

**Trabajo de Diploma**  
**Germán Nicolás Darriba**

**DETERMINACIÓN DE LA ORIENTACIÓN  
DEL GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO  
EN EL SEMICONDUCTOR  $\text{TiO}_2(\text{Ta})$ :  
ESTUDIO DE PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS A  
PARTIR DE CÁLCULOS AB INITIO.**

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Director: Dr. Mario Rentería**

La Plata, Marzo de 2004

<b>INTRODUCCIÓN</b>		1
<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>TEORÍA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES</b>	5
	1-1. LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN $W(\vartheta, t)$	5
	1-2. INTERACCIÓN CUADRUPOLAE ELÉCTRICA	11
	1-3. SIGNO DEL GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO	16
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO</b>	19
	2-1. MODELO DE CARGAS PUNTUALES	19
	2-2. TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD Y METODO FP-LAPW	21
	TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD	21
	MÉTODO FP-LAPW	24
	METODOLOGÍA DEL CÁLCULO FP-LAPW PARA EL CASO DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES	28
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>METODO EXPERIMENTAL</b>	33
	3-1. MEDICIÓN DE LA CORRELACIÓN ANGULAR	33
	3-2. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS	36
	3-3. EQUIPO EXPERIMENTAL	43
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>SEMICONDUCTOR ESTUDIADO Y MEDIDAS PAC</b>	47
	4-1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL $\text{TiO}_2$	47
	4-2. SONDA PAC UTILIZADA: $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$	49
	4-3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA: MONOCRISTAL DE $\text{TiO}_2$ DOPADO CON $^{181}\text{Ta}$	50
	4-4. MEDIDAS PAC	52

<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>55</b>
	5-1. MUESTRA ACOSTADA	55
	5-2. MUESTRA PARADA	61
	5-3. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL TENSOR GCE	66
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS</b>	<b>69</b>
<b>CONCLUSIONES</b>		<b>77</b>
<b>APÉNDICE I</b>	<b>R(t) PARA MUESTRAS POLICRISTALINAS</b>	<b>79</b>
<b>APÉNDICE II</b>	<b>R(t) PARA MUESTRAS MONOCRISTALINAS</b>	<b>81</b>
<b>REFERENCIAS</b>		<b>85</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>		<b>89</b>

## INTRODUCCIÓN

El estudio de impurezas metálicas en óxidos es un tema de fuerte interés en Materia Condensada, no sólo desde un punto de vista fundamental, sino también desde el punto de vista aplicado. En efecto, cálculos confiables de propiedades del sólido relacionadas con la inclusión de impurezas, como por ejemplo la determinación, caracterización y control de los niveles de energía introducidos en el “gap” de un semiconductor, presenta también una gran importancia tecnológica. Existen cálculos recientes de la estructura electrónica a partir de primeros principios (métodos *ab initio*) en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT), que han sido dirigidos hacia esta problemática [C. Verdozzi et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 5615 (1998) y S. Jeong y A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **86**, 3574 (2001)], mostrando que las impurezas pueden introducir relajaciones atómicas estructurales en la matriz huésped, modificando la estructura electrónica del sistema. Estos efectos han hecho difícil la realización de una descripción teórica adecuada hasta el presente.

Las determinaciones experimentales de los observables predichos por los cálculos *ab initio* son de fundamental importancia para evaluar la confiabilidad de modelos predictivos de relajaciones estructurales y densidad de carga introducidas por la impurezas en el sólido como así también para evaluar la efectividad de las aproximaciones de la teoría DFT. Un observable extremadamente sensible a la simetría y magnitud de la densidad electrónica de carga es el tensor gradiente de campo eléctrico (GCE). En la actualidad esta cantidad puede ser determinada en forma muy precisa en prácticamente cualquier material mediante la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas  $\gamma$ - $\gamma$  Diferenciales en Tiempo (PAC), midiendo la interacción hiperfina entre el GCE y el momento cuadupolar nuclear de un átomo sonda (generalmente una impureza) introducido adecuadamente en el material. La dependencia del GCE con  $r^{-3}$  medida desde la carga que lo produce lo hace altamente sensible a cambios locales en la densidad electrónica  $\rho(r)$  en el entorno muy cercano de la sonda, donde a su vez esta densidad depende del entorno cristalino y del carácter de los enlaces, fundamentalmente con los iones primeros vecinos. En consecuencia es posible utilizar al GCE como herramienta poderosa para investigar propiedades estructurales y electrónicas en sitios de impurezas, lo cual fue demostrado en forma exitosa

recientemente en semiconductores puros y óxidos semiconductores [L.A. Errico, G. Fabricius, M. Rentería, P. De La Presa, and M. Forker, Phys. Rev. Lett **89**, 55503 (2002)].

El abordaje experimental, semiempírico y de primeros principios en el cual se enmarca este trabajo, posee como fin último aportar a la construcción de un modelo, aún faltante en la literatura y en particular para sitios de impurezas, que de cuenta de los orígenes del GCE y sea capaz de predecirlo, permitiendo extraer toda la información estructural y electrónica del sólido que el GCE posee.

El objetivo de este trabajo es la determinación de la magnitud, simetría y *orientación* del tensor Gradiente de Campo Eléctico (GCE) utilizando la espectroscopía PAC en monocristales con el fin de verificar las aproximaciones de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) y poder validar las propiedades estructurales y electrónicas predichas por los cálculos de estructura electrónica a partir de primeros principios, mediante la utilización del método “Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave” (FP-LAPW). El estudio de muestras monocristalinas nos permite obtener la *orientación* del GCE, un observable más a los determinados corrientemente en policristales, para mejorar la confiabilidad de la validación de las aproximaciones.

La elección del semiconductor  $\text{TiO}_2$  dopado con Ta ( $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ ), se debe principalmente a que este óxido ya ha sido intensamente estudiado desde un punto de vista experimental y teórico *ab initio* con la impureza Cd. Estos estudios comprenden cálculos de estructura electrónica y GCE a partir de primeros principios con el método FP-LAPW [Errico, 2003] y medidas PAC en monocristales implantados con  $^{111}\text{Cd}$  [Errico, 2002]. La ventaja en la selección de las impurezas Cd y Ta es que la primera actúa como una impureza doblemente aceptora en  $\text{TiO}_2$ , mientras que la segunda como simplemente donora, de forma tal que es posible estudiar qué ocurre con el sólido en ambas situaciones, según se utilice una u otra.

Las medidas experimentales PAC son realizadas sobre un monocristal de  $\text{TiO}_2$  dopado con la impureza  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ , medida realizada sobre niveles excitados del Ta (por esta razón se realizan los cálculos en el Ta). Los resultados experimentales obtenidos en este trabajo se comparan con valores predichos por el modelo de cargas puntuales (PCM) y por el método FP-LAPW. De la confiabilidad de alguno de los modelos utilizados

podría obtenerse información confiable acerca del signo del GCE, cosa que es imposible obtener mediante experimentos PAC convencionales.

En el Capítulo 1 se presenta el formalismo de la teoría de las Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en Tiempo (PAC).

En el Capítulo 2 se presentan los métodos de cálculo del GCE, tanto el PCM como la Teoría de la Funcional Densidad y el método FP-LAPW, junto con un esquema general de cómo se realizaron los cálculos FP-LAPW.

En el Capítulo 3 se describe el método experimental PAC, el equipo empleado, y la forma de tratar los resultados para el caso de una muestra monocristalina, con el fin de determinar los parámetros hiperfinos y la orientación del GCE. Para esto último se utiliza el programa SKNTA, que es una modificación hecha al programa COEFFA [COEFFA 1984] para poder ser utilizado con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , ya que éste fue concebido originalmente para el caso en que la impureza fuera  $^{111}\text{Cd}$  ( $I=5/2$ ).

En el Capítulo 4 se describen las características principales del semiconductor estudiado  $\text{TiO}_2$ , de la sonda  $^{181}\text{Ta}$  empleada, y la forma en la que se realizaron las medidas experimentales.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados del experimento y un análisis detallado de cómo se obtuvieron los parámetros hiperfinos del tensor GCE. También se muestra la dependencia del GCE con la temperatura.

En el Capítulo 6 se realizan las comparaciones de los resultados experimentales con los cálculos PCM y de primeros principios FP-LAPW, para el sistema medido y también con datos de la literatura para  $\text{TiO}_2$  dopado con Cd.

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

# CAPÍTULO 1

## TEORÍA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES

### 1-1. LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN $W(\vartheta, t)$ .

Cuando un isótopo radiactivo se desexcita mediante la emisión sucesiva de dos rayos  $\gamma$ , los núcleos decaen del nivel inicial de momento angular  $I_i$  al nivel intermedio  $I$  (el

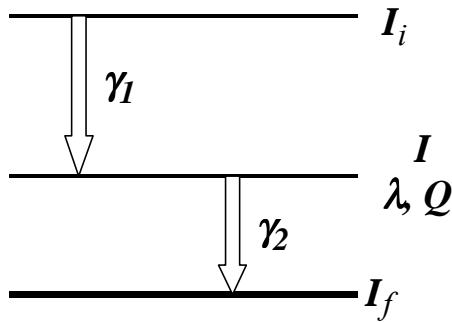


Figura 2.1: Esquema representativo de una cascada  $\gamma$ - $\gamma$ .

cual tiene una vida media  $\lambda$  y un momento cuadrupolar  $Q$ ) mediante la emisión de  $\gamma_1$  y luego del nivel  $I$  al nivel final de momento angular  $I_f$  mediante la emisión de  $\gamma_2$ . En la figura 1.1 se muestra este proceso denominado “cascada  $\gamma$  -  $\gamma$ ”, en el cual existe una correlación entre las emisiones de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  debido a la conservación del momento angular. De esta forma la

orientación del espín nuclear del estado intermedio  $I$  está relacionada con la dirección de emisión de la primera radiación, en donde dicha orientación puede expresarse en términos del número cuántico momento angular magnético  $m$  con respecto a un eje de cuantificación arbitrario, que en nuestro caso será la dirección de la primera radiación ( $\vec{k}_1$ ).

Dado que una muestra radiactiva está compuesta por un gran número de núcleos que realizan transiciones idénticas y cuyos espines están orientados al azar, no habrá una dirección preferencial  $\theta$  de emisión de los rayos  $\gamma$  y el patrón de radiación será isótropo (si se mide con un solo detector en función de  $\theta$ ). Para detectar anisotropía en el patrón de emisión de radiación debemos encontrar núcleos que tengan sus espines orientados en una dirección preferencial. La detección de  $\gamma_1$  en la dirección  $\vec{k}_1$  selecciona un conjunto de núcleos con una orientación de espín preferencial, y de esta forma la radiación  $\gamma_2$  detectada en coincidencia con  $\gamma_1$  tendrá una distribución angular no isótropa y bien definida.

Si la muestra radiactiva no está afectada por campos extranucleares la dirección  $\vec{k}_2$  de emisión de  $\gamma_2$  está relacionada con la dirección  $\vec{k}_1$  de emisión de  $\gamma_1$ .

Si ahora colocamos al núcleo sonda radiactivo en un campo extranuclear, se producirá una interacción entre los momentos nucleares del núcleo y dicho campo. Esta interacción se llama hiperfina y puede producir un cambio en la orientación de los espines nucleares (precesión), dando lugar a un cambio temporal en el patrón de emisión. Cuando los núcleos radiactivos se encuentran en un sólido, y suponiendo que el campo extranuclear es solamente el eléctrico de la red cristalina del mismo, el gradiente de este campo interactúa con el momento cuadrupolar del núcleo. En el caso de no tener dicha interacción, la anisotropía la obtenemos midiendo la diferencia de conteo entre el detector 2, que

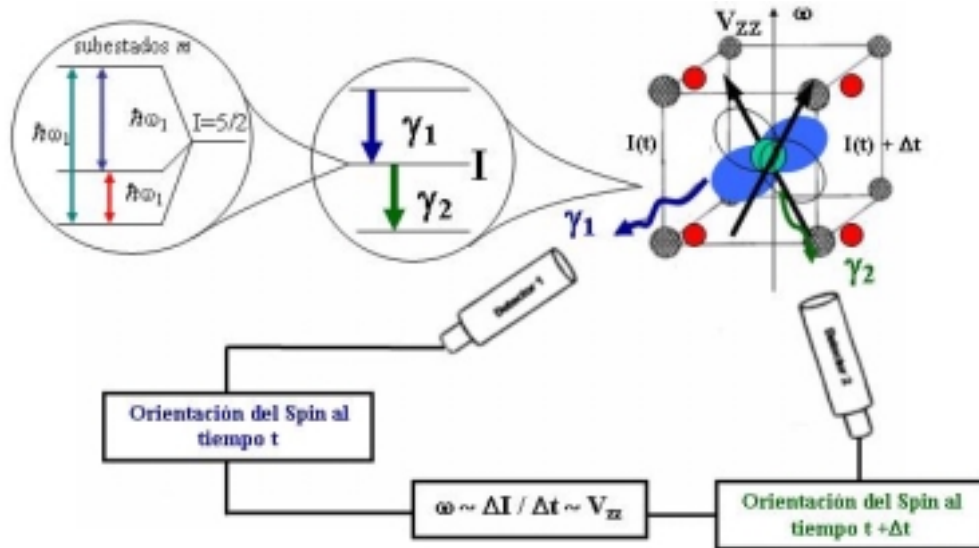


Figura 1.2: Alineación del espín nuclear y emisión anisotrópica de la radiación. [Rentería, 1992a]

detecta a  $\gamma_2$ , ubicado a  $90^\circ$  y  $180^\circ$  respecto al detector 1, que detecta a  $\gamma_1$ , para una diferencia temporal nula entre las emisiones de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ , como puede verse en la figura 1.2.

Cuando un campo extranuclear interactúa con el núcleo, la degeneración de los subestados  $m$  del estado intermedio  $I$  se rompe, debido a la perturbación hiperfina generada por la presencia de dichos campos. Semi-clásicamente se produce un movimiento de precesión del espín nuclear alrededor de dicho eje. Esta precesión alrededor del campo



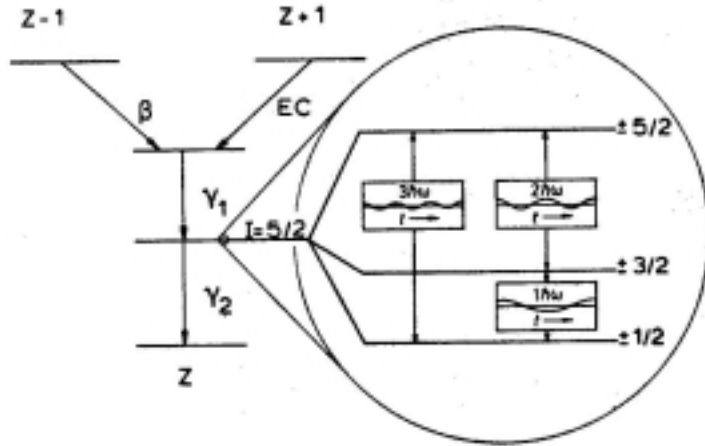


Figura 1.3: Desdoblamiento en energía de un nivel nuclear con espín  $I = 5/2$  producido por un campo extranuclear.

externo produce las transiciones entre los subestados  $m$  mientras el núcleo se encuentre en el estado intermedio  $I$ , produciéndose una reorientación nuclear.

La relación entre la frecuencia de precesión  $\omega$  y el desdoblamiento  $\Delta E$  se conoce como relación de Larmor y es  $\omega = \Delta E / \hbar$ . La figura 1.3

muestra el desdoblamiento de un estado nuclear con  $I = 5/2$ .

De esta forma, la probabilidad de que  $\gamma_2$  sea emitido en la dirección  $\vec{k}_2$  dentro de un ángulo sólido  $d\Omega_2$ , en un intervalo de tiempo entre  $t$  y  $t+dt$  a partir de la emisión de  $\gamma_1$  en la dirección  $\vec{k}_1$ , dentro de un ángulo sólido  $d\Omega_1$ , está dada por

$$P(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \cdot e^{-t/\lambda} d\Omega_1 d\Omega_2 dt \tag{1.1}$$

La función  $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$  es llamada función de correlación angular y es la probabilidad de que se emita  $\gamma_2$  en la dirección  $\vec{k}_2$ , en un tiempo  $t$  a partir de la emisión de  $\gamma_1$  en la dirección  $\vec{k}_1$ .

Para tener en cuenta las evoluciones temporales de las poblaciones de los subestados  $m$  del estado intermedio  $I$  se deberá considerar un factor de perturbación de modo que tenemos [Frauenfelder, 1965].

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = 4\pi \sum_{K_1, K_2} A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2) [(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)]^{-1/2} \sum_{N_1 N_2} G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{K_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.2)$$

con  $K_i = 0, 2, \dots, K_i^{\max}$  y  $N_i = -K_i, \dots, 0, \dots, K_i$ . Las funciones  $Y_{K_i}^{N_i}(\theta_i, \varphi_i)$  son los armónicos esféricos, función de los ángulos que determinan los vectores  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$  de las radiaciones emitidas, como se muestra en la figura 1.4. El producto  $A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2)$  es la

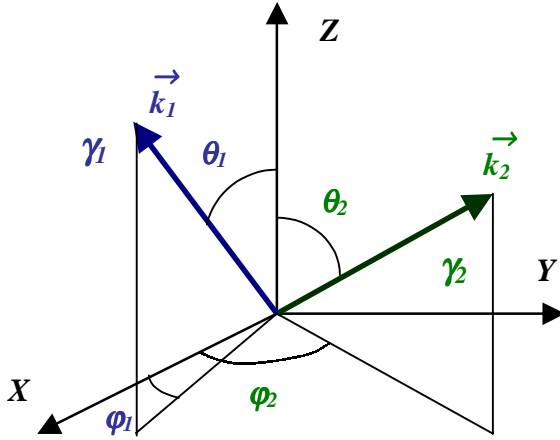


Figura 1.4: Ángulos  $\theta_{1,2}$  y  $\varphi_{1,2}$  de las emisiones  $\gamma_{1,2}$  respecto del sistema de ejes principales en que el tensor GCE es diagonal.

anisotropía  $A_{K_1 K_2}$ , donde  $A_{K_1}(\gamma_1)$  son los coeficientes de orientación y  $A_{K_2}(\gamma_2)$  los de correlación, y dependen de los espines de los estados vinculados y de las multipolaridades de las radiaciones emitidas, estando normalizados de manera que  $A_{00} = 1$  [Frauenfelder, 1965].

El término  $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$  es llamado

factor de perturbación, el cual describe la reorientación del espín nuclear y contiene toda la información sobre la

interacción hiperfina entre las campos extranucleares y el núcleo. Este factor de perturbación viene dado por

$$G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) = \sum_{m_1, m_2} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \langle m_2 | \hat{\Lambda}(t) | m_1 \rangle \langle m'_2 | \hat{\Lambda}(t) | m'_1 \rangle^* \quad (1.3)$$

con

$$\hat{\Lambda}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_Q(t') dt'} \quad (1.4)$$

donde  $H_Q$  es el hamiltoniano que describe la perturbación extranuclear. Las matrices en (1.3) son los símbolos 3-j de Wigner y debido a propiedades que ellos cumplen [Rentería, 1987] los índices  $K_1$  y  $K_2$  en la sumatoria (1.2) solo pueden tomar valores  $0 < K_1, K_2 < \text{Min} [2I, 2L_1, 2L_2]$ , donde  $L_1$  y  $L_2$  son los momentos angulares de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  respectivamente. Generalmente se cumple que  $K_{max}$  no supera el valor de 4, debido a que las transiciones entre estados nucleares decrece a medida que aumenta el momento angular de la radiación.

Si  $U$  es la matriz unitaria que diagonaliza al hamiltoniano, es decir  $E=U H U^{-1}$ , donde  $E$  es la matriz diagonal formada por los autovalores de energía  $E_n$  del hamiltoniano en su diagonal., de donde tenemos que

$$U e^{\frac{-i}{\hbar} H t} U^{-1} = e^{\frac{-i}{\hbar} E t} \quad (1.5)$$

entonces

$$\Lambda(t) = U^{-1} e^{\frac{-i}{\hbar} E t} U \quad (1.6)$$

y de esta forma obtenemos para el factor de perturbación

$$\begin{aligned} G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) = & \sum_{m_1, m_2, n, n'} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ & \times \langle n | \hat{\Lambda}(t) | m_1 \rangle \langle n | \hat{\Lambda}(t) | m_2 \rangle^* \langle n' | \hat{\Lambda}(t) | m'_1 \rangle^* \langle n' | \hat{\Lambda}(t) | m'_2 \rangle \end{aligned} \quad (1.7)$$

del cual obtenemos finalmente

$$\begin{aligned} G_{K_1, K_2}^{N_1, N_2}(t) = & \sum_{m_1, m_2, n, n'} (-1)^{2I+m_1+m_2} [(2K_1+1)(2K_2+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} I & I & K_1 \\ m'_1 & m_1 & N_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I & I & K_2 \\ m'_2 & m_2 & N_2 \end{pmatrix} \times \\ & \times \langle n | m_1 \rangle \langle n | m_2 \rangle^* \langle n' | m'_1 \rangle^* \langle n' | m'_2 \rangle e^{-\frac{i}{\hbar}(E_n - E_{n'})t} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Si ahora definimos

$$G_{K_1 K_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = 4\pi[(2K_1 + 1)(2K_2 + 1)]^{-1/2} \sum_{M_1 M_2} G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t) Y_{K_1}^{N_1*}(\theta_1, \varphi_1) Y_{K_2}^{N_2}(\theta_2, \varphi_2) \quad (1.9)$$

entonces tenemos

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{K_1, K_2} A_{K_1 K_2} G_{K_1 K_2}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \quad (1.10)$$

en donde  $A_{K_1 K_2} = A_{K_1}(\gamma_1) A_{K_2}(\gamma_2)$ .

De esta forma y teniendo en cuenta que tanto  $K_1$  como  $K_2$  no pueden superar el valor de 4 tenemos

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} G(\vartheta, t) \quad (1.11)$$

en donde  $\vartheta$  es el ángulo entre  $\vec{k}_1$  y  $\vec{k}_2$ , y contiene información sobre  $\theta_1$ ,  $\varphi_1$ ,  $\theta_2$  y  $\varphi_2$ , con lo cual tenemos

$$G(\vartheta, t) = G_{22}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) + \frac{A_{24}}{A_{22}} G_{24}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) + \frac{A_{42}}{A_{22}} G_{22}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) + \frac{A_{44}}{A_{22}} G_{22}(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) \quad (1.12)$$

De esta forma podemos redefinir (ver ecuación (1.9)) a  $G_{K_1 K_2}(\vartheta, t)$  como

$$G_{K_1 K_2}(\vartheta, t) = \sum_{n=0}^3 S_{K_1 K_2}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (1.13)$$

donde  $\eta$  es el parámetro de asimetría,  $\omega_n = (E_n - E_n')/\hbar$  y  $\omega_0 = 0$ . Reemplazando la ecuación (1.13) en la ecuación (1.12), obtenemos para la función de perturbación de un monocristal

$$\begin{aligned}
G(\vartheta, t) &= \sum_{n=0}^3 S_{22}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) + \frac{A_{24}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{24}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) + \frac{A_{42}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{42}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \\
&\quad + \frac{A_{44}}{A_{22}} \sum_{n=0}^3 S_{44}^n(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \\
&= \sum_{n=0}^3 \left[ S_{22}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_{24}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} S_{44}^n(\vartheta, \eta) \right] \cos(\omega_n t) \\
&= \sum_{n=0}^3 S_{Kn}(\vartheta, t) \cos(\omega_n t) \tag{1.14}
\end{aligned}$$

## 1-2. INTERACCIÓN CUADRUPOLEAR ELÉCTRICA

Supongamos que el núcleo-sonda radiactivo se encuentra en el interior de un sólido, y que el campo extranuclear va a ser solamente el campo eléctrico generado por la distribución de cargas en dicho sólido. De esta forma, si consideramos al núcleo como una carga puntual de valor  $Ze$ , la principal interacción entre el núcleo y el campo externo va a ser una interacción coulombiana  $ZeV(0)$ . Debido al tamaño finito del núcleo, a que la distribución de cargas en él no es esférica, y a que el campo extranuclear no es homogéneo, aparecen terminos correctivos en la energía, rompiéndose así la degeneración, produciendo el desdoblamiento de los subestados  $m$  del nivel intermedio  $I$ , y las evoluciones temporales de sus poblaciones.

De esta manera la energía electrostática para una distribución finita de carga  $\rho_n(\vec{r})$  del núcleo, inmersa en un potencial eléctrico externo  $V_{ext}(\vec{r})$  viene dada por

$$E_{elec} = \int \rho_n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{1.15}$$

Despreciando las cargas en el origen y suponiendo que el potencial varía suavemente en el centro de la distribución de carga podemos hacer un desarrollo

multipolar, el cual consiste en desarrollar al potencial exterior en series de Taylor alrededor del origen, obteniendo para la energía [Jackson 1964]

$$E_{elec} = qV(0) - \vec{p} \cdot \vec{E} + \frac{1}{6} \sum_i \sum_j Q_{ij} \frac{\partial E_j(0)}{\partial x_i} - \frac{3}{2} \pi \int \rho_{el}(0) \rho_n(r) r^2 dr \quad (1.16)$$

donde  $q$  es la carga total del núcleo o momento monopolar,  $\vec{p}$  es el momento dipolar eléctrico y  $Q_{ij}$  es el tensor momento cuadrupolar eléctrico de traza nula. Puede verse que la carga se acopla con el potencial, el momento dipolar con el campo y el momento cuadrupolar con el gradiente del campo. El último término de la expresión (1.16) corresponde a la interacción entre la carga nuclear y los electrones que pudiesen estar en el origen, el cual no produce desdoblamiento sino un corrimiento en los niveles de energía. La interacción dipolar se anula, ya que por razones de simetría de las funciones de onda nucleares, el momento dipolar se anula. De esta manera, el único término que provoca desdoblamiento y por lo tanto produce la precesión del espín nuclear es el correspondiente a la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo y el tensor gradiente de campo eléctrico (GCE).

El tensor GCE queda descripto por nueve componentes de la forma  $V_{ij} = \partial^2 V / \partial i \partial j$ , que son las derivadas segundas del potencial eléctrico  $V(r)$ . Este tensor puede diagonalizarse y por lo tanto se reduce a solo tres componentes diagonales  $V_{11}$ ,  $V_{22}$  y  $V_{33}$ , desiguales arbitrariamente tales que  $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$ . Si tenemos en cuenta que estas tres componentes deben satisfacer la ecuación de Laplace  $V_{11} + V_{22} + V_{33} = 0$ , el tensor GCE diagonalizado queda completamente definido por su componente mayor  $V_{33}$  y por el “parámetro de asimetría”  $\eta$  que se define como

$$\eta = \frac{V_{11} - V_{22}}{V_{33}} \quad (1.17)$$

Este parámetro expresa la desviación del tensor del caso axialmente simétrico en donde  $V_{11} = V_{22}$  y por lo tanto  $\eta = 0$ . Del hecho de usar la convención  $|V_{33}| \geq |V_{22}| \geq |V_{11}|$ , los valores del parámetro de asimetría van a estar comprendidos en el rango  $0 \leq \eta \leq 1$ .

