

Capítulo N°6

Discusión

6-1 Comparación de los resultados experimentales con los cálculos teóricos

En este apartado se comparan los resultados experimentales de los parámetros hiperfinos presentadas en el capítulo anterior con las predicciones teóricas de dichos parámetros calculados con el modelo de cargas puntuales (PCM) y a partir de primeros principios en el marco de la DFT con el método ab initio FP-LAPW (ver Capítulo 2), tanto para la impureza ^{181}Ta como para ^{111}Cd .

6-1-1 Relajaciones predichas por FP-LAPW

En la Tabla 6.1 se muestran las relajaciones estructurales que sufren los O1 y O2 cuando se reemplaza el catión Al por las impurezas Cd y Ta, para el caso de la celda del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ neutra (todos los átomos de la celda son neutros) y cargada (se agregan o quitan electrones en la celda).

	Distancia Cation-O1 (Å)	Distancia Cation-O2 (Å)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro [Exp.]	1,855	1,968
Ta^0	2,012	2,098
Ta^{+1}	1,955	2,080
Ta^{+2}	1,907	2,047
Cd^0	2,040	2,226
Cd^{-1}	2,040	2,325

Tabla 6.1: Relajaciones de los oxígenos O1 y O2 en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 4.2) debidas al reemplazo del Al por Cd y Ta. Para el caso de celda neutra (Ta^0 y Cd^0) y celda cargada (Ta^{+1} , Ta^{+2} y Cd^{-1}).

Observando las relajaciones mostradas en la Tabla 6.1, se ve que el Cd introduce relajaciones mucho mayores que las del Ta. Esta diferencia en las relajaciones puede explicarse a partir de los radios iónicos del catión y de las impurezas. El hecho que el radio iónico del Al^{+3} (0.5\AA) sea más pequeño que el de las impurezas Ta^{+5} y Cd^{+2} (0.73\AA y 1.09\AA , respectivamente), explica las relajaciones de ambos grupos de átomos oxígeno (O1 y O2) y como el radio del Cd^{+2} es superior al del Ta^{+5} , las relajaciones introducidas por el Cd son mayores que las introducidas por el Ta. Cabe destacar que el Ta^{+5} y Cd^{+2} relajan acercándose a la distancia catión-oxígeno que presentan en sus óxidos (TaO_2 y CdO , respectivamente), este comportamiento también ha sido observado en otros óxidos binarios con Ta^{+5} y Cd^{+2} como impurezas [Errico, 2004].

6-1-2 Comparación de predicciones PCM y FPLAPW con resultados experimentales

En la Tabla 6.2 se comparan los valores experimentales de V_{33} y η para las dos interacciones HFI1 y HFI2 observadas en el segundo experimento PAC, con las predicciones PCM y FP-LAPW.

Puede apreciarse que existe un gran acuerdo entre los valores de V_{33} de las dos interacciones presentes en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y los valores calculados por el método FP-LAPW. Si bien, tanto los valores calculados para la celda neutra (Ta^0) con y sin relajaciones, como para el caso de celda cargada sin relajaciones se aproximan bastante a las medidas experimentales, es de esperar que al introducir la sonda radiactiva en el monocristal, los oxígenos O1 y O2 relajen en alguna dirección minimizando la energía del sistema impureza-huésped, como se ha demostrado en otros óxidos semiconductores dopados con Ta y Cd [Errico, 2002-2005]. De este modo, la coincidencia de los cálculos FP-LAPW para el caso de Ta^{+2} no relajada con el experimento es solo casual. Entonces, se puede concluir que FP-LAPW predice que la impureza se encuentra en un estado no ionizado. No obstante sería interesante realizar una medida EXAFS en el borde L del Ta para medir las distancias Ta-O1 y Ta-O2 y verificar esta predicción en la que se ha tenido en cuenta las relajaciones de O1 y O2.

También existe un buen acuerdo entre las medidas de ambas interacciones y el valor de V_{33} predicho por PCM cuando las relajaciones predichas por FP-LAPW se tienen en cuenta.

