

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 γ - γ 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 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}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 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 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}Ta , ya que éste fue concebido originalmente para el caso en que la impureza fuera ^{111}Cd ($I=5/2$).

En el Capítulo 4 se describen las características principales del semiconductor estudiado TiO_2 , de la sonda ^{181}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 TiO_2 dopado con Cd.

Finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.