El Hamiltoniano que describe la interacción entre el GCE y el momento cuadrupolar nuclear viene dado por [Frauenfelder, 1965]

$$\hat{H}_e = \sum_{K=0}^{\infty} \sum_{m=-K}^K \hat{Q}_K^m \hat{V}_K^{m*} \quad (1.18)$$

donde  $\hat{Q}_K^m$  y  $\hat{V}_K^m$  son los operadores de momento multipolar nuclear y de campo expresados en coordenadas esféricas. Para el caso de un GCE axialmente simétrico los autovalores del operador  $\hat{H}_e$  son [Errico TD, 2002].

$$E_m = eQV_{ZZ} \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \quad m = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (1.19)$$

donde  $Q$  es el momento cuadrupolar del estado intermedio de la cascada  $\gamma - \gamma$ . Tomando  $I = 5/2$ , que es el valor del espín del estado nuclear intermedio de la cascada utilizada, vimos en la figura 1.3 que el nivel intermedio se desdobra en tres subniveles, siendo sus diferencias de energía

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3eQV_{ZZ} \frac{(m^2 - m'^2)}{40} \quad (1.20)$$

Teniendo en cuenta los valores que puede tomar  $m$  tenemos explícitamente

$$\begin{aligned} \Delta E_{\pm 3/2, \pm 1/2} &= 6 \omega_Q \hbar = \omega_0 \hbar; & \omega_1 &= 6 \omega_Q = \omega_0 \\ \Delta E_{\pm 5/2, \pm 3/2} &= 12 \omega_Q \hbar = 2 \omega_0 \hbar; & \omega_2 &= 12 \omega_Q = 2 \omega_0 \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\Delta E_{\pm 5/2, \pm 1/2} = 18 \omega_Q \hbar = 3 \omega_0 \hbar; \quad \omega_3 = 18 \omega_Q = 3 \omega_0,$$

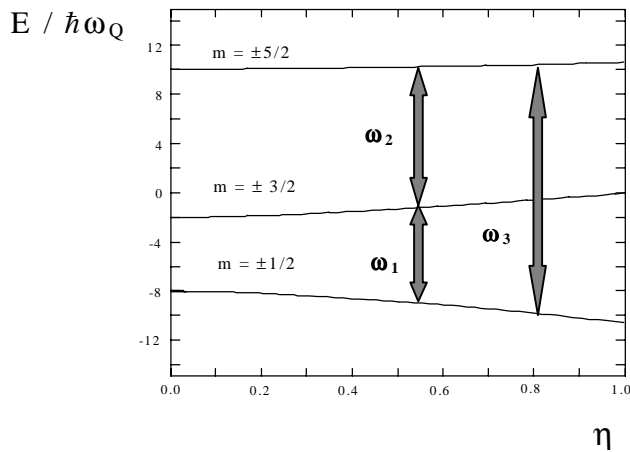
donde  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , y  $\omega_3$  son las frecuencias de interacción, mientras que  $\omega_Q$  es la frecuencia cuadrupolar y la hemos definido como

$$\omega_Q \equiv \frac{eQV_{33}}{40\hbar} \quad (1.22)$$

Para el caso en que los campos extranucleares no sean axialmente simétricos, vamos a tener para los autovalores del operador  $\hat{H}_e$  y para las frecuencias de interacción los siguientes valores [Rentería, 1992]

$$\begin{aligned} E_{\pm 5/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) & \omega_1 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 3/2} - E_{\pm 1/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen}\left(\frac{1}{3} \arccos \beta\right) \\ E_{\pm 3/2} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right) & \omega_2 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 3/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen}\left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)\right) \\ E_{\pm 1/2} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \hbar \omega_Q \alpha \cos\left(\frac{1}{3} (\pi - \arccos \beta)\right) & \omega_3 &= \frac{1}{\hbar} (E_{\pm 5/2} - E_{\pm 1/2}) = \omega_Q \alpha \operatorname{sen}\left(\frac{1}{3} (\pi + \arccos \beta)\right) \end{aligned} \quad (1.23)$$

en donde  $\alpha \equiv 4\sqrt{7(3+\eta^2)}$  y  $\beta \equiv 1920\sqrt{3}(1-\eta^2)/\alpha^{-3}$ .



En la figura 1.5 se muestra la dependencia de estas frecuencias con  $\eta$ .

La relación que existe entre las frecuencia de interacción y la frecuencia cuadrupolar es

$$\omega_n = g_n(\eta) \nu_Q = \frac{20}{\pi} g_n(\eta) \omega_Q \quad (1.24)$$

Figura 1.5: Autovalores de energía para  $I = 5/2$  en función de  $\eta$  y las frecuencias de interacción  $\omega_i$



con  $n = 1, 2, 3$ . En la figura 1.6 mostramos la forma de las funciones  $g_n(\eta)$  y los cocientes de las frecuencias de interacción en función del parámetro de asimetría  $\eta$ .

Una vez conocidas las  $\omega_n = (E_n - E_n')/\hbar$ , podemos escribir al factor de perturbación como

$$G(\vartheta, t) = S_{K_0}(\vartheta, \eta) + \sum_{n=1}^3 S_{K_n}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n(\eta, \omega_Q)t) \quad (1.25)$$

donde vemos que el factor de perturbación sólo depende de  $\omega_Q$ , de  $\eta$  y, para el caso de monocristales, también de la posición relativa entre la muestra y los detectores  $\vartheta$  (que incluye a  $\theta_1, \varphi_1, \theta_2$  y  $\varphi_2$ ).

Finalmente podemos decir que determinando  $\omega_Q$  y  $\eta$  podemos caracterizar completamente a las magnitudes de las componentes del tensor GCE diagonalizado. Además, si se trata de muestras monocristalinas, podemos determinar la dirección del mismo, no siendo posible en el caso de muestras policristalinas.

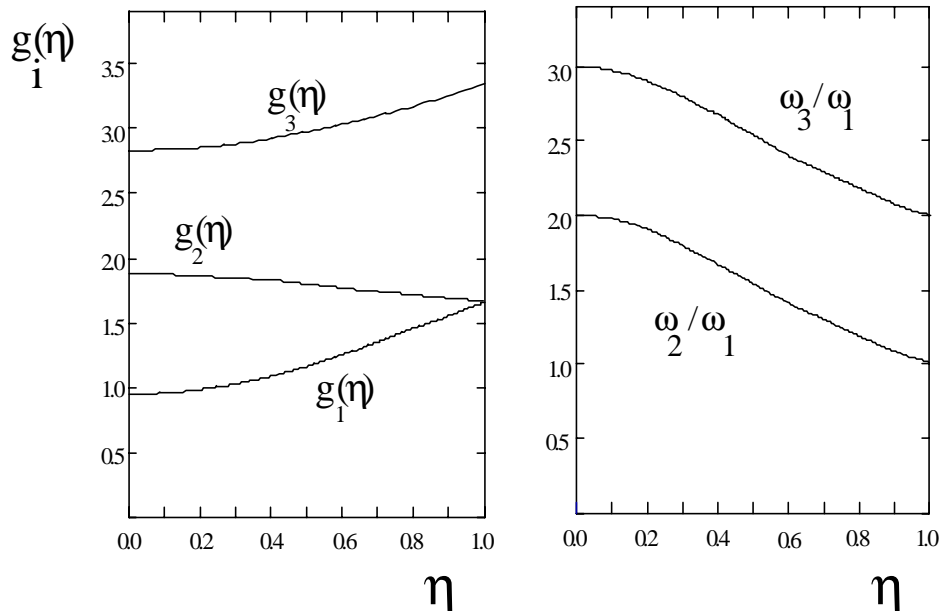


Figura 1.6: Funciones  $g_n(\eta)$  y cociente de las frecuencias  $\omega_2/\omega_1$  y  $\omega_3/\omega_1$  en función de  $\eta$ .

### 1-3. SIGNO DEL GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

El signo de  $V_{ii}$  no puede ser determinado mediante un experimento PAC standard que utiliza una cascada  $\gamma\gamma$ , ya que la detección experimental del segundo cuanto de energía no es sensible a la polarización circular del mismo.

Como vimos en la sección anterior, cuando se produce una interacción cuadrupolar eléctrica, el nivel nuclear  $I$  se desdobra en  $I+1$  (si  $I$  es entero) o  $I+1/2$  (si  $I$  es semientero) niveles  $m$  no igualmente espaciados. La información completa de esta interacción se obtiene cuando podemos medir:

- 1- Una o mas de las diferencias de energía entre los niveles desdoblados.
- 2- El orden de los niveles desdoblados.

En el primer caso se obtiene la magnitud de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$ , la cual es proporcional a  $V_{33}$  ( $\omega_Q \propto QV_{zz}$ ), de esta forma se obtiene la magnitud de  $V_{33}$ .

En el segundo caso se obtiene el signo de  $V_{33}$ , ya que como puede verse en la figura (1.5), el ordenamiento de los sistemas desdoblados depende del signo de  $\omega_Q$ .

Los experimentos para obtener información de las interacciones hiperfinas se dividen en dos grandes categorías: los métodos energéticos y los métodos de fase o de precesión.

En los métodos energéticos la información de las energías de los niveles desdoblados está directamente involucrada en el proceso de medición, y las autofunciones de los niveles  $m$  pueden considerarse independientes del tiempo. En estos métodos el signo de  $V_{33}$  puede determinarse conociendo el nivel desdoblado  $m$  de menor energía, es decir midiendo el ordenamiento de los niveles desdoblados como se mencionó anteriormente. Uno de estos métodos es la espectroscopia Mössbauer, la cual posee la ventaja de determinar el signo aún para muestras policristalinas.

En los métodos de fase no puede medirse directamente el desdoblamiento de los subniveles  $m$ , y las autofunciones de estos subestados son dependientes del tiempo. La

información es extraída a partir de los efectos de interferencia producidos por la evolución coherente de estos subestados, es decir la precesión del espín nuclear y su efecto en el patrón de emisión de la radiación nuclear.

Estos métodos se basan en la distinguibilidad de los niveles  $+m$  y  $-m$ . El signo de  $m$  es

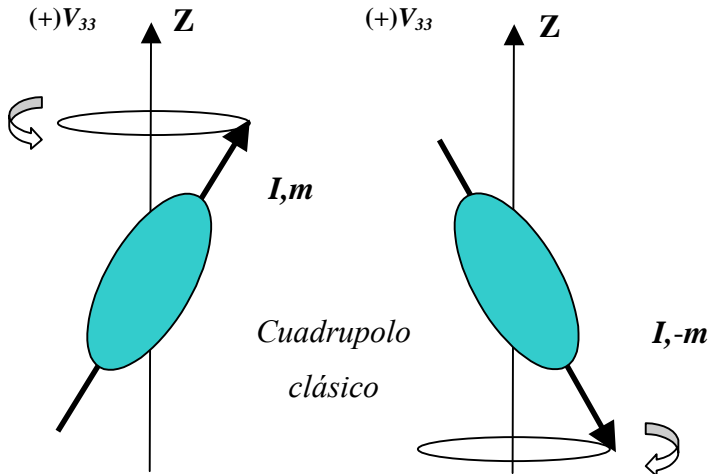


Figura 1.8: descripción semiclásica de un cuadrupolo frente a un GCE positivo precesando en sentidos opuestos, según se encuentre en los subniveles nucleares  $+m$  o  $-m$ .

fundamental descripción de la interacción del momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico, ya que desde un punto de vista clásico, el signo del torque sobre el cuadrupolo depende de la orientación de su eje, el cual coincide con la orientación del espín. Esto significa que los niveles  $+m$  y  $-m$  precesan en sentidos opuestos, como se muestra en la figura (1.7).

Como la detección en coincidencia de dos radiaciones  $\gamma$ - $\gamma$  sucesivas selecciona un conjunto de núcleos con una orientación de espín definida, se puebla con preferencia alguno de los subniveles  $m$ , esto recibe el nombre de alineamiento. Esta orientación de espines, que contiene un alineamiento y una polarización, es modificada debido a la interacción cuadrupolar, haciéndose oscilatorias. Las fases que contribuyen a la porción de alineamiento son de la forma  $\cos(n\omega t)$ , que no es sensible al signo de  $\omega$  (que depende si se trata de  $+m$  o  $-m$ ). Sin embargo, las fases que contribuyen a la polarización son de la forma  $\sin(n\omega t)$ , reflejando el sentido de precesión de  $+m$  y  $-m$ , siendo sensible al signo de  $V_{33}$ .

De esta forma solo es posible conocer el signo del GCE si se midiera la polarización circular del segundo cuanto de la cascada  $\gamma$ - $\gamma$  en un experimento PAC, y solo para el caso de monocristales, de manera de evitar la anulación neta del efecto de polarización.

## CAPÍTULO 2

### MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

#### 2-1. MODELO DE CARGAS PUNTUALES

El tensor gradiente de campo eléctrico  $V_{ij}$  puede expresarse como

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \quad (2.1)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  representa la densidad de carga total en la posición  $\vec{r}$  del sólido y la integral se extiende a todo el volumen del mismo. De esta forma, conociendo  $\rho(\vec{r})$ , podemos calcular las componentes del tensor GCE en cualquier punto del sólido.

El modelo de cargas puntuales (PCM) es el modelo más simple que permite resolver la integral de la ecuación (2.1), para evaluar la contribución de la red cristalina a las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico. La contribución de la red son las originadas en la densidad de carga del cristal, excluyendo la localizada dentro de la primera esfera de coordinación del núcleo sonda. En este modelo el sólido cristalino es visto como un arreglo puntual de iones con carga  $N|e|$  situados en las posiciones atómicas en la red. En un cristal iónico  $N$  puede tomar valores positivos o negativos, según se trate de los cationes o de los aniones de la red. Para el caso de los óxidos binarios el anión es oxígeno, y por lo tanto el estado de oxidación o valencia nominal de cada ion es de  $-2|e|$ , y para los cationes  $N = +2Y|e|/X$ , de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal a través de la fórmula estequiométrica  $R_X^{N+}O_Y^{2-}$ , donde  $R$  representa a los cationes de la red. Con esta hipótesis, el problema se reduce a sumar las contribuciones al GCE en el origen de coordenadas de cada una de las cargas puntuales de la red. Al reemplazar la densidad de carga  $\rho(\vec{r})$  por una distribución de cargas puntuales (cada una de ellas dada por  $Z|e|\delta(\vec{r} - \vec{r}_{ion})$ , siendo  $\delta$  la delta de Dirac), la integral de la ecuación (2.1) se reduce a

$$V_{ij}^{red} = \frac{I}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (2.2)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los iones  $k$  de la red, excluyendo al núcleo sonda que, por simplicidad, se coloca en el origen de coordenadas. En la expresión anterior,  $x_{ki}$ ,  $x_{kj}$  y  $r_k$  son las coordenadas y la distancia del ion  $k^{ésimo}$  a la sonda, respectivamente.

Para realizar los cálculos dentro de este modelo, es necesario conocer los parámetros de red del cristal ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad. Con estos datos podemos calcular, a partir de la ecuación (2.2), las componentes  $V_{ij}$  del tensor gradiente de campo eléctrico. Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron con el programa GITSUM [GITSUM, 1988]. Este programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas, generando la red por traslación de la celda unidad. Este proceso de construcción se realiza sólo dentro de una esfera de radio  $R$ , que funciona como radio de corte del cálculo. La matriz  $V_{ij}$  es construida por suma directa de las contribuciones de cada ion de acuerdo a la ecuación (2.2). Una subrutina del programa [EIGEN, 1962] se encarga de la diagonalización de la matriz, dando como resultado los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, sus elementos diagonales  $V_{ii}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$ .

Es posible incluir en este cálculo la contribución al GCE originada por el carozo electrónico del átomo-sonda. El carozo se verá deformado por el campo generado por la distribución de iones presentes en la red. Esta contribución puede ser calculada utilizando el “factor de antiapantallamiento de Sternheimer ( $\gamma_\infty$ )” [Sternheimer, 1953]. Este factor da cuenta del hecho que la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve modificada (en la mayoría de los casos amplificada) por los electrones ligados al núcleo en cuestión. El factor  $\gamma_\infty$  es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada, y su valor (para átomos medianos y pesados) oscila entre -10 y -80. El factor de antiapantallamiento de Sternheimer depende sólo de la estructura electrónica del átomo-sonda y es independiente de la magnitud o simetría del campo externo. El valor

calculado para el  $\text{Cd}^{+2}$  es  $\gamma_{\infty} = -29,27$ , mientras que para el  $\text{Ta}^{+5}$ ,  $\gamma_{\infty} = -61,42$  [Feiock, 1969]. Considerando este término, el GCE en el sitio del átomo-sonda viene dado por

$$V_{ij} = (1 - \gamma_{\infty}) V_{ij}^{red} . \quad (2.3)$$

la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se relacionan con las componentes  $V_{ii}$  a través de:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40\hbar} (1 - \gamma_{\infty}) V_{33}^{red} \quad (2.4)$$

y

$$\eta = \frac{V_{11}^{red} - V_{22}^{red}}{V_{33}^{red}} \quad (2.5)$$

siendo  $Q$  el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda.

Este modelo (basado en sumas de red y factores de apantallamiento) no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza sustitucional, en consecuencia, el reemplazo de un átomo nativo por una impureza en este modelo no altera la magnitud del GCE, ni su simetría.

## 2-2. TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD Y EL MÉTODO FP-LAPW

### TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD

Basados en la teoría de Thomas-Fermi-Dirac, la cual es un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica  $\rho(r)$  del estado fundamental, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total  $E$  del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica  $\rho(r)$  [Hohenberg 1964]

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.6)$$

y que la densidad correcta es aquella que minimiza a  $E[\rho(r)]$ .

Esto se conoce como Teorema de Hohenberg y Kohn y es la base de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). La utilidad de esta teoría depende de las aproximaciones que se hagan para calcular  $E[\rho(r)]$  ya que el Teorema no permite determinar su forma.

Estas aproximaciones consisten en escribir a la funcional  $E[\rho(r)]$  como la energía total de Hartree más un término de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho(r)]$  [Hohenberg, 1964]

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{en}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{nn}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.7)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética,  $E_{en}[\rho(r)]$  es la energía de interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos,  $E_{nn}[\rho(r)]$  corresponde a la interacción entre núcleos y  $E_H[\rho(r)]$  es la componente de Hartree de la energía electrón – electrón:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.8)$$

Para el término de correlación e intercambio vamos a suponer que  $E_{xc}[\rho(r)]$  puede escribirse en términos de una densidad local de energía de correlación e intercambio  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  en la forma

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.9)$$

esto se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA). En general se elige a  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  de forma de reproducir la energía del gas de electrones [Perdew, 1992].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) la cual es un refinamiento de la LDA. En esta aproximación  $E_{xc}[\rho(r)]$  tiene la misma forma que (2.9), pero acá  $\epsilon_{xc}$  depende de la densidad y de la magnitud de su gradiente,  $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  [Perdew, 1996].

Para determinar la densidad  $\rho(r)$  del estado fundamental que minimiza a  $E[\rho(r)]$ ,

Kohn y Sham demostraron que su valor está dado por la solución autoconsistente del conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham

$$(T + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\vartheta_i(r) = \varepsilon_i \vartheta_i(r) \quad (2.10)$$

donde  $\rho(r)$  viene dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados

$$\rho(r) = \sum_{oc} \vartheta_i^*(r) \vartheta_i(r) \quad (2.11)$$

donde  $\vartheta_i$  y  $\varepsilon_i$  son las autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger de partícula independiente,  $T$  es el operador de energía cinética,  $V_{en}$  es el potencial coulombiano de los núcleos,  $V_H$  es el potencial de Hartree y  $V_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación, donde estos dos últimos dependen de  $\rho(r)$  en la forma

$$V_H(r) = e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (2.13)$$

De esta forma, dada una densidad se obtienen los potenciales, los cuales permiten obtener los orbitales  $\vartheta_i$  a partir de la ecuación (2.10), y con ellos se calcula una nueva densidad usando la ecuación (2.11). Con esta nueva densidad se repite el proceso iterativamente hasta lograr una solución autoconsistente dentro de la convergencia deseada.

Como veremos a continuación, en el método Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), empleado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, las funciones  $\vartheta_i$  son expandidas en una cierta base  $\{\Phi\}$  en la forma

$$\vartheta_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.14)$$



en donde de esta forma los coeficientes  $C_{i,a}$  son las únicas variables del problema.

## MÉTODO FP-LAPW

Como dijimos anteriormente el método FP-LAPW permite resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, introduciendo una base adecuada al problema, el cual es una modificación del método Augmented Plane Wave (APW) desarrollado por Slater [Slater 1937].

El método APW se basa en considerar dos regiones, una próxima a los núcleos atómicos en donde el potencial y las autofunciones varían fuertemente y son esencialmente esféricas, y la otra es la región entre los átomos donde el potencial y las autofunciones se comportan suavemente.

Para el caso de un sólido cristalino, la celda unidad puede dividirse en esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos (I), y en la región intersticial (II) como se muestra en la figura 2.1.

En cada una de las regiones se utilizan bases diferentes:

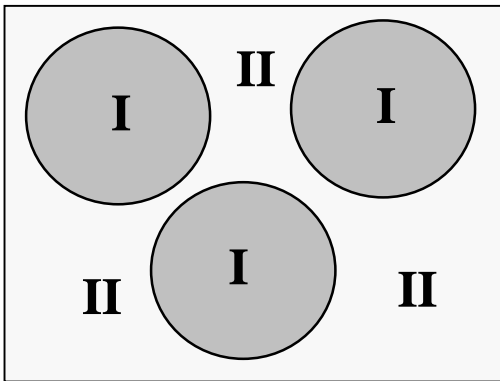


Figura 2.1: Partición de la celda unidad en esferas atómicas (I) e intersticio (II).

Región (I): se utilizan las funciones  $\vartheta_i$  que son soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.15)$$

donde  $u_l(r)$  es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.16)$$

Región (II): se utiliza una expansión en ondas planas

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.17)$$

donde  $\bar{G}$  son los vectores de la red recíproca y  $\bar{k}$  es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Para asegurar la continuidad de las funciones  $\vartheta(r)$  en los bordes de las esferas, en este método se definen los coeficientes  $A_{l,m}$  en términos de los  $C_{\bar{G}}$ , esto se logra a partir de la expresión en armónicos esféricos de las ondas planas y haciendo coincidir los coeficientes de componentes  $l,m$  en los bordes de las esferas. De esta forma los coeficientes  $A_{l,m}$  quedan [Singh, 1994]

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} J_l(|\bar{G} + \bar{k}| R_i) Y_{l,m}^*(\bar{k} + \bar{G}) \quad (2.18)$$

donde estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones APW son las funciones individuales de ondas planas en los intersticios y ligadas de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas.

En el método APW las funciones son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía  $E_l$ , de esta forma el cálculo debe realizarse para diferentes valores de  $E_l$ , con lo que se pierde libertad variacional. En el método FP-LAPW no existe este inconveniente, debido al hecho de que las funciones de la base son ahora combinaciones lineales de las funciones  $u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r})$  y de sus derivadas con respecto a la energía  $\dot{u}_l$ , donde  $u_l(r)$  son exactamente iguales a las del método APW, mientras que las  $\dot{u}_l$  satisfacen

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.19)$$

Estas funciones ligadas a las soluciones de onda plana, de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas, son las funciones LAPW.

En términos de esta base las autofunciones en las dos regiones son

Región (I):

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.20)$$

Región (II):

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.21)$$

Al igual que en el método APW, las funciones en los intersticios son ondas planas, mientras que en las esferas atómicas las funciones LAPW tienen un mayor grado de libertad variacional.

Veamos ahora como obtener las propiedades de los sistemas de interés suponiendo que hemos resuelto las ecuaciones DFT, es decir conocemos la densidad del estado fundamental. En este método el potencial (o análogamente la densidad de carga) se expande en ambas regiones en la forma [Blaha, 1988]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\bar{r}) & (I) \\ \sum_K V(K) \exp(iK\bar{r}) & (II) \end{cases} \quad (2.22)$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Full-Potential (FP), logrando esto que el método FP-LAPW sea ideal para calcular el GCE ya que es una magnitud que depende muy sensiblemente de pequeñas asimetrías en la densidad de carga.

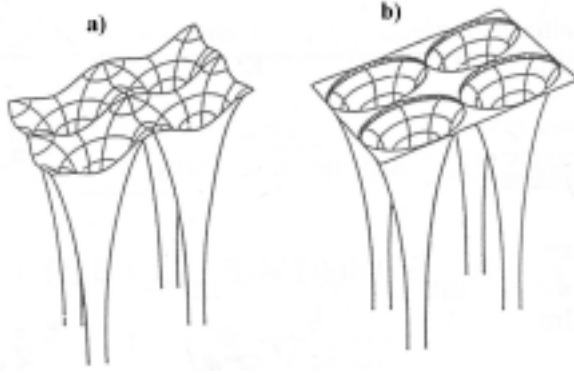


Figura 2.2: Potencial  $V(r)$  para el caso de una red cuadrada bidimensional. a) “Full-potential”; b) Aproximación “muffin-tin”

Anteriormente no se utilizaba la expansión (2.22), sino una aproximación denominada muffin-tin, la cual consiste en tomar solo los términos  $l = m = K = 0$  en (2.22). Esto equivale a tomar un promedio esférico para el potencial en interior de las esferas atómicas, sin dependencia angular, y un promedio volumétrico en los intersticios, como se muestra en la figura 2.2. Esta aproximación es muy buena para estructuras compactas (F.C.C. – H.C.P.), aceptable para las B.C.C. y pierde confiabilidad para estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

A partir del potencial autoconsistente podemos determinar las componentes del tensor GCE diagonalizado, en la forma [Blaha, 1989]

$$\begin{aligned}
 V_{zz} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} 2 \lim_{r \rightarrow 0} (V_{20}(r)) \\
 V_{yy} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (-V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)) \\
 V_{xx} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)).
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

donde a su vez el potencial puede ser calculado a partir de la densidad total de carga del sistema, incluyendo las cargas nucleares. Los coeficientes  $V_{lm}$  del desarrollo del potencial se obtienen gracias a solución del problema de contorno [Weinert, 1981].

