Tesis Doctoral

Propiedades estructurales y electrónicas de óxidos semiconductores con impurezas $^{181}\text{Ta}/^{111}\text{Cd}$ diluídas. Estudio experimental y de primeros principios

Germán Nicolás Darriba

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física

La Plata, Marzo de 2009

**Propiedades estructurales y electrónicas de óxidos
semiconductores con impurezas $^{181}\text{Ta}/^{111}\text{Cd}$ diluídas.
Estudio experimental y de primeros principios**

Germán Nicolás Darriba

Tesis Doctoral

**Realizada en el
Departamento de Física**

**presentada en la
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata**

**para obtener el Título de
Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas**

**por
Germán Nicolás Darriba**

Tema: Propiedades estructurales y electrónicas de óxidos semiconductores con impurezas $^{181}\text{Ta}/^{111}\text{Cd}$ diluídas. Estudio experimental y de primeros principios

Director: Dr. M. Rentería

Sostenida el 31 de marzo de 2009, frente al jurado de Tesis

Prof. Dra. L. C. Damonte
Prof. Dr. E. Peltzer y Blancá
Prof. Dra. H. M. Petrilli

ÍNDICE

Introducción	1
Capítulo 1	Teoría de la correlaciones angulares perturbadas diferenciales en tiempo
	5
1-1	La función de correlación $W(\vartheta, t)$
	5
1-2	Interacción cuadrupolar eléctrica
	11
Capítulo 2	Método experimental
	17
2-1	Medición de la correlación angular
	17
2-1.1	Espectro $R(t)$
	17
2-1.2	Tratamiento de los resultados
	21
2-1.2.a	Función de ajuste “experimental” $R^{exp}(t)$
	24
2-2	Equipo experimental
	29
2-2.1	Descripción del espectrómetro PAC
	29
2-2.2	Breve descripción del funcionamiento del espectrómetro
	32
2-2.3	Prestaciones y resolución del espectrómetro
	33
2-2.3.a	Resolución en energía y tiempo
	33
2-2.3.b	Optimización de la distancia de medida fuente-detector
	34
2-2.3.c	Eficiencia
	35
Capítulo 3	Métodos de cálculo del tensor Gradiente de Campo Eléctrico
	39
3-1	Modelo de cargas puntuales
	39
3-2	Teoría de la funcional densidad
	41
3-3	Métodos de cálculo <i>ab initio</i>
	45
3-3.1	Método APW+lo
	45
3-3.1.a	Método APW
	46
3-3.1.b	Método FP-LAPW
	47
3-3.1.c	Método FP-LAPW+LO
	51
3-3.1.d	Método APW+lo
	52
3-3.2	Método PAW
	54
Capítulo 4	Sistemas estudiados
	63
4-1	Óxidos con estructura rutilo (TiO_2 y SnO_2)
	63
4-2	Óxidos con estructura corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$)
	64
4-3	Impurezas y Sondas PAC
	67
4-4	Preparación de las muestras y medidas PAC
	70
4-4.1	Monocristal de TiO_2
	71
4-4.2	Monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	73
4-4.3	Monocristal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	74

4-4.4	Policristal de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	75
Capítulo 5	Resultados experimentales PAC	79
5-1	Resultados en $\text{TiO}_2\text{:}^{181}\text{Ta}$	79
5-1.1	Dependencia con la temperatura	88
5-2	Resultados en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$	90
5-2.1	Primer experimento PAC	90
5-2.2	Segundo experimento PAC	96
5-2.2a	Asignación de las interacciones hiperfinas	103
5-3	Resultados en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$	105
5-4	Resultados en $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	113
Capítulo 6	Cálculos de primeros principios del GCE en sitios de impurezas en sólidos	117
6-1	Metodología general de cálculo	118
6-1.1	Celdas y superceldas	118
6-1.2	Estudio de las convergencias	121
6-1.3	Relajaciones estructurales	122
6-1.4	Estado de carga de la impureza	124
6-2	Resultados	125
6-2.1	Resultados en los compuestos de estructura rutilo	125
6-2.1.a	Resultados en $\text{TiO}_2\text{:Ta}$	125
	Relajaciones libres vs. Relajaciones isotrópicas	133
	Dependencia con la temperatura	134
6-2.1.b	Resultados en $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ y $\text{SnO}_2\text{:Cd}$	136
6-2.2	Resultados en los compuestos de estructura corundum	143
6-2.2.a	Resultados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	143
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	144
	Cd sustitucional	145
	Cd intersticial	148
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$	151
6-2.2.b	Resultados en $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	157
	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	160
	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$	163
6-2.2.c	Resultados en $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	167
	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$	169
	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Ta}$	172
Capítulo 7	Discusión	179
7-1	Asignación de las interacciones hiperfinas	180
7-2	Relajaciones estructurales	186
7-3	Estructura electrónica	189
7-4	Otros modelos para el GCE	194

Capítulo 8	Aplicaciones. Determinación del momento cuadrupolar nuclear de estado fundamental del ^{99}Tc	199
Conclusiones		207
Apéndice I		211
Publicaciones		217
Agradecimientos		219

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 óxido semiconductor, presenta también una gran importancia tecnológica. Existen descripciones de la estructura electrónica a partir de cálculos de primeros principios (métodos *ab initio*) en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) que han sido dirigidos hacia esta problemática [ver, por ejemplo, C. Verdozzi *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 5615 (1998) y S. Jeong *et al.* Phys. Rev. Lett. **86**, 3574 (2001), entre los primeros trabajos de importancia aparecidos], en los cuales se muestra 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 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 las impurezas en el sólido como así también para evaluar la efectividad de las aproximaciones que se realizan en la teoría DFT (en particular, el potencial de correlación e intercambio). 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 magnitud 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 bajo estudio. La dependencia del GCE con r^{-3} medido desde las cargas que lo producen lo hace altamente sensible a cambios locales en la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ en el entorno sub-nanoscópio de la sonda, donde a su vez esta densidad depende de su 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 en semiconductores puros [S. Lany *et al.*, Phys. Rev. B **62**, R2259 (2000)], interfases metálicas [C. O. Rodriguez *e. al.* Phys. Rev. B **64**, 144419 (2001)], óxidos semiconductores [L.A. Errico, *et al.*, Phys. Rev. Lett **89**, 55503 (2002)] y compuestos intermetálicos [L. A. Terrazos, *et al.*, Solid State Commun. **121**, 525 (2002)].

El abordaje experimental, semiempírico y de primeros principios iniciado en 1998 y 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. Los primeros resultados de un abordaje experimental y de primeros principios del GCE en óxidos binarios semiconductores fueron presentados en la Tesis Doctoral de L.A. Errico (UNLP, 2002). El estudio de la factibilidad de un modelo globalizador y predictivo sencillo del GCE (mencionado en aquella Tesis) es uno de los temas que se discuten en el presente trabajo de Tesis.

Uno de los objetivos de este trabajo es la determinación de la magnitud y simetría del tensor GCE en óxidos semiconductores policristalinos y también la determinación de la *orientación* en el caso de óxidos monocristalinos, utilizando la espectroscopía PAC, con el fin de chequear las predicciones de estos observables realizadas mediante cálculos *ab initio* de estructura electrónica en el marco de la DFT. Del buen acuerdo entre teoría y experimento se pretende validar las propiedades estructurales y electrónicas predichas por estos cálculos mediante la utilización del método “Full-Potential Augmented Plane Wave + Local Orbital” (FP-APW+lo). El estudio de estas propiedades constituye el segundo objetivo del trabajo. La determinación experimental del tensor GCE en muestras monocristalinas nos permite obtener la *orientación* del GCE, un observable adicional a los determinados usualmente en policristales, con el fin de mejorar la confiabilidad de la validación de las predicciones teóricas.

La elección del semiconductor TiO_2 dopado con $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ como uno de los sistemas impureza- huésped a estudiar en esta Tesis, 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 ^{111}Cd . Estos estudios comprenden cálculos de estructura electrónica y del GCE a partir de primeros principios con el método FP-LAPW [L. A Errico *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 144104 (2003)] y medidas PAC en monocristales implantados con $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [L. A Errico *et al.*, Phys. Rev. Lett **89**, 55503 (2002)]. Con respecto al sistema SnO_2 , éste había sido ya estudiado sólo experimentalmente con la sonda $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [H. Wolf *et al.*, Mat. Sci. Forum **10-12**, 863 (1986); A. G. Bibiloni *et al.*, Phys. Rev. B **38**, 20 (1988); M. Rentería *et al.*, J. Physics-Condens. Matter **3**, 3625 (1991)] y con la sonda $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ [M. S. Moreno *et al.*, Hyperfine Interact. **62**, 353 (1990); M. S. Moreno *et al.*, Phys. Rev. B **43**, 10086 (1991)] mediante la técnica PAC. Este óxido, isomorfo al TiO_2 , permite extender el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas al grupo rutilo con dos sondas de diferente configuración electrónica. La ventaja en la selección de las impurezas Cd y Ta, que poseen configuraciones electrónicas muy distintas, es que la primera actúa como una impureza doblemente aceptora en estos compuestos, mientras que la segunda actúa como simplemente donora, de forma tal que es

posible estudiar qué ocurre en el sólido en el entorno del átomo-sonda y en el origen del GCE, en ambas situaciones.

La elección de los semiconductores Al_2O_3 , Fe_2O_3 y Cr_2O_3 dopados con $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ se basa en poder realizar un estudio teórico-experimental de compuestos pertenecientes al grupo *corundum*, que poseen una geometría de coordinación del sitio catiónico con los oxígenos primeros vecinos ($\text{nn}=6$) muy distinta a la del grupo rutilo (también de coordinación $\text{nn}=6$). Estos tres semiconductores del grupo *corundum* presentan la ventaja de haber sido estudiados sólo experimentalmente con la sonda $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, también mediante la técnica PAC. El estudio de estructura electrónica a partir de los cálculos *ab initio* que realizamos en ellos permite así completar el estudio de tres sistemas del grupo con ambas impurezas Ta y Cd.

El caso del Al_2O_3 presenta un desafío adicional interesante. Como se mencionó, este semiconductor fue estudiado desde el punto de vista experimental con la sonda ^{111}Cd [S. Habenicht *et al.*, Hyp. Int **120/121**, 445 (1999) y J. Pender *et al.*, Hyp. Int. **158**, 389 (2005)], los cuales asignan la interacción hiperfina observada a sondas sustitucionales en sitios del Al. Sin embargo, otro trabajo predice que la sonda puede alojarse en un sitio intersticial de la red [J. G. Marques *et al.*, Nucl. Instr. And Meth. in Phys. Res. B **106**, 602 (1995)]. Esta aseveración está basada en experimentos de RBS-channeling y en consideraciones basadas en el modelo de cargas puntuales (MCP). Esto nos motivó a realizar cálculos *ab initio* para ambas configuraciones con ambos modelos (sonda sustitucional y sonda intersticial), obteniendo resultados muy interesantes que serán discutidos en esta Tesis.

Con los experimentos realizados en este trabajo de Tesis se completan los resultados experimentales obtenidos con ambas impurezas (^{111}Cd y ^{181}Ta) sobre todos los óxidos semiconductores mencionados, con la ventaja de tener sobre un mismo grupo estructural (misma geometría de coordinación del catión) impurezas que actúan electrónicamente de forma muy diferente, y la realización de un estudio sistemático de una misma impureza en dos grupos de coordinación bien diferentes.

Todos los resultados experimentales obtenidos con ambas sondas en los sistemas mencionados son comparados con valores predichos por el modelo de cargas puntuales (MCP) y por el método *ab initio* APW+lo, aunque en el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ también se compara con predicciones realizadas mediante la aplicación del método Projector Augmented Wave (PAW). De demostrarse un alto grado de exactitud de alguno de los modelos utilizados en este trabajo podría obtenerse información confiable acerca del signo del GCE, observable que no puede obtenerse mediante experimentos PAC convencionales.

El esquema de este trabajo de Tesis es el siguiente:

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 describe el método experimental PAC, el equipo empleado y la forma de tratar los resultados para el caso de muestras policristalinas y monocristalinas, con el fin de determinar los parámetros hiperfinos y la orientación del GCE.

En el Capítulo 3 se presentan los métodos de cálculo del GCE, tanto el MCP como la Teoría de la Funcional Densidad. En el marco de esta teoría se presentan el método APW+lo, y el método PAW.

En el Capítulo 4 se describen las características principales de los semiconductores estudiados (TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3), de las sondas ^{181}Ta y ^{111}Cd empleadas, y la forma en la que se realizaron las medidas experimentales.

En el Capítulo 5 se presentan los resultados experimentales y un análisis detallado de cómo se obtuvieron los parámetros hiperfinos del tensor GCE, y de las asignaciones de las interacciones hiperfinas presentes en cada caso.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos con los cálculos *ab initio* y un análisis detallado de las propiedades estructurales y electrónicas de los óxidos estudiados que aquellos cálculos predicen.

En el Capítulo 7 se presenta la discusión de los resultados obtenidos en los Capítulos 5 y 6, y también de resultados extraídos de la literatura, donde se presentarán comportamientos globales e individuales de las propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas bajo estudio.

En el Capítulo 8 se presenta, como aplicación del estudio conjunto experimental y teórico a partir de primeros principios, la determinación del momento cuadrupolar nuclear del estado fundamental del ^{99}Tc .

Finalmente se presentan las conclusiones de esta Tesis.

CAPÍTULO 1

TEORÍA DE LAS CORRELACIONES ANGULARES PERTURBADAS DIFERENCIALES EN TIEMPO

1-1. LA FUNCIÓN DE CORRELACIÓN $W(\mathcal{J}, t)$.

Cuando un isótopo radiactivo se desexcita mediante la emisión sucesiva de dos rayos γ , los núcleos decaen del nivel inicial de momento angular I_i al nivel intermedio I (el cual tiene una vida media λ y un momento cuadrupolar Q) mediante la emisión de un rayo γ_1 y luego del nivel I al nivel final de momento angular I_f mediante la emisión de otro rayo γ_2 . En la figura 1.1 se muestra este proceso denominado “cascada γ - γ ”, en el cual existe una correlación entre las emisiones de γ_1 y γ_2 debido a la conservación del momento angular. De esta forma la orientación del spin 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 ($\vec{k}_1$).

Figura 1.1: Esquema representativo de una cascada γ - γ .

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 θ de emisión de los rayos γ , y el patrón de radiación será isótropo (si se mide con un solo detector en función de θ). 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 γ_1 en la dirección $\vec{k}_1$ selecciona un conjunto de núcleos con una orientación de spin preferencial, y de esta forma la radiación γ_2 detectada en coincidencia con γ_1 tendrá una distribución angular no isótropa y bien definida. Si el núcleo radiactivo no está afectado por

campos extranucleares la dirección $\vec{k}_2$ de emisión de γ_2 está relacionada con la dirección $\vec{k}_1$ de emisión de γ_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 existir dicha interacción, la anisotropía de la emisión de la cascada $\gamma - \gamma$ la obtenemos midiendo la diferencia de conteje entre el detector 2, que detecta a γ_2 , ubicado a 90° y 180° respecto al detector 1 que detecta a γ_1 , para una diferencia temporal Δt entre las emisiones de γ_1 y γ_2 , como puede verse en la figura 1.2.

Figura 1.2: Alineación del spin nuclear y emisión anisotrópica de la radiación.

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 spin nuclear alrededor del eje de cuantificación. Esta precesión alrededor del campo 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 ω y el desdoblamiento ΔE se conoce como relación de Larmour y es $\omega = \Delta E / \hbar$. La Figura 1.3 muestra el desdoblamiento de un estado nuclear con $I = 5/2$.

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

De esta forma, la probabilidad de que γ_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 γ_1 en la dirección $\vec{k}_1$, dentro de un ángulo sólido $d\Omega_1$, está dada por

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

La función $W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t)$ es llamada función de correlación angular y es la probabilidad de que se emita γ_2 en la dirección $\vec{k}_2$, en un tiempo t posterior a la emisión de γ_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 [1] de modo que tenemos que:

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

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 anisotropía

Figura 1.4: Ángulos θ_1 (θ_2) y φ_1 (φ_2) de las emisiones γ_1 (γ_2) respecto del sistema de ejes principales en que el tensor GCE es diagonal.

$A_{K_1 K_2}$, donde $A_{K_1}(\gamma_1)$ son los coeficientes de orientación, $A_{K_2}(\gamma_2)$ 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 $A_{00} = 1$ [1].

El término $G_{K_1 K_2}^{N_1 N_2}(t)$ es el llamado factor de perturbación, el cual describe la reorientación del spin nuclear y contiene toda la información sobre la interacción hiperfina entre los campos extranucleares y el núcleo. Este factor de perturbación viene dado por

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

con

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

donde $\hat{H}_Q$ 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 [2] 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 γ_1 y γ_2 respectivamente. Generalmente se cumple que $K_{\max}$ no supera el valor de 4, debido a que las transiciones entre estados nucleares decrecen a medida que aumenta el momento angular de la radiación.

Si U es la matriz unitaria que diagonaliza al Hamiltoniano, es decir $E = U H U^\dagger$, donde E es la matriz diagonal formada por los autovalores de energía E_n del Hamiltoniano en su diagonal, tenemos que:

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

con lo cual

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

y de esta forma obtenemos para el factor de perturbación

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

obteniendo finalmente

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

Si ahora definimos

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

entonces tenemos que:

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

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 que:

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

en donde ϑ es el ángulo entre $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$, y contiene información sobre θ_1 , φ_1 , θ_2 y φ_2 , con lo cual tenemos

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

De esta forma podemos redefinir a $G_{K_1 K_2}(\vartheta, t)$ de la ecuación 1.9 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 η es el parámetro de asimetría, $\omega_n = (E_n - E_0)/\hbar$ y $\omega_0 = 0$. Los coeficientes $S_{K_1 K_2}^n(\vartheta, \eta)$ están normalizados a 1, y su expresión analítica puede verse en la Ref. 3. Reemplazando la ecuación (1.13) en la ecuación (1.12), obtenemos para la función de perturbación de un monocristal a:

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

1-2. INTERACCIÓN CUADRUPOLAR 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

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

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 [4]:

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

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 ecuación 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 spin 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 descrito 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} , elegidas 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” η 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 [1]:

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

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 [5]:

$$E_m = eQV_{33} \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)}, \quad \text{con } m = -I, -I+1, \dots, I-1, I, \quad (1.19)$$

donde Q es el momento cuadrupolar del estado intermedio de la cascada $\gamma - \gamma$. Tomando $I = 5/2$, que es el valor del spin del estado nuclear intermedio de las cascadas utilizadas en esta Tesis, vimos en la Figura 1.3 que el nivel intermedio se desdobra en tres subniveles, siendo sus diferencias de energía:

$$\Delta E_{m,m'} = E_m - E_{m'} = 3eQV_{33} \frac{(m^2 - m'^2)}{40}. \quad (1.20)$$

Teniendo en cuenta los valores que puede tomar m tenemos explícitamente

$$\begin{aligned}
\Delta E_{\pm 3/2, \pm 1/2} &= 6 \omega_Q \hbar = \omega_0 \hbar; & \omega_1 &= 6 \omega_Q = \omega_0 \\
\Delta E_{\pm 5/2, \pm 3/2} &= 12 \omega_Q \hbar = 2 \omega_0 \hbar; & \omega_2 &= 12 \omega_Q = 2 \omega_0 \\
\Delta E_{\pm 5/2, \pm 1/2} &= 18 \omega_Q \hbar = 3 \omega_0 \hbar; & \omega_3 &= 18 \omega_Q = 3 \omega_0,
\end{aligned} \tag{1.21}$$

donde ω_1 , ω_2 , y ω_3 son las frecuencias de interacción, mientras que ω_Q es la frecuencia cuadrupolar nuclear y la hemos definido como:

$$\omega_Q \equiv \frac{eQV_{33}}{40\hbar}. \tag{1.22}$$

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 [6]:

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

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 η .

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

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

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 η .

Figura 1.5: Autovalores de energía para $I = 5/2$ en función de η y las frecuencias de interacción ω_1 , ω_2 y ω_3 .

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

$$G(\vartheta, t) = S_{K0}(\vartheta, \eta) + \sum_{n=1}^3 S_{Kn}(\vartheta, \eta) \cos(\omega_n(\eta, \omega_Q) t), \quad (1.25)$$

donde vemos que el factor de perturbación sólo depende de ω_Q , de η y, para el caso de monocristales, también de la posición relativa ϑ (que incluye a θ_1 , φ_1 , θ_2 y φ_2) entre la muestra (o los ejes principales del tensor GCE) y los detectores (direcciones $\vec{k}_1$ y $\vec{k}_2$).

Finalmente podemos decir que determinando ω_Q y η 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 1.5: Funciones $g_n(\eta)$ y cociente de las frecuencias ω_2/ω_1 y ω_3/ω_1 en función del parámetro de asimetría η .

REFERENCIAS

- [1] H. Frauenfelder and R. M. Steffen “*Alpha-Beta-and Gamma-Ray Spectoscopy*”, vol.2 (North- Holland, Amsterdam 1968) P.997.
- [2] M. Rentería, Trabajo de Diploma, Ap.2, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1987).
- [3] L. A. Mendoza Zélis, Tesis Doctoral, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1977a).
- [4] J. D. Jackson, “*Classical Electrodynamics*”, John Wiley & Sons, New York (1964), p. 101.
- [5] L. A. Errico, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).
- [6] M. Rentería, Tesis Doctoral, cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1992).