SONDA		V_{33} [10^{21} V/m ²]	η	DIRECCIÓN DE V_{33}	
<i>Ta</i>	PCM	+ 7.79	0.0	[001]	
	PCM + RELAJACIONES	+ 10.34	0.09	[001]	
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Ta^0	+ 12,02	0.00	[001]
		Ta^{+2}	+ 10,96	0.00	[001]
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Ta^0	+ 10,61	0.00	[001]
		Ta^{+2}	+ 19,85	0.00	[001]
	EXP. (Interacción HFI1)	11.4 ₁	0.14 ₅	[001]	
EXP. (Interacción HFI2)	12.1 ₁	0.03 ₁	[001]		
PURO	FP-LAPW	+ 0.59	0.00	[001]	
<i>Cd</i>	PCM	+ 3.78	0.00	[001]	
	PCM + RELAJACIONES	+ 5.02	0.09	[001]	
	FP-LAPW SIN RELAJACIONES	Cd^0	+ 3.21	0.00	[001]
		Cd^1	+ 4.76	0.00	[001]
	FP-LAPW CON RELAJACIONES	Cd^0	+ 6,26	0.00	[001]
		Cd^1	+ 14.38	0.00	[001]
	EXP. (MONOCRISTAL) (a)	9.9 ₄	0.0 ₂	[001]	

Tabla 6.2: Valores de la dirección y magnitud de V_{33} y η , obtenidos experimentalmente y con los métodos de cálculos PCM y FP-LAPW (en la aproximación LDA). En las predicciones teóricas también se indica el signo de V_{33} . En el caso de PCM + RELAJACIONES, lo que se hizo fue calcular las magnitudes con el modelo de cargas puntuales usando las posiciones de los átomos relajados predichas con FP-LAPW. Todos los cálculos teóricos fueron realizados por nuestro grupo, las medidas experimentales con Ta corresponden a este trabajo y las de Cd fueron extraídas de (a). Las experimentales de V_{33} no poseen signo.

(a) [Habenicht, 1999]

Ambos métodos de cálculo dan un valor de η nulo, salvo para el caso de PCM con celda relajada. Esto se debe a que en el cálculo FP-LAPW, de donde se extraen las relajaciones utilizadas en cálculos PCM, la estructura mantiene la simetría axial del α -Al₂O₃ en el proceso de relajación. El valor de η calculado con el modelo PCM para celda relajada, seguramente se debe a que las coordenadas ingresadas no son exactas, sino que se extraen del FP-LAPW con un número finito de decimales (siete decimales) mientras que FP-LAPW realiza el cálculo con un mayor número de decimales. Hemos verificado que esta falta de precisión en las posiciones atómicas incide en el cálculo de η (en el modelo PCM), al menos para este compuesto.

En la siguiente sección del estudio de las densidades de estados se verá que el nivel de impureza es todo de simetría d y que su vaciado o llenado es el responsable del cambio del 100% en el módulo de V_{33} , sin cambiar dirección ni signo. Pero es probable que el orbital p juegue un rol muy importante en cuanto a la magnitud de V_{33} , debido a su cercanía con el núcleo del átomo sonda.

6-1-3 Densidades de estados calculadas con FP-LAPW

En la Figura 6.1 se muestran las densidades de estados (DOS) totales correspondientes al α -Al₂O₃ puro, las densidades totales de α -Al₂O₃:Ta y α -Al₂O₃:Cd y las densidades parciales (PDOS) del α -Al₂O₃ puro en la esfera del Al y del O, todos para celda neutra sin relajación en los casos dopados.

En la Figura 6.1 se aprecia que la presencia del Ta en la red introduce niveles de impureza en el gap de energía, próximo a la banda de conducción, de simetría 5d, el cual se halla parcialmente ocupado en el caso de la celda neutra sin relajación (para el caso de α -Al₂O₃:Ta). En el caso del α -Al₂O₃:Cd, sucede algo similar, el Cd introduce estados de impureza cerca de la banda de valencia. Esto se puede entender observando las configuraciones electrónicas del Al, el Ta y el Cd en estado libre: Al: [Ne] 3s² 3p¹, Ta: [Xe] 4f¹⁴ 5d³ 6s², Cd: [Kr] 4d¹⁰ 5s². Entonces, al reemplazar al Al en el α -Al₂O₃, el Ta⁺⁵ actúa como doble donador y el Cd⁺² como simple aceptor. De este modo es entendible que el Ta introduzca estados de impureza cerca de la banda de conducción y el Cd cerca de la banda de valencia.