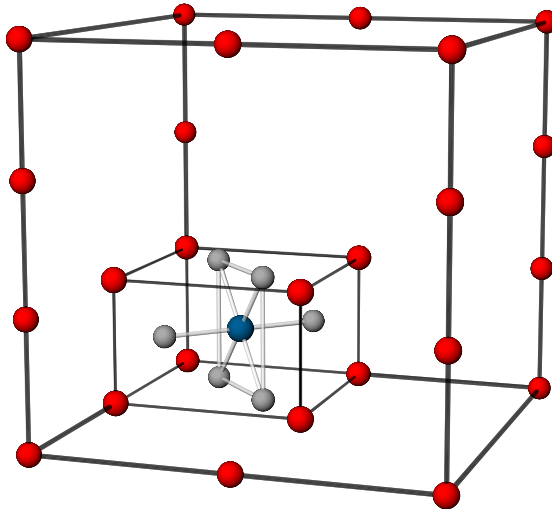
Otras magnitudes que pueden determinarse son las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido, con el fin de determinar las posiciones de equilibrio. Una forma de obtener estas posiciones es “mapeando” la superficie de energía, calculadas con DFT, en

función de las posiciones atómicas, con el fin de obtener el mínimo. El inconveniente de este procedimiento es que se vuelve ineficiente a medida que aumenta el número  $N$  de átomos de la celda unidad, ya que el número de dimensiones de la superficie de energía aumenta como  $N^2$ , con lo que el número de cálculos aumenta considerablemente. Si en lugar de esto se calculan las fuerzas sobre cada átomo y se desplazan a éstos de acuerdo a estas fuerzas hasta que sean nulas (o menor a un dado valor de tolerancia), el número de cálculos disminuye considerablemente. Estas fuerzas sobre los átomos se calculan a partir de

$$F_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \quad (2.24)$$

### METODOLOGÍA DEL CÁLCULO FP-LAPW PARA EL CASO DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES

Para tratar el problema de impurezas en  $\text{TiO}_2$ , se simula la dilución de la impureza empleando el método de “supercelda”, el cual consiste en reemplazar 1 átomo de Ti en una supercelda de 72 átomos de  $\text{TiO}_2$  (repetición traslacional de la celda unidad, como se



*Figura 2.3: Supercelda empleada en los cálculos ( $a' = 2a$ ,  $b' = 2b$  y  $c' = 3c$ ). Por simplicidad sólo mostramos los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) a la impureza (esfera azul) y algunos de los Ti (esferas rojas).*

muestra en la figura 2.3) por un átomo de la impureza deseada. Posteriormente se calcula el potencial autoconsistente y la densidad de carga  $\rho(r)$  en esta supercelda con la implementación WIEN97 [Blaha 1990] del método FP-LAPW.

Los cálculos se realizan para el caso en que los átomos se encuentran relajados (posiciones de equilibrio), y para el caso en que no. Con el fin de obtener las posiciones atómicas de equilibrio, una vez obtenido el potencial autoconsistente se calcularon las fuerzas

cuánticas sobre los átomos, a partir de las cuales se desplazaron los átomos de acuerdo a un esquema de amortiguamiento de Newton [Kohler, 1996], obteniendo de esta forma nuevas posiciones para los mismos. Este procedimiento se repitió hasta que las fuerzas estuvieran por debajo de un cierto valor de tolerancia, que en este caso era de  $0.025 \text{ eV/Å}$ . La forma en que se relajan los átomos se esquematiza en la figura 2.4.

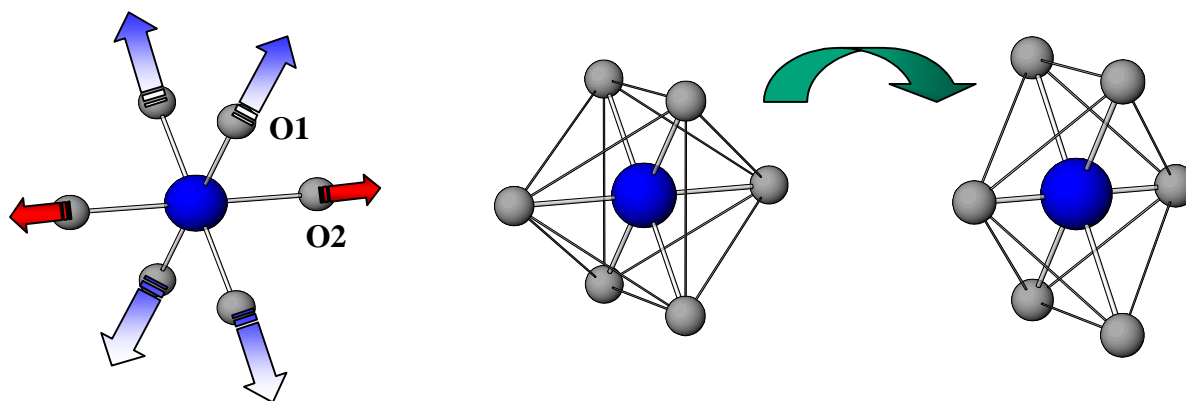


Figura 2.4: Esquema de las fuerzas que actúan sobre los 6 oxígenos NN al introducir una impureza (izquierda). Esquema de las deformaciones que producen estas fuerzas en el octaedro formado por los oxígenos para alcanzar la posición de equilibrio (derecha).

Un problema que se origina tanto para semiconductores como aisladores dopados, es estudiar la aparición de niveles de impureza en las cercanías del “gap” de energía del semiconductor y el estado de carga de la impureza. Esto fue estudiado por primera vez y en profundidad, en el caso de óxidos por Errico et al., quienes trataron el caso de  $\text{TiO}_2:\text{Cd}$  [Errico,2002,2003]. Recientemente nuestro grupo también calculó el caso que nos ocupa en este trabajo,  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ , cuyos resultados serán analizados en el Capítulo 6.

Tanto para el caso en que los átomos se encuentran relajados, como para el que no, se realizaron los cálculos teniendo en cuenta el estado de carga de la impureza. Esto último quiere decir que se tendrá en cuenta la diferencia de carga que hay entre el Ti, que actúa como  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{TiO}_2$ , y las impurezas Cd y Ta, que actúan como  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  en sus óxidos más estables CdO y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  respectivamente. De esta forma, cuando un Cd reemplaza a un Ti, el Cd comparte dos electrones más que en su óxido, lo que se conoce como impureza doblemente aceptora, mientras que en el caso del Ta éste comparte un electrón menos que en su óxido, lo que se conoce como impureza simplemente donora.

Para ambas impurezas se realizaron los cálculos en la celda neutra y cargada. La celda neutra se obtiene al reemplazar en la supercelda (eléctricamente neutra) un Ti neutro por un Cd o un Ta neutros, manteniendo a la supercelda neutra. La celda cargada se obtiene cuando se introducen dos electrones en la supercelda para el caso del Cd, y se quita uno para el caso del Ta, para ionizar estos defectos. Esta ionización puede ocurrir en el semiconductor real, cuando se eleva la temperatura o se cambia la concentración de impurezas donoras o aceptoras en el material, según sea el caso.

Para analizar la composición del estado de impureza localizado en el nivel de Fermi, vamos a presentar los resultados ya existentes obtenidos para el caso de  $\text{TiO}_2$  dopado con Cd [Errico, 2003]. Como se mencionó anteriormente, los cálculos se realizaron en la supercelda de 72 átomos. La figura 2.5 muestra las densidades de estados parciales (PDOS) para los átomos Cd, y los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en el caso de la celda cargada (72A-SC(0)) y neutra (72A-SC(-2)) [Errico, 2003].

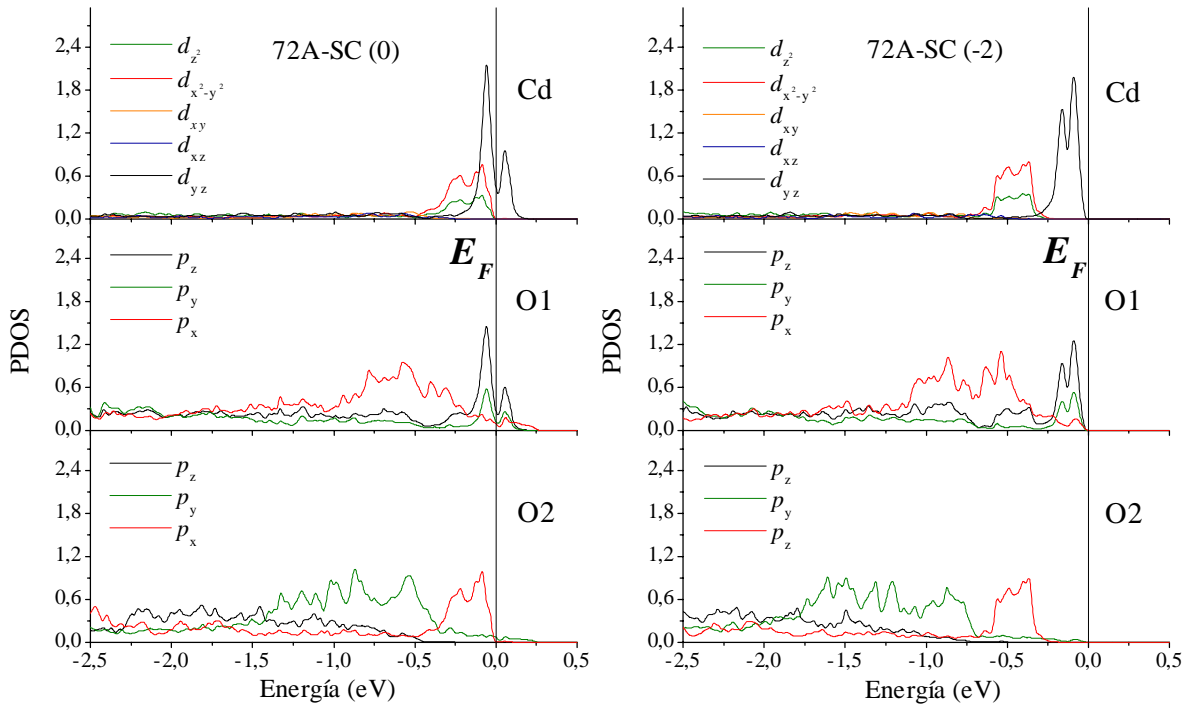


Figura 2.5: Densidades parciales de estados (PDOS) para los átomos Cd, O1 y O2, en los sistemas 72A-SC(0) (izquierda) y 72A-SC(-2) (derecha). La energía está referida al nivel de Fermi.

En la figura 2.5 puede verse como aparecen niveles de impureza en las proximidades de la energía de Fermi ( $E_f$ ), con la diferencia que en el caso de la celda cargada, todos los niveles de impurezas quedan ocupados. Para el caso del Cd los niveles de impureza están relacionados esencialmente con orbitales de simetrías  $d_{z^2}$ , mientras que en el caso de los oxígenos O1 con los  $p_z$  y  $p_y$ , lo que muestra que los electrones que ionizan al Cd van a la ligadura Cd-O1. El llenado y vaciado de estos orbitales con una simetría particular presentes en el nivel de impurezas es el responsable de que el GCE cambie en módulo signo y dirección al tratar un caso u otro, como se verá en el Capítulo 6.



## CAPÍTULO 2

### MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

#### 2-1. MODELO DE CARGAS PUNTUALES

El tensor gradiente de campo eléctrico  $V_{ij}$  puede expresarse como

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r} \quad (2.1)$$

donde  $\rho(\vec{r})$  representa la densidad de carga total en la posición  $\vec{r}$  del sólido y la integral se extiende a todo el volumen del mismo. De esta forma, conociendo  $\rho(\vec{r})$ , podemos calcular las componentes del tensor GCE en cualquier punto del sólido.

El modelo de cargas puntuales (PCM) es el modelo más simple que permite resolver la integral de la ecuación (2.1), para evaluar la contribución de la red cristalina a las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico. La contribución de la red son las originadas en la densidad de carga del cristal, excluyendo la localizada dentro de la primera esfera de coordinación del núcleo sonda. En este modelo el sólido cristalino es visto como un arreglo puntual de iones con carga  $N|e|$  situados en las posiciones atómicas en la red. En un cristal iónico  $N$  puede tomar valores positivos o negativos, según se trate de los cationes o de los aniones de la red. Para el caso de los óxidos binarios el anión es oxígeno, y por lo tanto el estado de oxidación o valencia nominal de cada ion es de  $-2|e|$ , y para los cationes  $N = +2Y|e|/X$ , de manera tal de asegurar la neutralidad eléctrica del cristal a través de la fórmula estequiométrica  $R_X^{N+}O_Y^{2-}$ , donde  $R$  representa a los cationes de la red. Con esta hipótesis, el problema se reduce a sumar las contribuciones al GCE en el origen de coordenadas de cada una de las cargas puntuales de la red. Al reemplazar la densidad de carga  $\rho(\vec{r})$  por una distribución de cargas puntuales (cada una de ellas dada por  $Z|e|\delta(\vec{r} - \vec{r}_{ion})$ , siendo  $\delta$  la delta de Dirac), la integral de la ecuación (2.1) se reduce a

$$V_{ij}^{red} = \frac{I}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (2.2)$$

donde la sumatoria se extiende a todos los iones  $k$  de la red, excluyendo al núcleo sonda que, por simplicidad, se coloca en el origen de coordenadas. En la expresión anterior,  $x_{ki}$ ,  $x_{kj}$  y  $r_k$  son las coordenadas y la distancia del ion  $k^{ésimo}$  a la sonda, respectivamente.

Para realizar los cálculos dentro de este modelo, es necesario conocer los parámetros de red del cristal ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ), los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  y las posiciones de todos los átomos en la celda unidad. Con estos datos podemos calcular, a partir de la ecuación (2.2), las componentes  $V_{ij}$  del tensor gradiente de campo eléctrico. Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron con el programa GITSUM [GITSUM, 1988]. Este programa lee los parámetros de la red cristalina y las posiciones atómicas, generando la red por traslación de la celda unidad. Este proceso de construcción se realiza sólo dentro de una esfera de radio  $R$ , que funciona como radio de corte del cálculo. La matriz  $V_{ij}$  es construida por suma directa de las contribuciones de cada ion de acuerdo a la ecuación (2.2). Una subrutina del programa [EIGEN, 1962] se encarga de la diagonalización de la matriz, dando como resultado los ejes principales del tensor gradiente de campo eléctrico, sus elementos diagonales  $V_{ii}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$ .

Es posible incluir en este cálculo la contribución al GCE originada por el carozo electrónico del átomo-sonda. El carozo se verá deformado por el campo generado por la distribución de iones presentes en la red. Esta contribución puede ser calculada utilizando el “factor de antiapantallamiento de Sternheimer ( $\gamma_\infty$ )” [Sternheimer, 1953]. Este factor da cuenta del hecho que la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda se ve modificada (en la mayoría de los casos amplificada) por los electrones ligados al núcleo en cuestión. El factor  $\gamma_\infty$  es negativo para la mayoría de los iones con capa cerrada, y su valor (para átomos medianos y pesados) oscila entre -10 y -80. El factor de antiapantallamiento de Sternheimer depende sólo de la estructura electrónica del átomo-sonda y es independiente de la magnitud o simetría del campo externo. El valor

calculado para el  $\text{Cd}^{+2}$  es  $\gamma_\infty = -29,27$ , mientras que para el  $\text{Ta}^{+5}$ ,  $\gamma_\infty = -61,42$  [Feiock, 1969]. Considerando este término, el GCE en el sitio del átomo-sonda viene dado por

$$V_{ij} = (1 - \gamma_\infty) V_{ij}^{red} . \quad (2.3)$$

la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se relacionan con las componentes  $V_{ii}$  a través de:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40\hbar} (1 - \gamma_\infty) V_{33}^{red} \quad (2.4)$$

y

$$\eta = \frac{V_{11}^{red} - V_{22}^{red}}{V_{33}^{red}} \quad (2.5)$$

siendo  $Q$  el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda.

Este modelo (basado en sumas de red y factores de apantallamiento) no tiene en cuenta el hecho que la sonda sea un átomo nativo de la estructura o una impureza sustitucional, en consecuencia, el reemplazo de un átomo nativo por una impureza en este modelo no altera la magnitud del GCE, ni su simetría.

## 2-2. TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD Y EL MÉTODO FP-LAPW

### TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD

Basados en la teoría de Thomas-Fermi-Dirac, la cual es un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica  $\rho(r)$  del estado fundamental, Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total  $E$  del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo, puede expresarse como una funcional de la densidad electrónica  $\rho(r)$  [Hohenberg 1964]

$$E = E[\rho(r)] \quad (2.6)$$

y que la densidad correcta es aquella que minimiza a  $E[\rho(r)]$ .

Esto se conoce como Teorema de Hohenberg y Kohn y es la base de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT). La utilidad de esta teoría depende de las aproximaciones que se hagan para calcular  $E[\rho(r)]$  ya que el Teorema no permite determinar su forma.

Estas aproximaciones consisten en escribir a la funcional  $E[\rho(r)]$  como la energía total de Hartree más un término de correlación e intercambio  $E_{xc}[\rho(r)]$  [Hohenberg, 1964]

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_{en}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{nn}[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.7)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética,  $E_{en}[\rho(r)]$  es la energía de interacción coulombiana entre los electrones y los núcleos,  $E_{nn}[\rho(r)]$  corresponde a la interacción entre núcleos y  $E_H[\rho(r)]$  es la componente de Hartree de la energía electrón – electrón:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.8)$$

Para el término de correlación e intercambio vamos a suponer que  $E_{xc}[\rho(r)]$  puede escribirse en términos de una densidad local de energía de correlación e intercambio  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  en la forma

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (2.9)$$

esto se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA). En general se elige a  $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$  de forma de reproducir la energía del gas de electrones [Perdew, 1992].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) la cual es un refinamiento de la LDA. En esta aproximación  $E_{xc}[\rho(r)]$  tiene la misma forma que (2.9), pero acá  $\epsilon_{xc}$  depende de la densidad y de la magnitud de su gradiente,  $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$  [Perdew, 1996].

Para determinar la densidad  $\rho(r)$  del estado fundamental que minimiza a  $E[\rho(r)]$ ,

Kohn y Sham demostraron que su valor está dado por la solución autoconsistente del conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham

$$(T + V_{en}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\vartheta_i(r) = \varepsilon_i \vartheta_i(r) \quad (2.10)$$

donde  $\rho(r)$  viene dada por una suma de Fermi sobre los estados ocupados

$$\rho(r) = \sum_{oc} \vartheta_i^*(r) \vartheta_i(r) \quad (2.11)$$

donde  $\vartheta_i$  y  $\varepsilon_i$  son las autofunciones y autovalores de la ecuación de Schrödinger de partícula independiente,  $T$  es el operador de energía cinética,  $V_{en}$  es el potencial coulombiano de los núcleos,  $V_H$  es el potencial de Hartree y  $V_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación, donde estos dos últimos dependen de  $\rho(r)$  en la forma

$$V_H(r) = e^2 \int d^3 r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (2.12)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (2.13)$$

De esta forma, dada una densidad se obtienen los potenciales, los cuales permiten obtener los orbitales  $\vartheta_i$  a partir de la ecuación (2.10), y con ellos se calcula una nueva densidad usando la ecuación (2.11). Con esta nueva densidad se repite el proceso iterativamente hasta lograr una solución autoconsistente dentro de la convergencia deseada.

Como veremos a continuación, en el método Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW), empleado para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, las funciones  $\vartheta_i$  son expandidas en una cierta base  $\{\Phi\}$  en la forma

$$\vartheta_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha} C_{i,\alpha} \Phi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.14)$$

en donde de esta forma los coeficientes  $C_{i,a}$  son las únicas variables del problema.

## MÉTODO FP-LAPW

Como dijimos anteriormente el método FP-LAPW permite resolver las ecuaciones de Kohn y Sham, introduciendo una base adecuada al problema, el cual es una modificación del método Augmented Plane Wave (APW) desarrollado por Slater [Slater 1937].

El método APW se basa en considerar dos regiones, una próxima a los núcleos atómicos en donde el potencial y las autofunciones varían fuertemente y son esencialmente esféricas, y la otra es la región entre los átomos donde el potencial y las autofunciones se comportan suavemente.

Para el caso de un sólido cristalino, la celda unidad puede dividirse en esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos (I), y en la región intersticial (II) como se muestra en la figura 2.1.

En cada una de las regiones se utilizan bases diferentes:

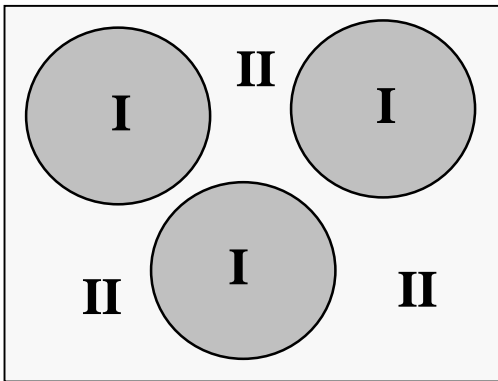


Figura 2.1: Partición de la celda unidad en esferas atómicas (I) e intersticio (II).

Región (I): se utilizan las funciones  $\vartheta_i$  que son soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m} u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.15)$$

donde  $u_l(r)$  es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (2.16)$$

Región (II): se utiliza una expansión en ondas planas

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.17)$$

donde  $\bar{G}$  son los vectores de la red recíproca y  $\bar{k}$  es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Para asegurar la continuidad de las funciones  $\vartheta(r)$  en los bordes de las esferas, en este método se definen los coeficientes  $A_{l,m}$  en términos de los  $C_{\bar{G}}$ , esto se logra a partir de la expresión en armónicos esféricos de las ondas planas y haciendo coincidir los coeficientes de componentes  $l,m$  en los bordes de las esferas. De esta forma los coeficientes  $A_{l,m}$  quedan [Singh, 1994]

$$A_{l,m} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_i)} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} J_l(|\bar{G} + \bar{k}| R_i) Y_{l,m}^*(\bar{k} + \bar{G}) \quad (2.18)$$

donde estos son los coeficientes variacionales en el método APW. Las funciones APW son las funciones individuales de ondas planas en los intersticios y ligadas de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas.

En el método APW las funciones son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía  $E_l$ , de esta forma el cálculo debe realizarse para diferentes valores de  $E_l$ , con lo que se pierde libertad variacional. En el método FP-LAPW no existe este inconveniente, debido al hecho de que las funciones de la base son ahora combinaciones lineales de las funciones  $u_l(r) Y_{l,m}(\bar{r})$  y de sus derivadas con respecto a la energía  $\dot{u}_l$ , donde  $u_l(r)$  son exactamente iguales a las del método APW, mientras que las  $\dot{u}_l$  satisfacen

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (2.19)$$

Estas funciones ligadas a las soluciones de onda plana, de forma tal de asegurar la continuidad en los bordes de las esferas, son las funciones LAPW.

En términos de esta base las autofunciones en las dos regiones son

Región (I):

$$\vartheta(\bar{r}) = \sum_{l,m} [A_{l,m} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{l,m}(\bar{r}) \quad (2.20)$$

Región (II):

$$\vartheta(\bar{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\bar{G}} C_{\bar{G}} e^{i(\bar{G} + \bar{k})\bar{r}} \quad (2.21)$$

Al igual que en el método APW, las funciones en los intersticios son ondas planas, mientras que en las esferas atómicas las funciones LAPW tienen un mayor grado de libertad variacional.

Veamos ahora como obtener las propiedades de los sistemas de interés suponiendo que hemos resuelto las ecuaciones DFT, es decir conocemos la densidad del estado fundamental. En este método el potencial (o análogamente la densidad de carga) se expande en ambas regiones en la forma [Blaha, 1988]

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\bar{r}) & (I) \\ \sum_K V(K) \exp(iK\bar{r}) & (II) \end{cases} \quad (2.22)$$

De esta manera, al no realizarse aproximaciones de forma para el potencial, el método recibe el nombre de Full-Potential (FP), logrando esto que el método FP-LAPW sea ideal para calcular el GCE ya que es una magnitud que depende muy sensiblemente de pequeñas asimetrías en la densidad de carga.



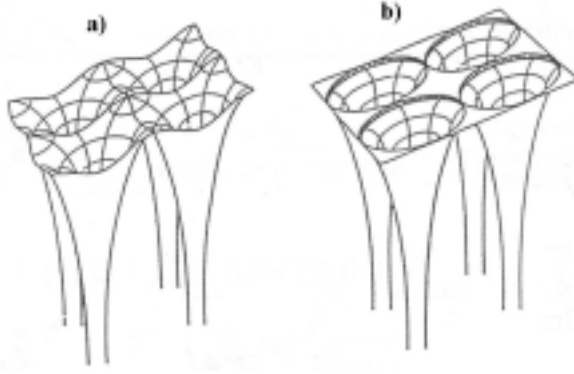


Figura 2.2: Potencial  $V(r)$  para el caso de una red cuadrada bidimensional. a) “Full-potential”; b) Aproximación “muffin-tin”

Anteriormente no se utilizaba la expansión (2.22), sino una aproximación denominada muffin-tin, la cual consiste en tomar solo los términos  $l = m = K = 0$  en (2.22). Esto equivale a tomar un promedio esférico para el potencial en interior de las esferas atómicas, sin dependencia angular, y un promedio volumétrico en los intersticios, como se muestra en la figura 2.2. Esta aproximación es muy buena para estructuras compactas (F.C.C. – H.C.P.), aceptable para las B.C.C. y pierde confiabilidad para estructuras abiertas, asimétricas o de baja coordinación.

A partir del potencial autoconsistente podemos determinar las componentes del tensor GCE diagonalizado, en la forma [Blaha, 1989]

$$\begin{aligned}
 V_{zz} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} 2 \lim_{r \rightarrow 0} (V_{20}(r)) \\
 V_{yy} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (-V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)) \\
 V_{xx} &= \left[ \frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)).
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

donde a su vez el potencial puede ser calculado a partir de la densidad total de carga del sistema, incluyendo las cargas nucleares. Los coeficientes  $V_{lm}$  del desarrollo del potencial se obtienen gracias a solución del problema de contorno [Weinert, 1981].