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2-1. MEDICIÓN DE LA CORRELACIÓN ANGULAR

2-1.1 ESPECTRO $R(t)$

La introducción de núcleos radiactivos en una dada muestra, los cuales decaen a través de una cascada γ - γ , nos permite obtener información de dicha muestra. Esto puede lograrse ya que los núcleos actúan como sondas en el interior del compuesto y, de esta forma la correlación angular de la radiación γ - γ que éstos emiten se verá perturbada por los campos extranucleares (de existir) que actúan sobre dichos núcleos.

Para determinar la interacción entre el tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) y el momento cuadrupolar nuclear Q del átomo sonda, debemos determinar el factor de perturbación $G(\vartheta, t)$ que presentamos en el Capítulo 1. Experimentalmente esto se logra determinando el número de coincidencias γ_1 - γ_2 en función del tiempo t transcurrido entre las dos emisiones, para un cierto número de posiciones angulares. Generalmente estos ángulos son tomados como 90° y 180° , ya que la distribución de radiación de un núcleo radiactivo que decae mediante una cascada γ - γ presenta una mayor diferencia relativa de intensidad para estos ángulos. De esta forma, el espectro de precesión de spin, al que llamaremos espectro PAC (del inglés Perturbed Angular Correlation) o $R(t)$ se define como:

$$R(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)}, \quad (2.1)$$

donde $C(\theta, t)$ representa en número de eventos γ_1 y γ_2 detectados en coincidencia en dos detectores separados un ángulo θ

$$C^{\text{exp}}(\theta, t) = A P_1 P_2 \varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_c W^{\text{exp}}(\theta, t) e^{-t/\lambda}. \quad (2.2)$$

En esta expresión A es la actividad de la muestra radiactiva, P_1 es la probabilidad de emisión de γ_1 por cada desintegración del núcleo sonda y P_2 la de γ_2 respecto de la emisión de γ_1 , ε_1 y ε_2 son las eficiencias absolutas de los cristales que detectan la radiación γ_1 y γ_2 , ε_c es la eficiencia absoluta del circuito de coincidencias, y λ la vida media del nivel intermedio de la

cascada $\gamma_1\text{-}\gamma_2$. La función de correlación angular perturbada experimental $W^{\text{exp}}(\theta, t)$ se obtiene a partir de la convolución de la expresión de $W(\theta, t)$ teórica (ecuación 1.11) con la resolución temporal finita del sistema analizador $r(t-t')$ y el decaimiento exponencial $e^{-t'/\lambda}$ del nivel intermedio. Esto quiere decir que para un tiempo t dado, la función $W^{\text{exp}}(\theta, t)$ contiene información tanto de tiempos posteriores como de tiempos previos a t

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = \frac{\int_0^\infty r(t-t')W(\theta, t')e^{-t'/\lambda} dt'}{\int_0^\infty r(t-t')e^{-t'/\lambda} dt'} = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\theta, t) \quad (2.3)$$

y dado que la dependencia de $W(\theta, t)$ está contenida en el factor de perturbación tenemos

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \frac{\int_0^\infty r(t-t')G(\theta, t')e^{-t'/\lambda} dt'}{\int_0^\infty r(t-t')e^{-t'/\lambda} dt'}. \quad (2.4)$$

En nuestro caso, es decir para un espectrómetro de cuatro detectores como el que muestra la Figura 2.1, $C(180^\circ, t)$ y $C(90^\circ, t)$ son combinaciones de cuatro espectros $C_{ij}(\theta, t)$ tomados entre los detectores i y j posicionados a 180° y 90° respectivamente

$$\begin{aligned} C(180^\circ, t) &= [C_{13}(t) + C_{31}(t)]^{1/2} [C_{24}(t) + C_{42}(t)]^{1/2} \\ C(90^\circ, t) &= [C_{12}(t) + C_{21}(t)]^{1/2} [C_{34}(t) + C_{43}(t)]^{1/2} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Figura 2.1: Distribución angular y nomenclatura de los cuatro detectores coplanares que posee nuestro espectrómetro PAC.

donde $C_{ij}(\theta, t)$ y $C_{ji}(\theta, t)$ son equivalentes dado que provienen del mismo par de detectores. Dado que las coincidencias se detectan experimentalmente, hay que tener en cuenta las coincidencias que se producen en forma accidental, es decir aquellas que el sistema de detección lo ve como una coincidencia y que físicamente no lo es. Estas coincidencias accidentales C_A son aquellas en que las radiaciones γ_1 y γ_2 detectadas provienen de distintos núcleos, y son proporcionales al cuadrado de la actividad de la muestra y a la resolución temporal del espectrómetro. De esta forma tenemos que $C^{\text{exp}}(\theta, t) = C(\theta, t) + C_A$. En la Figura 2.2 se muestran los espectros experimentales típicos de las coincidencias detectadas a 180° y a 90° .

Figura 2.2: Espectros experimentales de coincidencias γ - γ para $\theta = 180^\circ$ y $\theta = 90^\circ$. Estos espectros corresponden a ^{181}Ta en $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$.

Muestras policristalinas

Una muestra policristalina puede pensarse como compuesta por una cantidad inmensa de pequeños monocristales orientados al azar. De esta forma el Hamiltoniano (1.18) no será en general diagonal respecto a algún eje particular de simetría del monocristal. Por lo tanto al diagonalizar la matriz que representa al Hamiltoniano, rotándola para expresar los resultados en algún sistema donde el Hamiltoniano sea diagonal, e integrando sobre todas las posibles orientaciones de los monocristales que conforman el policristal se obtiene la anulación de los términos con $K_1 \neq K_2$ y $N_1 \neq N_2$ en la ecuación (1.9). De esta forma y teniendo en cuenta que el término A_{44} es despreciable frente al A_{22} (como veremos adelante) solo será relevante en la función de perturbación $G(\vartheta, t)$ (ecuación 1.12) el término G_{22} , con lo que la función de correlación queda expresada por

$$W^{\text{exp}}(\theta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}(\theta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) P_2(\cos(\theta)). \quad (2.6)$$

De esta forma el espectro $R(t)$ para el caso de muestras policristalinas se escribe:

$$R_P(t) = \frac{2[1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(-1) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(0)]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(-1) + 2 + 2A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)P_2(0)}. \quad (2.7)$$

Recordando que el polinomio de Legendre $P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$ tenemos que $P_2(-1) = 1$ y $P_2(0) = -1/2$, con lo que finalmente obtenemos

$$R_P(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n t), \quad (2.8)$$

donde los coeficientes S_{2n} sólo dependen del parámetro de asimetría η .

Muestras monocristalinas

Para el caso de muestras monocristalinas la situación es diferente, ya que no se anulan los términos con $K_I \neq K_2$ y $N_I \neq N_2$ en la ecuación 1.9, y por lo tanto se deben tener en cuenta todos los términos en la expresión del factor de perturbación $G(\vartheta, t)$ (ecuación 1.12), de esta forma la función de correlación queda expresada por:

$$W^{\text{exp}}(\vartheta, t) = 1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(\vartheta, t). \quad (2.9)$$

Con lo que el espectro $R(t)$ queda de la forma:

$$\begin{aligned} R_M(t) &= \frac{2[1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - 1 - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{1 + A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + 2 + 2A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)} \\ &= \frac{2}{3} \frac{[A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) - A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)]}{\left[1 + \frac{1}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(180, t) + \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}(90, t)\right]}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

En la ecuación 2.10, 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 uno en $A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}}$, con lo cual tenemos que:

$$R_M(t) \cong \frac{2}{3} A_{22}^{\text{exp}} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)]. \quad (2.11)$$

Si ahora definimos

$$G_{22}^{\text{exp}, \text{ef}}(t) = \frac{2}{3} [G^{\text{exp}}(180, t) - G^{\text{exp}}(90, t)] \quad (2.12)$$

y recordando la ecuación 1.14 tenemos que:

$$G_{22}^{\text{exp}, \text{ef}}(t) = \frac{2}{3} \left[\sum_{n=0}^3 (S_{Kn}(180, \eta) \cos(\omega_n t) - S_{Kn}(90, \eta) \cos(\omega_n t)) \right] \quad (2.13)$$

y podemos definir

$$S_{Kn}^{\text{ef}}(\eta) = \frac{2}{3} \sum_{n=0}^3 (S_{Kn}(180, \eta) - S_{Kn}(90, \eta)) \quad (2.14)$$

Con todo esto el espectro $R_M(t)$ para muestras monocristalinas puede escribirse:

$$R_M(t) \cong A_{22}^{\text{exp}} G^{\text{exp}, \text{ef}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{\text{ef}}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (2.15)$$

donde podemos ver que estos coeficientes efectivos $S_{Kn}^{\text{ef}}(\eta)$ no solo dependen de η sino también de la orientación en la que son detectadas las radiaciones γ_1 y γ_2 respecto de los ejes principales del tensor GCE, es decir respecto de la orientación de la muestra relativa al sistema de los detectores.

2-1.2 TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

Como vimos en la sección anterior, la forma de las expresiones del espectro $R(t)$ para el caso de muestras policristalinas $R_P(t)$ y para muestras monocristalinas $R_M(t)$ tienen la misma estructura:

$$R_p(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (2.16)$$

$$R_M(t) = A_{22} \sum_{n=0}^3 S_{Kn}^{ef}(\eta) \cos(\omega_n t) \quad (2.17)$$

lo cual, como veremos, nos permitirá analizar los datos de muestras monocristalinas con el programa TDPAC [1], en el cual se utiliza para ajustar a los datos experimentales el factor de perturbación para policristales de la ecuación 2.16. Para determinar la fracción de sondas f_i que experimentan una dada interacción hiperfina i , su frecuencia cuadrupolar ω_{Qi} , el parámetro de asimetría η_i y la distribución δ_i , el programa realiza un ajuste por cuadrados mínimos mediante un método iterativo a partir de un conjunto de valores iniciales dados, de forma tal de minimizar la diferencia entre el espectro experimental y el teórico. La calidad del ajuste se verifica mediante el test χ^2 [2] incorporado en el mismo programa. Este programa también nos proporciona la transformada de Fourier (al espacio de las frecuencias) de los espectros $R(t)$, la cual es sumamente útil para realizar una estimación a priori del contenido del espectro $R(t)$, sobre todo en el caso en que se encuentran presentes más de una interacción hiperfina.

Para el caso de muestras policristalinas, dados los parámetros ω_Q η δ que caracterizan a una dada interacción hiperfina, existe sólo una cuaterna fija de coeficientes $S_{2n}(\eta)$, independientemente de la orientación relativa entre la muestra y los detectores, con la única condición de que sumen a uno. Contrariamente, para el caso de las muestras monocristalinas, los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ dependen de la orientación relativa entre la muestra y los detectores. Este hecho puede tenerse en cuenta en el programa TDPAC permitiéndole a los coeficientes $S_{2n}(\eta)$ que varíen libremente ($(S_{2n}(\eta) \rightarrow S_{2n}^{libr}(\eta))$), hasta encontrar la cuaterna que minimiza al χ^2 , también con la condición de que sumen a uno. De esta forma estos coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ pueden identificarse con los coeficientes monocristalinos $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ que aparecen en la ecuación 2.17.

Una vez determinados los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$, producto del ajuste a los datos experimentales, se comparan con los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para diferentes orientaciones del tensor GCE respecto al sistema de referencias formado por los detectores. El objeto de esta comparación es poder determinar la orientación relativa del GCE respecto al sistema de los detectores, y conociendo la orientación relativa de los ejes cristalinos del monocristal respecto al sistema de detectores, podemos finalmente determinar la orientación del GCE (o al menos de su componente mayor V_{33} , según sea el caso estudiado) respecto de los ejes cristalinos del monocristal.

El programa SKNTA calcula los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ de la forma 2.14, en donde $S_{Kn}(180, \eta)$ y $S_{Kn}(90, \eta)$ son el promedio de las dos posibles configuraciones no equivalentes que tenemos presentes (una vez fijada la orientación relativa de los ejes principales del GCE en el sistema del laboratorio) para las detecciones a 180° y a 90° , respectivamente, para un espectrómetro de cuatro detectores coplanares como el esquematizado en la Figura 2.1. De esta forma tenemos que para un dado η los coeficientes son

$$\begin{aligned} S_{Kn}(180, \eta) &= \frac{1}{2} [S_{Kn}(1-3, \eta) + S_{Kn}(2-4, \eta)] \\ S_{Kn}(90, \eta) &= \frac{1}{2} [S_{Kn}(1-2, \eta) + S_{Kn}(2-1, \eta)] \end{aligned} \quad (2.18)$$

donde $S_{Kn}(i-j, \eta)$ se refiere a la situación en que la radiación γ_1 es detectada por el detector i y la radiación γ_2 por el detector j , y a su vez cada uno de estos coeficientes viene dado por

$$S_{Kn}(i-j, \eta) = S_{22}^n(i-j, \eta) + \frac{A_{24}}{A_{22}} S_{24}^n(i-j, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(i-j, \eta) + \frac{A_{44}}{A_{22}} S_{44}^n(i-j, \eta). \quad (2.19)$$

Los coeficientes de anisotropía $A_{K_1 K_2}$ para la sonda ^{181}Ta utilizada, y para el caso en que los cristales de los detectores son cilíndricos de diámetro y profundidad 51mm situados a 50mm de la muestra son [3]:

$$A_{22} = -0,227_3$$

$$A_{24} = -0,036$$

$$A_{42} = -0,177$$

$$A_{44} = -0,028_4$$

Del valor de estos coeficientes puede verse que el cociente A_{42}/A_{22} es el de mayor peso en la sumatoria 2.19, por lo que el programa SKNTA utiliza para calcular los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ el primer y tercer término de dicha sumatoria

$$S_{Kn}(\vartheta, \eta) = S_{22}^n(\vartheta, \eta) + \frac{A_{42}}{A_{22}} S_{42}^n(\vartheta, \eta). \quad (2.20)$$

De esta forma el programa calcula los coeficientes $S_{kn}^{ef}(\eta)$ en función de la orientación relativa del GCE respecto al sistema formado por los detectores, (en realidad respecto a la posición de γ_1 y γ_2 en el sistema de ejes principales, que es el sistema donde el tensor GCE es diagonal). De la comparación de estos resultados con los puntos experimentales (y viendo para que orientación del GCE utilizada en los cálculos de los $S_{kn}^{ef}(\eta)$ se acercan más) podemos determinar la orientación del GCE respecto a los ejes cristalinos del monocristal.

El programa SKNTA es una modificación del programa COEFFA [4] para poder ser utilizado con la sonda Ta, ya que originalmente fue hecho para la sonda Cd, la cual posee diferentes coeficientes de anisotropía. Este programa está basado en el formalismo presentado en [5].

2-1.2.a Función de ajuste “experimental” $R^{\text{exp}}(t)$

Como vimos anteriormente es posible analizar los datos de muestras policristalinas y monocristalinas con un mismo programa el cual utiliza como función de ajuste

$$R(t) = A_{22}^{\text{exp}} \tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n t), \quad (2.21)$$

donde para el caso de muestras monocristalinas los coeficientes $S_{2n}(\eta)$ se dejan libres ($(S_{2n}(\eta) \rightarrow S_{2n}^{\text{libr}}(\eta))$), permitiéndoles que varíen libremente en función de la orientación relativa entre el monocristal y los detectores. No obstante en la función experimental $R^{\text{exp}}(t)$ de ajuste que utilizamos, el factor de perturbación $\tilde{G}_{22}^{\text{exp}}(t)$ de la ecuación (2.21) se ve ligeramente modificada de modo de tener en cuenta los siguientes efectos:

Tamaño de los detectores y de la fuente: lo primero que debemos tener en cuenta es que el tamaño de los cristales centelladores de los detectores y el de las muestras a estudiar es finito y no puntuales como fueron supuestos para el cálculo de $W(\mathcal{G}, t)$. De esta forma, como veremos en la próxima sección de este capítulo, el ángulo sólido subtendido entre la fuente y los detectores no es infinitesimal, apartándose los resultados experimentales de las predicciones teóricas. Esta diferencia se ve en la atenuación de los factores de anisotropía $A_{K_1 K_2}$, es decir, la función experimental $W^{\text{exp}}(\mathcal{G}, t)$ tendrá una amplitud menor que la predicha teóricamente ($A_{22}^{\text{exp}} \leq A_{22}$).

Resolución temporal: como ya mencionamos anteriormente, debemos tener en cuenta la resolución temporal finita $r(t-t')$ del espectrómetro. Para determinar experimentalmente $r(t-t')$ se analiza la respuesta temporal del equipo ante coincidencias entre rayos γ originados en forma simultánea ($\Delta t=0$) en una muestra radioactiva. Esto se realiza detectando las coincidencias de los dos rayos γ de 511 keV que se suceden después de la aniquilación de positrones que sigue al decaimiento β^+ del ^{22}Na . En este proceso un positrón emitido por la fuente de ^{22}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 [2]. En la Figura 2.3 se muestra un espectro de estas coincidencias, donde el tiempo de resolución del equipo experimental $2\tau_{\text{res}}$ está dado por el ancho a mitad de altura de la función gaussiana ajustada a los datos experimentales.

Figura 2.3: Resolución temporal de nuestro equipo experimental obtenida con ^{22}Na y energías γ_1 - γ_2 de la cascada del ^{181}Ta [6]. La línea llena corresponde al ajuste con una función gaussiana a los puntos experimentales.

Si asumimos que la respuesta temporal del equipo $r(t-t')$ es gaussiana, la convolución de la forma (2.4) de $G(\mathfrak{g}, t)$ con esta respuesta temporal nos lleva a

$$G_{22}^{\text{exp}}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta) \cos(\omega_n t) e^{-\frac{1}{2} \tau_{\text{res}}^2 \omega_n^2} \quad (2.22)$$

lo cual introduce factores de la forma

$$S_{2n}^{\text{exp}}(\omega_n, \eta) = S_{2n}(\eta) e^{-\frac{1}{2} \tau_{\text{res}}^2 \omega_n^2} \quad (2.23)$$

En la figura 2.4 puede verse como varía el espectro experimental de una misma muestra medida con dos equipos de diferente resolución temporal, donde puede verse claramente como desaparecen las oscilaciones (y por lo tanto la información) cuando la resolución temporal empeora.

Figura 2.4: Espectros $R(t)$ del ^{181}Ta en K_2ZrF_6 tomados con equipos de diferente resolución temporal: **a)** con detectores de CsF (0.8 ns) y **b)** con detectores de NaI (3 ns) [7].

Distribución de frecuencias: esta distribución (δ) finita de frecuencias cuadrupolares alrededor de su valor medio ω_n , aparece debido a que un sólido no posee una red cristalina perfecta, sino que presenta diversos tipos de imperfecciones y defectos (vacancias, átomos intersticiales, daños por radiación, efectos de borde de grano, superficies, etc). Estas distribuciones pueden pensarse como gaussianas o lorentzianas, quedando el factor de perturbación $G_{22}^{\text{exp}}(t)$ pesado con esta distribución $P(\omega)$

$$G_{22}^{\text{exp}}(t) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} G_{22}^{\text{exp}}(t) P(\omega) d\omega = G_{22}^{\text{exp}}(t) e^{(-\omega_a \delta t)^p / p}, \quad (2.24)$$

donde $p=1$ para el caso de una distribución lorentziana y $p=2$ para el caso de una distribución gaussiana.

En la Figura 2.5 se muestra un espectro $R(t)$ que caracteriza a una dada interacción hiperfina con diferentes distribuciones de frecuencia.

Figura 2.5: Espectros $R(t)$ (simulados) para una única interacción caracterizada por (de arriba hacia abajo) $\delta = 0$; $\delta = 0,05$; $\delta = 0,10$ y $\delta = 0,15$. En todos los casos se consideró $\omega_Q = 100$ Mrad/s y $\eta = 0$.

Diferentes sitios cristallográficos: aún para una red cristalina perfecta, las sondas radiactivas pueden alojarse en sitios cuyo entornos cristallográficos no son equivalentes. De esta forma, la función de perturbación $G_{22}^{\text{exp}}(t)$ más general será una combinación lineal de funciones de la forma 2.22 pesados con factores f_i . Estos factores dan cuenta de la cantidad de sondas radiactivas que experimentan una interacción hiperfina dada, caracterizada por los parámetros ω_{Qi} , η_i y δ_i , más f_0 , el cual representa la fracción de núcleos que experimentan un GCE nulo. Estas fracciones deben cumplir la condición $f_0 + \sum_i f_i = 1$. En la Figura 2.6 se

muestra un espectro $R(t)$ en el que la sonda experimenta dos interacciones hiperfinas pesadas con el mismo factor.