En la Figura 6.2 se muestran las DOS del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y las PDOS del Ta y su contribución 5d (para los casos de celda cargada y celda neutra, ambas con y sin relajaciones). Se aprecia claramente que en la DOS correspondiente a celda cargada, el nivel de impureza 5d del Ta está vacía mientras que la DOS de la celda neutra, nos muestra que dicho nivel está parcialmente ocupado. Y si volvemos a la Tabla 6.2, y asumiendo que al introducir una impureza de mayor radio iónico que el Al como lo es el Ta, los oxígenos O1 y O2 relajarán, entonces se puede afirmar que el estado de carga de la impureza Ta en el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ es neutro (impureza no ionizada). El llenado o vaciado del nivel de impureza dependiendo de su estado de carga, hace cambiar el GCE en magnitud, a pesar de que el GCE en el sitio de catión es producido mayoritariamente por los electrones 6p del Ta.

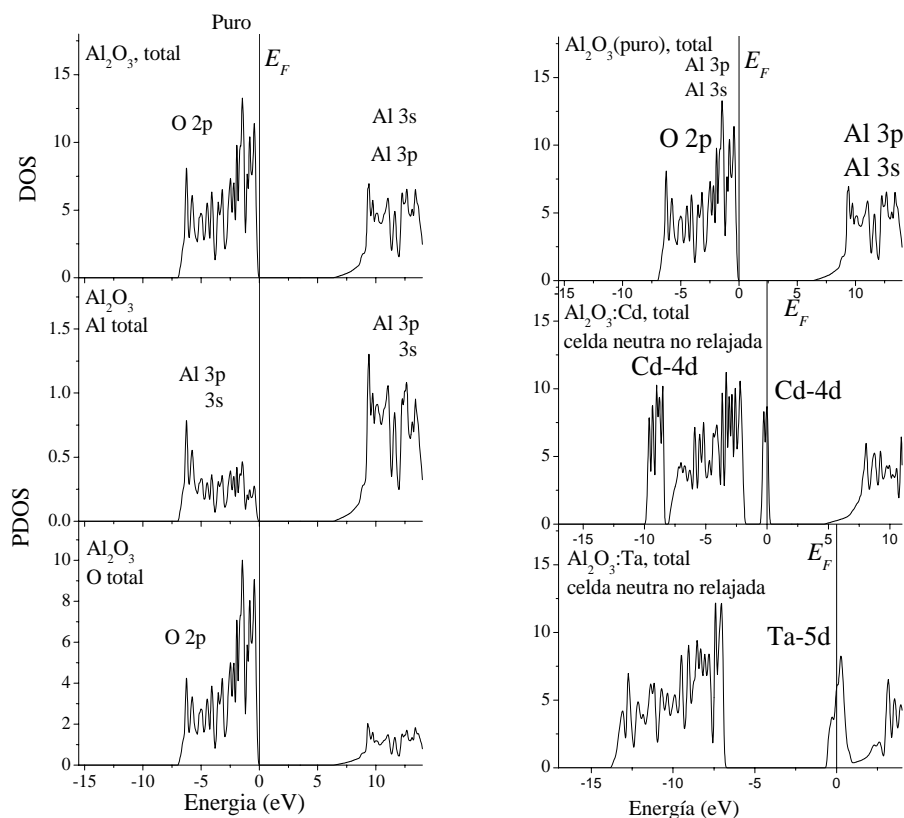


Figura 6.1: Densidades de estados totales (DOS) correspondientes al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puro, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ para el caso de celda neutra no relajada, y las densidades parciales (PDOS) del Al_2O_3 puro en la esfera del Al y del O.

Para estimar el peso de la contribución de los electrones 5d y 6p, bastará calcular el número de nodos N de los correspondientes orbitales o funciones de onda, a partir de $N = n - l - 1$, entonces tenemos $N_{5d} = 2$ y $N_{6p} = 4$. De modo que la función de onda de los electrones 6p tiene mayor número de nodos, y por ende, dichos electrones estarán más cerca del núcleo contribuyendo mayoritariamente al GCE [Rentería, 1999], [Blaha, 1991].

En la Figura 6.2 puede observarse el efecto que tiene la relajación de la celda sobre la DOS. En ambos casos, tanto para celda cargada como para celda neutra se aprecia que el nivel 5d del Ta se aleja de la banda de conducción y se acerca a la de valencia cuando la celda relaja. Esto puede entenderse analizando la energía electrostática del sistema. La repulsión electrostática entre los electrones 5d del Ta y los electrones 2p del O será mayor para el caso de celda no relajada que para el caso de celda relajada. De este modo, la energía electrostática del sistema disminuirá a medida que aumente la distancia Ta-O1 y Ta-O2, acercándose el nivel 5d del Ta a la banda de valencia (esto se traduce en la DOS como un aumento de la energía de ionización del nivel de impureza).