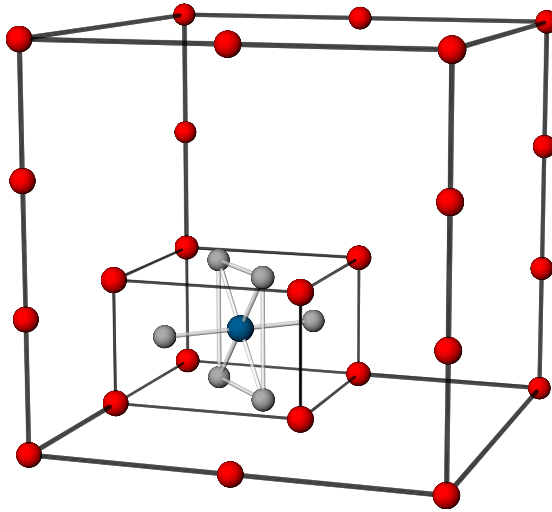
Otras magnitudes que pueden determinarse son las fuerzas sobre los átomos que componen el sólido, con el fin de determinar las posiciones de equilibrio. Una forma de obtener estas posiciones es “mapeando” la superficie de energía, calculadas con DFT, en

función de las posiciones atómicas, con el fin de obtener el mínimo. El inconveniente de este procedimiento es que se vuelve ineficiente a medida que aumenta el número  $N$  de átomos de la celda unidad, ya que el número de dimensiones de la superficie de energía aumenta como  $N^2$ , con lo que el número de cálculos aumenta considerablemente. Si en lugar de esto se calculan las fuerzas sobre cada átomo y se desplazan a éstos de acuerdo a estas fuerzas hasta que sean nulas (o menor a un dado valor de tolerancia), el número de cálculos disminuye considerablemente. Estas fuerzas sobre los átomos se calculan a partir de

$$F_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \quad (2.24)$$

### METODOLOGÍA DEL CÁLCULO FP-LAPW PARA EL CASO DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES

Para tratar el problema de impurezas en  $\text{TiO}_2$ , se simula la dilución de la impureza empleando el método de “supercelda”, el cual consiste en reemplazar 1 átomo de Ti en una supercelda de 72 átomos de  $\text{TiO}_2$  (repetición traslacional de la celda unidad, como se

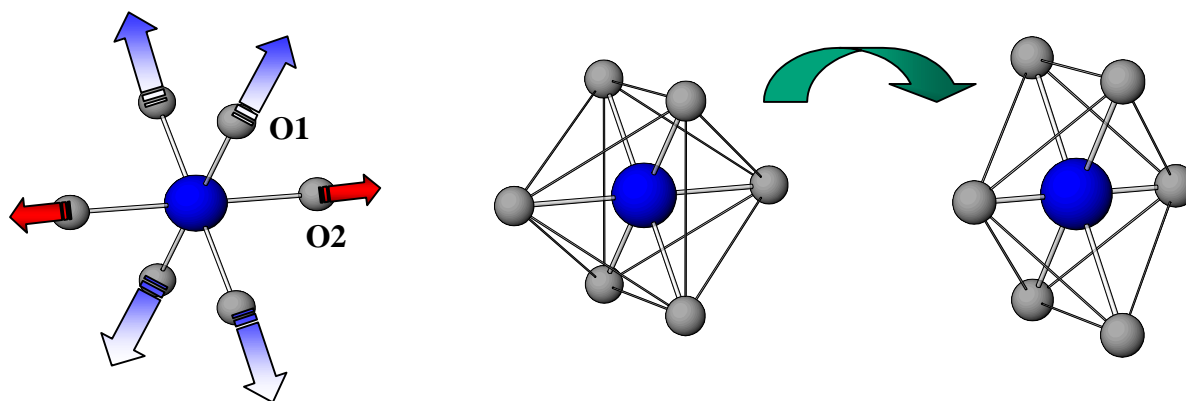


*Figura 2.3: Supercelda empleada en los cálculos ( $a' = 2a$ ,  $b' = 2b$  y  $c' = 3c$ ). Por simplicidad sólo mostramos los oxígenos primeros vecinos (esferas grises) a la impureza (esfera azul) y algunos de los Ti (esferas rojas).*

muestra en la figura 2.3) por un átomo de la impureza deseada. Posteriormente se calcula el potencial autoconsistente y la densidad de carga  $\rho(r)$  en esta supercelda con la implementación WIEN97 [Blaha 1990] del método FP-LAPW.

Los cálculos se realizan para el caso en que los átomos se encuentran relajados (posiciones de equilibrio), y para el caso en que no. Con el fin de obtener las posiciones atómicas de equilibrio, una vez obtenido el potencial autoconsistente se calcularon las fuerzas

cuánticas sobre los átomos, a partir de las cuales se desplazaron los átomos de acuerdo a un esquema de amortiguamiento de Newton [Kohler, 1996], obteniendo de esta forma nuevas posiciones para los mismos. Este procedimiento se repitió hasta que las fuerzas estuvieran por debajo de un cierto valor de tolerancia, que en este caso era de  $0.025 \text{ eV}/\text{Å}$ . La forma en que se relajan los átomos se esquematiza en la figura 2.4.



*Figura 2.4: Esquema de las fuerzas que actúan sobre los 6 oxígenos NN al introducir una impureza (izquierda). Esquema de las deformaciones que producen estas fuerzas en el octaedro formado por los oxígenos para alcanzar la posición de equilibrio (derecha).*

Un problema que se origina tanto para semiconductores como aisladores dopados, es estudiar la aparición de niveles de impureza en las cercanías del “gap” de energía del semiconductor y el estado de carga de la impureza. Esto fue estudiado por primera vez y en profundidad, en el caso de óxidos por Errico et al., quienes trataron el caso de  $\text{TiO}_2:\text{Cd}$  [Errico,2002,2003]. Recientemente nuestro grupo también calculó el caso que nos ocupa en este trabajo,  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ , cuyos resultados serán analizados en el Capítulo 6.

Tanto para el caso en que los átomos se encuentran relajados, como para el que no, se realizaron los cálculos teniendo en cuenta el estado de carga de la impureza. Esto último quiere decir que se tendrá en cuenta la diferencia de carga que hay entre el Ti, que actúa como  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{TiO}_2$ , y las impurezas Cd y Ta, que actúan como  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ta}^{5+}$  en sus óxidos más estables CdO y  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  respectivamente. De esta forma, cuando un Cd reemplaza a un Ti, el Cd comparte dos electrones más que en su óxido, lo que se conoce como impureza doblemente aceptora, mientras que en el caso del Ta éste comparte un electrón menos que en su óxido, lo que se conoce como impureza simplemente donora.

Para ambas impurezas se realizaron los cálculos en la celda neutra y cargada. La celda neutra se obtiene al reemplazar en la supercelda (eléctricamente neutra) un Ti neutro por un Cd o un Ta neutros, manteniendo a la supercelda neutra. La celda cargada se obtiene cuando se introducen dos electrones en la supercelda para el caso del Cd, y se quita uno para el caso del Ta, para ionizar estos defectos. Esta ionización puede ocurrir en el semiconductor real, cuando se eleva la temperatura o se cambia la concentración de impurezas donoras o aceptoras en el material, según sea el caso.

Para analizar la composición del estado de impureza localizado en el nivel de Fermi, vamos a presentar los resultados ya existentes obtenidos para el caso de  $\text{TiO}_2$  dopado con Cd [Errico, 2003]. Como se mencionó anteriormente, los cálculos se realizaron en la supercelda de 72 átomos. La figura 2.5 muestra las densidades de estados parciales (PDOS) para los átomos Cd, y los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en el caso de la celda cargada (72A-SC(0)) y neutra (72A-SC(-2)) [Errico, 2003].

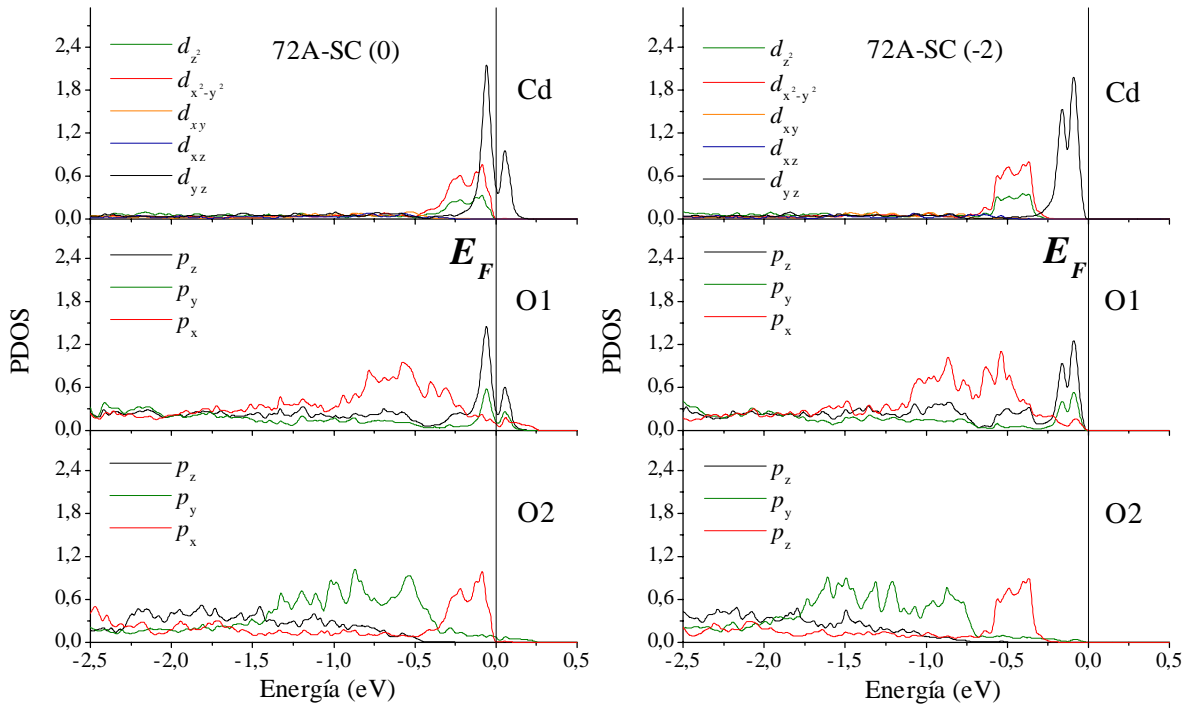


Figura 2.5: Densidades parciales de estados (PDOS) para los átomos Cd, O1 y O2, en los sistemas 72A-SC(0) (izquierda) y 72A-SC(-2) (derecha). La energía está referida al nivel de Fermi.

En la figura 2.5 puede verse como aparecen niveles de impureza en las proximidades de la energía de Fermi ( $E_f$ ), con la diferencia que en el caso de la celda cargada, todos los niveles de impurezas quedan ocupados. Para el caso del Cd los niveles de impureza están relacionados esencialmente con orbitales de simetrías  $d_{z^2}$ , mientras que en el caso de los oxígenos O1 con los  $p_z$  y  $p_y$ , lo que muestra que los electrones que ionizan al Cd van a la ligadura Cd-O1. El llenado y vaciado de estos orbitales con una simetría particular presentes en el nivel de impurezas es el responsable de que el GCE cambie en módulo signo y dirección al tratar un caso u otro, como se verá en el Capítulo 6.

## CAPÍTULO 3

### MÉTODO EXPERIMENTAL

#### 3-1. MEDICIÓN DE LA CORRELACIÓN ANGULAR

La introducción en una muestra de núcleos radiactivos que decaen a través de una cascada  $\gamma$  -  $\gamma$  nos permite obtener información de dicha muestra. Esto se logra ya que los núcleos actúan como sondas en el interior del compuesto y la correlación angular de la radiación emitida se verá perturbada por los campos extranucleares que actúan sobre dichos núcleos.

Para determinar la interacción entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar nuclear, debemos determinar el factor de perturbación, que como hemos visto es  $G(\vartheta, t)$  para el caso de monocristales. Experimentalmente esto se logra determinando el número de coincidencias  $\gamma_1$  -  $\gamma_2$  en función del tiempo  $t$  transcurrido entre las dos emisiones, para un cierto número de posiciones angulares. Llamaremos coincidencia  $(C(\vartheta, t)^{exp})$  a la detección en coincidencia de  $\gamma_1$  y de  $\gamma_2$  en dos detectores separados un ángulo  $\vartheta$

$$C(\vartheta, t)^{exp} = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_c W(\vartheta, t)^{exp} e^{-\lambda/t} + C^A \quad (3.1)$$

donde  $A$  es la actividad de la muestra radiactiva,  $P_1$  es la probabilidad de emisión de  $\gamma_1$  por cada desintegración del núcleo sonda y  $P_2$  la de  $\gamma_2$  respecto de la emisión de  $\gamma_1$ ,  $\varepsilon_1$  y  $\varepsilon_2$  son las eficiencias absolutas de los cristales que detectan la radiación  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  mientras que  $\varepsilon_c$  es la del circuito de coincidencias, y  $\lambda$  es la vida media del nivel intermedio de la cascada  $\gamma_1$  -  $\gamma_2$ . Las coincidencias accidentales  $C^A$  son aquellas en las que  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  provienen de distintos núcleos y son proporcionales al cuadrado de la actividad de la muestra y a la resolución temporal del equipo. La figura 3.1 muestra un espectro de coincidencias típico, en donde las cuentas a la izquierda del máximo son las accidentales, cuya sustracción del espectro permite determinar las coincidencias reales. Por último  $W(\vartheta, t)^{exp}$  se obtiene a partir de

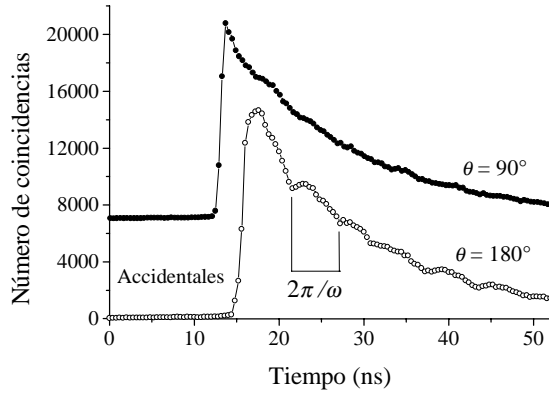


Figura 3.1: Espectros de coincidencias  $\gamma$ - $\gamma$  para  $\vartheta = 90^\circ$  y  $\vartheta = 180^\circ$ . Los espectros corresponden a  $^{181}\text{Ta}$  en  $\text{C-H}_2\text{O}_3$ .

convolución de la función de correlación angular perturbada teórica  $W(\vartheta, t)$  (ecuación 1.11), de la resolución temporal finita del sistema analizador  $r(t-t')$  y el decaimiento exponencial del nivel intermedio  $e^{-t/\lambda}$ . Es decir que para un tiempo  $t$  la función  $W(\vartheta, t)^{\text{exp}}$  contiene información de tiempos

previos y posteriores a  $t$ .

$$W(\vartheta, t)^{\text{exp}} = \frac{\int_0^\infty r(t-t')W(\vartheta, t')e^{-t'/\lambda} dt'}{\int_0^\infty r(t-t')e^{-t'/\lambda} dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\vartheta, t). \quad (3.2)$$

Dado que la dependencia temporal de  $W(\vartheta, t)$  está contenida en el factor de perturbación tenemos

$$W(\vartheta, t)^{\text{exp}} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \frac{\int_0^\infty r(t-t')G(\vartheta, t')e^{-\frac{t'}{\lambda}} dt'}{\int_0^\infty r(t-t')e^{-\frac{t'}{\lambda}} dt'}. \quad (3.3)$$

Para determinar experimentalmente  $r(t-t')$  se analiza la respuesta temporal del equipo ante una excitación impulsiva tipo “delta”. Esto se realiza detectando las coincidencias de los dos rayos  $\gamma$  de 511 keV que se suceden después de la aniquilación de positrones que sigue al decaimiento  $\beta^+$  del  $^{22}\text{Na}$ . En este proceso un positrón emitido por la fuente de  $^{22}\text{Na}$  se aniquila con un electrón, y debido a la conservación del momento y la energía, se emiten en forma simultáneamente dos fotones de 511 KeV en direcciones opuestas [Leo, 1994]. En la figura 3.2 se muestra un espectro de estas coincidencias,

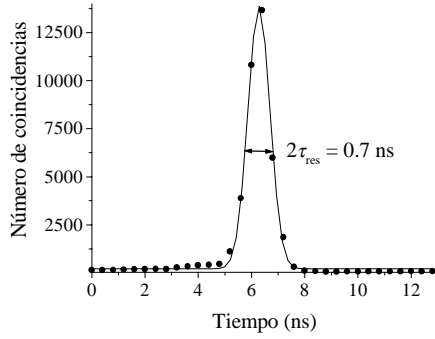


Figura 3.2: Resolución temporal de nuestro equipo experimental. La línea llena corresponde al ajuste con una función gaussiana a los puntos experimentales.

donde el tiempo de resolución del equipo experimental  $2\tau_{res}$  está dado por el ancho a mitad de altura.

Para determinar  $G(\vartheta, t)$  experimentalmente es suficiente medir las coincidencias en dos ángulos  $\vartheta$  distintos, ya que obtenemos, como puede verse de la ecuación (3.1), un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

Generalmente estos ángulos son

tomados como  $90^\circ$  y  $180^\circ$ , ya que la distribución de radiación de un núcleo radiactivo presenta una mayor diferencia relativa de intensidad para estos ángulos. Podemos independizarnos de las constantes y del decaimiento exponencial construyendo la “relación de asimetría” o “espectro de precesión de espín”, al que llamaremos espectro PAC o  $R(t)$

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \quad (3.4)$$

donde definimos

$$C(\vartheta, t) = C(\vartheta, t)^{exp} - C^A \quad (3.5)$$

Para el caso de muestras policristalinas los términos con  $K_1 \neq K_2$  y  $N_1 \neq N_2$  se anulan en la ecuación (1.9), y teniendo en cuenta que el término  $A_{44}$  es despreciable frente al  $A_{22}$ , en la función de perturbación (1.12) sólo será relevante el término  $G_{22}$ . De esta forma se obtiene para la función de correlación

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} G_{22}(t) = 1 + A_{22} \tilde{G}_{22} P_2 \cos(\vartheta) \quad (3.6)$$

Recordando la forma de  $C(\vartheta, t)$  (Ver Apéndice I) tenemos que

$$R(t) = A_{22}^{exp} \tilde{G}_{22}^{exp}(t) \quad (3.7)$$



Esta relación nos permite obtener  $\tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ , una vez que hallamos determinado  $A_{22}^{\text{exp}}$  a partir del espectro  $R(t)$  medido.

Para el caso de monocristales la situación es distinta ya que en la función de perturbación  $G^{\text{exp}}(\vartheta, t)$  hay que tener en cuenta todos los términos que aparecen en la ecuación (1.12), con lo que teniendo en cuenta la ecuación (1.11)

$$W(\vartheta, t) = 1 + A_{22} G(\vartheta, t)$$

vamos a obtener (Ver Apéndice II)

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}, \text{ef}}(t) \quad (3.8)$$

donde ahora

$$G^{\text{exp}, \text{ef}}(t) = \frac{2}{3} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)] \quad (3.9)$$

donde  $G^{\text{exp}, \text{ef}}(t)$  es el dado por la ecuación (1.14)

$$G^{\text{exp}}(\vartheta, t) = \sum_{n=0}^3 S_{K_n}(\vartheta, t) \cos(\omega_n t) \quad (3.10)$$

### 3-2. TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

El resultado de un experimento PAC es un conjunto de ocho espectros de coincidencia  $C_{ij}(\vartheta, t)$ , cuatro tomados entre detectores posicionados a  $180^\circ$  y cuatro a  $90^\circ$ .  $C_{ij}$  es el número de eventos consistentes en detectar  $\gamma_1$  en el detector  $i$  y  $\gamma_2$  en el detector  $j$ . Luego de realizado el descuento de las coincidencias accidentales, los espectros se combinan para obtener  $C(180, t)$  y  $C(90, t)$  como

$$C(180^\circ, t) = [C_{13}(t) + C_{31}(t)]^{\frac{1}{2}} [C_{24}(t) + C_{42}(t)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

$$C(90^\circ, t) = [C_{12}(t) + C_{21}(t)]^{\frac{1}{2}} [C_{34}(t) + C_{43}(t)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

donde  $C_{ij}$  y  $C_{ji}$  son equivalentes pues vienen del mismo par de detectores. Con las ecuaciones (3.11) y (3.12) reconstruimos  $R(t)$  de la ecuación (3.4).

Recordando de la sección anterior la forma de  $R(t)$  para el caso de muestras policristalinas y monocristalinas (Apéndices I y II respectivamente) tenemos

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n t) \quad (3.13)$$

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp,ef}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{\text{eff}}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (3.14)$$

donde de (3.9) tenemos

$$S_{Kn}^{\text{eff}}(\eta) = \frac{2}{3} [S_{Kn}(180, \eta) - S_{Kn}(90, \eta)] \quad (3.15)$$

Vemos que la ecuación (3.14) tiene la misma estructura que la (3.13) lo cual nos permite ajustar los datos del monocristal con el programa TDPAC [Ayala, 1994], en el cual se utiliza para ajustar la ecuación de policristales. Para calcular los parámetros  $\omega_Q$ ,  $\eta$ ,  $\delta$  y  $f_i$ , el programa realiza un ajuste por cuadrados mínimos mediante un método iterativo a partir de valores iniciales dados de los parámetros, de forma tal de minimizar la diferencia entre los espectros  $R(t)$  teórico y experimental. La calidad del ajuste la verificamos por medio del test  $\chi^2$  [W. Leo, 1994], incorporado en el mismo programa. El programa TDPAC nos proporciona también la transformada de Fourier del espectro  $R(t)$ . Este espectro es sumamente útil para realizar una estimación a priori del contenido del espectro  $R(t)$ , sobre todo en los casos en que se presenta más de una interacción.

Para el caso de policristales, dado los parámetros  $\omega_Q$ ,  $\eta$  y  $\delta$  solo existe una cuaterna fija de los parámetros  $S_{2n}$ . Para monocristales, el hecho de que los  $S_{Kn}(\eta)$  dependan de la orientación de la muestra respecto al sistema de los detectores puede tenerse en cuenta permitiendo que el programa los deje libre, de modo que la cuaterna pueda variar hasta encontrar aquella que minimiza al  $\chi^2$ , con la condición que sumen a uno. La cuaterna de  $S_{2n}(\eta)$  que ajusta el programa TDPAC son los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , con los cuales

$$R(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{2n}^{libr} \cos(\omega_n t) \quad (3.16)$$

la cual puede identificarse con la ecuación (3.14) para monocristales

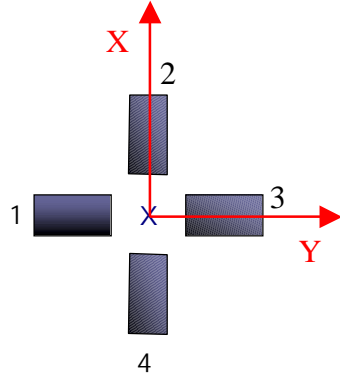
$$R(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{eff}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (3.17)$$

Una vez determinados los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , producto del ajuste de los datos experimentales con el programa TDPAC, se comparan éstos con los calculados por el programa SKNTA con el objeto de poder determinar la orientación relativa del GCE respecto de los detectores, y como conocemos la orientación de la muestra respecto de los detectores podemos determinar la orientación del GCE respecto de los ejes cristalinos del monocristal.

El programa SKNTA calcula los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  de la forma (3.15)

$$S_{Kn}^{eff}(\vartheta, \eta) = \frac{2}{3} [S_{Kn}(180, \eta) - S_{Kn}(90, \eta)] \quad (3.18)$$

siendo el  $S_{Kn}(180, \eta)$  el promedio de los dos posibles configuraciones no equivalentes de los  $S_{Kn}(180, \eta)$  y los  $S_{Kn}(90, \eta)$  el de los  $S_{Kn}(90, \eta)$ , para la mesa de cuatro detectores, donde en la figura 3.3 se muestra la geometría usada.



$$S_{Kn}(180, \eta) = \frac{1}{2} [S_{Kn}(1,3) + S_{Kn}(2,4)]$$

$$S_{Kn}(90, \eta) = \frac{1}{2} [S_{Kn}(1,2) + S_{Kn}(2,1)]$$

Figura 3.3: Orientación del tensor GCE (arbitrario) respecto al sistema de 4 detectores. Las ecuaciones muestran las combinaciones no equivalentes entre las detecciones a  $180^\circ$  y a  $90^\circ$ .

donde recordando la ecuación 1.15 tenemos que

$$S_{Kn}(\vartheta, t) = S_{22}^n(\vartheta, t) + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_{24}^n(\vartheta, t) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\vartheta, t) + \frac{A_{44}}{A_{22}} S_{44}^n(\vartheta, t) \quad (3.20)$$

Para el caso de la sonda utilizada ( $^{181}\text{Ta}$ ), los valores de las anisotropías, para el caso en que los cristales de los detectores sean de 51 mm x 51mm a 5 cm de los detectores, son [Wrede, 1986]

$$A_{22} = -0.227_3$$

$$A_{24} = -0.036$$

$$A_{42} = -0.177$$

$$A_{44} = -0.028_4$$

Donde puede verse que el término de mayor peso en la sumatoria (3.20), es  $A_{42}/A_{22}$ , el cual es el que tiene en cuenta el programa SKNTA, para calcular los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  de la ecuación (3.20). Es decir el programa solo utiliza

$$S_{Kn}(\vartheta, \eta) = S_{22}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\vartheta, \eta) \quad (3.21)$$

Los  $S_{kn}^{eff}(\eta)$  son calculados por el programa en función de la orientación relativa del GCE con respecto a los detectores (en realidad a la posición de  $\gamma_1$ - $\gamma_2$  en el sistema de ejes principales. De la comparación de estos resultados con los puntos experimentales (y viendo para que posición se acercan mas) podemos determinar la orientación del GCE respecto a los ejes cristalinos del monocristal.

Este programa fue modificado para poder ser usado con la sonda Ta, ya que originalmente fue hecho para la sonda Cd, las cual posee diferentes coeficientes de anisotropía.

De esta forma podemos analizar los datos de un monocristal con un programa que utiliza una expresión de  $R(t)$  para una muestra policristalina. En la figura 3.3 se muestran ejemplos de espectros  $R(t)$  para el caso de una muestra policristalina, y de  $I = 5/2$ .

Vemos que la anisotropía  $A_{22}$ , para un dado arreglo experimental puede determinarse midiendo la correlación angular en un compuesto que presente un GCE nulo en la posición del núcleo sonda, entonces el espectro  $R(t)$  se reducirá a una recta de pendiente nula, cuya ordenada al origen es el valor de  $A_{22}$ , como muestra la figura 3.3 (*Izquierda*) a).

En la práctica la función  $\tilde{G}_{22}(t)$  habrá que modificarla para tener en cuenta los siguientes efectos:

- El tamaño de los cristales centelladores de los detectores y el de la fuente radiactiva son de tamaño finito y no puntuales como fueron supuestos para el cálculo de  $W(\vartheta, t)$ . De esta forma el ángulo sólido entre la fuente y los detectores no es infinitesimal, y por lo tanto los resultados experimentales se apartan de la predicción teórica. Esta diferencia se ve por la atenuación de los factores de anisotropía  $A_{K1K2}$ , es decir la función  $W(\vartheta, t)$  experimental tendrá una amplitud menor que la predicha teóricamente. Para reducir estos efectos, se trata de usar las muestras lo más puntuales posibles y que el ángulo sólido sea lo menor posible. Esto último se logra aumentando la distancia entre la fuente y los detectores, pero sin olvidar que el número de eventos detectados decrece con el cuadrado de la distancia entre la fuente y los detectores.