Finalmente, teniendo en cuenta todos los factores mencionados, la función de ajuste tendrá la forma:

$$R^{\text{exp}}(t) = A_{22}^{\text{exp}} \left(f_0 + \sum_i f_i G_{22}^{\text{exp}^i}(t) \right) \quad (2.25)$$

donde para cada interacción hiperfina $G_{22}^{\text{exp}^i}(t)$ viene dada por :

$$G_{22}^{\text{exp}^i}(t) = \sum_{n=0}^3 S_{2n}(\eta_i) \cos(\omega_{i_n} t) e^{-\frac{1}{2} \tau_{\text{res}}^2 \omega_{i_n}^2} e^{(-\omega_{i_n} \delta_i t)^p / p} \quad (2.26)$$

Figura 2.6: Espectros $R(t)$ simulados (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha) para el caso en que una sonda experimenta dos interacciones hiperfinas del mismo peso ($f_1 = f_2 = 0,5$), asimetría ($\eta_1 = \eta_2 = 0$) y distribución ($\delta_1 = \delta_2$), caracterizadas por las frecuencias ω_{Q1} y ω_{Q2} . **a)** Espectro total, donde las dos interacciones están sumadas, y **b)** espectro correspondiente a cada interacción.

2-2. EQUIPO EXPERIMENTAL

2-2.1 DESCRIPCIÓN DEL ESPECTRÓMETRO PAC

Como vimos anteriormente, para determinar experimentalmente $G_{22}^{\text{exp}}(t)$ y de ahí determinar los parámetros que caracterizan una dada interacción hiperfina entre el átomo sonda y su entorno, es necesario medir las coincidencias $C^{\text{exp}}(\vartheta, t)$ para dos ángulos distintos entre pares de detectores (que en nuestro caso son 90° y 180°). La Figura 2.7 muestra un diagrama modular del espectrómetro PAC de lógica rápida-rápida utilizado en esta Tesis, PACAr [6], el cual fue desarrollado basado en algunas pocas experiencias previas halladas en la literatura [8]. Este espectrómetro está optimizado para muestras de baja actividad implantadas con ^{181}Hf (aunque también es utilizado con ^{111}In y ^{99}Mo), y está basado en un arreglo de cuatro detectores de BaF_2 coplanares (separados 90°), ocho discriminadores diferenciales rápidos (CFDD), un convertidor de tiempo en amplitud (TAC), una unidad de ruteo/coincidencias (RC) basada en una memoria reprogramable (EPROM), y una plaqueta multicanal *Nucleus* (MCA) de 8k montada en una computadora personal PC-AT 486.

Figura 2.7: Esquema de bloques de un equipo PAC de cuatro detectores con electrónica del tipo rápida-rápida.

Forma de los cristales centelladores

Los cristales centelladores son de BaF_2 ya que la rápida respuesta de su luz de centelleo permite una gran discriminación en tiempo, pero también en energía. Los cristales tienen forma de cono truncado con una base de 44mm de diámetro, una altura de 30 mm, un diámetro en la zona superior de 20 mm y un ángulo cónico de 90° , como se muestra en la Figura 2.8d. La cara inferior fue ópticamente pulida con el fin de lograr la transmisión de los fotones ultravioletas del cristal al tubo fotomultiplicador Philips XP2020Q acoplado al cristal, mientras que las superficies restantes son opacas (lijadas con esmeril y revestidas con cinta de teflón). Para optimizar la resolución del espectrómetro debemos optimizar la resolución temporal y la relación entre la señal (anisotropía experimental) y el error relativo en los puntos experimentales (del espectro $R(t)$), conocida como Figura de Mérito (FDM)

$$FDM = \frac{\text{señal}}{\text{error relativo}} = \frac{Q_2^2}{\sqrt{N}/N} = Q_2(\gamma_1)Q_2(\gamma_2)\sqrt{N} = \frac{A_{22}^{\text{exp}}}{A_{22}}\sqrt{N} \quad (2.27)$$

donde N es la tasa de coincidencias entre un par de detectores y Q_2 es el factor de atenuación debido a la corrección por ángulo sólido para cada detector:

$$Q_2 = \frac{J_2}{J_0} = \cos \theta_{\max} (1 + \cos \theta_{\max}) \quad (2.28)$$

$$J_2 = \int_0^{\theta_{\max}} P_2(\cos \beta) \varepsilon(\beta, E) \sin(\beta) d\beta \quad (2.29)$$

En esta expresión $\varepsilon(\beta, E) = 1 - e^{-\tau(E) \chi(\beta)}$ es la eficiencia, siendo $\tau(E)$ el coeficiente de absorción y $\chi(\beta)$ la longitud recorrida en el detector [9].

Se puede obtener una buena aproximación para cristales cilíndricos y γ de bajas energías suponiendo $\varepsilon(\beta) = 1$. Con todo esto tenemos finalmente que podemos escribir a la FDM de la forma [6]:

$$FDM \approx \cos^2 \theta_{\max} (1 + \cos \theta_{\max})^2 (1 - \cos \theta_{\max}), \quad (2.30)$$

donde esta expresión se maximiza para un $\theta_{\max} = 42.24^\circ$. Este valor está muy cercano a los 45° , el cual es la mitad del ángulo del cono ideal que maximiza la eficiencia en un arreglo de 4 detectores cónicos, dado que ellos cubren todo el espacio planar cuando tocan una muestra puntual (Figura 2.8b).

Un cristal centellador con forma de cono truncado como el que muestra la Figura 2.8d, es el que poseen los detectores de nuestro espectrómetro. En la Figura 2.8 se muestran varias formas posibles de cristales centelladores y se muestran las curvas de θ_{max} en función de la longitud de absorción. Las líneas marcadas sobre los cristales corresponden a líneas de longitud de absorción constante, incrementadas de a pasos de 10 mm. De esta forma cada punto en la curva es el valor de θ_{max} correspondiente a una cierta línea de longitud de absorción constante. Como puede verse en esta figura, el uso de cristales centelladores cónicos (Figura 2.8b) mejora la respuesta temporal de los detectores dado que se minimiza el tiempo de colección de luz en el cristal [10]. Si bien con esta geometría se obtienen los valores óptimos de la FDM, en general no se usan en la práctica [10].

Con la forma de los cristales centelladores de nuestro espectrómetro encontramos una buena optimización de la FDM, pudiendo lograr una distancia mínima fuente detector (en el caso ideal) de 10 mm, que es muy cercana a la distancia ideal que maximiza la FDM para nuestros cristales.

Figura 2.8: Comparación entre la forma de los cristales centelladores de nuestros detectores (d), y otras geometrías reportadas en la literatura (a, b y c)[10]. Las líneas marcadas sobre los cristales corresponden a líneas de longitud de absorción constante. En la parte inferior se muestra la dependencia de θ_{max} en función de la longitud de absorción. Las líneas punteadas son una hipotética continuación cilíndrica de los cristales.

2-2.2 BREVE DESCRIPCIÓN DEL FUNCIONAMIENTO DEL ESPECTRÓMETRO

Cuando un rayo γ es detectado por uno de los detectores, éste genera dos pulsos de salida, uno de dinodo y otro de ánodo. La amplitud del pulso de dinodo es proporcional a la energía del fotón detectado, mientras que el pulso de ánodo es de rápido crecimiento y solo lleva información del tiempo en que se produce la detección. La salida de dinodo solo es usada en una etapa anterior a la medida para seleccionar (“ventanear”) el rango de energía en los discriminadores, de modo tal que cada discriminador deje pasar sólo rayos de una dada energía (γ_1 o γ_2).

La salida de ánodo de cada detector es dividida en dos pulsos, uno de ellos es dirigido a un discriminador previamente “seteado” para dejar pasar los rayos γ_1 (“start”) mientras que el otro pulso es dirigido a uno que fue seteado para dejar pasar los rayos γ_2 (“stop”). A su vez cada uno de los discriminadores (“start” o “stop”) genera dos pulsos de salida, uno cuadrado positivo y lento dirigido a la unidad de ruteo RC, y otro negativo y rápido dirigido al TAC. Estos pulsos rápidos ingresan al TAC por dos entradas, “start input” (a las que llegan pulsos provenientes de los discriminadores “start”) y “stop input” (a las que llegan pulsos provenientes de los discriminadores “stop”). La función del TAC es generar pulsos rectangulares cuya amplitud es proporcional a la diferencia temporal entre la llegada de los pulsos a las entradas “start input” y “stop input”.

Cada pulso “start” (“stop”) que llega al TAC genera un pulso de validación “true start” (“true stop”), el cual es dirigido a la unidad RC para validar los pulsos provenientes de los discriminadores. De esta forma cada vez que se produce una coincidencia (de las doce posibles para un espectrómetro con cuatro detectores), la unidad RC genera un pulso de compuerta (“gate”). Como las señales entrantes a la unidad RC (energía) y del TAC (tiempo) no están muy retrasadas una de otras, ya que ambas se generan en los discriminadores rápidos, a esta configuración experimental se la conoce como “lógica rápida-rápida”.

Cabe destacar que el pulso “stop” es ligeramente retrasado en una cantidad fija, de modo de correr (hacia la derecha) el tiempo cero en el espectro final de coincidencias, pudiendo registrar solo las coincidencias accidentales en los canales situados a la izquierda de dicho tiempo cero. De esta forma resulta muy fácil identificar y sustraer de los espectros experimentales las coincidencias accidentales.

Finalmente las salidas del TAC y de “gate” (salida de la unidad RC validada por el TAC) ingresan al analizador multicanal de altura de pulsos (MCA), el cual contiene un convertidor analógico digital (ADC) y una memoria de almacenamiento de datos (RAM), con una capacidad de 8192 canales, otorgando 1024 canales a cada uno de los ocho espectros de

coincidencias adquiridos simultáneamente. El pulso “gate” que llega al MCA generado por la unidad RC cuando registra una coincidencia proveniente de un dado par de detectores, habilita la entrada de los pulsos provenientes del TAC, los cuales contienen información de la diferencia temporal transcurrida entre dos emisiones sucesivas. Los pulsos digitalizados por el ADC son enviados a la memoria RAM y almacenados en los canales (proporcionales a las alturas de los pulsos, y por ende al tiempo entre las emisiones detectadas) del octavo de memoria correspondiente, dependiendo del par de detectores del que provenga la información.

El resultado de una medida PAC es un conjunto de ocho espectros de coincidencias (cuatro de coincidencias detectadas a 90° y cuatro a 180°), de las doce posibles para una mesa de cuatro detectores (ocho de coincidencias a 90° y cuatro de coincidencias a 180°). El espectro de coincidencias “reales” está montado sobre un umbral constante de coincidencias accidentales, y consiste en la señal de precesión de spin montada sobre la curva de decaimiento exponencial (del nivel intermedio) de la sonda radiactiva, con la señal de precesión $A_{22}^{\text{exp}} G_{22}^{\text{exp}}$ montada sobre ella, como ya mostramos en la Figura 2.2.

2-2.3 PRESTACIONES Y RESOLUCIÓN DEL ESPECTRÓMETRO

2-2.3.a Resolución en energía y tiempo

La resolución en energía de nuestro espectrómetro fue medida para el pico de 662 KeV de la emisión del ^{137}Cs . Esta resolución se determinó midiendo el ancho a mitad de altura (AMA) de dicho pico, tal como se muestra en la Figura 2.9a. De este análisis obtuvimos un valor $\Delta E(\text{AMA})/E = 9.5_2 \%$.

Figura 2.9: a) Espectro de energías del ^{137}Cs y b) espectro de coincidencias de la cascada “prompt” 1173-1333 keV del ^{60}Co , tomados con los CFDD seleccionando las energías de 133-482 keV del ^{181}Ta .

La resolución temporal también fue determinada midiendo el ancho a mitad de altura, pero en este caso de un pico “prompt”. Este pico fue medido con ^{60}Co con los CFDD seleccionando las energías 133 keV-482 keV de la cascada $\gamma\gamma$ del ^{181}Ta , tal como se muestra en la Figura 2.9b. De este análisis obtuvimos un valor de 0.68₄ ns.

2-2.3.b Optimización de la distancia fuente-detector

Para determinar la distancia óptima de medida entre el detector (frente del detector) y la fuente radiactiva que maximice la FDM, y corroborar las ventajas de la forma cónica truncada de nuestros cristales centelladores, se realizaron una serie de experimentos PAC [6]. Estos experimentos fueron realizados con una fuente de 1mm de diámetro aproximadamente (tratando de simular una muestra puntual) de HfO_2 en polvo, irradiado con neutrones térmicos, y con una actividad de 5 mCi. Esta actividad es semejante a la de las muestras implantadas, dando una razón de coincidencias N a una distancia $d=1\text{cm}$ de 5 Hz (N es el número de coincidencias en un espectro $R(t)$ a $t=0$). Los niveles de discriminación de energías de los CFDD fueron dejados fijos durante los experimentos, pero los voltajes (HV) de los detectores fueron levemente corregidos para compensar los cambios en los pulsos de energía (voltaje) a medida que la tasa de coincidencias variaba al cambiar la distancia fuente-detector. También se realizó una corrección a la tasa de coincidencias $N(d)$ teniendo en cuenta el tiempo de vida media del ^{181}Hf . La Figura 2.10a muestra la anisotropía experimental A_{22}^{exp} en función de la distancia fuente-detector, comparada a su vez con predicciones de diferentes modelos para la corrección por ángulo sólido. Los modelos de detección en el frente y en el fondo son predicciones de la ecuación 2.28 suponiendo que todos los rayos γ son frenados en el frente o en el fondo del detector cilíndrico de 30 mm de espesor, respectivamente. Nuestros datos experimentales están próximos a las predicciones obtenidas al tener en cuenta la dependencia de la eficiencia con la energía y con la longitud de absorción (ecuaciones 2.28 y 2.29). Las líneas sólidas en esta figura son el resultado de un ajuste por cuadrados mínimos de un modelo cilíndrico, $\varepsilon(\beta)=1$, con dimensiones similares a nuestros cristales. De la medida del factor de atenuación ($Q_2 = A_{22}^{\text{exp}} / A_{22}^{\text{teor}}$) y de la tasa de coincidencias normalizadas $n(d) = N(d)/N(1,5\text{cm})$ (Figuras 2.10a y 2.10b) obtenemos la FDM normalizada como $FDM = Q_2^2 n(d)^{1/2}$ que tiene su máximo en $d=1.5\text{ cm}$ (Figura 2.10c), la cual es la posición más cercana en la que puede medirse con nuestro arreglo experimental, debido al recubrimiento de los cristales con teflón y cinta aisladora, como mencionamos anteriormente.

Figura 2.10: a) Anisotropía experimental tomada con nuestros cristales cónicos truncados de BaF_2 y comparados con diferentes modelos. b) Taza de coincidencias normalizada $n(d)=N(d)/N(1,5\text{cm})$. c) FDM normalizada definida como $Q_2^2 n(d)^{1/2}$ [6].

2-2.3.c Eficiencia

Finalmente y para concluir nuestra descripción de las características y prestaciones del espectrómetro utilizado en esta Tesis, vamos a presentar resultados de espectros $R(t)$ tomados en función del tiempo. Cabe aclarar que estas medidas fueron tomadas luego de haber realizado las correspondientes al estudio de la FDM, con lo cual la muestra ya tenía varias semanas menos de vida. Las medidas fueron tomadas a una distancia de 2,4 cm y como puede verse en la Figura 2.11, luego de 2 horas de adquisición de datos, el espectro presenta una muy buena resolución. No obstante cabe aclarar que luego de transcurrido solo 15 minutos de adquisición, la frecuencia cuadrupolar ya puede ser identificada.

Figura 2.11: Espectros $R(t)$ en función del tiempo de adquisición para $\text{HfO}_2\text{:}^{181}\text{Ta}$.

REFERENCIAS

- [1] A. Ayala, Tesis Doctoral, Apéndice C, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1995).
- [2] W. R. Leo, “*Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*”, 2^a edición, Springer Verlag, New York (1994).
- [3] U. Wrede, Tesis Doctoral, Universidad de Bonn, Alemania (1986).
- [4] Código fortran utilizado para calcular las frecuencias ω_n y las amplitudes S_{2n} para ^{111}Cd ($I=5/2$) en monocristales, desrollado por Wegner, Octubre de 1982, nueva versión Marzo de 1984, Universidad de Gottingen.
- [5] D. Wegner, *Hyperfine Interact.* **23**, 179 (1985).
- [6] M. Rentería, A. G. Bibiloni, G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, D. Richard and J. Runco, *Hyperfine Interact.* **181**, 145 (2008).
- [7] J. A. Martínez, A. M. Rodríguez, M. C. Caracoche, R. C. Mercader and A. López García, *Hyperfine Interact.* **11**, 261 (1981).
- [8] A. Bartos, K. Schemmerling, Th. Wenzel and M. Uhrmacher, *Nucl. Instr. And Meth. A* **330**, 132 (1993).
- [9] K. S. Krane, *Nucl. Instr. and Meth.* **98**, 205 (1972).
- [10] Butz, S. Saibene, Th. Fraenzke and M. Weber, *Nuc. Instr. and Meth. A* **284**, 417 (1989).

CAPÍTULO 3

MÉTODOS DE CÁLCULO DEL TENSOR GRADIENTE DE CAMPO ELÉCTRICO

3-1. MODELO DE CARGAS PUNTUALES

El sólido es un conjunto de partículas pesadas cargadas positivamente (núcleos) y partículas livianas cargadas negativamente (electrones) interactuando entre sí. Si consideramos solo la interacción electrostática entre éstos, el tensor gradiente de campo eléctrico V_{ij} puede expresarse como

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_{vol} \frac{\rho(\vec{r})(3x_i x_j - \delta_{ij} r^2)}{r^5} d\vec{r}, \quad (3.1)$$

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 gradiente de campo eléctrico (GCE) en cualquier punto del sólido.

El modelo de cargas puntuales PCM (del inglés Point Charge Model) 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 GCE. La contribución de la red es la originada 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 $Z = N|e|$ 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 ión 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 δ la delta de Dirac), la integral de la ecuación 3.1 se reduce a

$$V_{ij}^{red} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k_{ion}} \frac{N_k |e| (3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2)}{r_k^5} \quad (3.2)$$

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_{ik} , x_{jk} (con $i=1,2,3$) y r_k son las coordenadas y la distancia del ión k -ésimo a la sonda, respectivamente.

Para realizar los cálculos en el marco de este modelo es necesario conocer los parámetros de red del cristal (a , b , c), los ángulos α , β y γ las posiciones de todos los átomos en la celda unidad. Con estos datos podemos calcular, a partir de la ecuación 3.2, las componentes V_{ij} del tensor GCE. Los cálculos que se presentan en este trabajo se realizaron con el programa GITSUM [1]. 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 3.2. Una subrutina del programa [2] 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 η .

Es posible incluir en este cálculo la contribución al GCE originada por el carozo electrónico del átomo-sonda, el cual por ser una capa completa posee simetría “esférica” y da un GCE nulo. Se puede considerar que 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 (γ_∞) [3]. Este factor da cuenta del hecho que la intensidad de la interacción cuadrupolar nuclear producida por un GCE externo a la sonda (por ejemplo la contribución de la red) se ve modificada (en la mayoría de los casos amplificada) por los electrones ligados al núcleo en cuestión. El factor γ_∞ 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 Cd^{+2} es $\gamma_\infty = -29,27$, mientras que para el Ta^{+5} , $\gamma_\infty = -61,42$ [4]. Considerando este término, el GCE diagonalizado en el sitio del átomo-sonda viene dado por

$$V_{ii} = (1 - \gamma_\infty) V_{ii}^{red}, \quad (3.3)$$

mientras que la frecuencia cuadrupolar ω_Q y el parámetro de asimetría η se relacionan con las componentes V_{ii} a través de:

$$\omega_Q = \frac{eQ}{40\hbar} (1 - \gamma_\infty) V_{33}^{red} \quad (3.4)$$

y

$$\eta = \frac{V_{11}^{red} - V_{22}^{red}}{V_{33}^{red}} \quad (3.5)$$

siendo Q el momento cuadrupolar nuclear del núcleo-sonda.

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

3-2 TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD

Como dijimos anteriormente el sólido es un conjunto de partículas pesadas cargadas positivamente (núcleos) y partículas livianas cargadas negativamente (electrones) interactuando entre si. Si tenemos un sistema compuesto por N átomos de Z electrones, estamos frente a un problema de $N + ZN$ partículas interactuando electromagnéticamente entre sí y, debido al hecho de que estamos tratando con protones y electrones, necesitamos aplicar un tratamiento cuántico, es decir estamos frente a un problema cuántico de muchos cuerpos.

El Hamiltoniano exacto para este problema es

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (3.6)$$

donde M_i es la masa del núcleo que se encuentra en $\vec{R}_i$ y m_e la de los electrones que se encuentran en $\vec{r}_i$. En esta ecuación el primer término es el operador de energía cinética para el núcleo, mientras que el segundo lo es para los electrones. Los últimos tres términos describen la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo, entre electrones mismos y entre los núcleos respectivamente.

Dada la dificultad del problema y la incapacidad de obtener exactamente los autoestados (funciones de onda) es necesario realizar aproximaciones.

La primera de estas aproximaciones es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual se basa en el hecho de que los núcleos son mucho más pesados, y por lo tanto mucho más lentos que los electrones, y de esta forma podemos congelarlos en posiciones fijas asumiendo que los electrones se encuentran en equilibrio instantáneo con ellos. En otras palabras, sólo los electrones entran en juego en nuestro problema de muchos cuerpos. De esta forma los núcleos se reducen a fuentes de carga positiva, externo a la nube de electrones. Luego de haber aplicado esta aproximación tenemos un conjunto de NZ partículas negativas interactuantes, moviéndose en el potencial externo generado por los núcleos.