En la Figura 6.3 se muestran las DOS correspondientes al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, para ambos estados de carga y para el caso de celda relajada y no relajada. Debido a que las predicciones teóricas del valor de V_{33} calculado para el Cd para los estados de carga neutra y cargada con relajaciones tienen aproximadamente la misma dispersión respecto del valor experimental reportado por [Habenicht, 1999], es de esperar que el Cd esté con cierto grado de ionización (intermedio con respecto a los casos de celda cargada y neutra, ver Tabla 6.2). Los efectos que introduce la relajación de la celda en la DOS del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, se pueden relacionar, como en el caso del Ta, a partir de la repulsión electrostática de los electrones 4d del Cd con los 2p del O. La energía electrostática del sistema disminuirá a medida que aumente la distancia Cd-O1 y Cd-O2, acercándose el nivel 4d del Cd a la banda de valencia.

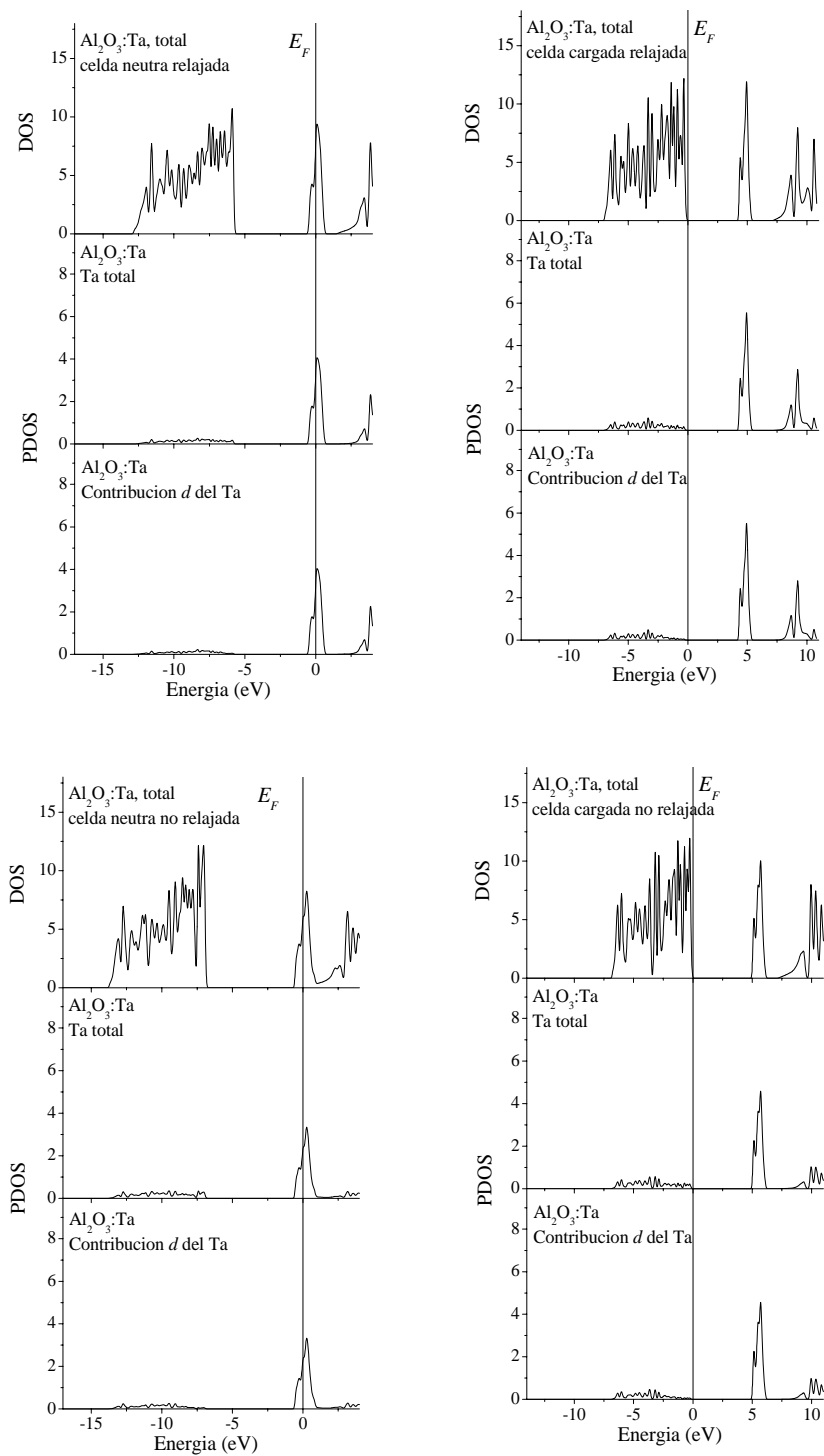


Figura 6.2: DOS y PDOS correspondientes al $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ con celda cargada y neutra, en la parte superior se muestran para el caso de celda relajada, y en la parte inferior para el caso de celda sin relajar.