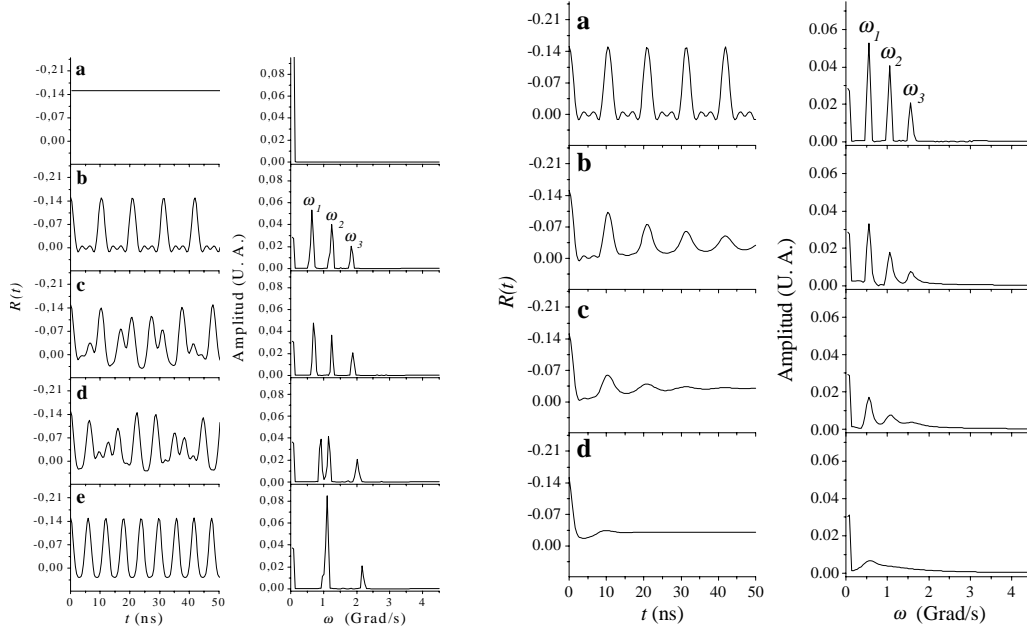


Figura 3.3: Espectros  $R(t)$  (simulados) para una única interacción caracterizada por (Izquierda): a) GCE nulo; b)  $\eta = 0$ ; c)  $\eta = 0.3$ ; d)  $\eta = 0.7$ ; e)  $\eta = 1$ . Para los casos b)-e) se consideró  $\omega_Q = 100$  Mrad/s (Derecha): a)  $\delta = 0$ ; b)  $\delta = 0.05$ ; c)  $\delta = 0.10$ ; d)  $\delta = 0.15$ . En todos los casos se consideró  $\omega_Q = 100$  Mrad/s y  $\eta = 0$ .

- Un sólido no puede ser representado como una red cristalina perfecta, como se hizo en el desarrollo teórico, ya que una red real presenta diversos tipos de imperfecciones como ser impurezas, defectos puntuales (vacancias, átomos intersticiales, los daños por radiación, etc). Estos efectos producen una distribución finita  $\delta$  de frecuencias cuadrupolares de interacción  $\omega_n$  alrededor de su valor medio, que puede ser reproducida por distribuciones gaussianas o lorentzianas  $P(\omega_n)$ . De esta forma el factor de perturbación teórico debe ser pesado con las distribuciones  $P(\omega_n)$  tal que

$$\tilde{G}_{22}(t) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} P(\omega) \tilde{G}_{22}(t) d\omega. \quad (3.22)$$

En la figura 3.3 (*derecha*) puede verse como estas distribuciones dan lugar a una atenuación de las oscilaciones en el espectro  $R(t)$ .

- Las sondas radiactivas pueden ubicarse en sitios de la red cristalina con distintos entornos cristalográficos (sitios no equivalentes), aún para el caso de una red cristalina perfecta. De esta forma la función  $\tilde{G}_{22}(t)$  más general será una combinación lineal de términos de la forma (1.14) pesados con factores  $f_i$ . Estos factores dan cuenta de la fracción relativas de sondas que experimentan una interacción hiperfina dada (caracterizada por los parámetros  $\omega_{Q_i}$  y  $\eta_i$ ), más  $f_0$ , el cual representa la fracción de núcleos que experimentan un GCE nulo. Las fracciones deben cumplir  $f_0 + \sum_i f_i = 1$
- La suposición de una respuesta temporal del equipo experimental es gaussiana y teniendo en cuenta la aproximación de la convolución de  $W(\theta, t)$  con dicha respuesta temporal, nos lleva a la introducción de factores reales de la forma

$$S_{2n}^{real}(\omega_n) = S_{2n}(\eta) \cdot e^{-\frac{1}{2} \tau_{res}^2 \omega_n^2} \quad (3.23)$$

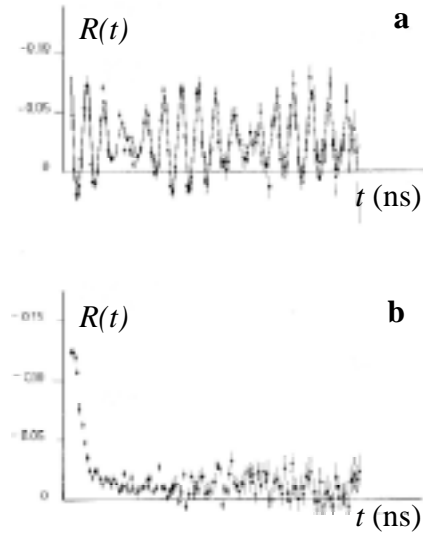


Figura 3.4: Espectros  $R(t)$  de  $^{181}\text{Ta}$  en  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  tomados con equipos con diferente resolución temporal: a) CsF ( $\sim 0,8$  ns); b) NaI(Tl) ( $\sim 3$  ns) [Martinez, 1981].

En la figura 3.4 se muestra como varía el espectro  $R(t)$  con dos resoluciones temporales diferentes, en donde se ve que las oscilaciones del espectro desaparecen cuando la resolución temporal del equipo es menor.

Finalmente teniendo en cuenta estos factores, la función de ajuste será

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \left( f_0 + \sum_i f_i \tilde{G}_{22}^i(t) \right) \quad (3.24)$$

donde el factor de perturbación en cada sitio inequivalente  $i$  viene dado por

$$G_{22}^i(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}^{real}(\eta) \cdot \cos(\omega_n t) \cdot e^{-(\omega_n \delta_{\sigma} t)^{p/p}} \quad (3.25)$$

el factor exponencial proviene de considerar una distribución de frecuencias Lorentzianas  $p=1$  o gaussianas  $p=2$ .

### 3-3. EQUIPO EXPERIMENTAL

Para determinar experimentalmente  $\tilde{G}_{22}(t)$  y de allí los parámetros hiperfinos que caracterizan la interacción entre la sonda y el sólido en el que ésta se encuentra es necesario

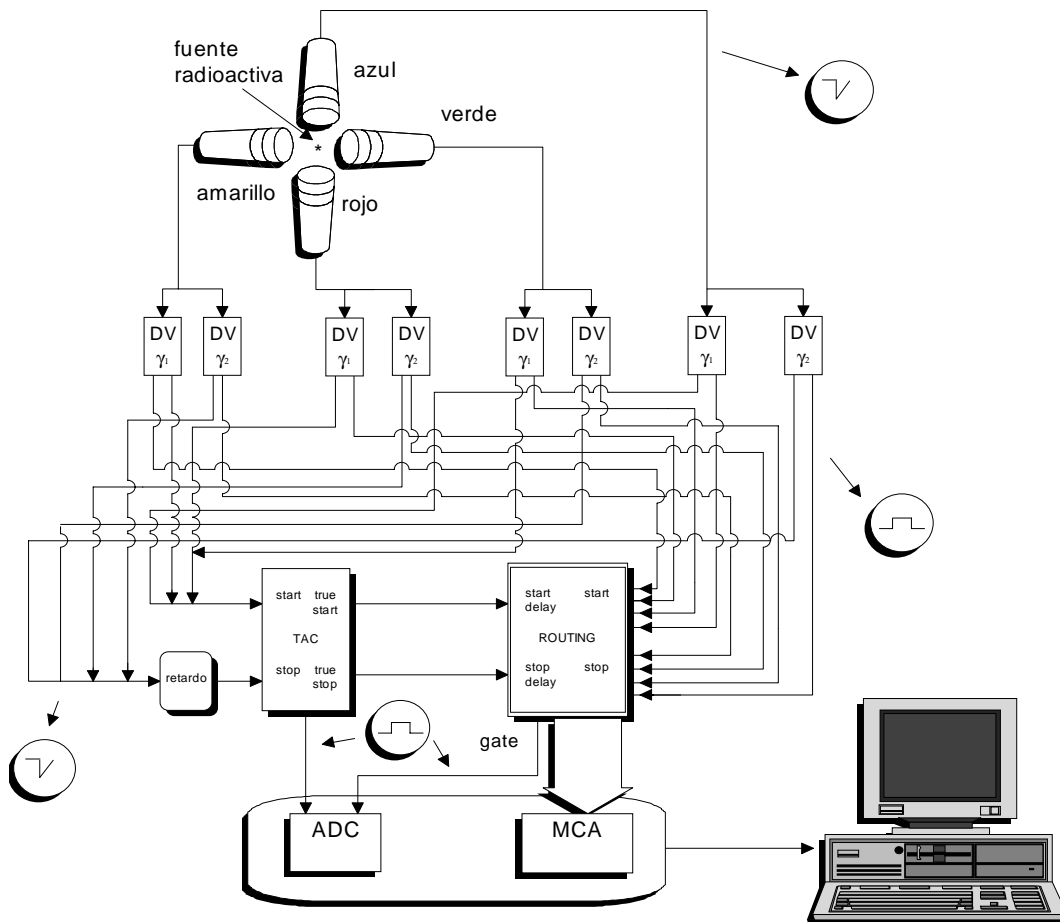


Figura 3.5: Esquema de bloques de un equipo PAC de cuatro detectores con electrónica del tipo rápida-rápida.



medir las coincidencias  $C(\vartheta, t)$  para dos ángulos distintos. La precisión en la determinación de  $\omega_Q$  y  $\eta$  depende de la precisión en la determinación de la diferencia temporal de detección de la coincidencia  $\gamma$ - $\gamma$  y en la estadística de los espectros.

En la figura 3.5 se muestra el espectrómetro PAC utilizado, un arreglo experimental de cuatro detectores fijos con una electrónica del tipo rápida-rápida. No obstante las

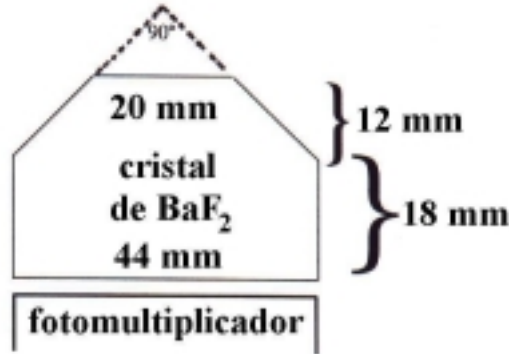


Figura 3.6: Geometría de los cristales centelladores cónicos de  $BaF_2$  diseñados para nuestro espectrómetro PAC.

medidas PAC pueden realizarse en equipos que contengan dos, tres, cuatro, seis u ocho detectores. Los detectores están compuestos por cristales centelladores de  $BaF_2$ . Los cristales tienen forma de cono truncado con una base de 44 mm de diámetro, una altura de 30 mm, un diámetro en la zona superior de 20 mm y un ángulo cónico de  $90^\circ$ , como muestra la figura 3.6. La cara inferior fue ópticamente pulida para lograr una buena transmisión de

los fotones ultravioletas del cristal al tubo fotomultiplicador, mientras que las superficies restantes son opacas (lijadas con esmeril y revestidas con cinta de teflón). Con esta geometría los detectores pueden situarse a una distancia de 10 mm de la muestra y detectar en forma eficiente rayos  $\gamma$  con energía de hasta 1 MeV. Se ha demostrado que el uso de centelladores cónicos mejora la respuesta temporal de los detectores dado que se minimiza el tiempo de colección de luz en el cristal [Butz, 1989].

Cuando un rayo  $\gamma$  es detectado por uno de los detectores, éste genera dos pulsos de salida uno de dinodo y otro de ánodo. El alto del pulso de dinodo es proporcional a la energía del fotón detectado, mientras que el de ánodo es de rápido crecimiento y lleva información del tiempo de detección de este  $\gamma$ . En nuestro arreglo experimental trabajamos sólo con la salida de ánodo durante la experiencia (la de dinodo se usó para “ventanear”). La salida de cada detector es dividida en dos pulsos, donde cada uno de los cuales es procesado por un discriminador rápido con ventana (DV). Estos módulos permiten seleccionar los pulsos asociados a los rayos  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  de la cascada. El discriminador que

selecciona los pulsos de altura correspondiente a  $\gamma_1$  lo llamaremos “start” y el correspondiente a  $\gamma_2$  “stop”, ya que  $\gamma_1$  provee la señal lógica de comienzo de la coincidencia y  $\gamma_2$  el de finalización de la misma. Las ventanas de los 8 discriminadores son seleccionadas antes de realizar las medidas.

Cada vez que arriba un pulso  $\gamma_1$  ( $\gamma_2$ ) a un discriminador “start” (“stop”), éste genera dos salidas: una positiva, cuadrada y lenta, que va a la unidad de direccionamiento (“routing”), y una negativa rápida, los cuales pasan por un mezclador “mixer”. Este mezclador funciona básicamente como una compuerta OR, recibiendo los pulsos de los discriminadores y entregando un pulso negativo al “start” (“stop”) del TAC (“time to amplitude converted”) cada vez que arriba un pulso  $\gamma_1$  ( $\gamma_2$ ). De esta manera todas las señales “start” y “stop” rápidas convergen al TAC, pero las “stop” primero pasan por un retardo fijo, y las señales lentas convergen todas al routing. La función del retardo es correr el tiempo cero del espectro de coincidencias (hacia la derecha), para poder registrar las coincidencias accidentales en los canales situados a la izquierda del máximo. De esta forma podemos restar al espectro experimental las coincidencias accidentales y obtener así el espectro de coincidencias reales.

Los pulsos rápidos ingresan al TAC por dos entradas, “start input” y “stop input”. A la entrada “start input” llegan las señales provenientes de los discriminadores “start” y a la “stop input” las provenientes de los “stop”. La función del TAC es generar pulsos rectangulares cuya altura es proporcional a la diferencia temporal entre la llegada de los pulsos al “start input” y al “stop input”. Cada pulso “start” (“stop”) que llega al TAC produce un pulso de validación “true start” (“true stop”), el cual es enviado al routing para validar los pulsos lentos que llegan a éste, provenientes de los discriminadores. Por esto es necesario una sincronización en tiempos entre el “true start” y el “true stop” y los provenientes de los discriminadores que llegan al routing. De esta forma, cada vez que se produce una coincidencia (de las ocho posibles) el routing da un pulso de compuerta (“gate”).

Las salidas del TAC y del routing (validada por el TAC) ingresan a un analizador multicanal de altura de pulsos (MCA), el cual consiste, en nuestro equipo, en una plaqueta ISA que se halla insertada en una computadora PC-AT 486. Esta plaqueta contiene un convertidor analógico digital (ADC) y una memoria de almacenamiento de datos (RAM), y

tiene una capacidad de 8192 canales, correspondiendo 1024 canales para cada uno de los ocho espectros de coincidencias adquiridos simultáneamente.

Cuando el routing registra una coincidencia entrega un pulso de compuerta al MCA para habilitar la entrada de los pulsos provenientes del TAC, los cuales contienen información acerca de la diferencia temporal entre dos emisiones sucesivas. Los pulsos digitalizados por el ADC son enviados a la memoria RAM y almacenados en los canales (proporcionales a la altura de los pulsos) del octavo de memoria correspondiente, según el par de detectores que hayan intervenido en la coincidencia. De esta manera se almacenan en el MCA ocho espectros de coincidencias correspondientes a las ocho posibles combinaciones  $\gamma_1 - \gamma_2$  que es capaz de analizar el routing. El routing de nuestro equipo procesa ocho pares de coincidencias (cuatro a  $180^\circ$  y cuatro a  $90^\circ$ ) de en lugar de las doce posibles (cuatro a  $180^\circ$  y ocho a  $90^\circ$ ) que pueden obtenerse con una mesa de cuatro detectores.

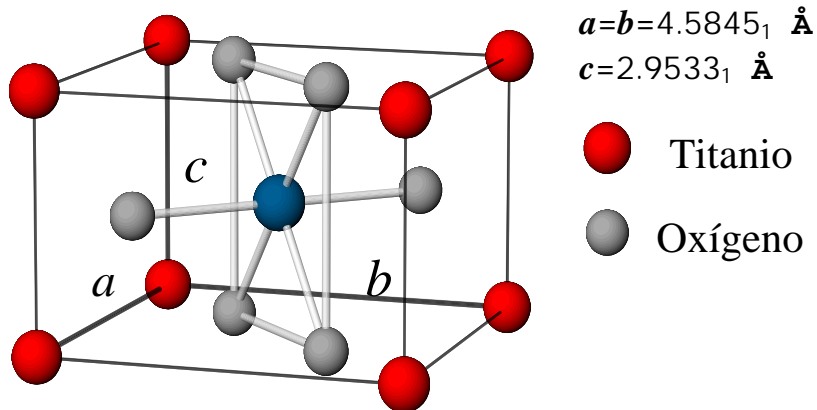
El resultado de una medida PAC es entonces un conjunto de ocho pares de coincidencias que, montados sobre un umbral constante de coincidencias accidentales, nos dan la curva de decaimiento exponencial (del nivel intermedio) de la sonda radiactiva con la señal de precesión  $A_{22} \tilde{G}_{22}(t)$  superpuesta sobre ella.

## CAPÍTULO 4

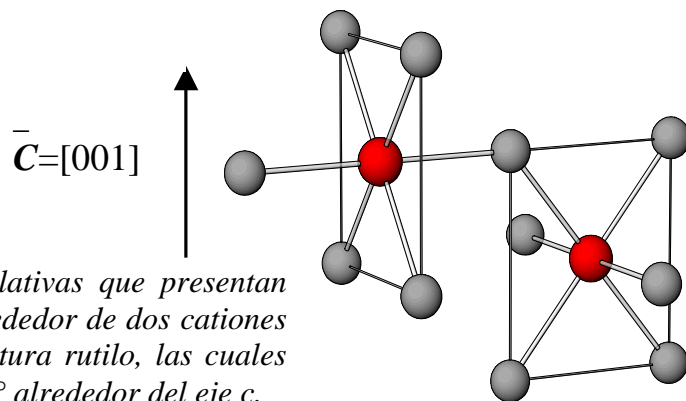
### SEMICONDUCTOR ESTUDIADO Y MEDIDAS PAC

#### 4-1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRÓNICAS DEL $\text{TiO}_2$

El  $\text{TiO}_2$  es un óxido que posee dos fases, rutilo y anatasa. El sistema bajo estudio en este trabajo es el óxido con estructura rutilo, la cual posee un solo sitio de catión coordinado con seis oxígenos primeros vecinos. Estos seis oxígenos forman un octaedro distorsionado alrededor del catión  $\text{Ti}^{4+}$ , donde el plano de la base está formado por cuatro oxígenos que se encuentran a la misma distancia del catión, y los vértices por los otros dos, situados ambos a una misma distancia mayor que la anterior. En la figura 4.1 se muestra la celda unidad y la coordinación del catión con sus primeros vecinos. Si bien existe un único sitio para los cationes, el octaedro formado por los seis oxígenos primeros vecinos presenta dos posibles orientaciones en la red, las cuales difieren en una rotación de  $90^\circ$  alrededor del



*Figura 4.1: Celda unidad del  $\text{TiO}_2$  con la estructura rutilo, mostrando la coordinación de los titanios con sus seis oxígenos primeros vecinos.*



*Figura 4.2: Orientaciones relativas que presentan los octaedros de oxígenos alrededor de dos cationes primeros vecinos en la estructura rutilo, las cuales difieren en una rotación de  $90^\circ$  alrededor del eje  $c$ .*

eje  $c$ , como lo muestra la figura 4.2.

La celda unidad de este óxido es tetragonal y posee dos moléculas (seis átomos), en donde los átomos metálicos se encuentran en posiciones  $2a$   $(0, 0, 0)$  y  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , y los aniones (oxígenos) en posiciones  $4f \pm(u, u, 0)$  y  $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$ , con  $u = 304937$ . [Hill, 1987]. Los parámetros de red son  $a = b = 4.5845_1 \text{ \AA}$ ;  $c = 2.9533_1 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [Hill, 1987].

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de ancho gap, el cual en el estado monocristalino es de color blanco transparente. El valor experimental de la energía de gap es de 3.0 eV, [Pascual, 1978], mientras que cálculos LAPW predicen un valor de 1.5 eV [Sorantin,

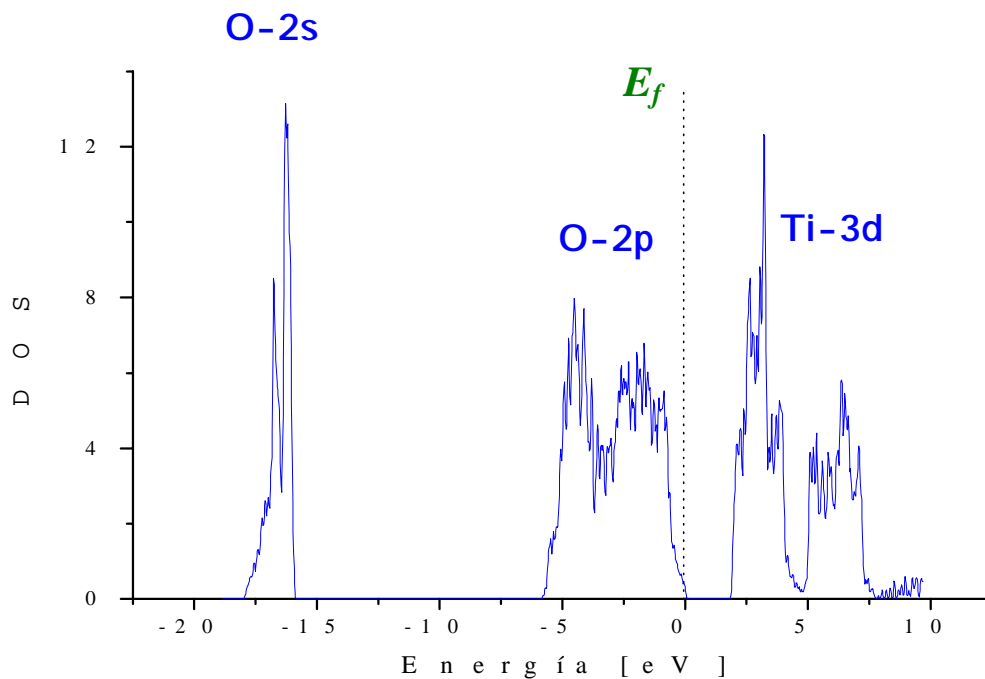


Figura 4.3: Diagrama de la densidad de estados del  $\text{TiO}_2$  puro [Errico, 2003]

1991], y cálculos FP-LAPW predicen un valor de 1.8 eV en la aproximación LDA. Si bien puede verse que los cálculos con el método FP-LAPW predice mejor el valor de la energía de gap que el LAPW, resulta igualmente pobre, tanto para la aproximación LDA como para la GGE. La figura 4.3 muestra un esquema de la densidad de estados (DOS), donde puede verse que la banda  $p$  de los oxígenos está llena, mientras que la banda  $d$  de los titanios está

vacía. Puede verse también en la figura que donde comienza la banda 3d del Ti, hay una gran densidad de estados en un intervalo muy pequeño de energía.

#### 4-2. SONDA PAC UTILIZADA: $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$

Para que un nucleido radiactivo sea considerado una buena sonda PAC deberá satisfacer lo siguiente:

- Los parámetros nucleares de la sonda deben ser bien conocidos.
- Adecuada anisotropía de la cascada  $\gamma_1 - \gamma_2$  utilizada.
- Las energías de los rayos  $\gamma$  deben ser lo suficientemente elevada como para evitar la absorción de los mismos en el material a medir.
- La diferencia entre las energías de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  debe ser mayor que la resolución en energía de los detectores.
- El momento cuadrupolar  $Q$  del estado intermedio  $I$  debe ser grande como para que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q \approx QV_{zz}$  sea observable en el rango de tiempos dado por la vida media de dicho estado  $I$ .
- La vida media  $\lambda$  del estado intermedio  $I$  debe ser grande ( $\lambda > T = 2\pi/\omega_Q$ ), lo que permite determinar las frecuencias cuadrupolares con precisión.

Las frecuencias cuadrupolares que pueden medirse experimentalmente están limitadas por  $\lambda$  y por la resolución temporal del equipo ( $\tau_{res}$ ). El límite superior de frecuencias que podrán medirse será  $\omega_{max} < 2\pi/2\tau_{res}$ . El límite inferior se relaciona con  $\lambda$ , y si aceptamos que estadísticamente podemos medir del orden de 5 vidas medias, tenemos  $\omega_{min} > 2\pi/5\lambda$ .

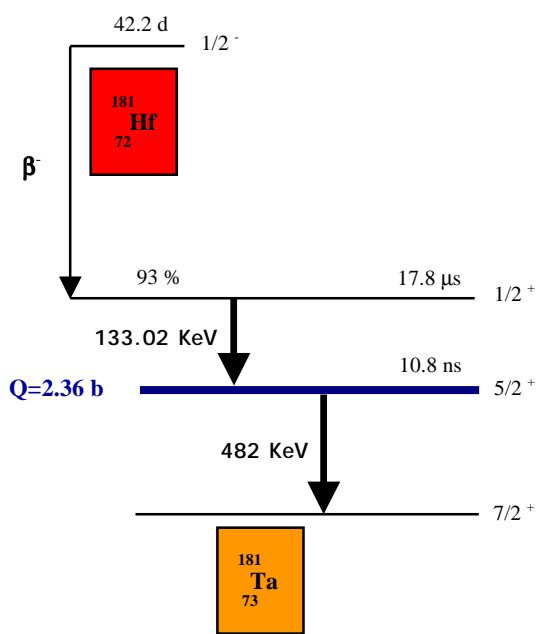


Figura 4.4: Esquema simplificado del decaimiento del  $^{181}\text{Hf}$

La sonda utilizada  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  es una de las dos más empleadas en experimentos PAC, junto con la sonda  $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ . En la figura 4.4 mostramos el esquema de decaimiento del nucleido  $^{181}\text{Hf}$ , y en la tabla 4.1 los parámetros nucleares que caracterizan a la sonda.

Isótopo padre	Vida media	Modo de decaimiento	Isótopo hijo	Energía $\gamma$ - $\gamma$ [keV]	$I$	$Q$ [b]	$\lambda$ [ns]	$-A_{22}$	$-A_{24}$	$-A_{42}$	$-A_{44}$
$^{181}\text{Hf}$	42.2 d	$\beta^-$	$^{181}\text{Ta}$	133-482	5/2	2.36 <sub>5</sub>	10.8	0.295 <sub>4</sub>	0.061	0.340	0.069 <sub>8</sub>

Tabla 4.1: Parámetros nucleares de la sonda  $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$  [Lederer, 1978].  $Q$  fue obtenida de [Butz, 1983], y  $A_{ij}$  de [Wrede, 1986].

### 4-3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA: MONOCRISTAL DE $\text{TiO}_2$ DOPADO CON $^{181}\text{Ta}$

La preparación de la muestra consiste en que la sonda PAC reemplace sustitucionalmente al catión en la red del óxido. Para realizar esto existen diferentes procedimientos, pero el utilizado en este caso fue el método de implantación iónica, en la cual la sonda fue introducida por la implantación de iones  $^{181}\text{Hf}^+$  mediante el empleo del

acelerador lineal del Institut für Strahlen-und Kernphysik (ISKP) de Bonn, Alemania, como puede verse esquemáticamente en la figura 4.5.