Las consecuencias en el Hamiltoniano 3.6 luego de aplicar esta aproximación son la desaparición del primer término (ya que los núcleos están “fijos” y no poseen energía cinética), mientras que el último término se reduce a una constante. De esta forma nos queda la energía cinética del gas de electrones, la energía potencial debida a la interacción entre electrones y la energía potencial debida a la interacción entre los electrones y el potencial (externo) generado por los núcleos, lo cual puede escribirse como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} . \quad (3.7)$$

El problema cuántico de muchos cuerpos obtenido luego de la aproximación de Born-Oppenheimer es mucho más simple que el original, aunque todavía muy difícil de resolver. Existen algunos métodos para reducir la ecuación 3.7 y convertirlo en un problema tratable. Uno de ellos es el método de Hartree-Fock, el cual es bastante bueno para átomos y moléculas, pero pobre en la descripción de un sólido.

Este método fue propuesto originariamente por Hartree en 1928, el cual consiste en postular que la función de onda de un sistema de muchos electrones puede ser escrita como el producto de las funciones de onda de cada electrón es decir

$$\Phi = \prod_i \varphi_i(\vec{r}_i) . \quad (3.8)$$

Cada una de estas funciones de onda satisface la ecuación de Schrödinger para una partícula inmersa en un potencial que tiene en cuenta la interacción con los otros electrones en la forma de un campo medio. En el método de Hartree los electrones son tratados como partículas distinguibles, recién en el método de Hartree-Fock se les da un carácter fermiónico, utilizando el principio de exclusión de Pauli para antisimetrizar la función de onda de muchos electrones mediante el determinante de Slater

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.9)$$

De esta forma el método de Hartree-Fock tiene en cuenta el “intercambio” entre los electrones, pero aún carece de la idea de correlación.

Con todo esto podemos ver que puede transformarse un problema de N cuerpos en N problemas de un cuerpo. No obstante existe otra manera de encarar el problema, en la cual el objeto fundamental deja de ser una función de onda φ que depende de las coordenadas de los N electrones interactuantes, para pasar a ser la densidad electrónica total $\rho(\vec{r})$. De esta forma una ecuación de Schrödinger con una función de onda de 3N variables (sin considerar el spin) puede ser escrita como una funcional de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ con solamente 3 variables (las que describen a $\vec{r}$). Este tratamiento se conoce como Teoría de la Funcional Densidad (DFT del inglés Density Functional Theory), y que detallaremos a continuación.

Basados en la teoría de Thomas-Fermi-Dirac, la cual es un modelo semiclásico para átomos pesados aislados en términos de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ 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 $\rho(\vec{r})$ [5]

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

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

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 $E[\rho(\vec{r})]$ ya que el Teorema no permite determinar su forma.

Estas aproximaciones consisten en escribir a la funcional $E[\rho(\vec{r})]$ como la energía total de Hartree más un término de correlación e intercambio $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [5]:

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{en}[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{mn}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (3.11)$$

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

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.12)$$

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

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (3.13)$$

lo cual se conoce como Aproximación de Densidad Local (LDA, del inglés Local Density Approximation). En general se elige a $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ de forma de reproducir la energía del gas de electrones [6].

Existe otra aproximación conocida como Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, del inglés Generalized Gradient Approximation) la cual es un refinamiento de la LDA. En esta aproximación $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ tiene la misma forma que la ecuación 3.13, pero acá ε_{xc} depende de la densidad y de la magnitud de su gradiente, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ [7].

Para determinar la densidad $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental que minimiza a $E[\rho(\vec{r})]$, Kohn y Sham demostraron que su valor está dado por la solución autoconsistente del conjunto de ecuaciones conocidas como ecuaciones de Kohn –Sham (K-S) [8]

$$\hat{H}_{KS} \mathcal{G}_i(\vec{r}) = [\hat{T} + \hat{V}_{en}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r})] \mathcal{G}_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \mathcal{G}_i(\vec{r}), \quad (3.14)$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{oc} \mathcal{G}_i^*(\vec{r}) \mathcal{G}_i(\vec{r}), \quad (3.15)$$

$\mathcal{G}_i(\vec{r})$ y ε_i son las autofunciones y autovalores de la ecuación de K-S de la partícula independiente, $\hat{T}$ es el operador de energía cinética, $\hat{V}_{en}(\vec{r})$ es el potencial coulombiano de los núcleos, $\hat{V}_H(\vec{r})$ es el potencial de Hartree y $\hat{V}_{xc}(\vec{r})$ es el potencial de intercambio y correlación (todos estos potenciales son operadores de energía potencial), donde estos dos últimos dependen de $\rho(\vec{r})$ en la forma

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = e^2 \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.16)$$

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.17)$$

De esta forma, dada una densidad inicial se obtienen los potenciales, los cuales permiten obtener los orbitales $\mathcal{G}_i(\vec{r})$ a partir de la ecuación 3.14, y con ellos se calcula una nueva densidad usando la ecuación 3.15. Con esta nueva densidad se repite el proceso iterativamente hasta lograr una solución autoconsistente dentro de la convergencia deseada.

3-3 MÉTODOS DE CÁLCULO *ab initio*

A continuación vamos a describir los dos métodos empleados para resolver las ecuaciones de K-S utilizados en esta Tesis, el método APW+lo (del inglés Augmented Plane Wave + local orbital) y el método CP-PAW (del inglés Car Parrinello – Projector Augmented Wave). Si bien ambos métodos se basan en dividir al sólido en esferas no superpuestas centradas en los sitios atómicos y en una región intersticial, con diferentes funciones de base en cada región y con un empalme continuo de las soluciones en la frontera de dicha región, poseen grandes diferencias en la forma de abordar el problema y en los cálculos, como veremos a continuación.

3-3.1 MÉTODO APW+lo

Como dijimos anteriormente el método APW+lo permite resolver las ecuaciones de Kohn y Sham. Para llegar a describir y entender este método vamos a realizar una descripción de los métodos APW, LAPW y LAPW+LO, las cuales son necesarias para finalmente abordar y poder comprender el método APW+lo.

3-3.1.a Método APW

El método APW (del inglés Augmented Plane Wave) fue desarrollado por Slater en 1937 [9]. Este método se basa en considerar dos regiones, una región centrada y próxima a los núcleos atómicos en donde el potencial y las autofunciones varían fuertemente, 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 (Región I), y en la región intersticial (Región II) como se muestra en la Figura 3.1.

Figura 3.1: Partición de la celda unidad en esferas atómicas (Región I) e intersticio (Región II).

En cada una de las regiones se utilizan bases diferentes:

Región I: se utilizan las funciones $\mathcal{G}(\vec{r})$ que son soluciones de la ecuación de Schrödinger en coordenadas esféricas

$$\mathcal{G}_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m}^{\vec{G}+\vec{k}} u_l(r, E) Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (3.18)$$

donde $Y_{l,m}(\vec{r})$ son armónicos esféricos y $u_l(r)$ es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} r u_l(r, E) = 0 \quad (3.19)$$

Región II: se utiliza una expansión en ondas planas:

$$\mathcal{G}_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (3.20)$$

donde $\vec{G}$ son los vectores de la red recíproca y $\vec{k}$ es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin. De esta forma la solución a la ecuación de K-S es expandida en esta base combinada

$$\Psi_{\vec{k}}^n = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) . \quad (3.21)$$

Para asegurar la continuidad de las funciones $g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r})$ en los bordes de las esferas (no de la derivada), se expanden en armónicos esféricos de las ondas planas, haciendo coincidir los coeficientes de componentes l,m en los bordes de las esferas. De esta forma los coeficientes $A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{G}}$ de la ecuación 3.18 quedan [10]

$$A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{G}} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(E_l, R_l)} J_l\left(\left|\vec{G} + \vec{k}\right| R_l\right) Y_{l,m}^*(\vec{k} + \vec{G}), \quad (3.22)$$

donde J_l es la función de Bessel de orden l . Estos coeficientes $A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{G}}$ son los coeficientes variacionales en el método APW.

En el método APW las funciones son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía E ($u_l(r, E)$), de esta forma el cálculo debe realizarse para diferentes valores de la energía E , con lo que se pierde libertad variacional.

3-3.1.b Método FP-LAPW

En el método LAPW (del inglés Linearized Augmented Plane Wave) no existe el inconveniente de que las funciones son soluciones de la ecuación radial de Schrödinger solo para la energía E . Esto es posible ya que se desarrolla a $u_l(r, E)$ en serie de Taylor alrededor de una dada energía E_l , quedándonos solamente con la parte lineal (términos de orden cero y orden 1) de dicho desarrollo. De esta forma las funciones de la base son ahora combinaciones lineales de las funciones $u_l(r, E_l) Y_{l,m}(\vec{r})$ y de sus derivadas con respecto a la energía $\dot{u}_l(r, E_l)$, donde $u_l(r, E_l)$ son exactamente iguales a las del método APW, mientras que las $\dot{u}_l(r, E_l)$ satisfacen:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r, E_l) = r u_l(r, E_l). \quad (3.23)$$

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:

$$g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} \left[A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r, E_l) + B_{l,m} \dot{u}_l(r, E_l) \right] Y_{l,m}(\vec{r}) \quad (3.24)$$

Región II:

$$g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}. \quad (3.25)$$

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 $\rho(\vec{r})$ del estado fundamental. En este método el potencial (o análogamente la densidad de carga) se expande en ambas regiones en la forma [11]

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(\vec{r}) & \text{Región I} \\ \sum_K V_K \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) & \text{Región II.} \end{cases} \quad (3.26)$$

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.

Anteriormente no se utilizaba la expansión 3.26, sino una aproximación denominada “muffin-tin”, la cual consiste en tomar solo los términos $l = m = K = 0$ en la ecuación 3.26. Esto equivale a tomar un promedio esférico para el potencial en el interior de las esferas atómicas, sin dependencia angular, y un promedio volumétrico en los intersticios, como se muestra en la Figura 3.2. 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 [12]:

$$\begin{aligned}
V_{33} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} 2 \lim_{r \rightarrow 0} (V_{20}(r)) \\
V_{22} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (-V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)) \\
V_{11} &= \left[\frac{5}{4\pi} \right]^{1/2} \lim_{r \rightarrow 0} (V_{22}(r)\sqrt{3} - V_{20}(r)),
\end{aligned} \tag{3.27}$$

donde a su vez el potencial puede ser calculado a partir de la densidad total de carga del sistema, incluyendo las cargas nucleares. La solución del problema de contorno [13] permite obtener los coeficientes $V_{lm}(r)$ del desarrollo del potencial. Por lo tanto, el valor de la componente con $l = 2$, $m = 0$ en $r = 0$ (y similarmente para la componente con $l = 2$, $m = 2$) puede obtenerse directamente a partir de [13] [14]:

$$V_{20}(r=0) = \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_i} \frac{\rho_{20}}{r^3} r^2 dr - \frac{4\pi}{5} \int_0^{R_i} \frac{\rho_{20}}{r^3} \left[\frac{r}{R_i} \right]^5 r^2 dr + 4\pi \sum_K V(K) J_2(KR_i) Y_{20}(\hat{K}), \tag{3.28}$$

siendo $J_2(KR_i)$ la función esférica de Bessel de orden 2. De esta forma, basados en DFT, podemos obtener el tensor GCE sin introducir factores adicionales (como el de Sternheimer) u otros factores correctivos arbitrarios. El primer término en la ecuación 3.28. corresponde a la integral sobre la densidad de carga multiplicada por el polinomio de Legendre con $l = 2$, dividido por r^3 , integrada solamente sobre la esfera atómica. Este término se denomina *de valencia*, puesto que se origina en la densidad electrónica no esférica de los electrones de valencia y de semicarozo dentro de la esfera atómica (recordemos que en esta aproximación la densidad de carga correspondiente al carozo se considera esféricamente simétrica, y por lo tanto no contribuye al GCE). El segundo término aparece al resolver el problema de la condición de contorno en el borde de las esferas atómicas y garantiza la continuidad del potencial en $r = R_i$. El tercer término se origina en la densidad de carga exterior a las esferas atómicas. La suma de los dos últimos términos de la ecuación 3.28 representan la contribución *de red*. Esta división en dos partes, una vez escogido el radio de la esfera atómica, es formalmente exacta, y no es idéntica a las comúnmente llamadas contribuciones de “valencia” y de “red” en el modelo de cargas puntuales, las cuales son sólo aproximaciones y, dada la forma en que PCM separa las fuentes del GCE [15], no tienen en cuenta efectos de hibridización entre los electrones de la sonda y sus vecinos.

Es interesante estudiar la forma del desarrollo de $\rho(r)$. Esta densidad se puede escribir:

$$\rho_{L,M}(r) = \sum_{E < E_F} \sum_{l,m} \sum_{l',m'} R_{l,m}(r) R_{l',m'}(r) G_{L,l,l'}^{M,m,m'} , \quad (3.29)$$

donde las funciones G son los llamados “Números de Gaunt” (básicamente, una integral sobre productos de armónicos esféricos). Debido a que en el cálculo del GCE sólo interviene la componente ρ_{20} , esto limita las contribuciones: para $L = 2$ y $M = 0$ sólo $l=l'=1$ y $l=l'=2$ (y en mucha menor medida $l=0, l'=2$) darán números de Gaunt no nulos. Estas son las llamadas contribuciones p - p , d - d (y s - d) al GCE [12].

Figura 3.2: Forma del potencial $V(r)$ para el caso de una red cuadrada bidimensional. **a)** “Full-potential”; **b)** Aproximación “muffin-tin”

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 calculando la superficie de energía para todas las posibles configuraciones de las posiciones atómicas (“mapeando” la superficie de energía), calculada 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

$$F_i = - \frac{dE_{total}}{d\vec{r}_i} \quad (3.30)$$

3-3.1.c Método FP-LAPW+LO

Como vimos en la sección anterior los estados de valencia, es decir estados que se escapan de la esfera de “muffin tin”, los cuales son los que intervienen en los enlaces químicos con los otros átomos, son tratados por el método FP-LAPW. Por otro lado los estados de carozo, que son aquellos que se encuentran completamente dentro de la esfera de “muffin tin” muy ligados al núcleo y que no participan directamente en los enlaces químicos, son tratados como si estuvieran en sus átomos libres pero sujetos al potencial debido a los estados de valencia. Sin embargo existen estados que no están ni completamente en el carozo ni en la valencia, los cuales son denominados estados de semicaroza. El problema viene cuando existen mas de un estado de con el mismo l pero distinto número cuántico principal n y donde uno de ellos es un estado de semicaroza, es decir ¿qué energía elegimos para la linearización? Este dilema se resuelve agregando otro tipo de funciones de base, llamadas orbitales locales (LO), al conjunto de la base de las funciones LAPW. Estas funciones se definen como:

Región I:

$$g_{l,m}^{\alpha',LO}(\vec{r}) = [A_{l,m}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + B_{l,m}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{l,m}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'})] Y_{l,m}(\vec{r}') \quad (3.31)$$

Región II:

$$g_{l,m}^{\alpha',LO}(\vec{r}) = 0 \quad (3.32)$$

Un orbital local es definido para estados con l y m particulares, y de un dado átomo α' . El símbolo $'$ indica que son considerados todos los átomos de este tipo en la celda unidad, no sólo los átomos inequivalentes. Un orbital local es cero en la región intersticial y en las esferas de “muffin tin” de los otros átomos, y de aquí su denominación de orbital local. Dentro de la esfera de “muffin tin” del átomo α' son usadas las mismas $u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'})$ y $\dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'})$ que las usada en la base LAPW, con un valor para la energía de linearización $E_{1,l}^{\alpha'}$ correspondiente al mayor de los estados de valencia (es decir de los posibles estados con el mismo l pero distinto número cuántico principal n). Por otro lado el menor de estos estados, el cual se comporta mas como un estado del átomo libre, posee un pico a una energía $E_{2,l}^{\alpha'}$, por lo tanto una función radial a esa energía $u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'})$ será suficiente para describirlo.

Otra característica importante de los orbitales locales es que no son conectados a las ondas planas existentes en las regiones intersticiales, por lo tanto no tienen dependencia en $\vec{k}$ o $\vec{G}$.

3-3.1.d Método APW+lo

Funciones de base del APW+lo “puro”

Como vimos anteriormente, el problema con el método APW era la dependencia de las funciones de la base con la energía. Esta dependencia podía ser removida en el método LAPW+LO, a expensas de tener un tamaño algo mayor de la base (debido al mismo LAPW y a los orbitales locales que se agregan). En el método APW+lo que describiremos a continuación, el conjunto de las funciones de base será independiente de la energía y permanecerá teniendo el mismo tamaño que en el método APW. En este sentido APW+lo combina lo mejor de los métodos APW y LAPW+LO.

El conjunto de funciones de la base en el método APW+lo (a las que llamaremos funciones APW+lo) contiene dos clases de funciones. La primera de ellas se trata de funciones APW con un conjunto de energías fijas E_l^α y que se definen como:

Región I:

$$g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}} u_l(r', E_l^\alpha) Y_{l,m}(\vec{r}') \quad (3.33)$$

Región II:

$$g_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}}, \quad (3.34)$$

donde $u_l(r', E_l^\alpha)$ es la solución regular de la ecuación radial de Schrödinger para la energía E_l^α , y al igual que antes $\vec{G}$ son los vectores de la red recíproca y $\vec{k}$ es el vector de onda dentro de la primera zona de Brillouin.

Como ya es sabido, a energías fijas esta base no da una buena descripción de las autofunciones. Por lo tanto el conjunto de las funciones de la base es aumentado con un segundo tipo de funciones. Estas funciones son orbitales locales, pero de otro tipo a las usadas en el método LAPW+LO, por lo tanto vamos a señalarlas con “lo” en lugar de con “LO”, y se definen como:

Región I:

$$g_{l,m}^{\alpha',lo}(\vec{r}) = [A_{l,m}^{\alpha',lo} u_l^{\alpha'}(r', E_{l,l}^{\alpha'}) + B_{l,m}^{\alpha',lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r', E_{l,l}^{\alpha'})] Y_{l,m}(\vec{r}') \quad (3.35)$$

Región II:

$$g_{l,m}^{\alpha',lo}(\vec{r}) = 0 \quad (3.36)$$

En este caso se utiliza el mismo conjunto de energías que para las funciones APW, aunque no es estrictamente necesario. Los coeficientes $A_{l,m}^{\alpha',lo}$ y $B_{l,m}^{\alpha',lo}$ son determinados por normalización y

por el requisito de que los orbitales locales tengan un valor exactamente cero en el borde de las esferas de “muffin tin” (no pendiente cero). Nuevamente el símbolo $\hat{\cdot}$ indica que son considerados todos los átomos de este tipo en la celda unidad, no sólo los átomos inequivalentes. De esta forma las funciones APW y los orbitales locales son continuas en el borde de la esfera de “muffin thin”, pero para ambas su primera derivada es discontinua.

De esta forma para obtener predicciones confiables de los cálculos, el tamaño de la base del método APW+lo es comparable con el del método APW y por lo tanto menor que en método LAPW+LO.

Funciones de base mixtas LAPW/APW+lo

La razón por la que el método LAPW+LO necesita un mayor número de funciones en la base que el método APW+lo se debe a unos pocos estados que son muy “costosos” para ser tratados con LAPW, estos son:

- Estados de valencia d o f .
- Estados en átomos que tienen una esfera de “muffin tin” mucho mas pequeñas que otras esferas en la celda unidad.

Por lo tanto es ventajoso tratar estos estados con el método APW+lo, y permanecer usando LAPW para todos los otros estados. Esto es debido a que para tratar un dado estado con APW+lo son necesarias adicionar $2l+1$ orbitales locales por cada átomo adheridos a las funciones de la base. Esto hace que para el mismo parámetro RK_{MAX} (el cual se define como el producto entre el radio de “muffin tin” más chico de todos los presentes en la celda unidad y el vector de onda de la red recíproca mas grande) el tamaño de la base APW+lo sea considerablemente mayor que la base LAPW. Esta aparente dificultad es compensada con el hecho de que, para obtener resultados adecuados, es necesario un parámetro RK_{MAX} más pequeño en el método APW+lo que en el método LAPW. No obstante es conveniente usar estas funciones extras sólo donde sea necesario usarlas, lo cual conduce a usar una base mixta LAPW/APW+lo, es decir usamos las ecuaciones 3.24 y 3.25 para todos los átomos y, para uno o más átomos y uno o más orbitales locales usamos las ecuaciones 3.33 y 3.34. Por lo tanto las funciones correspondientes $\mathcal{G}_{l,m}^{\alpha,lo}(\vec{r})$, ecuaciones 3.35 y 3.36, son agregadas al conjunto de la base. Esta base mixta es lo que propone el código WIEN2K [16].

APW+lo con Orbitales Locales (APW+lo+LO)

Con las funciones de la base APW podemos tener los mismos problemas con los estados de semicaroza, tal como vimos anteriormente al estudiar el método LAPW+LO. Este problema puede solucionarse de la misma forma que antes, es decir, agregando orbitales locales (LO). De esta forma la definición de los LO para APW+lo es:

Región I:

$$g_{l,m}^{\alpha',LO}(\vec{r}) = [A_{l,m}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{1,l}^{\alpha'}) + C_{l,m}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r', E_{2,l}^{\alpha'})] Y_{l,m}(\vec{r}') \quad (3.37)$$

Región II:

$$g_{l,m}^{\alpha',lo}(\vec{r}) = 0. \quad (3.38)$$

En este caso no aparece el término que depende de $\dot{u}_l^{\alpha'}$, en contraste con los LO del método LAPW. Los coeficientes $A_{l,m}^{\alpha',LO}$ y $C_{l,m}^{\alpha',LO}$ son determinados requiriendo que los LO estén normalizados y que tengan valor cero (no pendiente cero) en el borde de la esfera.