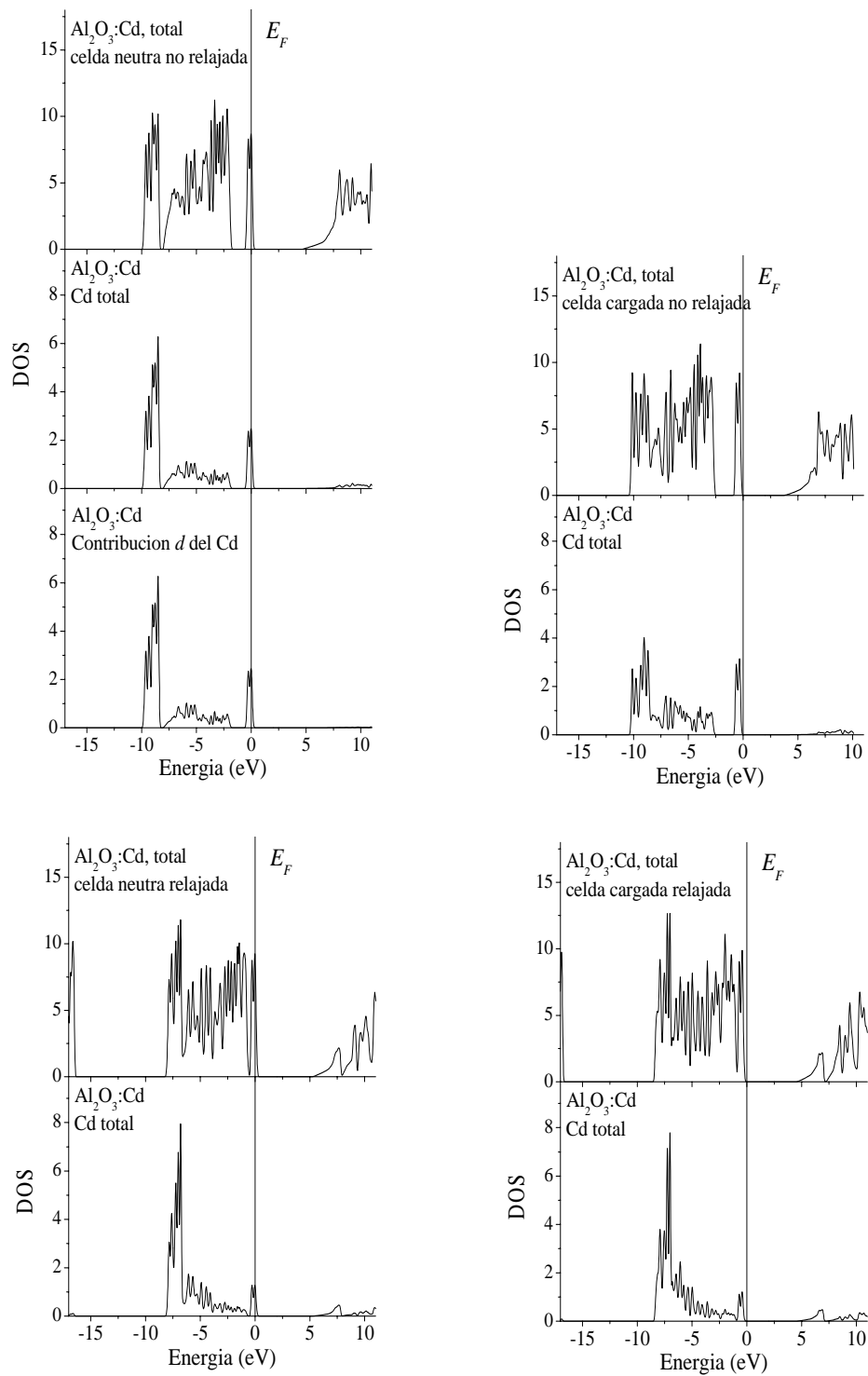


Figura 6.3: DOS correspondientes al $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ con celda cargada y neutra, en la parte superior se muestran para el caso de celda no relajada, y en la parte inferior para el caso de celda relajada.