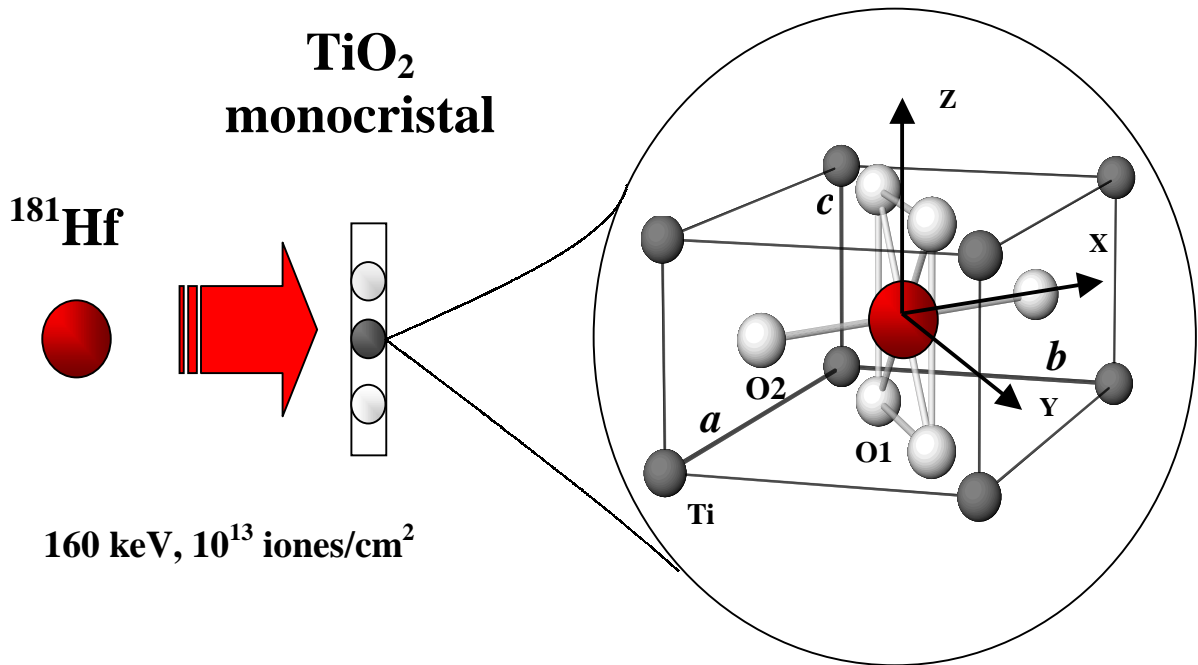


Figura 4.5: Esquema de la implantación de la muestra por el método de implantación iónica. La energía de implantación fue de 160 KeV, y las dosis de  $10^{13}$  iones /  $\text{cm}^2$ . En la figura también se muestra el sistema de ejes principales, al que haremos referencia en el resto del trabajo.

La actividad fue depositada en forma de cloruros en la fuente de iones, donde éstos se generan por evaporación térmica de la solución y son posteriormente acelerados e implantados en la muestra blanco.

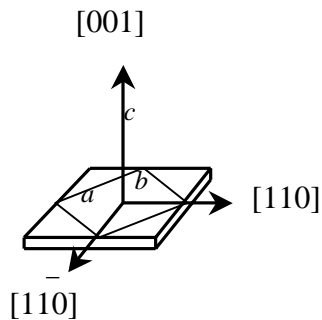


Figura 4.6: Orientación de la muestra. El eje  $[001]$  es perpendicular al plano del monocristal mientras que los ejes  $[110]$  y  $[1-10]$  se encuentran contenidos en éste.

Las sondas fueron implantadas a una energía de 160 keV y una dosis total de  $10^{13}$  iones/ $\text{cm}^2$ , en un monocristal de  $\text{TiO}_2$  de 5mm de ancho, 5 mm de largo y 0.5 mm de espesor. La actividad inicial de la muestra era de  $5 \mu\text{Ci}$ .

La orientación de los ejes cristalográficos  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respecto al monocristal fue determinada por Difracción de Laue en el Centre d'Études de



Chimie Métallurgie (CECM) de Vitry, Francia. Dicha orientación se muestra en la figura 4.6 en la cual se ve que el eje  $[001]$  es perpendicular al plano del monocristal, mientras que los ejes  $[110]$  y  $[1\bar{1}0]$  se encuentran en dicho plano. Mediante el mismo método se determinó que rotados  $1.55^\circ$  alrededor del eje  $c$ . Mediante el mismo método también se determinó que el eje  $c$  se encontraba inclinado aproximadamente  $1^\circ$ .

Previo a la realización de las medidas PAC se realizó un tratamiento térmico sobre la muestra de  $800^\circ\text{C}$  durante 6 horas, logrando un 100% de sondas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos, como quedará demostrado en el Capítulo 5.

#### 4-4. MEDIDAS PAC

Las medidas PAC fueron realizadas para dos configuraciones de la muestra, las cuales consistieron en colocar a la muestra en forma “acostada” y en forma “parada”. En la primera configuración la muestra fue ubicada de forma tal que el eje  $[001]$  quedase perpendicular al plano formado por los detectores, mientras que en la segunda el eje  $[001]$  y el  $[110]$  se encontraban en dicho plano. En ambos posicionamientos se tomaron medidas rotando la muestra de forma tal que el ángulo  $\theta$  formado por el eje  $[110]$  y uno de

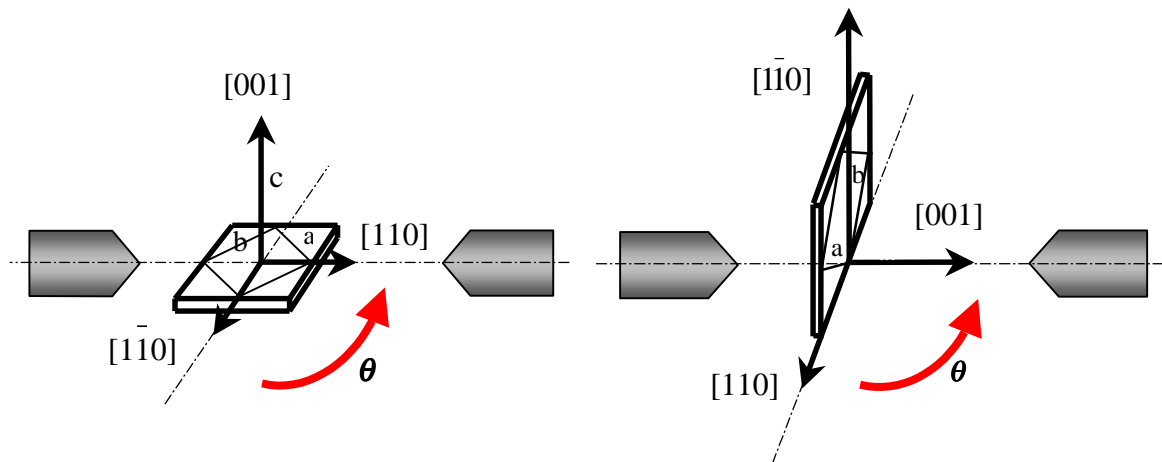
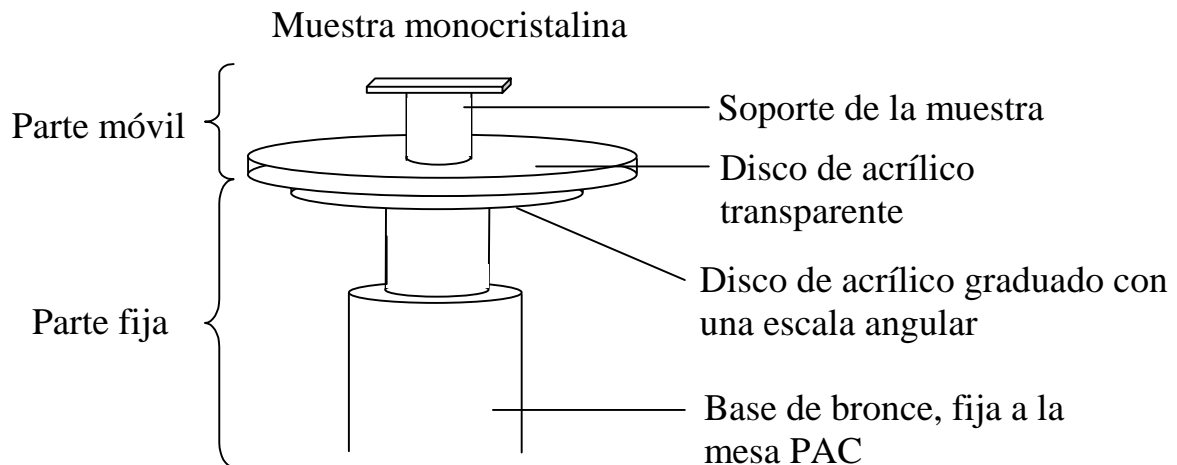


Figura 4.7: Configuraciones del monocristal en las que se realizaron las medidas PAC. En la posición “acostada” (izquierda) el eje  $[001]$  se encuentra perpendicular al plano de los detectores, mientras que en la posición “parada” (derecha) los ejes  $[001]$  y  $[110]$  se encuentran en dicho plano.  $\theta$  se mide desde la posición del eje  $[110]$  (o equivalentemente del  $[1\bar{1}0]$ ) en coincidencia con un detector.

los detectores fuera de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $45^\circ$ , tal como lo muestra la figura 4.7.

Tanto para el caso de la muestra “acostada” como para el de la muestra “parada” las medidas en función de  $\theta$  se tomaron a temperatura ambiente (TA). Además para el caso de la muestra “acostada” y  $\theta = 45^\circ$  se tomaron medidas a temperaturas de 573 K, 873K, 1073 K y 1273 K, en forma reversible.

Para realizar las medidas a temperatura ambiente, la muestra fue colocada en la mesa PAC pegándola sobre un portamuestras, construido especialmente en acrílico transparente, el cual constaba de una parte fija a la mesa y otra móvil (sobre la cual se colocó la muestra), graduada con una escala angular, para así poder rotar la muestra a las posiciones de interés. La figura 4.8 muestra un esquema del portamuestras utilizado. Para las medidas a altas temperaturas el portamuestras fue reemplazado por un eléctrico, cilíndrico horno de 3 cm de radio y 8.5 cm de alto. Las pequeñas dimensiones del horno y el buen aislamiento que posee permite ubicar los detectores a 2,5 cm del centro de la muestra. El rango de temperaturas en las que trabaja el horno es de TA-1523 K.



*Figura 4.8: Esquema del soporte utilizado. El movimiento de la muestra se logra rotando el disco de acrílico transparente, que solidario al soporte de la muestra constituyen la parte móvil del dispositivo.*

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestran los espectros  $R(t)$  y su correspondiente transformada de Fourier, tanto para la muestra en la configuración acostada como parada, a temperatura ambiente TA, y para los distintos ángulos  $\theta$  mencionados anteriormente.

Los datos experimentales fueron analizados a través de un ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación (3.7) a los datos experimentales mediante el programa TDPAC el cual nos permite obtener las fracciones  $f_i$ , la distribución  $\delta_i$ , los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  y  $\eta_i$  y los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ . Todos los espectros pudieron ser ajustados con una sola clase de interacción hiperfina (un solo  $f_i$ ), lo que muestra que el 100% de las sondas se encuentran en sitios sustitucionales de catión, libres de defectos ya que el  $\delta$  resultó ser muy pequeño. Los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados fueron comparados con los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA para poder determinar la orientación relativa entre los ejes principales del tensor GCE y la red cristalina. Este programa fue modificado para poder utilizarlo con la sonda  $^{181}\text{Ta}$ , ya que originalmente fue hecho para la sonda  $^{111}\text{Cd}$ .

Por último se muestran los resultados de los parámetros hiperfinos para la muestra acostada y con un ángulo fijo  $\theta = 45^\circ$ , en función de la temperatura.

#### 5-1. MUESTRA ACOSTADA

En la figura 5.1 se presentan los espectros  $R(t)$  y su transformada de Fourier. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas llenas al ajuste realizado con el programa TDPAC en el caso del  $R(t)$ , y a la transformada de Fourier de los espectros  $R(t)$  en el caso de los espectros Fourier, en donde puede verse fácilmente y como era de esperar que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se mantuvieran (dentro del error experimental) en el mismo valor. Esto puede verse ya que las frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ , y  $\omega_3$

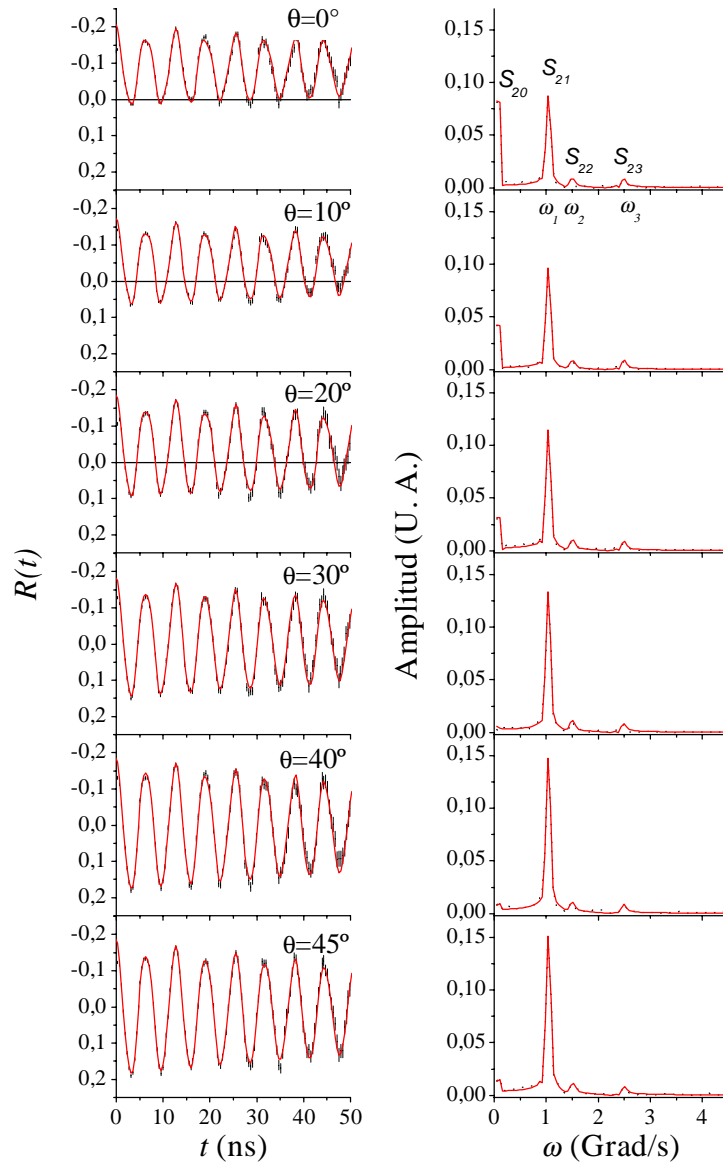


Figura 5.1: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación  $\theta$  (ver figura 4.7). En la transformada de Fourier pueden verse las frecuencias  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$ , y los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ .

se mantienen en los mismos valores a medida que se rota la muestra y estas están directamente relacionadas con  $\omega_0$  y  $\eta$ .

Recordando la expresión para  $R(t)$ , ecuaciones (3.8) y (3.10), podemos ver del espectro Fourier que los coeficientes  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y  $S_{21}^{libr}(\eta)$  son los que mayor variación sufren,

disminuyendo  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y aumentando  $S_{21}^{libr}(\eta)$  en función del aumento del ángulo  $\theta$ . Esto se ve reflejado en el  $R(t)$ , el corrimiento del espectro (como un todo) hacia cero da cuenta de la disminución de  $S_{20}^{libr}(\eta)$ , es decir el espectro queda completamente centrado en cero cuando este coeficiente se anula. El aumento de  $S_{21}^{libr}(\eta)$  se refleja en un aumento en la amplitud del  $R(t)$ , el cual mantiene básicamente la misma frecuencia en función de  $\theta$  debido a la gran diferencia que hay entre  $S_{21}^{libr}(\eta)$  con respecto a  $S_{22}^{libr}(\eta)$  y  $S_{23}^{libr}(\eta)$  (que permanecen prácticamente constantes y pequeños). La tabla 5.1 muestra los resultados del ajuste de los parámetros hiperfinos y la tabla 5.2 los de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , en la cual puede verse la dependencia de los mismos en función del ángulo  $\theta$  de rotación de la muestra respecto a los detectores.

$\theta$ [Grados]	$\omega$ [Mrad/seg]	$\eta$	$\delta$ (%)
0 <sub>1</sub>	127.7 <sub>3</sub>	0.557 <sub>3</sub>	0.5 <sub>2</sub>
10 <sub>1</sub>	128.3 <sub>3</sub>	0.550 <sub>3</sub>	0.5 <sub>2</sub>
20 <sub>1</sub>	128.3 <sub>3</sub>	0.549 <sub>3</sub>	0.3 <sub>2</sub>
30 <sub>1</sub>	128.0 <sub>3</sub>	0.554 <sub>3</sub>	0.7 <sub>2</sub>
40 <sub>1</sub>	128.0 <sub>4</sub>	0.554 <sub>3</sub>	0.0 <sub>4</sub>
45 <sub>1</sub>	128.6 <sub>3</sub>	0.546 <sub>3</sub>	0.2 <sub>2</sub>

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos  $\omega$ ,  $\eta$ , y  $\delta$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración acostada).

$\theta$ [Grados]	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 <sub>1</sub>	0.348 <sub>8</sub>	0.531 <sub>9</sub>	0.042 <sub>9</sub>	0.079 <sub>9</sub>
10 <sub>1</sub>	0.321 <sub>8</sub>	0.562 <sub>8</sub>	0.041 <sub>8</sub>	0.076 <sub>8</sub>
20 <sub>1</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
30 <sub>1</sub>	0.10 <sub>1</sub>	0.78 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
40 <sub>1</sub>	0.01 <sub>1</sub>	0.88 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>
45 <sub>1</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>

Tabla 5.2: Valores de los parámetros  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración acostada) para el valor de  $\eta$  ajustado en cada espectro (ver tabla 5.1).

El error de los parámetros hiperfinos  $\omega_Q$  y  $\eta$  son determinados directamente por el programa de ajuste TDPAC. Para calcular los errores de los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ , se observó como cambiaba el estimador  $\chi^2$  a medida que se iban variando los valores de estos coeficientes (de a uno a la vez), dejando el resto de los parámetros fijos, en el programa de ajuste TDPAC. De esta forma se obtuvieron valores de  $\chi^2$  en función de cada  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en torno a su valor ajustado libremente, para luego ser ajustados con un polinomio. Tomando el valor mínimo de  $\chi^2$  más el 10% y viendo a qué valores de  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  correspondían, se

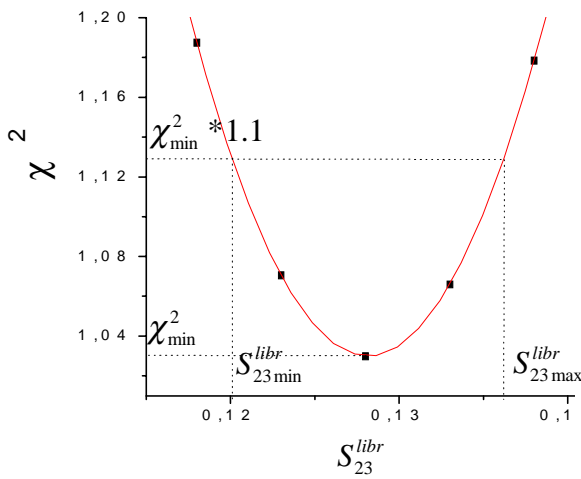


Figura 5.2: Ejemplo del cálculo en el error de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$ . Aquí se muestra el caso de  $S_{23}^{libr}(\eta)$  para la muestra parada y con un ángulo  $\theta = 20^\circ$ .

determinó el valor máximo y mínimo de este parámetro. El error fue asignado al mayor intervalo de los dos antes mencionados, como se muestra en la figura 5.2.

Para poder determinar la orientación relativa de los ejes principales del tensor GCE con respecto a los ejes cristalinos del monocristal, se calcularon los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$ , mediante el programa SKNTA, el cual fue descrito en el Capítulo 3. Estos coeficientes no sólo dependen del parámetro de asimetría  $\eta$  sino también de las direcciones de emisión de  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  respecto a los ejes principales del GCE, es decir de la orientación del tensor GCE respecto a los detectores, lo que hace que la forma del espectro  $R(t)$  dependa de la orientación de la muestra respecto a los detectores. Para el cálculo se tomó  $\eta = 0.55$  ya que este es el valor que resultó del ajuste de los datos experimentales con el programa TDPAC. La figura 5.3 muestra los puntos experimentales  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  y la comparación con los valores  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados, para la posición que los valores más se asemejan. De esta forma sabemos que la orientación del GCE respecto a los detectores es la que introdujimos en el programa de cálculo, y conociendo la orientación de

la muestra respecto a los detectores, se determinó la orientación del GCE respecto a los ejes cristalinos de la muestra.

Para realizar los cálculos de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  se tuvieron en cuenta las posibles orientaciones predichas por el modelo de cargas puntuales (PCM) y por el método FP-LAPW. En ambos casos los sistemas de ejes principales son coincidentes, pero no lo son en la ubicación de los  $V_{ii}$ . En dichos cálculos  $V_{33}$  coincide con los ejes [1-10] y [001], en el primer y segundo caso respectivamente (X y Z, en nuestro sistema de ejes cristalinos de la figura (4.5)).

De acuerdo a estas comparaciones se determinó que  $V_{33}$  (componente mayor del tensor GCE diagonalizado) se encuentra en la dirección del eje [001] = Z, es decir con  $V_{33}$

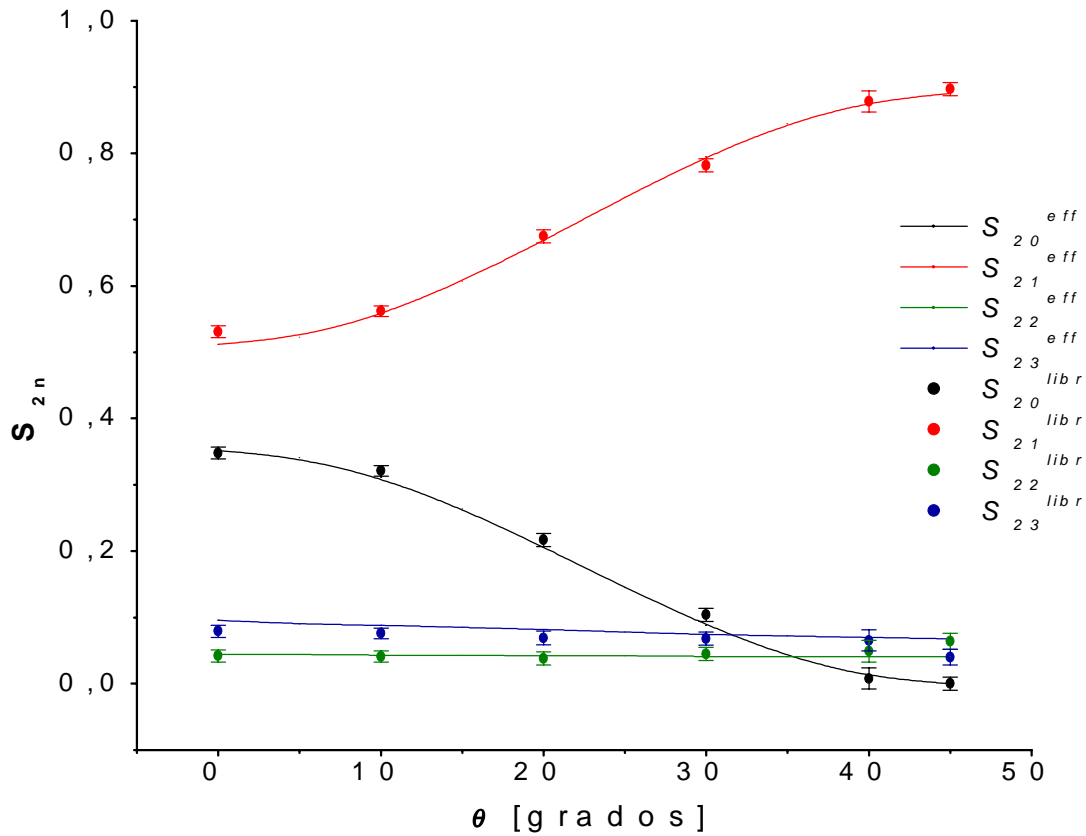


Figura 5.3: Comparación de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un  $\eta=0.555$  y los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados con el programa TDPAC.

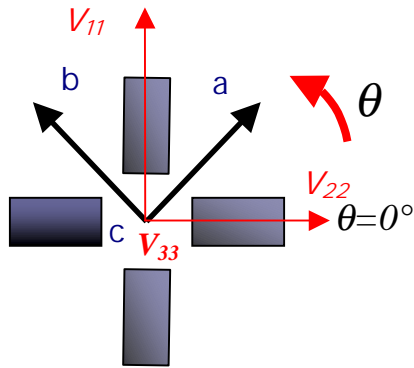


Figura 5.4: Orientación relativa del GCE respecto a los ejes cristalográficos de la muestra.

perpendicular al plano de los detectores, mientras que  $V_{11}$  y  $V_{22}$  se encuentran en dicho plano, apuntando a los detectores para  $\theta = 0^\circ$ , como puede verse en la figura 5.4. Esto era predecible de la inspección de los espectros de la figura (5.1) por el cambio suave de los coeficientes al rotar alrededor de un eje perpendicular a los detectores, ya que si  $\eta=0$  una rotación alrededor de un  $V_{33}$  perpendicular a los detectores deja invariante a los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  y al  $R(t)$ .