3-3.2 MÉTODO PAW

El método PAW (del inglés Proyecto Augmented Wave) también es un método “all-electron” (AE) autoconsistente que divide al espacio en regiones que encierran a los núcleos y en regiones intersticiales como muestra la Figura 3.1. En este método las ecuaciones de K-S son resueltas a través de un abordaje de Car-Parrinello, el cual transforma el problema de obtener la estructura electrónica y la geometría de equilibrio en un único problema el cual es tratado a través de ecuaciones de movimiento de Newton [17].

Como dijimos anteriormente y al igual que en el método APW, el espacio es dividido en dos regiones: una región esférica I que encierra a los núcleos (zona de aumento) donde se usa una base de funciones localizadas tipo atómicas (producto de una función radial con armónicos esféricos), y una región II (zona intersticial) donde se utiliza una expansión en ondas planas. En el caso de PAW el radio de la región I está dado por $3.4r_{cov}-0.1$ [18] donde r_{cov} es el radio covalente para cada átomo en cuestión. La determinación de esta elección está basada en el hecho de que la función de onda no tenga más nodos a partir de este valor dentro de la red radial. El enlace continuo de las funciones de onda y sus derivadas en el borde de la región I, y a diferencia del método LAPW, se hace mediante funciones proyectoras o proyectores (como se verá en la próxima sección).

El método PAW posee como característica el combinar las ventajas de los abordajes AW (tal como el LAPW), los cuales utilizan ondas parciales con bases tipo atómicas dentro de esferas que encierran a los núcleos y ondas planas en las regiones intersticiales (Región I y Región II de la Figura 3.1 respectivamente), y las ventajas de los abordajes de los métodos de Pseudo Potenciales a través de sus pseudo funciones (funciones auxiliares). En este método las funciones son calculadas durante el ciclo autoconsistente, mientras que los proyectores y las ondas parciales una vez calculados no varían más en el transcurso del cálculo.

Este abordaje aumenta la eficiencia computacional en relación a los métodos AW (tal como el LAPW), y por lo tanto el método PAW es un método AE con un costo computacional menor, mas parecido al de los métodos de pseudo potenciales.

Funciones de la base

El PAW es un método de primeros principios que describe las funciones de onda de todos los electrones constituyentes del sistema, es decir los de valencia y los de carozo, los cuales son tratados por separado. Abordaremos primero el tratamiento de los electrones de valencia, que son los que intervienen en las interacciones químicas, y luego los de carozo, que por encontrarse en capas electrónicas cerradas y no estar en las cercanías de otros átomos, no participan en las interacciones químicas, tornándose más simples de tratar.

Una función de onda AE en el método PAW está dada por:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \quad (3.39)$$

la cual es una función de onda de K-S, donde el índice i se extiende sobre los sitios atómicos R. Por simplicidad el índice n que rotula a la función de onda será omitido en lo que sigue.

Estos términos tienen características y roles particulares. El primer término llamado función de onda auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$, es idéntico a la función de onda fuera de la Región I (ver Figura 3.3)

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \quad (\text{fuera de la Región I}) \quad (3.40)$$

El segundo término está constituido por funciones de ondas parciales $|\phi_i\rangle$ soluciones de la ecuación de Schrödinger para un átomo aislado, la cual está dada por una función radial multiplicada por armónicos esféricos $|\phi_i\rangle = R_{nl}(\vec{r})Y_{lm}$, y por funciones proyectoras $|\tilde{p}_i\rangle$ dentro de la Región I y que difieren para cada sitio atómico R. Este segundo término es idéntico a la función de onda AE dentro de la Región I (Figura 3.3)

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad (\text{dentro de la Región I}) \quad (3.41)$$

El tercer término tiene la función de cancelar la función auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$ dentro de la Región I y la contribución de las ondas parciales $|\phi_i\rangle$ fuera de la Región I (Figura 3.3).

Figura 3.3: Representación esquemática de las tres contribuciones para la función total de un electrón. De arriba hacia abajo son: la función de onda total, la función de onda auxiliar, la función de onda parcial y la función de onda parcial auxiliar. La función de onda auxiliar es idéntica a la total fuera de la Región I, y la función de onda parcial es idéntica a la total dentro de dicha región.

La estructura de la base de PAW está en estas tres contribuciones y en la manera en que éstas se combinan en la frontera de la Región I, con una notable ganancia computacional en relación a los demás métodos AW, sin pérdida de información [19].

Operador de transformación

Para obtener la función de onda total ψ para un electrón, el método PAW utiliza un operador lineal T , llamado operador de transformación, el cual conduce a una función de onda computacionalmente más adecuada al cálculo:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i|. \quad (3.42)$$

Aquí presentamos, de forma simplificada, las propiedades básicas de construcción de las funciones de la base para los electrones de valencia en PAW. En las referencias 18 y 19 puede verse una descripción detallada para la obtención de las funciones de onda AE parciales y proyectoras.

Funciones de onda de carozo

Los orbitales de K-S de una partícula para los electrones de carozo, tienen la misma forma estructural que las funciones de onda de valencia (ecuación 3.39):

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + \left(|\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \right), \quad (3.41)$$

donde c designa los estados de carozo. Es importante notar que no es necesario definir funciones proyectoras para los estados de carozo, dado que los coeficientes de las ondas parciales son siempre iguales a la unidad.

En PAW los electrones de carozo son tratados utilizando la “aproximación de carozo congelado”, donde la densidad electrónica del carozo es la del átomo aislado correspondiente. Otra característica importante es que las funciones de carozo son construídas de forma tal que sean ortogonales a las funciones de onda de valencia [18].

Valores esperados

Podemos ahora utilizar la ecuación 3.39 para obtener un valor esperado de un dado operador A

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle, \quad (3.44)$$

donde f_n es la ocupación del estado n .

Por otro lado, dado el operador de transformación T podemos obtener un operador auxiliar $\tilde{A} = T^t A T$, donde T^t es el transpuesto de T , y entonces, a partir de la función de onda auxiliar, podemos calcular $\langle A \rangle$ como

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | T^t A T | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (3.45)$$

Reescribiendo las funciones de onda de la forma del segundo y tercer término de la ecuación 3.39, tenemos dentro de la Región I

$$\begin{aligned} |\psi_R^1\rangle &= \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \\ |\tilde{\psi}_R^1\rangle &= \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Considerando el cálculo para un solo electrón, y aplicando las ecuaciones 3.46 en la ecuación 3.44 obtenemos:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \left| A \right| \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R'^1 - \tilde{\psi}_R'^1) \right\rangle. \quad (3.47)$$

Este resultado genera una serie de sumas infinitas para el cálculo de cualquier valor esperado, pero en la práctica, la serie se trunca en un término a partir del cual la suma de más funciones no altera el resultado dentro de un grado de precisión deseado [18]. Desarrollando la ecuación 3.47 tenemos:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle) + \sum_{R=R'} (\dots) + \sum_{R \neq R'} (\dots), \quad (3.48)$$

donde los términos de las sumatorias con $R=R'$ y $R \neq R'$ se anulan para operadores locales y quasi-locales cuando la función de onda converge [18].

Finalmente, y teniendo en cuenta el término correspondiente a los electrones de carozo, la expresión explícita para el cálculo de valores esperados en PAW está dada por:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left[\langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle) \right] + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle. \quad (3.49)$$

Esta ecuación es la que utiliza PAW para el cálculo de cantidades observables tales como las densidades de carga y el Gradiente de Campo Eléctrico en los núcleos.

Dinámica molecular *ab initio* de Car-Parrinello

Como vimos anteriormente resolver las ecuaciones de Kohn-Sham significa encontrar los autoestados y autovalores del estado fundamental. Para eso es necesario diagonalizar la matriz del Hamiltoniano en la base $|\psi_n\rangle$. Aunque este problema es facilitado por el uso del espacio recíproco, el costo computacional aumenta rápidamente con el número de átomos de la celda unidad, lo cual limita el cálculo de sistemas con celdas muy grandes [20]. El abordaje sugerido por Car-Parrinello (CP) [17] encuentra una solución para las ecuaciones de K-S evitando una costosa diagonalización de matrices. En lugar de esto, se trata a la función de onda y a la dinámica nuclear de la misma forma, lo que previene errores de convergencia en la determinación de las fuerzas [17].

La idea básica de la dinámica molecular de Car-Parrinello (DMCP) es utilizar un artificio que consiste en tratar el problema cuántico dentro del formalismo de la mecánica clásica, donde las funciones de onda electrónicas y los núcleos son coordenadas generalizadas del Lagrangiano del sistema. Los métodos usuales de dinámica molecular tratan a los átomos como partículas clásicas [21], y la novedad introducida por CP fue tratar a las funciones de onda como coordenadas generalizadas.

Este tratamiento “clásico” se logra utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer, construyendo el Lagrangiano y aplicando el principio variacional de mínima acción, obteniendo un par de ecuaciones de movimiento de Newton para los electrones y los núcleos [17]. Estas ecuaciones son resueltas con la técnica del roce simulado, para la cual se deben introducir coeficientes de rozamiento para los electrones y para los núcleos, con el fin de reducir la energía del sistema hasta llegar al mínimo definido por la PES (Potencial-Energy-Surface) [17]. Por lo tanto las ecuaciones de movimiento son:

$$\begin{aligned} m_\psi |\ddot{\psi}_i\rangle &= -\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} + \frac{1}{f_i} \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle - \alpha_\psi m_\psi |\dot{\psi}_i\rangle \\ M_A |\ddot{R}_A\rangle &= -\frac{\partial E}{\partial R_A} - \alpha M_A \ddot{R}_A, \end{aligned} \quad (3.50)$$

donde α_ψ es el coeficiente de fricción para los orbitales electrónicos y α para los núcleos. Al agregarlo al sistema obtenemos $|\dot{\psi}_i\rangle \rightarrow 0$. Para una fricción también tendiendo a cero, la ecuación 3.50 se torna (a menos de una transformación unitaria) en la ecuación de K-S (ecuación 3.14):

$$\frac{\delta E}{\delta \langle \psi_i |} = \frac{1}{f_i} \sum_j \Lambda_{ij} |\psi_j\rangle = H_{KS} |\psi_i\rangle \quad (3.51)$$

Para una geometría de equilibrio $\{R_A\}$, el Lagrangiano ofrece un resultado físico, donde los multiplicadores de Lagrange son los autovalores de K-S ($\Lambda_{ij} = E_{KS}$).

REFERENCIAS

- [1] GITSUM, código facilitado por J. Kesten, ZPI Göttingen (1988).
- [2] EIGEN, 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).
- [3] 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).
- [4] F. D. Feiock and 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+} .
- [5] H. Hohemberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [6] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhorf and Y. Wang, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Physical Review **140** (4A), 1133 (1965).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937).
- [10] S. Cottenier “Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction” (2002).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz and P. Herzig, Phys. Rev. B **37**, 2792 (1988).
- [12] P. Blaha, P. I. Sorantin, C. Ambrosch and K. Schwarz, Hyp. Int. **51**, 917 (1989).
- [13] M. Weinert, J. Math Phys. **22**, 2433 (1981).
- [14] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051 (1990).
- [21] M. Rentería, Tesis Doctoral, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina (1992); M. Rentería, C. P. Massolo and A. G. Bibiloni, Mod. Phys. Lett. B **6**, 1819 (1992).
- [16] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, „WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties“ (Karlheinz Schwarz, Technical Universität Wien, Austria, 1999).
- [17] R. Car and M. Parinello. Phys. Rev. Lett. **55**, 2493 (1985).
- [18] P. E. Blöchl. Phys. Rev. B, **50**, 17953 (1994).
- [19] P. Blöchl. www.arxiv.org/abs/cond-mat/0201015 (2002)

-
- [20] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1253 (1999).
- [21] M. C. Payne, M. C. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).

CAPÍTULO 4

SISTEMAS ESTUDIADOS

4-1. ÓXIDOS CON ESTRUCTURA RUTILO (TiO_2 y SnO_2)

Los óxidos TiO_2 y SnO_2 pertenecen estructuralmente al grupo rutilo, grupo espacial $D_{4h}^{14}(P4mm)$. Esta estructura posee un solo sitio de catión coordinado con seis oxígenos primeros vecinos. Estos seis oxígenos forman un octaedro distorsionado alrededor del catión (Ti^{4+} , Sn^{4+}), donde el plano de la base del octaedro está formado por cuatro oxígenos (O1) que se encuentran a la misma distancia del catión, y los vértices por los otros dos átomos de oxígeno (O2), situados ambos a una misma distancia. En la Figura 4.1a 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 cristalina, las cuales difieren en una rotación de 90° alrededor del eje c , como lo muestra la Figura 4.1b.

Figura 4.1: **a)** Celda unidad de los óxidos con la estructura rutilo mostrando la coordinación del catión (esferas negras) con sus seis oxígenos primeros vecinos (esferas claras). **b)** Orientaciones que presentan los octaedros de oxígenos alrededor de los cationes en la estructura rutilo. Las orientaciones difieren en una rotación de 90° alrededor del eje c .

La celda unidad de este óxido es tetragonal ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) y posee dos moléculas (seis átomos, 2 cationes y cuatro oxígenos), 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 $\pm(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$. Los parámetros internos y de red de estos óxidos son:

$$\text{TiO}_2: u = 0,30493_7$$

$$a = b = 4,5845_1 \text{ \AA} ; c = 2,9533 \text{ \AA} \quad [1]$$

SnO₂: $u = 0,3056_1$

$$a = b = 4,7374_1 \text{ \AA} ; c = 3,1864 \text{ \AA} \quad [2]$$

Con esto tenemos que las distancias entre cada catión y sus 6 oxígenos primeros vecinos (4 O1 y 2 O2 respectivamente) son:

TiO₂: $d(\text{Ti-O1}) = 1,944 \text{ \AA}$ $d(\text{Ti-O2}) = 1,977 \text{ \AA}$

SnO₂: $d(\text{Sn-O1}) = 2,058 \text{ \AA}$ $d(\text{Sn-O2}) = 2,047 \text{ \AA}$

Propiedades generales de los compuestos.

En cuanto al tipo de enlace de estos compuestos, el TiO₂ presenta un carácter parcialmente covalente, como lo demuestran diferentes cálculos (de clusters y de primeros principios) de la densidad electrónica de carga de estos compuestos [3,4] y estudios experimentales [2]. Para el caso del SnO₂, los enlaces Sn-O presentan un cierto grado de covalencia, aunque menor al de los enlaces Ti-O en TiO₂ [2]. En efecto, las distancias catión-oxígeno en SnO₂ son mayores que en TiO₂, siendo esperable un grado menor de covalencia en el primero.

TiO₂: El TiO₂ es un semiconductor de ancho “gap”, el cual en el estado monocristalino es de color blanco transparente. El valor experimental de la banda prohibida de energía (“gap”) es de 3,0 eV [5], mientras que cálculos LAPW predicen un valor de 1,5 eV [4] 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 GGA.

SnO₂: El SnO₂ es un semiconductor de tipo *n* y, al igual que el TiO₂ posee un ancho “gap”, cuyo valor experimental medido sobre películas delgadas es de 3,7-3,8 eV [6]. Las propiedades electrónicas fueron ampliamente estudiadas por Robertson [7], empleando cálculos “tight binding” y encontrando una buena predicción para la energía de gap de 3,6 eV.

4-2. ÓXIDOS CON ESTRUCTURA CORUNDUM (α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, y α -Cr₂O₃)

Los óxidos α -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, y α -Cr₂O₃ cristalizan en la estructura corundum y pertenecen al grupo espacial D_{3d} (R-3c). Dicha estructura posee un solo sitio equivalente de catión (Al⁺³, Fe⁺³, Cr⁺³) con seis átomos oxígeno primeros vecinos, distribuidos axialmente simétricos respecto del eje $c = [001]$, formando dos tetraedros unidos por un vértice en común que contiene al catión, como muestra la Figura 4.2. Si bien existe un único sitio para los

cationes, los dos tetraedros constituidos por los oxígenos primeros vecinos presentan dos configuraciones diferentes, las que se pueden describir fácilmente observando a la celda desde una vista a lo largo del eje c . Ambas configuraciones se relacionan a través de una transformación de inversión, como se muestra en la Figura 4.2b. Estas dos configuraciones de los oxígenos primeros vecinos se encuentran rotadas aproximadamente 60° , ya que el parámetro interno v (el cual está relacionado con las posiciones de los oxígenos) no vale exactamente $1/3$ (para ninguno de los tres óxidos aquí estudiados), valor para el cual se encontrarían rotados exactamente 60° .

La celda unidad es hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ y $a = b \neq c$) y contiene 6 moléculas de dicho óxido, esto es 12 cationes (átomos metálicos) y 18 átomos de oxígeno. Las posiciones especiales de los cationes son $\pm(0,0,u')$; $\pm(0,0,u'+1/2); rh$, y la de los oxígeno $\pm(v,0,1/4)$; $\pm(0,v,1/4)$; $\pm(-v,-v,1/4); rh$. Cada terna del tipo (m_1, m_2, m_3) expresa las coordenadas del átomo en cuestión en fracciones de los parámetros de red. De este modo, el vector posición del átomo de la terna ejemplificada será: $\vec{r} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$, y “ rh ” (rhombohedral) significa que a cada terna hay que sumarle $(1/3, 2/3, 2/3)$ y $(2/3, 1/3, 1/3)$ para obtener el resto de las posiciones de los átomos de la celda primitiva.

Figura 4.2: **a)** Estructura cristalina del grupo corundum. Los 12 cationes que posee la celda unidad están representados de color negro y los oxígenos en gris. **b)** Coordinación de los cationes con sus seis oxígenos primeros vecinos (izquierda), y las orientaciones relativas de los tetraedros de oxígeno, que se relacionan a través de una transformación $\hat{S}_6$ (derecha), vistas a lo largo del eje c .

Los parámetros internos y de red para estos óxidos son:

$$\begin{aligned} \text{Al}_2\text{O}_3: u &= 0,35219_1, v = 0,30633_5 \\ a = b &= 4,75999_3 \text{ \AA} ; c = 12,99481_7 \text{ \AA} \end{aligned} \quad [8]$$

$$\begin{aligned} \text{Fe}_2\text{O}_3: u &= 0,35529_1, v = 0,3061_1 \\ a = b &= 5,0353_5 \text{ \AA} ; c = 13,7495_5 \text{ \AA} \end{aligned} \quad [9]$$

$$\begin{aligned} \text{Cr}_2\text{O}_3: u &= 0,34766_3, v = 0,3051_4 \\ a = b &= 4,9507_4 \text{ \AA} ; c = 13,5656_7 \text{ \AA} \end{aligned} \quad [10]$$

De estos valores se deduce que las distancias entre cada catión y sus 6 oxígenos primeros vecinos (3 O1 y 3 O2 rspectivamente) son:

$$\begin{array}{ll} \text{Al}_2\text{O}_3: d(\text{Al-O1})= 1,854 \text{ \AA} & d(\text{Al-O2})= 1,972 \text{ \AA} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3: d(\text{Fe-O1})= 1,943 \text{ \AA} & d(\text{Fe-O2})= 2,114 \text{ \AA} \\ \text{Cr}_2\text{O}_3: d(\text{Cr-O1})= 1,962 \text{ \AA} & d(\text{Cr-O2})= 2,009 \text{ \AA} \end{array}$$

Cálculos de los parámetros hiperfinos en el sitio sustitucional de catión para estos óxidos en el modelo PCM, FP-LAPW y PAW predicen $\eta = 0$ y la dirección de la componente V_{33} paralela al eje [001]. Esto es de esperar debido a que la estructura corundum tiene simetría axial en los sitios de catión. Además, dicha simetría también se presenta en los sitios intersticiales.

Propiedades generales

Al₂O₃: El óxido Al₂O₃ conocido como alumina resulta ser un material extremadamente importante por sus propiedades estructurales y electrónicas, posee una gran dureza, alta estabilidad térmica, es químicamente inerte, se lo utiliza como soporte de catalizadores, y es ampliamente utilizado en el campo óptico, entre otras aplicaciones. Dicho óxido existe en varias formas polimórficas, cada una de ella resultando estable en un determinado rango de temperaturas. La fase más estable, α -Al₂O₃ (zafiro), es la fase corundum, de aquí que el grupo de óxidos binarios que el α -Al₂O₃ integra y tipifica lleve su nombre. Esta fase permanece estable a temperaturas superiores a los 1373 K. Existen otras tres fases cristalográficas de la alumina, denotadas como fases γ , α , δ y θ , que usualmente se forman antes que la corundum. La secuencia de la transformación de fase es $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ con el incremento de la temperatura, siendo la fase α la más estable. Este óxido presenta una naturaleza altamente iónica de los

enlaces Al-O [11] y resultados experimentales muestran que este óxido es un aislador con un “gap” de energía de 3,8 eV [12].