6-2 Asignación de las interacciones hiperfinas

Para tener presentes las dos interacciones HFI1 y HFI2, que dan cuenta de los espectros $R(t)$ de los dos experimentos, mostramos nuevamente las tablas correspondientes a sus parámetros hiperfinos.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	102.4 ₉	0.14 ₅	5.7 ₈	77 ₈	11.4 ₁	[001]
HFI2	108.9 ₉	0.03	0.0 ₈	23 ₄	12.1 ₁	[001]

Tabla 6.3: Valores experimentales de ω_q , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal correspondientes al **segundo experimento**.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	101.7 ₇	0.09 ₂	6.4 ₈	68 ₆	11.3 ₁	[001]
HFI2	108.9 ₅	0.01 ₃	0.0 ₄	32 ₃	12.1 ₁	[001]

Tabla 6.4: Valores experimentales de ω_q , f , η , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes cristalinos del **primer experimento (luego del primer tratamiento térmico)**.

	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33}
HFI1	99 ₂	0.17 ₃	1.4 ₁	40 ₂	11.0 ₂	[001]
HFI3	163.1 ₃	0.71 ₅	7.0 ₁	60 ₃	18.19 ₃	-

Tabla 6.5: Valores experimentales de ω_q , f , η , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes cristalinos del **primer experimento (luego del segundo tratamiento térmico)**.

La Tabla 6.3 expresa que en el segundo experimento la población de núcleos sonda que experimentan una interacción HFI1 es del 77%, mientras que un 23% de la población experimenta la interacción HFI2. Esto está de acuerdo con la medida del primer experimento realizada luego del primer tratamiento térmico, donde los espectros se ajustaron con un 68% de población con interacción HFI1 y un 32% con HFI2. A pesar de que los tratamientos térmicos difieren en los dos experimentos (en el primero, se

calentó el monocristal al aire durante una hora a 800°C y en el segundo experimento, 30 minutos a 400°C, 600°C y 800°C), estos valores coinciden dentro del error experimental. Esta igualdad también se observa en los demás parámetros hiperfinos (ω_Q , η y δ).

Ahora, si comparamos la Tabla 6.4 con 6.5, vemos que en el primer experimento al tratar térmicamente la muestra por segunda vez pero a 900°C, la población de la interacción HFI1 se redujo del 68% al 40%, mientras que desaparece la HFI2 y aparece una nueva interacción mayoritaria (HFI3) de mayor frecuencia cuadrupolar, mayor distribución y un parámetro de asimetría η relativamente alto. Por último, se muestra en la Tabla 6.6 los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes de los espectros PAC medidos en el segundo experimento luego de los tres tratamiento térmicos iniciales realizados con el fin de localizar las sondas en sitios catiónicos libres de defectos.

<i>HFI1</i>	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
<i>Después del 1° tratamiento</i>	104.6 ₉	0.19 ₅	13 ₁	93 ₃
<i>Después del 2° tratamiento</i>	103.9 ₇	0.11 ₆	7.2 ₈	86 ₃
<i>Después del 3° tratamiento</i>	102.4 ₉	0.14 ₅	5.7 ₈	77 ₈
<i>HFI2</i>	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
<i>Después del 1° tratamiento</i>	108.9 ₉	0.002	6 ₄	7.0 ₂
<i>Después del 2° tratamiento</i>	108.5 ₉	0.01	0.0 ₈	14.0 ₃
<i>Después del 3° tratamiento</i>	108.9 ₉	0.03	0.0 ₈	23 ₄

Tabla 6.6: Valores experimentales de ω_Q , η , δ y f correspondientes a las medidas realizadas después de cada tratamiento térmico del segundo experimento.

Si comparamos estos resultados con los volcados en la Tabla 6.3 y 6.5, se aprecia un comportamiento similar en la población y en la distribución de la interacción HFI1 en ambos experimentos: a medida que se realizan más tratamientos térmicos disminuyen f y δ . En el caso del primer experimento, esto ocurre a expensas de una interacción nueva (HFI3) que no se puede asignar a sitios sustitucionales ya que no está presente en el

segundo experimento, el cual se realizó cuidadosamente siguiendo una secuencia de tratamientos térmicos a temperatura intermedia, y los parámetros hiperfinos (de HFI3) ajustados no están de acuerdo con las predicciones FP-LAPW. En el caso del segundo experimento, HFI1 decrece poco (de 93% a 77%) a expensas de HFI2. De este modo encontramos que estas dos interacciones presentan simetría axial ($\eta \cong 0$), ambas son suficientemente monocromáticas ($\delta \leq 6\%$), y su dirección está en acuerdo con las predicciones FP-LAPW.