Para tener la seguridad de que  $V_{33}$  se encontrara exactamente normal al plano de los detectores y no en sus cercanías, se realizó el cálculo

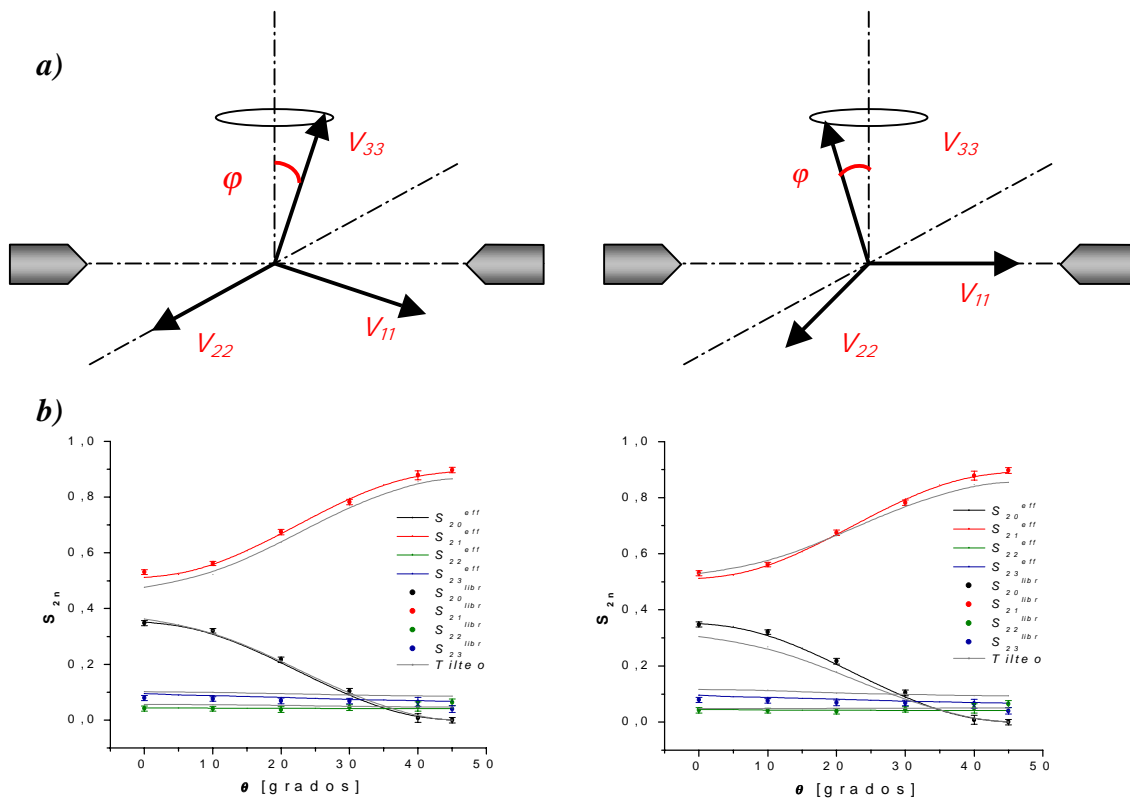


Figura 5.5: Estimación de la incerteza en la determinación de  $V_{33}$ . a) Posiciones del GCE en la que se inclinó  $V_{33}$  para calcular los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$ , a la izquierda se giró alrededor del eje  $V_{22}$  y a la derecha alrededor del  $V_{11}$ . b) Comparación entre los valores calculados con  $\phi=0^\circ$  y  $\phi=10^\circ$  (líneas grises)



desplazando a  $V_{33}$  un ángulo  $\varphi$  respecto al eje  $[001] = Z$  (que es normal al plano de los detectores para la muestra en esta posición) de forma tal que al hacerlo rotar este describiese un cono. Esto puede realizarse de diversas formas, siendo las más significativas las correspondientes a rotar sobre el plano de los detectores al eje  $V_{11}$  o al  $V_{22}$  en torno a un eje perpendicular a dicho plano, como se muestra en la figura 5.5 a. A medida que se iba aumentando el ángulo  $\varphi$ , los valores de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados se alejaban de los valores experimentales, como lo muestra la figura 5.5b, la cual corresponde a un ángulo  $\varphi = 10^\circ$ .

Realizando esto para varios valores de  $\varphi$  se concluye que en la determinación de la posición de  $V_{33}$  tenemos una incertidumbre del orden de  $\pm 3^\circ$ .

## 5-2.MUESTRA PARADA

En la figura 5. 7 se presentan los espectros  $R(t)$  y su transformada de Fourier para esta configuración. Al igual que en el caso anterior los puntos representan los datos experimentales y las líneas llenas son los ajustes realizados con el programa TDPAC. De los espectros Fourier puede verse nuevamente y como era de esperar al igual que en el caso de la muestra acostada, que la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  y el parámetro de asimetría  $\eta$  se mantienen constantes e iguales a los de la otra configuración. Con respecto a los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  puede notarse tanto en el espectro Fourier como en el  $R(t)$  que los que mayor cambio sufren son el  $S_{20}^{libr}(\eta)$  y el  $S_{22}^{libr}(\eta)$ , mientras el primero disminuye el segundo aumenta en función del ángulo  $\theta$ . Esta gran variación (comparada con el caso de la muestra acostada) da cuenta de que  $V_{33}$  ya no se encuentra perpendicular al plano de los detectores, sino probablemente sobre el. En las tablas 5.3 y 5.4 se muestran los ajustes de los parámetros hiperfinos y de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  respectivamente. Los errores se determinaron de la misma forma que para el caso de la muestra acostada.

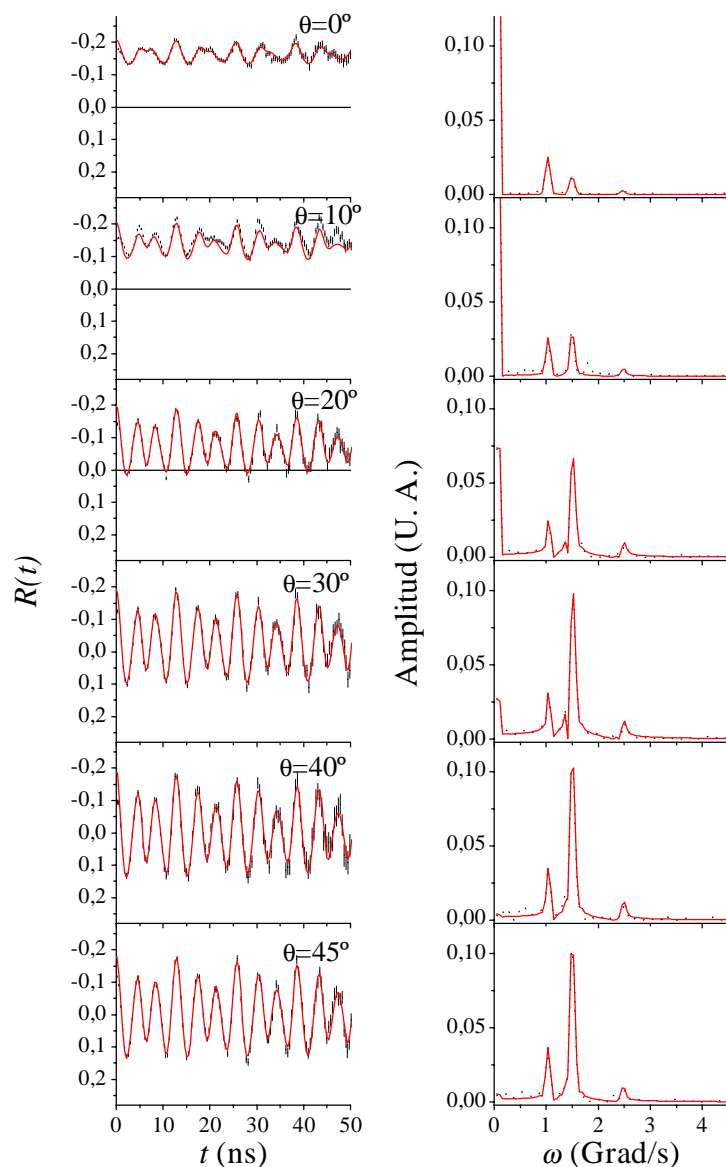


Figura 5.7: Espectro  $R(t)$  (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación  $\theta$  (ver figura 4.7).

Para la determinación relativa del GCE con respecto a los detectores se procedió de forma análoga a lo hecho anteriormente, es decir, se calcularon los coeficientes  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  mediante el programa SKNTA para diferentes posiciones y comparándolo nuevamente con los

$\theta$ [Grados]	$\omega$ [Mrad/seg]	$\eta$	$\delta$ (%)
0 <sub>1</sub>	128.6 <sub>3</sub>	0.550 <sub>2</sub>	0.5 <sub>2</sub>
10 <sub>1</sub>	128.4 <sub>2</sub>	0.556 <sub>2</sub>	0.4 <sub>2</sub>
20 <sub>1</sub>	128.44 <sub>9</sub>	0.558 <sub>2</sub>	0.4 <sub>2</sub>
30 <sub>1</sub>	128.43 <sub>7</sub>	0.553 <sub>2</sub>	0.3 <sub>2</sub>
40 <sub>1</sub>	128.43 <sub>9</sub>	0.559 <sub>2</sub>	0.2 <sub>4</sub>
45 <sub>1</sub>	128.33 <sub>7</sub>	0.552 <sub>2</sub>	0.1 <sub>4</sub>

Tabla 5.3: Valores de  $\omega$ ,  $\eta$ , y  $\delta$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada).

$\theta$ [Grados]	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 <sub>1</sub>	0.792 <sub>6</sub>	0.127 <sub>5</sub>	0.066 <sub>6</sub>	0.015 <sub>5</sub>
10 <sub>1</sub>	0.693 <sub>6</sub>	0.129 <sub>6</sub>	0.152 <sub>6</sub>	0.027 <sub>6</sub>
20 <sub>1</sub>	0.477 <sub>9</sub>	0.128 <sub>8</sub>	0.345 <sub>9</sub>	0.049 <sub>8</sub>
30 <sub>1</sub>	0.23 <sub>1</sub>	0.17 <sub>1</sub>	0.52 <sub>1</sub>	0.06 <sub>1</sub>
40 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>	0.22 <sub>1</sub>	0.67 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>
45 <sub>1</sub>	0.00 <sub>1</sub>	0.23 <sub>2</sub>	0.70 <sub>2</sub>	0.06 <sub>2</sub>

Tabla 5.4: Valores de los parámetros  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función del ángulo  $\theta$ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada), para los valores de  $\eta$  correspondientes (tabla 5.3).

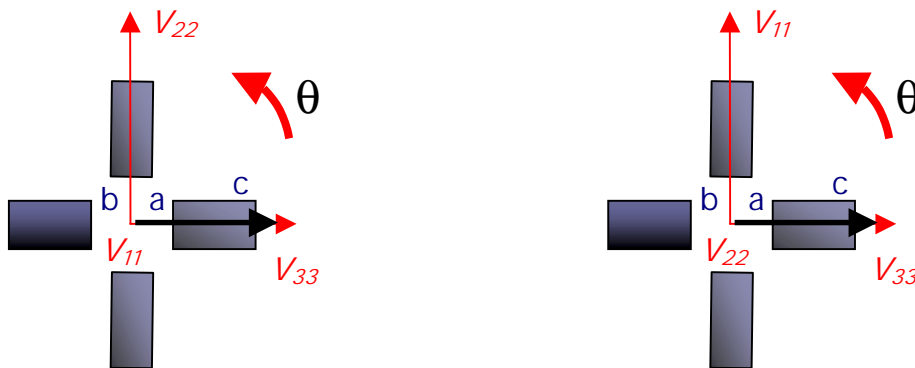


Figura 5.8: Posiciones relativas del GCE respecto a los detectores en el caso en que  $V_{33}$  se encuentra en el plano de los detectores, originados por las dos orientaciones relativas de los octaedros de los oxígenos primeros vecinos a la sonda (sección 4.1).  $\theta$  se mide respecto a la posición del eje  $c$  coincidente con un detector.

$S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados. La situación que se presenta acá es un poco más complicada ya que si  $V_{33}$  se encontrara ahora en el plano de los detectores, tenemos dos posibles orientaciones del GCE. En una de las  $V_{22}$  se encuentra en el plano de los detectores y  $V_{11}$  perpendicular a dicho plano, y en la otra  $V_{11}$  se encuentra en el plano de los detectores y  $V_{22}$  perpendicular a éste, como lo muestra la figura 5.8. Esto se debe a las dos posibles orientaciones en la red de los octaedros formados por los seis oxígenos primeros vecinos al catión como se describió en la sección 4.1.

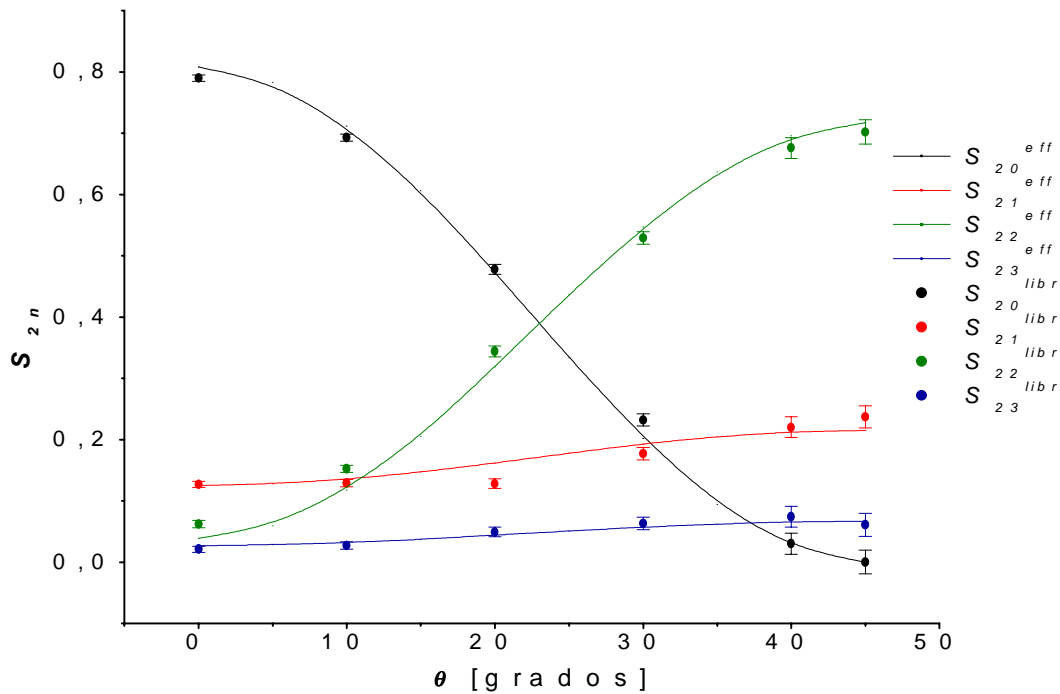


Figura 5.9: Comparación de los  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) y los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  para  $\eta=0.555$  ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo de rotación  $\theta$ .

En consecuencia, el cálculo se realizó para ambas orientaciones y se promediaron ambas con el mismo peso. La figura 5.9 muestra la comparación de los puntos experimentales  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  y los valores calculados  $S_{Kn}^{eff}(\eta)$  para la posición que los valores más se asemejan es decir para la posición en que la componente mayor del tensor GCE

( $V_{33}$ ) está en la dirección del eje  $[001] = Z$ , corroborando la orientación obtenida cuando se analizó la muestra en la posición acostada.

En la figura 5.10 se muestran los valores de  $\eta$  y  $\omega_Q$  ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo  $\theta$  tanto para la muestra en la posición acostada como en la posición parada, en donde pueden verse, y como era de esperar, que tanto el parámetro de asimetría  $\eta$  como la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  no dependen de la posición relativa de la muestra respecto a los detectores.

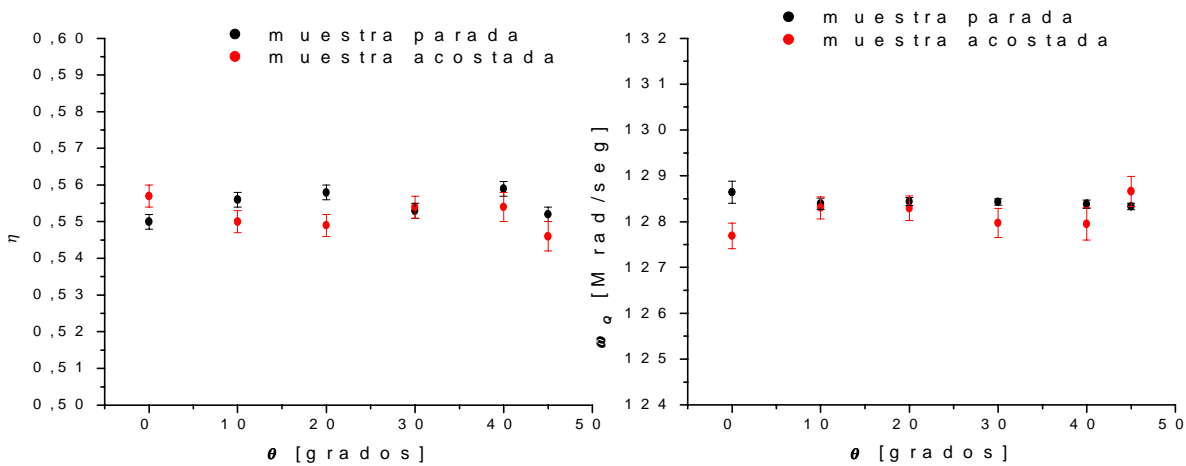


Figura 5.10: Parámetro de asimetría  $\eta$  y frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  en función de la orientación de la muestra para el caso de la muestra en la configuración “acostada” y “parada”. Los datos fueron ajustados con el programa TDPAC.

En la tabla 5.5 se muestran los valores obtenidos para la componente mayor del campo eléctrico  $V_{33}$ , su orientación y el parámetro de asimetría  $\eta$ .

$V_{33} [10^{21} \text{ V/m}^2]$	$\eta$	Dirección de $V_{33}^*$
14.32 <sub>7</sub>	0.555 <sub>8</sub>	[001]

Tabla 5.5: Valores experimentales de  $V_{33}$ ,  $\eta$  y la dirección de  $V_{33}$  respecto de los ejes cristalinos del  $\text{TiO}_2$ . \* Incerteza de  $\pm 3^\circ$  en la determinación de la orientación de  $V_{33}$ , lo que lo hace coincidente con la orientación del eje [001] dentro del error experimental.

### 5-3. DEPENDENCIA CON LA TEMPERATURA DEL TENSOR GCE

Para finalizar con la presentación de los datos experimentales se muestra en la tabla 5.5 los valores de los ajustes de  $\omega_Q$  y  $\eta$  en función de la temperatura T para el caso de la muestra acostada y con  $\theta = 45^\circ$ . Estos valores también fueron ajustados con el programa TDPAC. Como puede verse en la tabla 5.6, en todo este rango de temperaturas, los valores de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  ajustados no se apartan de los  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  a temperatura ambiente (300 K), y para esta misma posición de la muestra, con lo que vemos que la dirección del GCE no depende de la temperatura.

	T = 300 K	T = 573 K	T = 873 K	T = 1073 K	T = 1273 K
$\omega_Q$ [Mrad/seg]	128.6 <sub>3</sub>	128 <sub>1</sub>	130 <sub>1</sub>	130 <sub>1</sub>	132.5 <sub>7</sub>
$\eta$	0.546 <sub>4</sub>	0.58 <sub>1</sub>	0.58 <sub>1</sub>	0.59 <sub>1</sub>	0.59 <sub>1</sub>

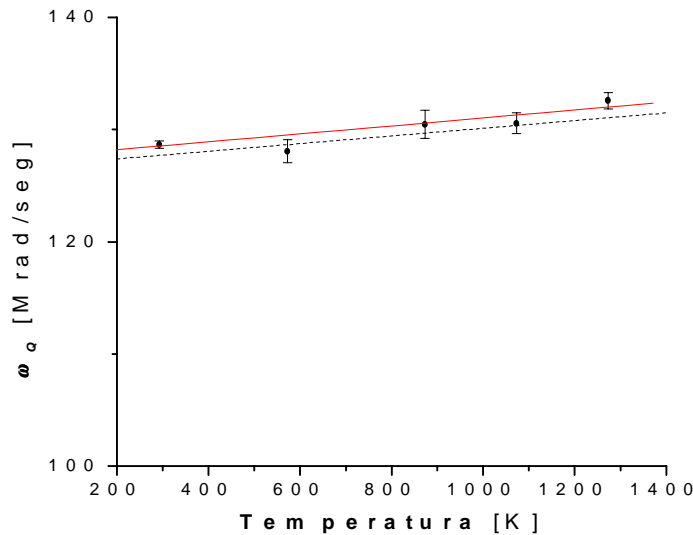
Tabla 5.5: Valores de  $\omega_Q$  y  $\eta$  en función de la temperatura, para el caso en que la muestra se encontraba en la posición acostada y con una orientación relativa a los detectores de  $\theta = 45^\circ$

	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
T = 300 K	0.00 <sub>1</sub>	0.91 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>
T = 573 K	0.00 <sub>1</sub>	0.92 <sub>1</sub>	0.05 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 873 K	0.04 <sub>1</sub>	0.91 <sub>1</sub>	0.02 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 1023 K	0.03 <sub>1</sub>	0.90 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>	0.03 <sub>1</sub>
T = 1223 K	0.01 <sub>1</sub>	0.88 <sub>1</sub>	0.07 <sub>1</sub>	0.04 <sub>1</sub>

Tabla 5.6: Valores de los coeficientes  $S_{2n}^{libr}(\eta)$  en función de la temperatura, para el caso descrito en la tabla 5.5.

La figura 5.11 muestra esta dependencia de  $\omega_Q$  en función de la temperatura T, en donde puede verse su aumento a medida que aumenta T, lo que concuerda con lo publicado en la literatura [Adams, 1994].

$$\omega_Q(T) = (127.5_5 + T \cdot 3.5_5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \text{ Mrad/s}$$



*Figura 5.11: Variación de la frecuencia cuadrupolar  $\omega_Q$  en función de la temperatura. Los puntos corresponden a los datos experimentales ajustados con el programa TDPAC, mientras que la línea llena corresponde al ajuste  $\omega_Q(T) = (127.5_5 + T \cdot 3.5_5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}) \text{ Mrad/s}$ . La línea punteada corresponde al valor reportado por J.M. Adams y G.L. Catchen [Adams, 1994].*

La figura 5.12 muestra la dependencia de  $\eta$  con la temperatura, en donde puede verse como aumenta en forma no constante a medida que lo hace T, aumentando mucho cuando comienza a elevarse la temperatura y en mucho menor medida luego. Este resultado está en desacuerdo con lo existente en la literatura, que como se muestra en la figura 5.12 aumenta en forma lineal [Adams, 1994]

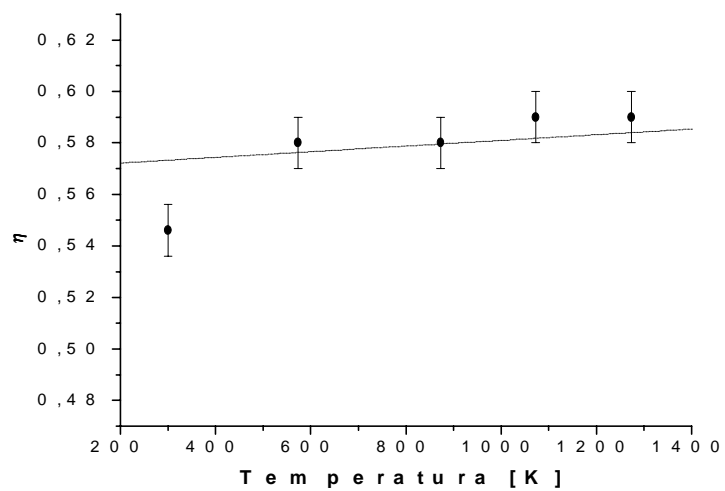


Figura 5.12: Variación del parámetro de asimetría  $\eta$  en función de la temperatura. Los puntos corresponden a los datos experimentales ajustados con el programa TDPAC, mientras que la línea punteada corresponde al valor reportado por J.M. Adams y G.L. Catchen [Adams, 1994].



## 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  $\text{TiO}_2$  cuando se introducen las impurezas Ta y Cd, tanto para el caso de la celda cargada como para el de la celda neutra.

	<b>Distancia Cation-O1 (Å)</b>	<b>Distancia Cation-O2 (Å)</b>
<b>TiO<sub>2</sub> puro</b> [Exp.]	1,944 <sub>1</sub>	1,977 <sub>1</sub>
<b>Cd<sup>0</sup></b>	2,150	2,105
<b>Cd<sup>-2</sup></b>	2,185	2,111
<b>Ta<sup>0</sup></b>	1,953	1,963
<b>Ta<sup>+</sup></b>	1,951	1,965

*Tabla 6.1: Relajaciones de los oxígenos O1 y O2 en el  $\text{TiO}_2$  (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 ( $\text{Cd}^0$  y  $\text{Ta}^0$ ) y cargada ( $\text{Cd}^{-2}$  y  $\text{Ta}^+$ ). Los datos del  $\text{TiO}_2$  puro se extrajeron de [Hill, 1987].*

Como puede verse en la tabla 6.1, el Cd introduce relajaciones fuertemente anisotrópicas en la red del  $\text{TiO}_2$ , 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  $\text{Ti}^{4+}$  y el  $\text{Ta}^{5+}$  son similares (0,75 Å y 0,78 Å), mientras que el del  $\text{Cd}^{2+}$  es mucho mayor (1,09 Å) que el del Ti, hecho que explica la fuerte distorsión introducida por el Cd en la red del  $\text{TiO}_2$ . 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 <sup>2</sup> ]	$\eta$	DIRECCIÓN DE $V_{33}$
<b>Ta</b>	PCM	-4.5	0.43	<b>X</b>
	PCM + RELAJACIONES	-5.6	0.30	<b>X</b>
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	$Ta^0$ -16.2	0.05	<b>Z</b>
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	$Ta^+$ -16.2	0.01	<b>Z</b>
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	$Ta^0$ -12.0	0.66	<b>Z</b>
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	$Ta^+$ -13.0	0.69	<b>Z</b>
	<b>EXP. (MONOCRISTAL)</b>	<b>14.32<sub>7</sub></b>	<b>0.555<sub>8</sub></b>	<b>Z</b>
EXP. (POLICRISTAL)	14.26 <sub>8</sub>	0.57 <sub>1</sub>	-	
<b>PURO</b>	EXP. (MONOCRISTAL) <sup>[1]</sup>	2.2 <sub>1</sub>	0.19 <sub>1</sub>	<b>Z</b>
	FP-LAPW <sup>[2]</sup>	-2.09	0.43	<b>Z</b>
<b>Cd</b>	PCM	-2.21	0.40	<b>X</b>
	PCM + RELAJACIONES	-8.16	0.24	<b>X</b>
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES <sup>[3]</sup>	$Cd^0$ -12.84	0.54	<b>X</b>
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES <sup>[3]</sup>	$Cd^2$ -6.57	1	<b>X</b>
	FP-LAPW CON RELAJACIONES <sup>[3]</sup>	$Cd^0$ -7.16	0.91	<b>X</b>
	FP-LAPW CON RELAJACIONES <sup>[3]</sup>	$Cd^2$ +4.52	0.27	<b>Y</b>
EXP. (MONOCRISTAL) <sup>[4]</sup>	5.34 <sub>1</sub>	0.18 <sub>1</sub>	<b>X o Y</b>	

Tabla 6.2: Valores de la dirección y magnitud de  $V_{33}$  y  $\eta$ , 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  $\eta$ , 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  $\eta$ , 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  $\text{TiO}_2$  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.