Fe₂O₃: De los óxido de hierro, el α -Fe₂O₃ o hematita (fase corundum) es un semiconductor tipo *p* y es la más común y estable que existe en la tierra. Los momentos magnéticos de los iones Fe⁺³ son ordenados antiferromagnéticamente por debajo de la temperatura de Neel (T_N=955 K [13]). Por debajo de esta temperatura el óxido es un aislador antiferromagnético, mostrando un débil ferromagnetismo por encima de la temperatura de Morin (T_M= 260K), debido a la leve inclinación relativa (“canting”) de las magnetizaciones de las dos subredes de Fe. Por debajo de la temperatura de Morin, la dirección de los momentos magnéticos es paralela al eje *c* de la celda hexagonal, mientras que por encima de T_M los momentos magnéticos están en el plano *a-b*.

Estudios *ab initio* realizados sobre “bulck” de α -Fe₂O₃ [14-16] utilizando las aproximaciones LSDA (del inglés local spin-density approximation) y SGGA (del inglés spin-polarized generalizad-gradient approximation) predicen un valor muy pequeño y hasta a veces nulo para la energía de “gap”, la cual es experimentalmente del orden de 2 eV [17].

Cr₂O₃: El óxido de cromo, más conocido como chromia (o eskolite en términos de minería), posee un ordenamiento antiferromagnético de los momentos magnéticos de los átomos de Cr⁺³ por debajo de la temperatura de Neel (T_N=308 K [18]). Por debajo y por encima de esta temperatura este óxido es un aislador, por lo tanto no se esperan grandes cambios a causa de la transición magnética. Estudios *ab initio* utilizando la aproximación LSDA realizados en el año 2002 por Dobin *et al.* [19] predicen para la energía de “gap” un valor de 1,5 eV, el cual es pequeño en comparación con el valor de 3,4 eV obtenido experimentalmente [20]. Ese mismo año, también utilizando la aproximación LSDA, Wolter *et al.* [21] estudiaron el estado fundamental del Cr₂O₃, encontrando como estado de menor energía al ferromagnético y no al antiferromagnético, en contradicción con los datos experimentales.

4-3. IMPUREZAS Y SONDAS PAC

En este capítulo vamos a describir las características generales de las sondas más utilizadas en la técnica PAC, las cuales son ¹⁸¹Ta y ¹¹¹Cd. Las medidas experimentales de esta Tesis fueron realizadas con la sonda ¹⁸¹Hf→¹⁸¹Ta, pero también se discuten los resultados de la literatura sobre los mismos compuestos y con las sondas ¹¹¹In→¹¹¹Cd y (^{111m}In→¹¹¹Cd).

Como primera medida vamos a detallar las características generales que deberá satisfacer un nucleido radiactivo para que sea considerado una buena sonda PAC, las cuales son:

- 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 γ deben ser lo suficientemente elevadas como para evitar la absorción de los mismos en el material a medir.
- La diferencia entre las energías de γ_1 y γ_2 debe ser mayor que la resolución en energía de los detectores.
- El momento cuadrupolar Q del estado intermedio I de la cascada $\gamma_1 - \gamma_2$ 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 .

Figura 4.3: Esquema del decaimiento del a) $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ y b) $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. En b) puede verse el estado isomérico del $^{111\text{m}}\text{Cd}$, también sonda PAC.

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

Las sondas PAC que empleamos en la presente Tesis (^{181}Ta y ^{111}Cd) satisfacen estas condiciones. La Figura 4.3 muestra los esquemas de decaimiento que originan a ambos nucleidos, mientras que en la Tabla 4.1 se resumen los parámetros nucleares que las caracterizan.

Isótopo padre	Vida media	Modo de decaimien.	Isótopo hijo	$\gamma_1 - \gamma_2$ (keV)	I	Q (b)	λ (ns)	A_{22} (%)	A_{44} (%)
^{181}Hf	42,4 d	β^-	^{181}Ta	133-482	5/2	2,36 ₅	10,8	-22,7 ₃	-0,28 ₄
^{111}In	3,6 d	CE	^{111}Cd	171-245	5/2	0,83 ₁	84,1	-18,0 ₁	0,2 ₃
^{111m}Cd	48,6 m	TI	^{111}Cd	151-245	5/2	0,83 ₁	84,1	17,5 ₁	-0,4 ₃

Tabla 4.1: Parámetros nucleares de las sondas $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$, $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ y $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [22] (TI significa transición isomérica y CE captura electrónica). El valor de Q es extraído de la Ref. 23 para el caso del ^{181}Ta y de la Ref. 24 para el caso del ^{111}Cd . Para el caso del ^{111m}Cd los valores de A_{22} y A_{44} fueron extraídos de las Refs. 23 y 25.

Como puede verse en la Figura 4.3b y en la Tabla 4.1, el ^{111}Cd puede obtenerse de dos maneras, a partir del ^{111}In ($^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$) o a partir del estado intermedio ^{111m}Cd ($^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$), teniendo ambas cascadas el mismo nivel intermedio de spin $I=5/2$. La ventaja de este último decaimiento es que no presenta el fenómeno de *after effects*, el cual es observado en algunos compuestos dopados con ($^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$), pero este estado isomérico posee una vida media extremadamente corta (48 min).

El *after effects* es producido inmediatamente posterior a la captura electrónica (CE) en el decaimiento $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$. Es decir, luego de la CE de un electrón de la capa K del In la sonda queda en un estado cargado, situación lejana al equilibrio. El hueco creado en el proceso de CE se llena con el aporte de electrones de capas más externas en un tiempo del orden de 10^{-14} s. Esto significa que este proceso es demasiado rápido para afectar al espectro $R(t)$. Sin embargo, durante este proceso, el ión pierde un cierto número de electrones (3-8 [26]) debido a transiciones radiativas y procesos Auger. En un sólido, electrones provenientes de los vecinos próximos a la sonda compensan estos estados cargados en un tiempo del orden de 10^{-12} s.

Solamente sondas con uno o dos huecos electrónicos extras (Cd^{n+}) con respecto a su estado de carga de equilibrio en el sólido (Cd^{2+}) pueden permanecer con esta configuración electrónica el tiempo suficiente para alcanzar la ventana temporal del estado intermedio del ^{111}Cd . En esta ventana temporal, y dependiendo de las características electrónicas de la red huésped (movilidad y disponibilidad electrónica, por ejemplo), pueden ocurrir transiciones hacia el estado estable. Estas transiciones pueden entonces modificar la distribución de carga en las proximidades de la sonda, dando lugar a procesos dinámicos que pueden ser monitoreados mediante la técnica PAC.

Si bien estas sondas son las más utilizadas en la técnica PAC, la ventaja de estudiar compuestos con ambas es que poseen una configuración electrónica bien diferente: $\text{Ta} = [\text{Xe}] 4f^{14} 5d^3 6s^2$, y $\text{Cd} = [\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$.

4-4. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS y MEDIDAS PAC

En nuestro estudio la preparación de las muestras consiste en lograr que la sonda PAC reemplace sustitucionalmente al catión en la red del óxido en la fase deseada. Para realizar esto existen diferentes procedimientos los cuales pueden separarse en dos grandes grupos: los métodos en donde la sonda es producida o introducida en el óxido ya constituido, y aquellos en donde la sonda es introducida durante la preparación del óxido. Entre los primeros podemos citar la implantación iónica, la irradiación con neutrones térmicos, y la difusión térmica, mientras que entre los segundos, los métodos químicos y la reacción en fase sólida asistida por trabajo mecánico, son entre otros los más relevantes. El último método mencionado también puede ser utilizado para dopar un óxido ya constituido [27]. En esta Tesis fue utilizado el método de implantación iónica en todos los óxidos estudiados, en el cual la sonda es introducida por la implantación de iones $^{181}\text{Hf}^+$ mediante el empleo de un acelerador lineal. En estos casos 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-

Figura 4.4: Esquema del dopaje de la muestra por el método de implantación iónica. La energía de implantación es de 160 KeV, y las dosis de 10^{13} iones / cm^2 .

blanco. La facilidad a la cual hemos tenido acceso es el implantador del Helmholtz-Institut für Strahlen und Kernphysik (H-ISKP) de la Universidad de Bonn, Alemania. El proceso de implantación se esquematiza en la Figura 4.4.

En todos los casos las sondas fueron implantadas a una energía de 160 keV y con una dosis total de 10^{13} iones/cm², quedando las muestras con una actividad inicial de 5 μ Ci.

4-4.1. Monocristal de TiO₂: las sondas fueron implantadas sobre un monocristal de 5mm de ancho, 5 mm de largo y 0.5 mm de espesor. La orientación de los ejes cristalinos a , b y c , respecto al monocristal fue determinada por Difracción de Laue en el Centre d'Etudes de Chimie Métallurgie (CECM) de Vitry, Francia. Dicha orientación se muestra en la Figura 4.5 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 y son perpendiculares los lados del cristal. Mediante el mismo método se determinó que éstos ejes no se encuentran perfectamente perpendiculares a los lados del cristal sino que rotados 1.5° alrededor del eje c . Además se determinó que el eje c se encuentra inclinado aproximadamente 1° respecto a la normal de la superficie del cristal.

Previo a la realización de las medidas PAC se realizó un tratamiento térmico (*annealing*) sobre la muestra de 1073 K durante 6 horas, logrando un 100% de sondas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos, como veremos en el Capítulo 5.

Figura 4.5: Orientación de los ejes cristalinos del monocristal de TiO₂.

Medidas PAC

Las medidas PAC fueron realizadas para dos orientaciones de la muestra respecto del sistema de laboratorio determinado por los detectores, las cuales consistieron en colocar a la muestra en forma “acostada” y en forma “parada”. En la primera configuración la muestra es 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 eje $[110]$ (o $[1\bar{1}0]$) se encuentran en dicho plano. En ambos posicionamientos se tomaron medidas rotando la muestra de forma tal que el ángulo φ fuera de 0° , 10° , 20° , 30° , 40° y 45° , tal como lo muestra la Figura 4.6. Para la configuración

“acostada” tomamos $\varphi=0^\circ$ cuando el eje $[1-10]$ (o el $[110]$) apunta a un detector, mientras que en la configuración “parada” cuando el eje $[001]$ es el que apunta a un detector.

Figura 4.6: Configuraciones del monocristal de TiO₂ en las que se realizaron las medidas PAC: **a)** posición “acostada” donde el eje $[001]$ se encuentra perpendicular al plano de los detectores y **b)** posición “parada” donde el eje $[001]$ se encuentra en el plano de los detectores. En ambos casos φ indica la rotación de la muestra sobre el plano de los detectores.

Tanto para el caso de la muestra “acostada” como para el de la muestra “parada” las medidas en función de φ se tomaron a temperatura ambiente (TA). Además, para el caso de la muestra “acostada” y $\varphi = 45^\circ$ se tomaron medidas a temperaturas de 573 K, 873K, 1073 K y 1273 K, en forma reversible. Esto quiere decir que el resultado de la medida a una dada temperatura es siempre el mismo, independientemente del orden en que se midan.

Para realizar las medidas a temperatura ambiente en todos los monocristales (TiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃) la muestra fue colocada en la mesa PAC pegándola sobre un portamuestras,

Figura 4.7: Esquema del soporte utilizado. El movimiento de la muestra se logra rotando el disco de acrílico transparente, solidario al soporte de la muestra, constituyendo la parte móvil del dispositivo.

construido especialmente en acrílico transparente, el cual consta 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 4.7 muestra un esquema del portamuestras utilizado. Para las medidas a altas temperaturas el portamuestras fue reemplazado por un horno eléctrico cilíndrico, de 3 cm de radio y 8.5 cm de alto. Las pequeñas dimensiones del horno y el buen aislamiento que posee permiten 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.

4-4.2. Monocristal de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: las sondas fueron implantadas sobre un monocristal de 10 mm de ancho, 10 mm de largo y 0.5 mm de espesor. En esta muestra el eje cristalino c es perpendicular al plano del monocristal (como en el monocristal de TiO_2), pero no fueron determinadas las orientaciones de a y b (datos aportados por el fabricante).

Medidas PAC

Se realizaron dos experimentos PAC sobre monocristales de las mismas características. En el primero, se sometió la muestra a dos tratamientos térmicos, uno a 1073 K durante una hora, y el segundo tratamiento también de una hora a 1173 K. En el segundo experimento, previo a las medidas PAC se realizaron tres tratamientos térmicos sobre el monocristal de 30 minutos cada uno, a 673 K, a 873 K y a 1073, respectivamente, con el objeto de ir chequeando el grado de sustitucionalidad de la sonda en los sitios catiónicos en función de la temperatura de *annealing*. Este segundo experimento se realizó ya que el primer experimento mostró que para una temperatura de *annealing* de 1173 K, aparece una nueva interacción hiperfina, la cual no es atribuible a sondas sustitucionales en sitios de catión libre de defectos, y que el parámetro de asimetría de la interacción atribuible a sondas sustitucionales aumenta ligeramente, alejándose de la simetría axial [28].

Para ambos experimentos, el eje c del cristal (dirección [001]) es perpendicular al plano de los detectores en la configuración acostada, y paralelo a dicho plano en la configuración parada (ver solo el eje [001] en la Figura 4.6 ya que la orientación de los otros ejes se desconoce).

En el primer experimento, después del primer tratamiento térmico se midió la muestra acostada a $\varphi = 0^\circ$ y 45° ; luego del segundo tratamiento, estando acostada en las posiciones $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$ y 45° , y estando parada, en $\varphi = -10^\circ, -5^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 42.5^\circ, 45^\circ$ y 47.5° .

En el segundo experimento, se tomaron medidas en dos configuraciones diferentes, primero con la muestra acostada y posteriormente parada. En ambas configuraciones se tomaron medidas para los ángulos $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ y 45° .

4-4.3. Monocristal de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: las sondas fueron implantadas sobre un monocristal de 5 mm de ancho, 4 mm de largo y 0.5 mm de espesor. Para determinar la orientación de los ejes cristalinos se realizaron medidas de difracción de rayos X (DRX). Estas medidas fueron realizadas en un difractómetro PANalytical's X'Pert PRO, que emplea la geometría para-focal Bragg-Brentano, provisto de un monocromador de haz difractado el cual utiliza radiación CuK_α ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). Los datos de DRX se obtuvieron en la configuración θ/θ en pasos 0.02° y 1 minuto por paso en el rango $23^\circ < 2\theta < 70^\circ$. El monocristal fue colocado en un portamuestras debidamente adaptado de modo que la superficie de la placa fuera la superficie de reflexión tangente a la circunferencia de la geometría Bragg-Brentano. De este estudio se pudo determinar la orientación del eje c ($[001]$) del monocristal, el cual se encuentra 39_1° desplazado respecto del plano del monocristal, tal como muestra la Figura 4.8.

Figura 4.8: Orientación del eje $c = [001]$ en el monocristal de Fe_2O_3 .

Medidas PAC

Las medidas PAC fueron realizadas por encima de la temperatura de Neel ($T_N = 955 \text{ K}$) (donde el sistema no es magnético), de esta forma realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 973 K antes de comenzar a realizar la serie de medidas, las cuales fueron llevadas a cabo a esa misma temperatura. En este caso las medidas fueron realizadas para tres orientaciones de la muestra respecto de los detectores las cuales son: muestra “acostada”, muestra “parada I” y muestra “parada II”. Esta posibilidad de distinguir entre dos configuraciones de la muestra “parada” se produce debido a que el plano del monocristal no era cuadrado (como en los monocristales de TiO_2 y Al_2O_3) sino rectangular. Además tuvimos que tomar medidas en más configuraciones ya que al momento de realizar las medidas no teníamos la información de la orientación del eje c y, como en la estructura corundum es muy probable que V_{33} apunte en dicha dirección (ya sea por su estructura cristalina como por las predicciones APW+lo), no se tenía a priori una idea tan acabada de hacia donde apuntaba V_{33} . En este caso, para referirnos a la muestra acostada y a la muestra parada no tendremos en cuenta ningún eje cristalino (ya que el

eje c no se encuentra perpendicular al plano del monocristal) y diremos que la configuración “acostada” es cuando la normal a la superficie del monocristal es perpendicular al plano de los detectores y la configuración “parada” (ya sea “parada I” o “parada II”) es cuando dicha normal está en el plano de los detectores. La diferencia entre la configuración parada I y parada II es que en la primera el lado más corto apoya sobre el plano de los detectores, mientras que en la segunda el que apoya es el lado más largo, tal como lo muestra la Figura 4.9.

Figura 4.9: Configuraciones del monocristal de Fe_2O_3 en las que se realizaron las medidas PAC: **a)** posición “acostada”, **b)** posición “parada I” y **c)** posición “parada II”. En los tres casos φ indica la rotación de la muestra sobre el plano de los detectores y la posición esquematizada corresponde a $\varphi=0^\circ$,

Para la muestra en la configuración “acostada” se tomaron medidas a $\varphi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ y 60° , para la configuración “parada I” se tomaron a $\varphi = 0^\circ$ y 45° y para la configuración “parada II” a $\varphi = 45^\circ, 15^\circ, 20^\circ$ y 30° .

4-4.4 Policristal de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$: las sondas fueron implantadas sobre una pastilla policristalina de 5 mm de diámetro y 1 de espesor, fabricadas con polvo de Cr_2O_3 obtenido comercialmente (Sigma-Aldrich, 99,9 % de pureza) y sinterizadas 3hs a 1073 K. Luego de la

implantación iónica y antes de realizar las medidas PAC la pastilla fue fraccionada y molida, con el objeto de lograr una muestra lo mas puntual posible y optimizar de este modo la anisotropía de la medida.

Medidas PAC

Al igual que en el caso del segundo experimento del Al_2O_3 , se realizaron tratamientos térmicos con el objeto de ir chequeando el grado de sustitucionalidad de la sonda en sitios catiónicos en función de la temperatura del tratamiento térmico.

Los tratamientos térmicos realizados fueron de treinta minutos a 673 K, 773 K, 873 K, 1073 K, 1173 K y 1273 K, en forma acumulativa, registrándose una medida PAC luego de cada tratamiento.

REFERENCIAS

- [1] R. J. Hill and C. J. Howard, J. Appl. Cryst. **20**, 467 (1987).
- [2] A. Bolzan, C. Fong, B. Kennedy and C. Howard, Acta Cryst. B **53**, 373 (1997).
- [3] J. Terra and D. Guenzburger, Phys. Rev. B **44**, 8584 (1991).
- [4] P. I. Sorantin and K. Schwarz, Inorg. Chem. **31**, 567 (1992).
- [5] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, Phys. Rev. B **18**, 5606 (1978).
- [6] Z. M. Jarzebski, J. P. Marton, J. Electrochem. Soc. **123** 10, 333 (1976).
- [7] J. Robertson, J. Phys C **12**, 4767 (1979).
- [8] F. Izumi, H. Asano, H. Murata, and N. Watanabe, J. Appl. Cryst. **20**, 411 (1987).
- [9] H. Sawada, Material Research Bulletin **31**, 141 (1996).
- [10] L. W. Finger and R. M. Hazen, J. Appl. Phys. **51**, 5362 (1980).
- [11] Y. N. Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B **43**, 4461 (1991).
- [12] R. H. French, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 477 (1990).
- [13] C. W. Searle and G. W. Dean, Phys. Rev. B **1**, 4337 (1970).
- [14] G. Rollman, A. Rohrbach, P. Entel, and J. Hafner, Phys. Rev. B **69**, 165107 (2004).
- [15] M. P. J. Punkkinen, K. Kokko, W. Hergert, and I. J. Väyrynen, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2341 (1999).
- [16] L. M. Sandratskii, M. Uhl, and J. Kübler, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 983 (1996).
- [17] S. Mochizuki, Phys. Status Solodi A **41**, 591 (1977).
- [18] L. M. Corliss, J. Appl. Phys. **36**, 1099 (1965).
- [19] A. Y. Dobin, W. Duan, and R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B **62**, 11997 (2000).
- [20] J. Crawford and R. West, J. Appl. Phys. **35**, 2413 (1964).
- [21] K. Wolter, D. Scarano, J. Fritsch, H. Kuhlenbeck, A. Zecchina, and H. J. Freund, Chem. Phys. Lett. **320**, 206 (2000).
- [22] C. M. Lederer and V. C. Shirley, “*Table of Isotopes*”, John Wiley & Sons, New York, (1978).
- [23] T. Butz and A. Lerf, Phys. Lett. A **97**, 217, (1983).
- [24] P. Herzog, K. Freitag, M. Reuschenbach and H. Walitzki, Z. Phys. A **294**, 13(1980).
- [25] W. Segeth, Tesis Doctoral, Rijksuniversiteit Groningen, Holanda (1987).
- [26] T. A. Carlson, W. E. Hunt and M. O. Krause, Phys. Rev. **151**, 41 (1966).
- [27] E. L. Muñoz, G. N. Darriba, A. G. Bibiloni, L. A. Errico, and M. Rentería, enviado a J. Alloys and Compounds (2008).
- [28] M. Rentería, G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz and P. D. Eversheim, Phys. Stat. Sol. (b) **242**, 9 1928 (2005).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES PAC

En este capítulo presentaremos los resultados experimentales obtenidos en los monocristales de TiO_2 (grupo rutilo), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (grupo corundum), y en la muestra policristalina de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (también perteneciente al grupo corundum), todos dopados por implantación de la sonda $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ (como se describió en el Capítulo 4).