Medidas en temperatura de la muestra en el primer experimento (luego de haberse realizado el segundo tratamiento) determinan que a una temperatura intermedia de 400°C , η de la interacción HFI1 alcanza el valor nulo, la fracción de dicha interacción llega a un 80% y ω_Q es de 102 Mrad/s. Es de esperar que medidas en temperatura (en el segundo experimento) muestren un comportamiento similar de la interacción HFI1, esto es que η tienda a cero con el incremento de la temperatura, en un rango de 0°C a 400°C .

El corrimiento del valor de η de la interacción mayoritaria (HFI1) respecto de la simetría axial ideal del cristal se puede entender a partir de los cálculos realizados por M. Forker [Forker, 1973]. En dichos cálculos se investiga qué influencia tienen las distribuciones de las componentes del tensor GCE sobre los parámetros ajustados η y ω_Q . Las predicciones muestran que un aumento de la distribución de frecuencias δ conduce a un aumento del 10% en el valor ajustado de η , respecto de su valor ideal ($\eta_0 = 0$). También predicen que para η_0 ideal tal que $0 \leq \eta_0 \leq 0.1$, un aumento en la distribución del orden del 5% predice un aumento en la frecuencia cuadrupolar ω_Q aproximadamente del 1% respecto de la ω_{Q0} ideal. Para la HFI1 del segundo experimento se tiene que para la distribución medida ($\delta = 5.7\%$), predice un valor ajustado de $\eta = 0.12_1$ (asumiendo como valor $\eta_0 = 0$), y un valor de la frecuencia de $\omega_Q = 110_1$ (tomando como valor $\omega_{Q0} = 108.9_0$). Es decir que el valor ajustado de η de HFI1 coincide con el valor $\eta = 0.03$ de HFI2 ($\delta = 0$). El corrimiento del 1% predicho para la frecuencia de HFI1 según este modelo está dentro del error experimental y no merece ser discutido. Sin embargo, algún otro mecanismo parece estar incidiendo para que la frecuencia de HFI1 sea unos 6 Mrad/s más pequeña que la HFI2.

Por estas razones proponemos a las dos interacciones HF11 y HF12 originadas en sondas ^{181}Ta localizadas en sitios de catión libres de defectos en el caso de HF12 y con un daño remanente y de baja intensidad, para el caso de HF11.