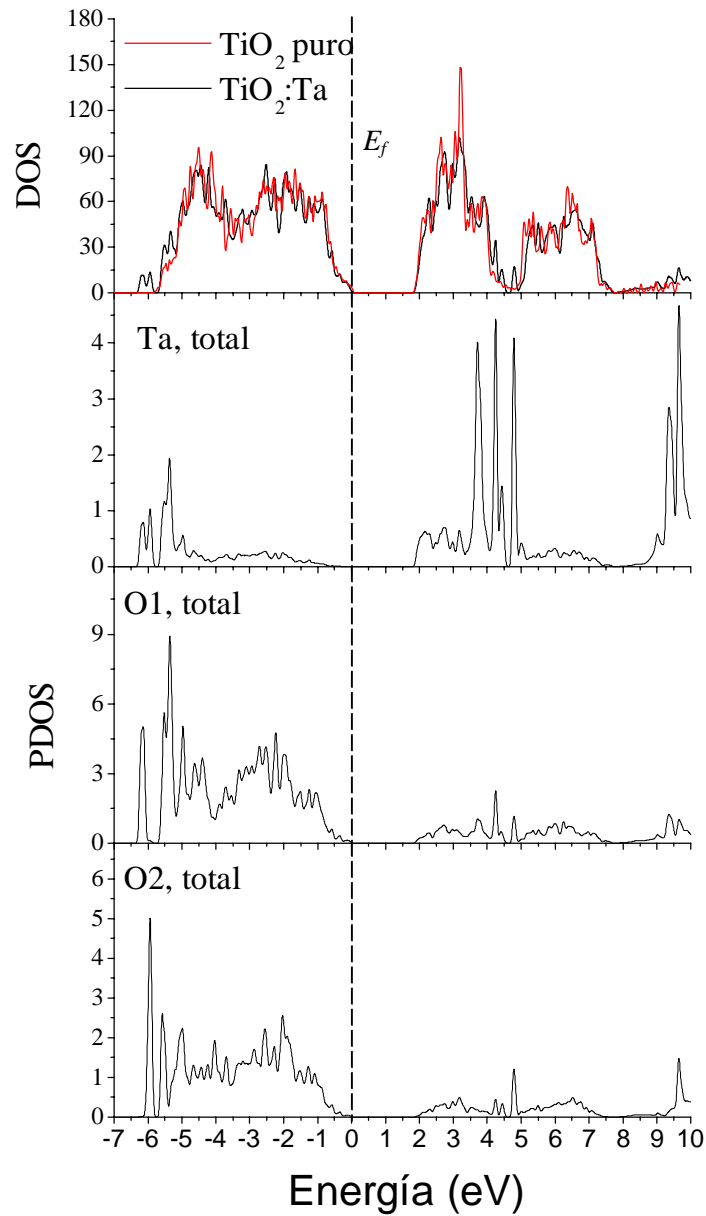


Figura 6.1: DOS del  $\text{TiO}_2$  puro,  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ , y PDOS del Ta, O1, O2 en el compuesto  $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ . En el caso de O1 y O2 las amplitudes de las densidades están reducidas en un factor 12, ya que sólo se muestra la correspondiente a una de las doce celdas unidad que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

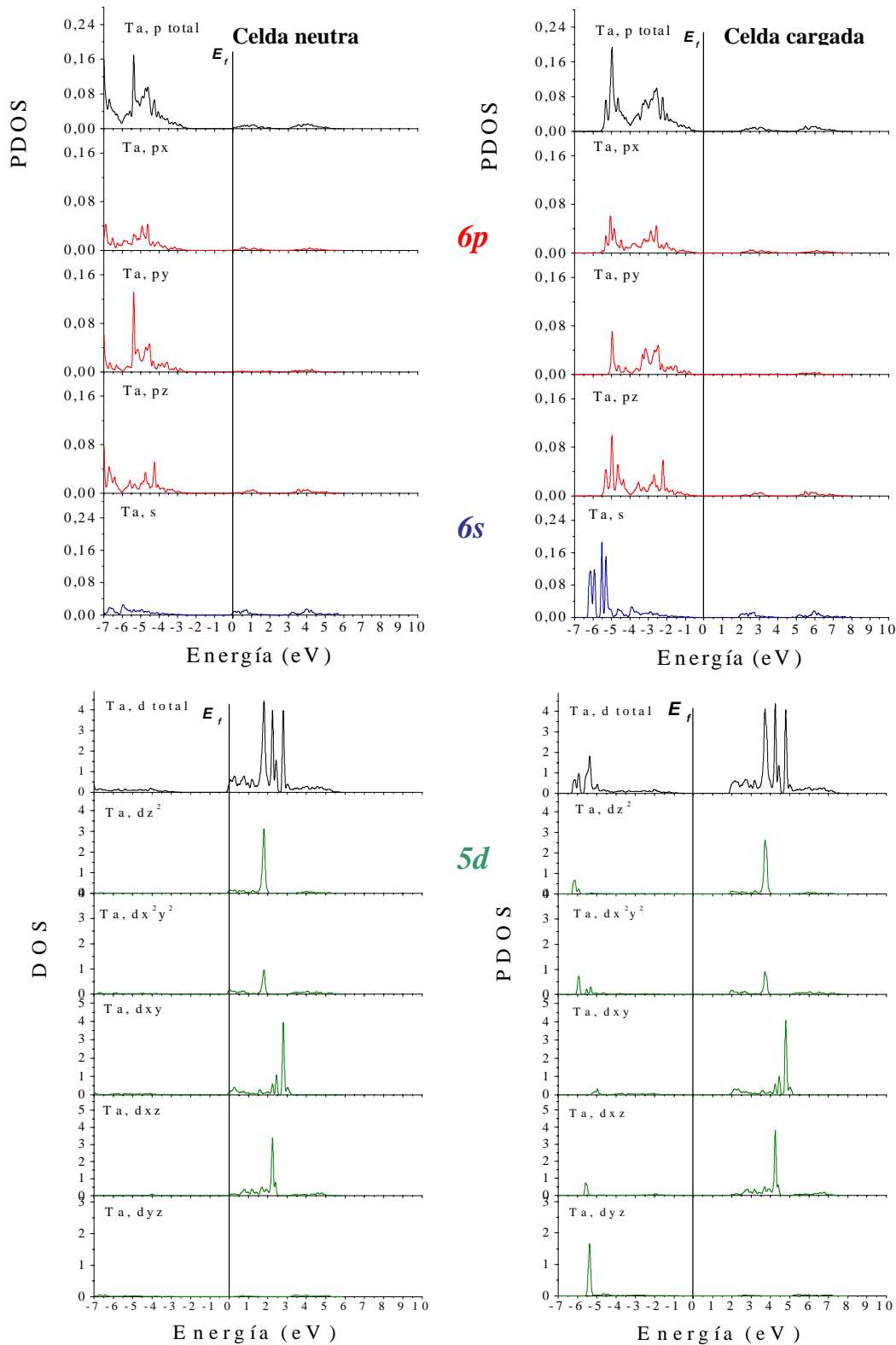


Figura 6.2: PDOS de los orbitales 6p, 6s y 5d del Ta en  $\text{TiO}_2$ , tanto para el caso de celda neutra (izquierda) como el de la celda cargada (derecha). Las curvas negras muestran las densidades totales de los orbitales p, d y s. La línea vertical marca la energía de Fermi ( $E_f$ ), la cual se tomó en cero.

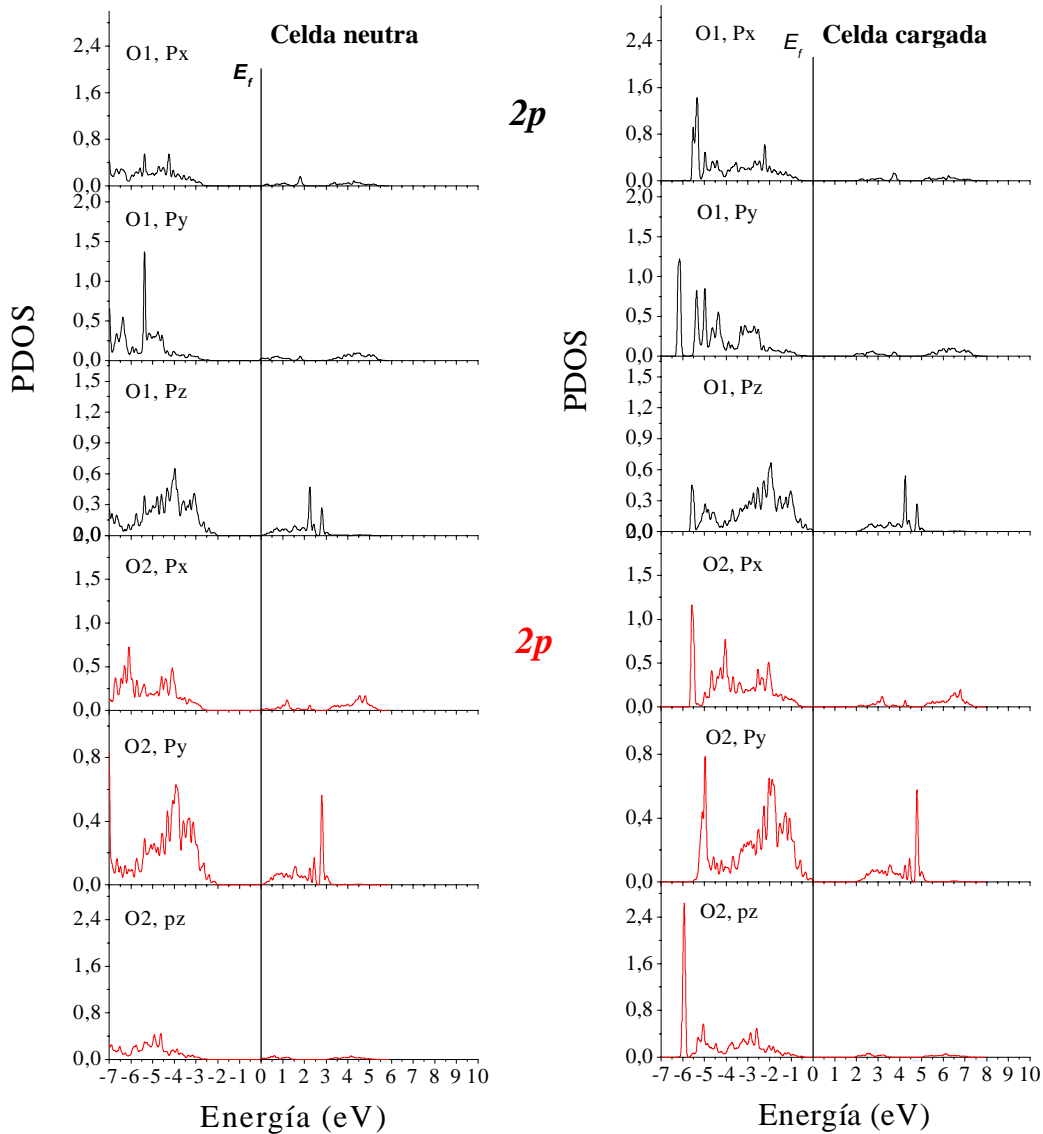


Figura 6.3: PDOS de los orbitales 2p de los oxígenos O1 y O2, tanto para el caso de celda neutra (izquierda) como el de celda cargada (derecha). La línea vertical marca la energía de Fermi ( $E_f$ ), la cual se tomó en cero.

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.

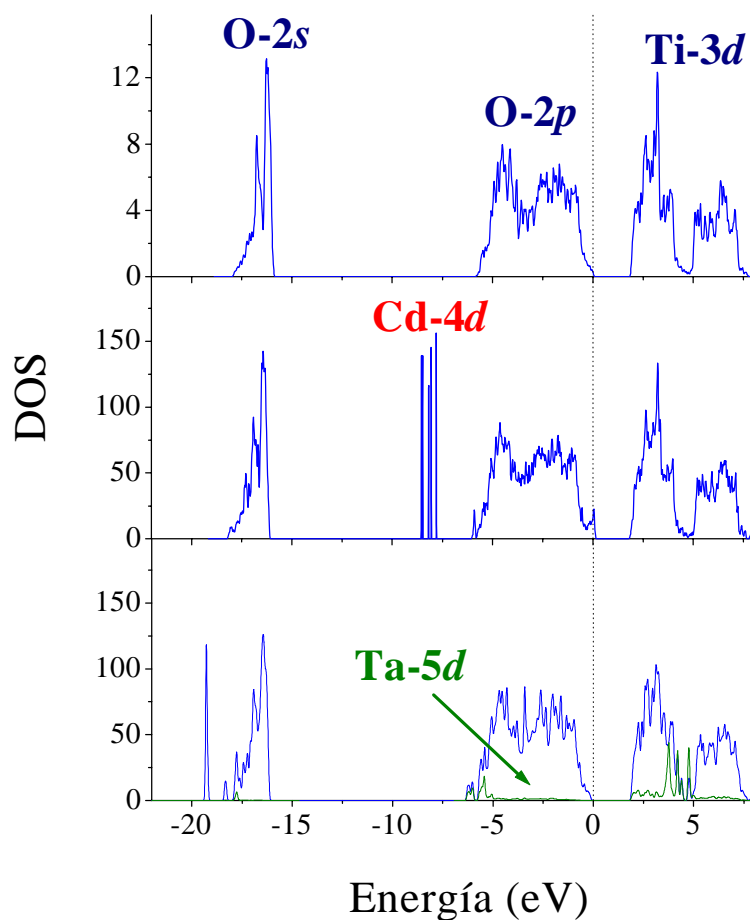


Figura 6.4: Esquema de densidades de estado (DOS) para el caso del  $\text{TiO}_2$  puro, con Cd (neutra), y con Ta (cargada), respectivamente [Errico, 2003].

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.



## APÉNDICE I

### $R(t)$ PARA MUESTRAS POLICRISTALINAS

Sea la expresión de  $R(t)$  dada en el Capítulo 3:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)}. \quad (\text{AI.1})$$

En esta expresión teníamos que:

$$C(\vartheta, t) = C(\vartheta, t)^{\text{exp}} - C^A, \quad (\text{AI.2})$$

$$C(\vartheta, t)^{\text{exp}} = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_c W(\vartheta, t)^{\text{exp}} e^{-\lambda/t} + C^A, \quad (\text{AI.3})$$

$$W^{\text{exp}}(\vartheta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}} P_2 \cos(\vartheta), \quad (\text{AI.4})$$

donde la forma de AI.4 es para el caso de muestras policristalinas. Insertando AI.4 en AI.3, y ésta en AI.2, vamos a obtener

$$R(t) = \frac{2 \left[ 1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(-1) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(0) \right]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(-1) + 2 + 2 A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(0)}. \quad (\text{AI.5})$$

Recordando que el polinomio de Legendre  $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ , tenemos que  $P_2(-1) = 1$  y

$P_2(0) = -1/2$ , tenemos que

$$R(t) = \frac{2 \left[ 1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) - 1 + \frac{1}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \right]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2 + 2 - 2 \frac{1}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)}$$

$$R(t) = \frac{2 \left[ \frac{3}{2} A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) \right]}{3} = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t). \quad (\text{AI.6})$$

De esta forma tenemos que

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t). \quad (\text{AI.7})$$

## APÉNDICE II

### $R(t)$ PARA MUESTRAS MONOCRISTALINAS

Sea la expresión del  $R(t)$  dada en el Capítulo 3:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)}. \quad (\text{AII.1})$$

en esta expresión teníamos que

$$C(\vartheta, t) = C(\vartheta, t)^{\text{exp}} - C^A, \quad (\text{AII.2})$$

$$C(\vartheta, t)^{\text{exp}} = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_C W(\vartheta, t)^{\text{exp}} e^{-\lambda/t} + C^A, \quad (\text{AII.3})$$

$$W^{\text{exp}}(\vartheta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\vartheta, t), \quad (\text{AII.4})$$

donde ahora la forma de AII.4 es para el caso de muestras monocristalinas. En ella puede verse que el factor de perturbación depende de la orientación de la muestra. Insertando AII.4 en AII.3, y ésta en AII.2, vamos a obtener

$$\begin{aligned} R(t) &= \frac{2[1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2 + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)} \\ &= \frac{2[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{3 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)} \\ &= \frac{2}{3} \frac{[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{\left[1 + \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)\right]}. \end{aligned} \quad (\text{AI.5})$$

En la ecuación AII.5, el término  $\frac{1}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(180,t) + \frac{2}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(90,t)$  es muy pequeño, con lo que podemos hacer un desarrollo en series de Taylor de  $\frac{1}{1+x} = 1 - x + \dots$ , con  $x = \frac{1}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(180,t) + \frac{2}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(90,t)$ , y trabajar a orden cero, con lo cual tenemos que

$$R(t) \cong \frac{2}{3}A_{22}^{\text{exp}}[G^{\text{exp}}(180,t) - A_{22}G^{\text{exp}}(90,t)]. \quad (\text{AII.6})$$

Si ahora definimos

$$G_{22}^{\text{exp,ef}}(t) = \frac{2}{3}[G^{\text{exp}}(180,t) - A_{22}G^{\text{exp}}(90,t)] \quad (\text{AII.7})$$

finalmente tendremos:

$$R(t) \cong A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp,ef}}(t) \quad (\text{AII.8})$$

Veamos ahora el error que se comete en la expresión de  $R(t)$  al utilizar la aproximación en el desarrollo de Taylor de  $\frac{1}{1+x}$  al quedarnos con el término de orden cero.

Sea

$$u = \frac{1}{1+x} = 1 + \Delta u, \quad \text{con} \quad \Delta u = \left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{\xi} (x - x_0) \quad x_0 = 0,$$

y recordando que  $x = \frac{1}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(180,t) + \frac{2}{3}A_{22}^{\text{exp}}G^{\text{exp}}(90,t)$  tenemos que:

$$\Delta u = \frac{\left[ \frac{A_{22}^{\text{exp}}}{3} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{A_{22}^{\text{exp}}}{3} G^{\text{exp}}(90, t) \right]}{\left[ 1 + \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t) \right]^2} \quad (\text{AII.9})$$

Propagando este error en la expresión de  $R(t)$  tenemos

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial u} \Delta u \quad (\text{AII.10})$$

$$\Rightarrow \frac{\partial R}{\partial u} = \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)]. \quad (\text{AII.11})$$

Con todo esto tenemos que

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{3} \frac{[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{\left[ 1 + \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t) \right]} \quad (\text{AII.12})$$

y usando nuevamente una aproximación a orden cero para  $\frac{1}{1+x} = 1 - x + \dots$  con

$x = \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)$  tendremos finalmente que:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx \frac{1}{3} [A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)] \quad (\text{AII.13})$$

En la figura AII.1 puede verse la forma de  $\Delta R/R$  para el caso de la muestra acostada y  $\theta$  tomando los valores de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $45^\circ$ . De ésta figura puede verse que  $\Delta R/R$  no supera el 10%.

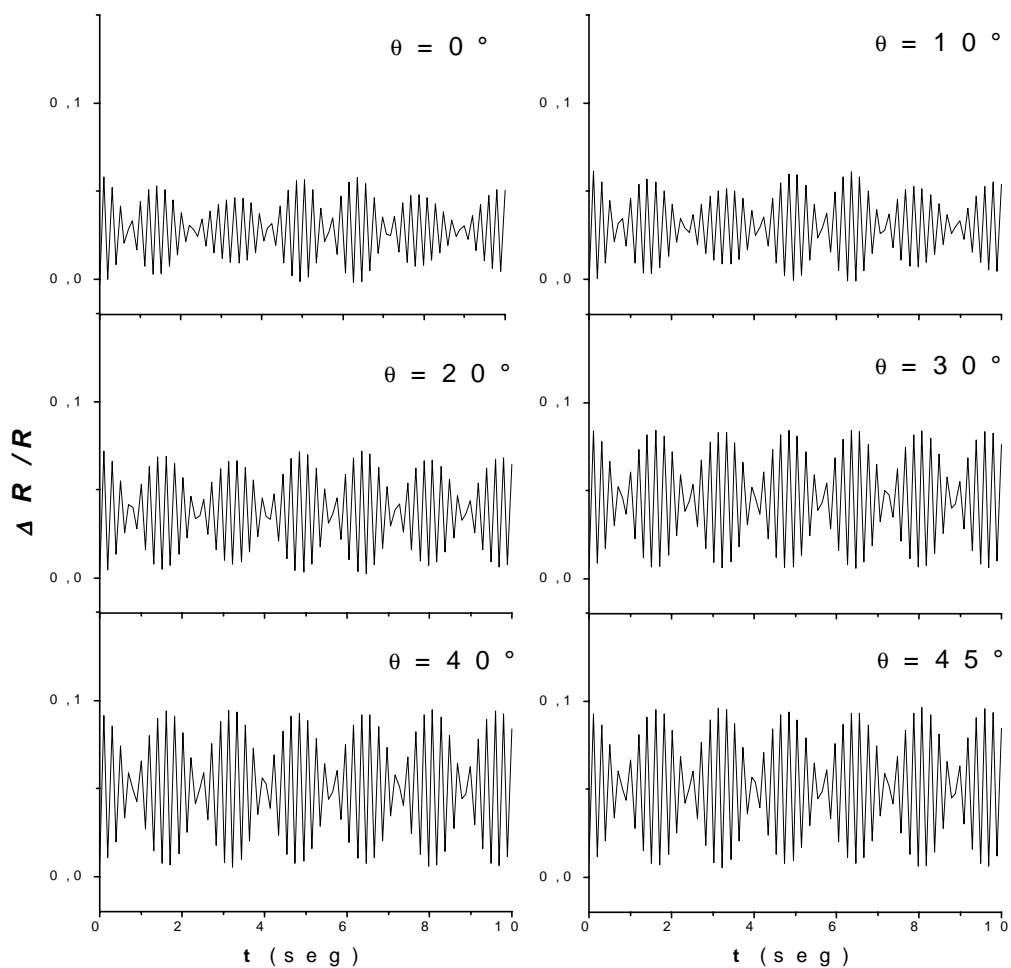


Figura AII.1: Gráfico de la función  $\Delta R/R$  en función del tiempo, para el caso de la muestra acostada y las posiciones relativas  $\theta$  entre la muestra y los detectores de  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $45^\circ$ .

## REFERENCIAS

[Ayala, 1995] A. Ayala, *Tesis Doctoral*, Apéndice C, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).

[Adams, 1994] J. Adams y G. Catchen, *Phy. Rev. B* **50**, 1264 (1994)

[Blaha, 1988] P. Blaha, K. Schwarz y P. Herzig, *Phys. Rev. B* **37**, 2792 (1988).

[Blaha, 1989] P. Blaha, P. I. Sorantin, C. Ambrosch y K. Schwarz, *Hyp. Int.* **51**, 917 (1989).

[Butz, 1983] T. Butz y A. Lerf, *Phys. Lett. A.* **97**, 217, (1983).

[Butz, 1989] T. Butz, S. Saibene, Th. Fraenzke y M. Weber, *Nuc. Instr. and Meth. A* **284**, 417 (1989).

[COEFFA, 1984] Código fortran para calcular las frecuencias  $\omega_n$  y las amplitudes  $S_{2n}$  para  $^{111}\text{Cd}$  ( $I=5/2$ ) en monocristales, editado por Wegner, Octubre de 1982, nueva versión Marzo de 1984, Universidad de Gottingen.

[EIGEN, 1962] Subrutina basada en el método de diagonalización desarrollado por Jacobi y adaptado por Von Neumann para grandes ordenadores. Puede encontrarse en “*Mathematical Methods For Digital Computers*”, editado por A. Ralston y H. S. Wilf, John Wiley and Sons, New York (1962).

[Errico, 2002] L. A. Errico, G. Fabricius y M. Rentería, P. De La Presa y M. Forker, *Phy. Rev. Lett* **89**, 55503 (2002).

[Errico TD, 2002] L. A. Errico, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).

[Errico, 2003] L. A Errico, G. Fabricius y M. Rentería, *Phy. Rev. B* **67**, 144104 (2003).

[Feiock, 1969] F. D. Feiock y F. W. Johnson, *Phys. Rev. B* **39**, 187 (1969). En el caso del  $Ta^{5+}$  los valores provienen de la interpolación entre los correspondientes a  $Hf^{5+}$  y  $W^{6+}$ .

[Frauenfelder, 1968] H. Frauenfelder y R. M. Steffen en “Alpha-Beta-and Gamma-Ray Spectroscopy”, vol.2 (North- Holland, Amsterdam 1968) P.997.

[GITSUM, 1988] código facilitado por J. Kesten, ZPI Göttingen (1988).

[Hill, 1987] R. J. Hill y C. J. Howard, *J. Appl. Cryst.* **20**, 467 (1987).

[Hohemberg, 1964] H. Hohemberg y W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[ackson, 1964] J. D. Jackson, “*Classical Electrodynamics*”, John Wiley & Sons, New York (1964).

[Kohler, 1996] B. Kohler, S. Wilke, M.Scheffler, R. Kouba y C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Comm.* **94**, 31 (1996).

[Lederer, 1978] C. M. Lederer y V. C. Shirley, “*Table of Isotopes*”, John Wiley & Sons, Apéndice 51, New York, (1978).

[Leo, 1994] W. R. Leo, “*Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*”, 2° edición, Springer Verlag, New York (1994).

[Martínez, 1981] J. A. Martínez, A. M. Rodríguez, M. C. Caracoche, R. C. Mercader y A. López García, *Hyp. Int.* **11**, 261 (1981).

[Pascual, 1978] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Phy. Rev. B* **18**, 5606 (1978).



[Pedrew, 1992] J. P. Perdew y Y.Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

[Pedrew, 1996] J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhorf y Y.Wang, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

[Rentería, 1987] M. Rentería, Trabajo de Diploma, ap.2, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1987).

[Rentería, 1992] M. Rentería, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1992).

[Singh, 1994] D. J. Singh, “*Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method*”, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/Londres (1994).

[Slater, 1937] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).

[Sorantin, 1992] P. I. Sorantin y K. Schwarz, *Inorg. Chem.* **31**, 567 (1992).

[Sternheimer, 1953] R. M. Sternheimer y H. M. Foley, *Phys. Rev.* **92**, 1460 (1953); R. M. Sternheimer y H. M. Foley, *Phys. Rev.* **102**, 731 (1956); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **95**, 736 (1954); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **96**, 951 (1954); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **130**, 1423 (1963); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **132**, 1637 (1963); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **146**, 140 (1966); R. M. Sternheimer, *Phys. Rev.* **159**, 266 (1967).

[Weinert, 1981] M. Weinert, *J. Math Phys.* **22**, 2433 (1981).

[Wrede, 1986] U. Wrede, *Tesis Doctoral*, Universidad de Bonn, Alemania (1986).



## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se enmarca en las investigaciones que se está realizando en colaboración con los Dres. P.D. Eversheim del ISKP (Universidad Bonn), L.A. Errico del Depto. Física (UNLP) y G. Fabricius (INIFTA).

Para su realización se ha recibido financiación de la UNLP, de la Fundación Antorchas, de la ANPCyT, del CONICET, Argentina, y de la Third World Academy of Sciences (TWAS, Italia).

Deseo agradecer a Luciano Darriba quien me ayudó a descifrar el programa Coeffa.

A Lisandro Giovanetti y Martín Mizrahi por su apoyo incondicional y su gran amistad. A Lisandro en particular por escuchar 2 veces la charla de este trabajo.

Deseo agradecer a los Profesores Dres. A.F. Pasquevich y A.G. Bibiloni por su buena predisposición para evaluar este trabajo a pesar del poco tiempo del que se disponía. Las apreciaciones de ambos, volcadas en esta versión final, lo han enriquecido. Fue muy importante haber contado con la Tesis Doctoral de U. Wrede (Universidad Bonn), facilitada por el Dr. Pasquevich, en el desarrollo que tuve que realizar para poder evaluar los resultados PAC en monocristales.

A mi director Mario Rentería por todo lo que me enseñó, la formación profesional que me brindó y me sigue brindando y todo el tiempo que dedicó para poder lograr este trabajo.

Por último, deseo agradecer especialmente a mi familia por el gran apoyo que siempre tuve y el enorme esfuerzo que realizaron para poder recibirme. Y a Natalia que la amo.