Los datos experimentales fueron analizados a través de un ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación 2.8 a los datos experimentales mediante el programa TDPAC, el cual nos permite obtener las fracciones f_i , la distribución δ_i , los parámetros hiperfinos ω_{Q_i} y η_i , y los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$. Este programa determina los errores en los parámetros hiperfinos ω_Q , δ , η y f , y a su vez, el error de los coeficientes S_{2n}^{libr} fue calculado analizando el cambio del estimador χ^2 al variar uno de los coeficientes mientras los demás se mantenían fijos (como mostraremos más adelante cuando estudiemos el sistema $\text{TiO}_2: ^{181}\text{Ta}(\leftarrow ^{181}\text{Hf})$). Los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados fueron comparados con los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para poder determinar la orientación relativa entre los ejes principales del tensor GCE y la red cristalina en la cual se encuentra la impureza (átomo sonda). Este programa tuvo que ser modificado para poder utilizarlo con la sonda ^{181}Ta , ya que originalmente fue diseñado para la sonda ^{111}Cd .

5-1. RESULTADOS EN $\text{TiO}_2: ^{181}\text{Ta}$

En esta sección discutiremos la determinación de los parámetros hiperfinos que caracterizan al GCE, obtenidos de los espectros $R(t)$, tanto para la muestra en la configuración acostada como parada (Figura 4.7a y 4.7b, respectivamente), a temperatura ambiente ($T_A=293$ K), y para los distintos ángulos φ mencionados anteriormente (Capítulo 4-4.1). Todos los espectros pudieron ser ajustados con una sola clase de interacción hiperfina (un solo f_i). Esta única interacción presente posee una distribución δ muy pequeña, lo que sugiere, junto con otras características de la misma, que el 100% de las sondas se encuentran en sitios sustitucionales de catión, libres de defectos [1].

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

Muestra acostada

En la Figura 5.1 se muestran 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 estos espectros puede verse fácilmente, y como era de esperar, que la frecuencia cuadrupolar ω_Q y el parámetro de asimetría η se mantienen constantes (dentro del error experimental). Esto puede verse en el hecho que las frecuencias ω_1 , ω_2 , y ω_3 se mantienen en los mismos valores a medida que se rota la muestra y estas están directamente relacionadas con ω_Q y η .

Figura 5.1: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7). En la transformada de Fourier pueden verse las frecuencias ω_1 , ω_2 , ω_3 , y los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$.

Como podemos ver del espectro Fourier que los coeficientes $S_{20}^{libr}(\eta)$ y $S_{21}^{libr}(\eta)$, que son las amplitudes de los respectivos picos en el espectro Fourier (ver Figura 5.1), son los que mayor variación sufren a medida que rotamos la muestra, disminuyendo $S_{20}^{libr}(\eta)$ y aumentando $S_{21}^{libr}(\eta)$ en función del aumento del ángulo φ . Esto se ve reflejado en el espectro $R(t)$ (cuya expresión está dada por la ecuación 2.15): el corrimiento del espectro (como un todo) hacia el cero en el eje de las ordenadas 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 (ω_1) en función de φ debido a la gran diferencia de amplitudes 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 φ de rotación de la muestra respecto al sistema de ejes formado por los detectores. Como dijimos al principio del capítulo, para determinar los errores en el ajuste de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ observamos como cambiaba el estimador χ^2 a medida que variábamos los valores de estos coeficientes dejando los otros tres fijos en el programa de ajuste TDPAC. De

φ (grados)	ω (Mrad/s)	η	δ (%)
0 ₁	127,7 ₃	0,557 ₃	0,5 ₂
10 ₁	128,3 ₃	0,550 ₃	0,5 ₂
20 ₁	128,3 ₃	0,549 ₃	0,3 ₂
30 ₁	128,0 ₃	0,554 ₃	0,7 ₂
40 ₁	128,0 ₄	0,554 ₃	0,0 ₄
45 ₁	128,6 ₃	0,546 ₃	0,2 ₂

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ en función del ángulo φ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración acostada).

φ (grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,348 ₈	0,531 ₉	0,042 ₉	0,079 ₉
10 ₁	0,321 ₈	0,562 ₈	0,041 ₈	0,076 ₈
20 ₁	0,22 ₁	0,67 ₁	0,04 ₁	0,07 ₁
30 ₁	0,10 ₁	0,78 ₁	0,04 ₁	0,07 ₁
40 ₁	0,01 ₁	0,88 ₁	0,05 ₁	0,06 ₁
45 ₁	0,00 ₁	0,90 ₁	0,04 ₁	0,06 ₁

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

esta forma obtuvimos valores de χ^2 en función de cada $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en torno a su valor ajustado libremente (valor que minimiza el χ^2). Estos valores fueron ajustados con un polinomio de orden 3, y obtuvimos los valores máximo ($S_{2n}^{libr}(\eta)_{\max}$) y mínimo ($S_{2n}^{libr}(\eta)_{\min}$) de cada $S_{2n}^{libr}(\eta)$ correspondientes al valor de χ^2 más el 10% sobre la curva del polinomio ajustado. De esta forma el error fue asignado al mayor de los intervalos entre $S_{2n}^{libr}(\eta)_{\max}$ y $S_{2n}^{libr}(\eta)_{\min}$ respecto al valor ajustado libremente, como muestra la Figura 5.2. Este método para calcular los errores en los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ fue empleado para el análisis de todas las medidas realizadas sobre

muestras monocristalinas, por lo que no volveremos a describirlo cuando presentamos sus resultados experimentales.

Para poder determinar la orientación relativa de los ejes principales del tensor GCE con respecto a los ejes cristalinicos del monocristal, se calcularon los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$, mediante el programa SKNTA, el cual fue descrito en el Capítulo 3. Estos coeficientes no sólo dependen del parámetro de asimetría η sino también de las direcciones de emisión de γ_1 y γ_2 respecto a los ejes principales del tensor 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

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 $\varphi = 20^\circ$. La línea continua es el polinomio de orden 3 utilizado para el ajuste.

ajuste a los datos experimentales con el programa TDPAC antes mencionado. La Figura 5.3 muestra los puntos experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ y la comparación con los valores $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados, para la posición del GCE respecto de los detectores en que los valores de estos coeficientes 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, podemos determinar la orientación del GCE respecto a los ejes cristalinicos de la muestra.

Para realizar los cálculos de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ se tuvieron en cuenta las posibles orientaciones predichas por el modelo de cargas puntuales (PCM) y por el método APW+lo. 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] (predicciones PCM) y [001] (predicciones APW+lo), estas direcciones son coincidentes con los ejes X y Z del sistema de ejes cristalinos de la Figura 6.1, respectivamente.

De acuerdo a estas comparaciones se determinó que V_{33} (componente mayor del tensor GCE diagonalizado) se encuentra en la dirección del eje [001] = c , es decir con V_{33} perpendicular al plano de los detectores, mientras que V_{11} y V_{22} se encuentran en dicho plano,

Figura 5.3: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para un $\eta=0,55$ y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados con el programa TDPAC. Los errores experimentales están incluidos dentro de los símbolos.

Figura 5.4: Orientación relativa del GCE respecto a los ejes cristalinos de la muestra y al sistema formado por los detectores.

apuntando a los detectores para $\varphi = 0^\circ$, es decir a 45° de los ejes a y b , como puede verse en la Figura 5.4. Esto era predecible de la inspección de los espectros experimentales de la Figura 5.1 por el cambio suave de los coeficientes al rotar alrededor de un eje perpendicular al plano de los detectores, ya que si $\eta=0$ una rotación alrededor de un V_{33} perpendicular a dicho plano deja invariante a los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ y por lo tanto 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, realizamos los cálculos desplazando a V_{33} un ángulo α respecto al eje $[001] = c$ (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_{22} (Figura 5.5a izquierda) o al V_{11} (Figura 5.5a derecha) en torno a un eje perpendicular a dicho plano. A medida que se iba aumentando el ángulo φ , los valores de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados se alejaban de los valores experimentales, como lo muestra la Figura 5.5b, en donde las líneas grises corresponden a un desplazamiento de V_{33} de 10°

Figura 5.5: Estimación de la incerteza en la determinación de la orientación de V_{33} . **a)** Posiciones del GCE en la que se inclinó V_{33} para calcular los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$, 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 $\alpha=0^\circ$ (líneas negras) y $\alpha=10^\circ$ (líneas grises).

respecto al eje c . Realizando este procedimiento para varios valores de α se concluye que en la determinación de la posición de V_{33} tenemos una incertidumbre del orden de $\pm 3^\circ$.

Este método de calcular el error en la orientación de V_{33} fue empleado para el análisis de todas las medidas realizadas sobre muestras monocristalinas, por lo que no volveremos a describirlo cuando presentamos sus resultados experimentales.

Muestra parada

En la Figura 5.6 se muestran 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, como era de esperar al igual que en el caso de la muestra acostada, que la frecuencia cuadrupolar ω_Q y el parámetro de asimetría η se mantienen constantes e

Figura 5.6: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7b).

φ (grados)	ω (Mrad/s)	η	δ (%)
0_1	$128,6_3$	$0,550_2$	$0,5_2$
10_1	$128,4_2$	$0,556_2$	$0,4_2$
20_1	$128,44_9$	$0,558_2$	$0,4_2$
30_1	$128,43_7$	$0,553_2$	$0,3_2$
40_1	$128,43_9$	$0,559_2$	$0,2_4$
45_1	$128,33_7$	$0,552_2$	$0,1_4$

Tabla 5.3: Parámetros hiperfinos ω_Q , η , y δ en función del ángulo φ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada).

φ (grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,792 ₆	0,127 ₅	0,066 ₆	0,015 ₅
10 ₁	0,693 ₆	0,129 ₆	0,152 ₆	0,027 ₆
20 ₁	0,477 ₉	0,128 ₈	0,345 ₉	0,049 ₈
30 ₁	0,23 ₁	0,17 ₁	0,52 ₁	0,06 ₁
40 ₁	0,03 ₁	0,22 ₁	0,67 ₁	0,07 ₁
45 ₁	0,00 ₁	0,23 ₁	0,70 ₁	0,06 ₁

Tabla 5.4: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , productos del ajuste con el programa TDPAC (configuración parada) para el valor de η ajustado en cada espectro (ver Tabla 5.3).

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 al aumentar φ . 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 él. En las Tablas 5.3 y 5.4 se muestran los parámetros hiperfinos y el de los $S_{2n}^{libr}(\eta)$, respectivamente, provenientes de los ajustes a los datos experimentales.

Para la determinación de la orientación relativa del GCE con respecto a los detectores se procedió de forma análoga a lo hecho anteriormente, es decir, se calcularon los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ mediante el programa SKNTA para diferentes posiciones y nuevamente fueron comparados con los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados. Al igual que en el caso de la configuración acostada utilizamos $\eta=0,55$. La situación que se presenta acá es un poco más complicada ya que si V_{33} se encuentra ahora en el plano de los detectores, coexisten dos posibles orientaciones del

Figura 5.7: 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 (ver Capítulo 4.1). φ se mide respecto a la posición del eje c coincidente con un detector.

tensor GCE. En la mitad de los sitios catiónicos V_{22} se encuentra en el plano de los detectores y V_{11} perpendicular a dicho plano, y en la otra mitad V_{11} se encuentra en el plano de los detectores y V_{22} perpendicular a éste, como lo muestra la Figura 5.7. 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 el Capítulo 4.1. En el caso de la muestra acostada esto no fue considerado ya que si rotamos 90° respecto de V_{33} se obtienen una configuración exactamente igual, y por lo tanto los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados son los mismos en uno u otro caso.

En consecuencia, el cálculo de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ se realizó para ambas orientaciones y se promediaron ambas con el mismo peso. La Figura 5.8 muestra la comparación de los puntos experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ y los valores calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para la posición relativa entre el GCE y los detectores en que los valores de estos coeficientes más se asemejan, es decir para la posición en que la componente mayor del tensor GCE (V_{33}) está en la dirección del eje $c = [001]$ (Z en nuestro sistema de ejes cristalinos de la Figura 6.1), corroborando la predicción de la orientación obtenida cuando se analizó la muestra en la posición acostada.

Figura 5.8: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para un $\eta=0,55$ y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo de rotación ϕ . Los errores experimentales son más pequeños que los símbolos.

Para determinar la incerteza en la determinación de la dirección de V_{33} procedimos de la misma forma que para el caso de la muestra acostada, encontrando una incerteza de $\pm 3^\circ$, que es la misma que obtuvimos en el caso anterior.

En la Figura 5.9 se muestran los valores de η y ω_Q ajustados con el programa TDPAC, en función del ángulo ϕ tanto para la muestra en la posición acostada como en la posición

Figura 5.9: Parámetro de asimetría η y frecuencia cuadrupolar ω_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.

parada, en donde pueden verse, y como era de esperar, que tanto el parámetro de asimetría η como la frecuencia cuadrupolar ω_Q no dependen de la posición relativa de la muestra respecto a los detectores.

Finalmente en la Tabla 5.5 se resumen los valores experimentales de los parámetros hiperfinos como promedio sobre todas las medidas realizadas.

ω_Q (Mrad/s)	η	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33} *	δ (%)	f (%)
128,3 ₄	0,55 ₁	14,32 ₇	[001]	0,4 ₂	100

Tabla 5.5: Valores experimentales de ω_Q , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal. * Incerteza de $\pm 3^\circ$ en la determinación de la orientación de V_{33} . Para obtener V_{33} a partir de las frecuencias cuadrupolares ω_Q se utilizó $Q(^{181}\text{Ta}) = 2,36(5)$ b [2].

Dependencia con la temperatura del tensor GCE

Para finalizar con la presentación de los datos experimentales del TiO_2 dopado con impurezas $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ se muestra en la Tabla 5.6 los valores de los ajustes de ω_Q y η en función de la temperatura T para el caso de la muestra acostada y con $\phi = 45^\circ$. La figura 5.8a muestra esta dependencia de ω_Q en función de la temperatura T , en donde puede verse su aumento lineal a medida que aumenta T , con una pendiente de $3.55 \cdot 10^{-3} \text{ Mrad s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, mientras que el parámetro de asimetría η (Figura 5.8b) se mantiene prácticamente constante, lo cual se encuentra de acuerdo con lo publicado en la literatura para muestras policristalinas [3].

Respecto a la orientación de V_{33} , puede verse en la Tabla 5.7 que 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 (293 K) (para esta misma posición de la muestra), lo cual significa que la dirección del GCE no depende de la temperatura.

	T=300 K	T=573 K	T=873 K	T=1073 K	T=1223 K
ω_Q [Mrad/seg]	128,6 ₃	128 ₁	130 ₁	130 ₁	132,5 ₇
η	0,546 ₄	0,58 ₁	0,58 ₁	0,59 ₁	0,59 ₁

Tabla 5.6: Valores de ω_Q y η en función de la temperatura T, para el caso de la muestra en la posición acostada y con una orientación relativa a los detectores de $\varphi = 45^\circ$.

Figura 5.10: Variación de **a)** la frecuencia cuadrupolar ω_Q y **b)** η en función de la temperatura. En ambos casos los puntos corresponden a los datos experimentales ajustados con el programa TDPAC, mientras que la línea llena corresponde al ajuste $\omega_Q(T) = (127,5_5 + T 3,5_5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1})$ Mrad/s. La línea punteada corresponde al valor reportado por J.M. Adams y G.L. Catchen [3].

	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
T = 300 K	0,00 ₁	0,91 ₁	0,05 ₁	0,04 ₁
T = 573 K	0,00 ₁	0,92 ₁	0,05 ₁	0,03 ₁
T = 873 K	0,04 ₁	0,91 ₁	0,02 ₁	0,03 ₁
T = 1023 K	0,03 ₁	0,90 ₁	0,04 ₁	0,03 ₁
T = 1223 K	0,01 ₁	0,88 ₁	0,07 ₁	0,04 ₁

Tabla 5.7: Valores de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función de la temperatura T, para el caso descrito en la Tabla 5.6.

5-2. RESULTADOS EN $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

En esta sección describiremos los resultados de dos experimentos PAC realizados sobre monocristales de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopados por implantación iónica de la sonda $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ (Capítulo 4). Los resultados del primer experimento se encuentran publicados en la Ref. [4]. Primeramente presentaremos los resultados más importantes de este primer experimento para luego centrarnos en el segundo.

5-2.1 PRIMER EXPERIMENTO PAC

En este experimento se realizaron básicamente dos series de medidas PAC, una luego de un tratamiento térmico a 1073 K en aire durante una hora y la segunda, después de un segundo tratamiento térmico a 1173 K durante una hora.

Luego del primer tratamiento térmico realizamos medidas para la configuración acostada de la muestra (ver Capítulo 4.4) y con posiciones a $\varphi = 0^\circ$ y 45° . Por otro lado luego del segundo tratamiento térmico realizamos medidas para la configuración acostada de la muestra en las posiciones $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ$ y 45° , y para la configuración parada en $\varphi = -10^\circ, -5^\circ, 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 35^\circ, 40^\circ, 42.5^\circ, 45^\circ$ y 47.5° .

Primer tratamiento térmico

Como primera medida vamos a señalar que luego del primer tratamiento térmico fueron necesarias dos interacciones hiperfinas (HFI1 y HFI2) para ajustar los datos experimentales. Estas interacciones poseen poblaciones del 70% y del 30% para HFI1 y HFI2, respectivamente. En la Figura 5.11 mostramos los espectros $R(t)$ y sus respectivas transformadas de Fourier correspondientes a las medidas realizadas después de este primer tratamiento térmico, donde puede verse que los espectros permanecen inalterados al rotar la muestra alrededor de un eje perpendicular al plano de los detectores, lo que indica que el parámetro de asimetría η es cercano a cero y que V_{33} es aproximadamente paralelo a dicho eje. Por otro lado, de las transformadas de Fourier puede verse que el valor de S_{20}^{libr} se mantiene constante, lo cual está relacionado con que espectro $R(t)$ no se desplaza sobre el eje de las ordenadas. Otra característica que puede observarse de las transformadas de Fourier es que S_{21}^{libr} es el de mayor amplitud, mientras que S_{22}^{libr} y S_{23}^{libr} son prácticamente despreciables, explicando la forma prácticamente sinusoidal (monocromática) del espectro, cuya amplitud permanece constante ya que S_{21}^{libr} permanece constante. El poco amortiguamiento del espectro está relacionado con la baja distribución δ que presenta cada interacción. Por último, en la Tabla 5.8 mostramos los parámetros hiperfinos que caracterizan a cada una de las interacciones necesarias para reproducir los datos experimentales.

Figura 5.11: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7) después del primer tratamiento térmico, para la configuración de la muestra acostada.

	φ (grados)	ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
HFI1	0 ₁	102,4 ₇	0,11 ₂	6,8 ₈	70 ₆
	45 ₁	101,1 ₄	0,07 ₃	6,0 ₈	67 ₃
HFI2	0 ₁	109,3 ₅	0,03 ₃	0,0 ₄	30 ₃
	45 ₁	108,6 ₃	0,0	0,0 ₄	33 ₂

Tabla 5.8: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ de las dos interacciones observadas en función del ángulo φ , para la configuración de la muestra acostada, después del primer tratamiento térmico.

Segundo tratamiento térmico

Luego de realizar el segundo tratamiento térmico también fueron necesarias dos interacciones hiperfinas para ajustar a los datos experimentales, pero contrariamente a lo ocurrido luego del primer tratamiento térmico, la población de la HFI1 disminuye abruptamente de 70% a 40%, y la interacción HFI2 desaparece dando lugar a la aparición de otra interacción distinta que llamaremos HFI3, la cual posee una población del 60%. Este comportamiento anómalo luego del segundo tratamiento térmico nos motivó a realizar el segundo experimento para tratar de caracterizar al $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ con HFI1 y HFI2, asociadas a sondas localizadas sustitucionalmente en sitios del Al.

Las medidas PAC fueron nuevamente realizadas a temperatura ambiente (TA) y para las configuraciones acostada y parada mencionadas anteriormente (ver Capítulo 4). En la Figura 5.12 se muestran los espectros $R(t)$ y sus correspondientes transformadas de Fourier correspondientes a las posiciones $\varphi=0^\circ$ y $\varphi=45^\circ$ de las medidas realizadas luego del segundo tratamiento térmico en la configuración acostada. Como puede verse en las transformadas de

Fourier la disminución en la amplitud del coeficiente S_{21}^{libr} (respecto al tratamiento anterior) se debe básicamente a la disminución en la población de las sondas que experimentan la interacción HFI1, la cual era mayoritaria antes de este segundo tratamiento térmico. Otra diferencia respecto al caso anterior es el cambio en la altura del coeficiente S_{20}^{libr} el cual es atribuible a la aparición de la nueva interacción HFI3, ya que al ser similares las interacciones HFI1 y HFI2, la población total cambia de un 100% a un 40% luego del segundo tratamiento. A pesar de esta disminución en la población de HFI1, esta interacción se encuentra ahora menos distribuida. A medida que φ va de 0° a 45° , tanto la forma del espectro como el de su transformada permanecen inalterados, lo cual significa que para HFI1 el parámetro de asimetría η sigue siendo cercano a cero y V_{33} perpendicular al plano de los detectores. Con respecto a HFI3 no podemos obtener conclusiones al inspeccionar los espectros ya que su espectro posee una distribución 5 veces mayor.

Figura 5.12: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7) después del segundo tratamiento térmico, para la configuración de la muestra acostada.