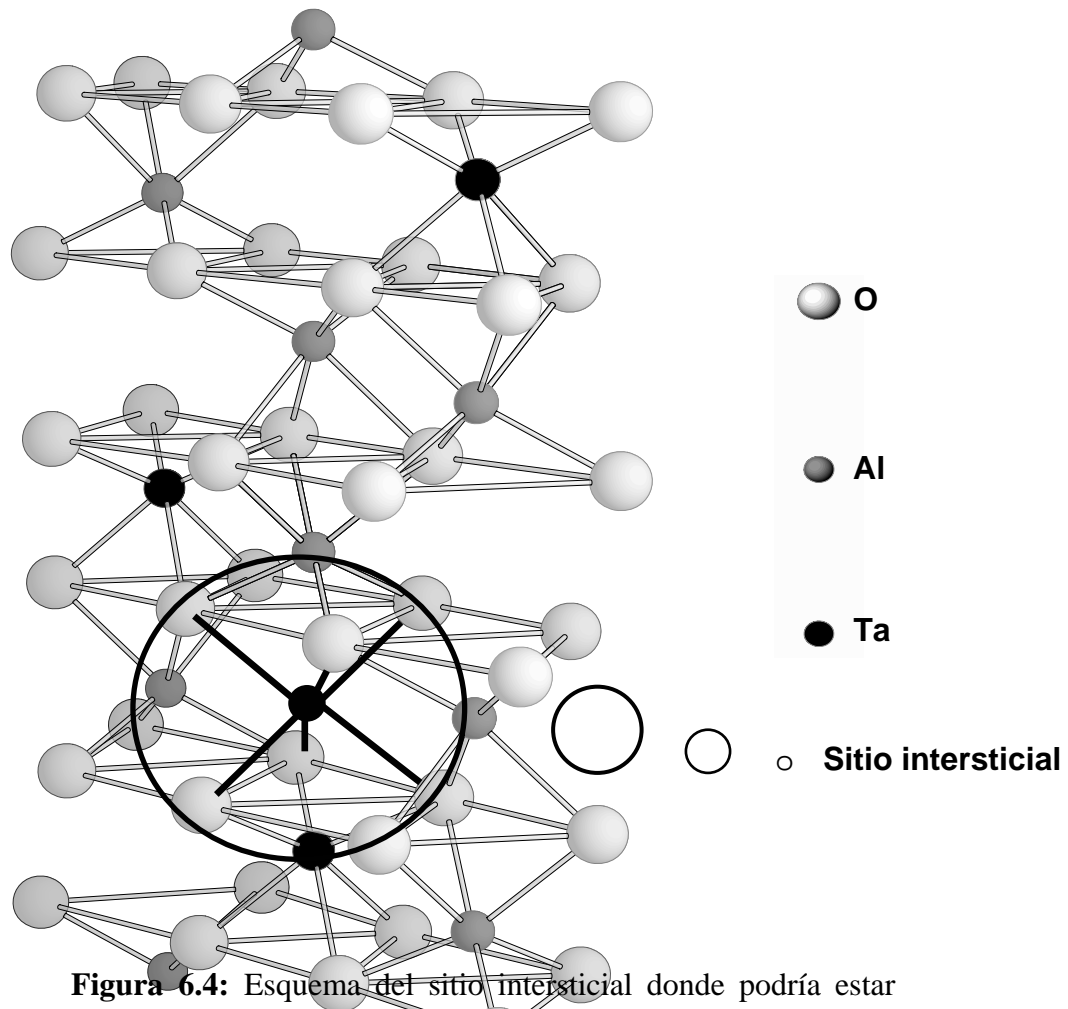


Figura 6.4: Esquema del sitio intersticial donde podría estar alojada la sonda. La celda mostrada corresponde a la utilizada en los cálculos FP-LAPW. Se muestra la coordinación entre primeros vecinos (igual a la del sitio catiónico).

La hipótesis de que alguna de estas dos interacciones representa a impurezas en sitios intersticiales deberá ser estudiada a la luz de nuevos cálculos ab initio. Esta hipótesis podría tener sustento en el hecho de que la orientación de la componente principal V_{33} en dichos sitios está en el eje $[001]$ del cristal, debido a que dicho sitio posee una coordinación de primeros vecinos muy similar a los sitios de catión del α -

Al_2O_3 . Además, esta similitud fue corroborada con cálculos PCM, los cuales dan resultados de η , V_{33} y su dirección similares a los cálculos en sitios de catión. En la Figura 6.4 se indica el sitio intersticial en la celda utilizada para el cálculo FP-LAPW.

	$V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$
PCM	0.48
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (experimental)(a)	0.9
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (experimental)(b),(c)	0.98

Tabla 6.7: Comparación del cociente $V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$ para las medidas experimentales de los corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con las predicciones PCM.(a) [Habenicht 1999].[2] [Pasquevich, 2004].[3] [Asai, 1990].

Para verificar la validez de los cálculos PCM se calculan los cocientes $V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta}$ para los dos compuestos corundum caracterizados con ambas sondas, con la finalidad de independizarnos de la dependencia con los momentos cuadrupolares de las sondas.

Puede comprobarse que los cocientes experimentales están en muy buen acuerdo entre ellos. Este comportamiento en los óxidos del grupo corundum es muy diferente al encontrado en los sesquióxidos pertenecientes al grupo de las bixbitas, donde la magnitud del GCE para óxidos dopados con Ta es 2 o 3 veces mayor que los dopados con Cd. Por otra parte, puede corroborarse el desacuerdo de las predicciones PCM. Aún teniendo en cuenta las relajaciones predichas por FP-LAPW en el caso del Al_2O_3 con Cd y Ta, esta predicción ($V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta} = 0.49$) también está en desacuerdo con el cociente experimental ($V_{33}^{Cd} / V_{33}^{Ta} = 0.9$). Esto se atribuye a que en el cálculo de las componentes del tensor GCE en PCM, la contribución de los electrones de carozo del átomo de impureza se tienen en cuenta a través del factor γ_∞ de Sternheimer. Es decir, este modelo se basa en sumas de red y solo considera la contribución al GCE de parte de los electrones de la sonda (a

través del factor de Sternheimer), y los supone no interactuantes con el resto de los electrones del cristal. Entonces, el único efecto de los electrones del átomo localizado en dicho sitio es apantallar o antiapantallar el GCE. Por todo esto el acuerdo con el valor predicho por PCM para el caso de celda relajada es mera coincidencia.