En la Figura 5.13 se muestran los espectros $R(t)$ y las transformadas correspondientes a la muestra medida luego del segundo tratamiento térmico y para la configuración parada de la muestra. En esta figura puede verse que los coeficientes S_{2n}^{libr} que sufren mayor variación en función del ángulo φ son S_{20}^{libr} y S_{22}^{libr} , lo cual indica que V_{33} se encuentra en el plano de los detectores o cercano a éste, para esta configuración de la muestra.

En la Tabla 5.9 se muestra el promedio de los parámetros hiperfinos que caracterizan ambas interacciones correspondiente a todas las medidas realizadas después del segundo tratamiento, tanto para la muestra acostada como para la muestra parada. Como puede verse en

Figura 5.13: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ para la muestra parada después del segundo tratamiento térmico.

	ω_0 [Mrad/seg]	η	δ (%)	f (%)
HFI1	99 ₂	0,17 ₃	1,4 ₁	40 ₂
HFI3	163,1 ₃	0,71 ₅	7,0 ₁	60 ₃

Tabla 5.9: Parámetros hiperfinos ω_0 , η , δ y f promedio que caracterizan las dos interacciones observados después del segundo tratamiento térmico, para la configuración de la muestra acostada.

esta tabla, el parámetro de asimetría de la interacción HFI3 es muy elevado para estar relacionado con sondas situadas en sitios axialmente simétricos (como lo es la estructura corundum) y además, por no poseer un comportamiento monocristalino, no estudiamos la dirección del tensor GCE de dicha interacción.

Para determinar la orientación de los ejes principales del tensor GCE de la interacción HFI1 respecto a los ejes cristalinicos del monocristal, procedimos de la misma forma que para el caso del $\text{TiO}_2\text{:Ta}$, es decir se calculan los $S_{K_n}^{ef}(\eta)$ con el programa SKNTA (descrito anteriormente), y de la mejor comparación entre estos coeficientes y los S_{2n}^{libr} ajustados

podemos determinar la orientación de los ejes principales del tensor respecto de los detectores y, conociendo la orientación de los ejes cristalinos respecto del laboratorio (detectores), podemos determinar la orientación de los ejes principales con respecto al cristal. En este experimento se determinó sólo la dirección del eje principal que contiene la componente V_{33} del tensor GCE de la interacción HFI1 respecto a los ejes cristalinos.

De acuerdo a los resultados experimentales, para el cálculo de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ tomamos un $\eta = 0,17$, lo cual como veremos implica una complicación extra. En efecto, si η fuese exactamente cero y la componente mayor del tensor GCE es paralela al eje c , todas las posibles orientaciones de los ejes x e y en el plano $a-b$ generan un sistema de ejes principales (sistema en el cual el tensor GCE es diagonal, ver apéndice I), con lo cual existen infinitas posibilidades de ejes principales. De esta forma si promediáramos los valores de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ de todas las posibles posiciones de los ejes x e y encontraríamos siempre el mismo valor para estos coeficientes y no sería necesario distinguir entre rotaciones de V_{11} y V_{22} alrededor de V_{33} (ver Figura 5.14b). Es decir que tanto para la muestra acostada como para la muestra parada (si V_{33} coincide con el eje c) tener en cuenta la rotación que existe entre las dos configuraciones que generan la red (Figura 4.2b) no tiene sentido, ya que para cada una de ellas se predicen los mismos coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para una dada orientación del cristal respecto de los detectores. Sin embargo, para el caso de aquellas interacciones en las que η es diferente de cero, es necesario estudiar estas dos configuraciones que generan la red las cuales se encuentran básicamente rotados 60° y promediarlas, ya que para cada configuración existe un sistema de ejes principales distinto donde la predicción de los coeficientes es distinta para una dada posición del cristal.

Figura 5.14: Orientación relativa del GCE respecto a los ejes cristalinos de la muestra y al sistema formado por los detectores para los casos de muestra **a)** acostada y **b)** parada. La posición del GCE, en cada caso, corresponde a $\varphi=0$.

Con todo esto para el cálculo de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ en la configuración acostada de la muestra, tomamos la orientación de los ejes principales del tensor GCE respecto de los detectores con el V_{22} apuntando hacia uno de los detectores ($\varphi = 0$), y en la configuración parada, con el V_{33} apuntado a uno de los detectores ($\varphi = 0$), como se muestra en la Figura 5.14. Cabe aclarar que la elección de $\varphi=0$ es arbitraria. De esta forma para cada configuración de la muestra se promedian los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ correspondientes a los ejes principales del tensor GCE orientados como en la Figura 5.14, con otro que se encuentra rotado 60° alrededor de V_{33} . En la Figura 5.15 se muestra la comparación de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ obtenidos

Figura 5.15: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para $\eta=0,17$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción HF11 ajustados con el programa TDPAC luego del segundo tratamiento térmico para **a)** configuración acostada y **b)** configuración parada.

experimentalmente para las configuración acostada y parada (ambas después del segundo tratamiento térmico) con los valores de los coeficientes calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$. La comparación mostrada en estas figuras es concluyente en la determinación de la orientación de V_{33} , la cual coincide con el eje $c=[001]$ del monocristal. Para estar seguros de esta asignación se probaron cálculos donde V_{11} y V_{22} no se encontraban perpendiculares a los bordes del monocristal, pero estas predicciones se apartaban de los resultados experimentales. De este análisis podemos ver que V_{11} y V_{22} están en el plano a - b y perpendiculares a los bordes del cristal, pero al no conocer la orientación de los ejes cristalinos a y b en el monocristal no podemos determinar la orientación de V_{11} y V_{22} .

5-2.2 SEGUNDO EXPERIMENTO PAC

Como mencionamos antes, la situación inesperada que se presentó luego del segundo tratamiento térmico (1 hora a 1173 K) nos motivó a realizar este segundo experimento tratando de caracterizar al α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ con las interacciones HFI1 y HFI2 las cuales redujeron abruptamente su población luego de este segundo tratamiento térmico del primer experimento descrito anteriormente.

A la nueva muestra se le realizaron tres tratamientos térmicos, de treinta minutos cada uno, a 673 K, 873 K y 1073K en forma acumulativa. Las medidas PAC fueron realizadas a TA después del último de estos tratamientos térmicos y para las configuraciones acostada y parada mencionadas anteriormente (ver Capítulo 4.4). Para ambas configuraciones de la muestra las medidas fueron tomadas para $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$ y 45° . También se realizaron medidas a TA después del primer y segundo tratamiento, en la configuración parada, en las posiciones $\varphi = 22^\circ$ y 45° para analizar como evolucionaban las poblaciones de las interacciones HFI1 y HFI2 después de cada tratamiento (al final del capítulo se discute el efecto de los tratamientos térmicos sobre las interacciones). El tratamiento de los resultados es similar al de los experimentos anteriores. A continuación mostraremos los resultados PAC obtenidos de las medidas a TA luego del último de los tratamientos térmicos mencionados.

Muestra acostada

En la Figura 5.16 se muestran los espectros $R(t)$ y sus transformadas de Fourier correspondientes a las medidas realizadas con la muestra en la configuración acostada.

Nuevamente para esta posición de la muestra, como era de esperar, los espectros en todas las posiciones son similares, lo que muestra que η es próximo a cero y que la orientación de V_{33} es perpendicular al plano de los detectores. Como era esperable, luego del tratamiento térmico a 1073 K, fueron necesarias las dos interacciones hiperfinas (HFI1 y HFI2) para ajustar

los datos experimentales. En las Tablas 5.10 y 5.11 muestran los parámetros hiperfinos y los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$, respectivamente, pertenecientes a la interacción mayoritaria HF11 en

Figura 5.16: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7), para el caso de la muestra acostada.

φ (grados)	ω_0 (Mrad/seg)	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	101,6 ₃	0,15 ₁	5,6 ₈	74 ₆
10 ₁	102,4 ₄	0,15 ₁	5,6 ₈	74 ₅
20 ₁	102,5 ₅	0,17 ₁	5,6 ₈	71 ₇
30 ₁	101,8 ₄	0,16 ₁	5,6 ₈	75 ₈
40 ₁	101,1 ₅	0,17 ₁	5,6 ₈	73 ₇
45 ₁	101,8 ₈	0,15 ₁	5,6 ₈	72 ₇

Tabla 5.10: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ correspondientes a la interacción mayoritaria HF11, en función del ángulo φ , para la configuración de la muestra acostada.

φ (Grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,00 ₂	0,84 ₂	0,00 ₂	0,12 ₂
10 ₁	0,01 ₁	0,84 ₂	0,01 ₂	0,12 ₂
20 ₁	0,00 ₃	0,84 ₃	0,03 ₃	0,12 ₃
30 ₁	0,03 ₃	0,82 ₃	0,03 ₃	0,14 ₃
40 ₁	0,00 ₃	0,81 ₂	0,03 ₃	0,15 ₃
45 ₁	0,00 ₃	0,83 ₂	0,02 ₃	0,14 ₃

Tabla 5.11: Valores de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción mayoritaria HF11, para la configuración de la muestra acostada.

φ (grados)	ω_0 (Mrad/seg)	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	109,2 ₄	0,0	0,0 ₈	26 ₄
10 ₁	109,2 ₅	0,0	0,0 ₈	26 ₃
20 ₁	108,5 ₅	0,0	0,0 ₈	29 ₄
30 ₁	108,8 ₇	0,07 ₂	0,0 ₈	25 ₂
40 ₁	109,2 ₄	0,0	0,0 ₈	27 ₂
45 ₁	109,3 ₇	0,05 ₂	0,0 ₈	28 ₇

Tabla 5.12: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ correspondientes a la interacción minoritaria HFI2, en función del ángulo φ , para la configuración de la muestra acostada.

φ (Grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,01 ₆	0,90 ₆	0,00 ₆	0,09 ₅
10 ₁	0,00 ₅	0,90 ₆	0,00 ₆	0,09 ₅
20 ₁	0,00 ₇	0,94 ₇	0,00 ₉	0,05 ₆
30 ₁	0,00 ₇	0,91 ₇	0,00 ₉	0,09 ₇
40 ₁	0,00 ₇	0,95 ₇	0,00 ₉	0,05 ₇
45 ₁	0,00 ₇	0,90 ₇	0,00 ₇	0,06 ₇

Tabla 5.13: Valores de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción minoritaria HFI2, para la configuración de la muestra acostada.

función del ángulo de rotación φ obtenidos con el programa TDPAC, mientras que las Tablas 5.12 y 5.13 muestran los correspondientes a la interacción minoritaria HFI2.

Con el fin de determinar la orientación del GCE respecto del sistema de referencia formado por los detectores, mostramos en la Figura 5.17a la comparación de los coeficientes experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ con los calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para la interacción mayoritaria HFI1, mientras que en la Figura 5.17b mostramos la comparación correspondiente a la interacción minoritaria HFI2. En ambos casos las líneas corresponden a la mejor comparación, la cual se obtiene para el caso de HFI1 cuando V_{33} se encuentra 10° separado de un eje perpendicular al plano de los detectores, mientras que para la HFI2 cuando V_{33} se encuentra paralelo a un eje perpendicular al plano de los detectores al igual que el eje c del monocristal, como se muestra en las Figura 5.17a y 5.17b, respectivamente. Cabe aclarar que en el caso de HFI1 (ver Figura 5.17a), los cálculos de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ dan el mismo valor al desplazar V_{33} respecto del eje c del monocristal rotando alrededor de V_{22} o de V_{11} , ya que el parámetro de asimetría es próximo a cero, lo que implica que $V_{22} \approx V_{11}$. Finalmente, basándonos en los resultados obtenidos experimentalmente, para el caso de la interacción mayoritaria HFI los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ se calcularon utilizando un $\eta=0,15$, mientras que para el caso de la interacción minoritaria HFI2

con un $\eta=0$. De esta forma podemos afirmar que para la interacción HFI1 V_{33} está desplazada 10° respecto del eje cristalino c , mientras que para la interacción HFI2 se encuentra en la dirección del eje c . Para el caso de la interacción HFI1, y dado que se usó un $\eta \neq 0$ en los cálculos de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$, se tuvieron en cuenta y promediaron, al igual que en el primer experimento, los cálculos para las dos posibles configuraciones generadas por la red (Figura 4.2). Al igual que antes, no podemos decir nada de la orientación de V_{11} y de V_{22} , ya que no conocemos las orientaciones de los ejes cristalinos a y b del cristal.

Figura 5.17: **a)** Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0.15$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción mayoritaria HFI1. **b)** Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ (líneas continuas) para un $\eta=0$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción minoritaria HFI2. Ambos casos corresponden a la configuración acostada de la muestra. Los cálculos de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ corresponden a la configuración del GCE mostrada a la derecha, en cada caso.

Muestra parada

Para el caso de la muestra en la configuración parada realizamos el mismo análisis de las interacciones HFI1 y HFI2 que para el caso de la muestra en la configuración acostada.

En la Figura 5.18 se muestran los espectros $R(t)$ y sus correspondientes transformadas de Fourier de las medidas PAC realizadas para esta configuración de la muestra.

Como puede verse de los espectros los coeficientes S_{20}^{libr} y S_{22}^{libr} son lo que mayor cambio sufren y, a medida que uno de ellos aumenta el otro disminuye. Esto quiere decir que para esta configuración de la muestra la componente mayor del tensor GCE rota en el plano de los detectores a medida que φ varía.

En las Tablas 5.14 y 5.15 se muestran los parámetros hiperfinos y los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ respectivamente, pertenecientes a la interacción mayoritaria HFI1 en función del

Figura 5.18: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ (ver Figura 4.7), para el caso de la muestra parada.

φ (grados)	ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	101,7 ₉	0,11 ₄	6,0 ₈	81 ₅
10 ₁	101,5 ₉	0,11 ₉	4 ₁	83 ₆
20 ₁	103,8 ₆	0,11 ₄	6,8 ₄	82 ₅
30 ₁	103,7 ₄	0,12 ₃	6,8 ₄	82 ₃
40 ₁	103,7 ₄	0,10 ₅	5,6 ₄	77 ₃
45 ₁	103,0 ₃	0,14 ₃	5,2 ₄	76 ₃

Tabla 5.14: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ correspondientes a la interacción mayoritaria HFI1 en función del ángulo φ para la configuración de la muestra parada.

φ (Grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,69 ₂	0,19 ₂	0,08 ₂	0,02 ₃
10 ₁	0,66 ₂	0,18 ₂	0,13 ₃	0,00 ₂
20 ₁	0,36 ₂	0,17 ₂	0,35 ₂	0,11 ₂
30 ₁	0,15 ₂	0,15 ₁	0,56 ₂	0,13 ₂
40 ₁	0,01 ₂	0,13 ₂	0,71 ₃	0,14 ₃
45 ₁	0,01 ₂	0,13 ₁	0,70 ₁	0,14 ₂

Tabla 5.15: Valores de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción mayoritaria HFI1, para la configuración de la muestra parada.

φ (grados)	ω_0 (Mrad/seg)	η	δ (%)	f (%)
0 ₁	108,2 ₉	0,0	0,0 ₈	19 ₁
10 ₁	108,2 ₉	0,0	0,0 ₈	17 ₁
20 ₁	108,7 ₄	0,0	0,0 ₈	18 ₁
30 ₁	109,1 ₅	0,04 ₇	0,0 ₄	18 ₁
40 ₁	109,6 ₂	0,11 ₅	0,0 ₄	23 ₁
45 ₁	109,2 ₂	0,10 ₅	0,0 ₄	24 ₁

Tabla 5.16: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ correspondientes a la interacción minoritaria HFI2 en función del ángulo φ para la configuración de la muestra parada.

φ (Grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,69 ₆	0,21 ₆	0,10 ₆	0,00 ₇
10 ₁	0,61 ₇	0,25 ₇	0,14 ₇	0,00 ₈
20 ₁	0,37 ₆	0,25 ₅	0,38 ₆	0,01 ₆
30 ₁	0,23 ₅	0,18 ₅	0,59 ₅	0,00 ₅
40 ₁	0,06 ₇	0,25 ₆	0,68 ₇	0,00 ₇
45 ₁	0,02 ₅	0,22 ₅	0,76 ₅	0,00 ₅

Tabla 5.17: Valores de los coeficientes $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción minoritaria HFI2, para la configuración de la muestra parada.

ángulo de rotación φ , mientras que en las Tablas 5.16 y 5.17 se muestran los correspondientes a la interacción minoritaria HFI2.

Con el fin de determinar la orientación del GCE respecto del sistema de referencia formado por los detectores, se muestra en la Figura 5.19a la comparación de los coeficientes experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ con los calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para la interacción mayoritaria HFI1, mientras que en la Figura 5.19b la comparación correspondiente a la interacción minoritaria HFI2. En ambos casos las líneas corresponden a la mejor comparación, la cual se obtiene para el

caso de HFI1 cuando V_{33} se encuentra 10° separado del plano de los detectores, mientras que para la HFI2 cuando V_{33} se encuentra en dicho plano, como se muestra en las Figuras 5.19a y 5.19b (sobre la derecha), respectivamente. En ambos caso tomamos $\varphi=0$, cuando el eje c del monocristal apunta hacia un detector. Para el caso de la comparación con la interacción mayoritaria HFI1 los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ fueron calculados utilizando un $\eta=0,12$, mientras que para el caso de la interacción minoritaria HFI2 con $\eta=0$. Nuevamente para el caso de la

Figura 5.19: a) Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA (líneas continuas) para un $\eta=0,12$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción mayoritaria HFI1. b) Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ (líneas continuas) para un $\eta=0$ y los S_{2n}^{libr} de la interacción minoritaria HFI2. Ambos casos corresponden a la configuración parada de la muestra.

interacción HFI1, como $\eta \neq 0$ en los cálculos de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$, se tuvieron en cuenta y promediaron los cálculos para las dos posibles configuraciones generadas por la red (Figura 4.2). De esta forma podemos afirmar que para la interacción HFI1 V_{33} está desplazada 10° respecto del eje cristalino c , mientras que para la interacción HFI2 se encuentra en la dirección cristalina c . De todo esto obtuvimos una incerteza de $\pm 10^\circ$ en la determinación de la orientación de V_{33} correspondiente a la HFI1 y de $\pm 2^\circ$ para la HFI2, utilizando el mismo procedimiento descrito anteriormente para el caso del TiO_2 .

Finalmente en la Tabla 5.18 se resumen los valores experimentales de los parámetros hiperfinos pertenecientes a cada interacción obtenidos como promedio sobre todas las medidas realizadas.

	$\omega_Q(\text{Mrad/s})$	η	$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	<i>Dirección de V_{33}*</i>	$\delta(\%)$	$f(\%)$
HFI1	102,4 ₉	0,14 ₅	11,4 ₁	[001]-10°	5,7 ₈	77 ₈
HFI2	108,9 ₉	0,03 ₃	12,1 ₁	[001]	0,0 ₈	23 ₄

Tabla 5.18: Valores experimentales de ω_Q , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal para el segundo experimento. * Incerteza de $\pm 10^\circ$ en la determinación de la orientación de V_{33} correspondiente a la HFI1 y de $\pm 2^\circ$ para la HFI2.

5-2.2.a Asignación de las interacciones hiperfinas

De la Tabla 5.18 puede verse 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 (1 hora a 1073 K), donde los espectros se ajustaron con una población del 68% para la interacción HFI1 y un 32% para la HFI2. A pesar de que los tratamientos térmicos difieren en los dos experimentos realizados (en el primero se calentó el monocristal en aire durante una hora a 1073 K, mientras que en el segundo experimento se calentó también en aire pero 30 minutos a 673 K, más 30 minutos a 873 K y 30 minutos más a 1073 K), los valores de estas poblaciones y el de los demás parámetros hiperfinos (ω_Q , η y δ) coinciden, dentro del error experimental.

Sin embargo, vemos que en el primer experimento al tratar térmicamente la muestra por segunda vez (1 hora a 1173 K), 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 ($\omega_Q(\text{HFI3})=163,1_3$), mayor distribución ($\delta(\text{HFI3})=7,0_1$) y un parámetro de asimetría alto ($\eta(\text{HFI3})=0,71_5$). Por último, se muestra en las Tablas 5.19 y 5.20 los parámetros hiperfinos correspondientes a los ajustes a los datos experimentales medidos en el

primer y segundo experimento, respectivamente, luego de cada tratamiento térmico, realizadas con el fin de localizar las sondas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos.

		ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
HFI1	1° tratamiento	101,7 ₉	0,09 ₂	6,4 ₈	68 ₆
	2° tratamiento	99 ₂	0,17 ₃	1,4 ₁	40 ₂
HFI2	1° tratamiento	108,9 ₅	0,01 ₃	0,0 ₄	32 ₃
	2° tratamiento	-	-	-	-
HFI3	1° tratamiento	-	-	-	-
	2° tratamiento	163,1 ₃	0,71 ₅	7,0 ₁	60 ₃

Tabla 5.19: Valores experimentales de ω_0 , η , δ y f correspondientes a las medidas realizadas después de cada tratamiento térmico del primer experimento.

		ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)	f (%)
HFI1	1° tratamiento	104,6 ₉	0,19 ₅	13 ₁	93 ₃
	2° tratamiento	103,9 ₇	0,11 ₆	7,2 ₈	86 ₃
	3° tratamiento	102,4 ₉	0,14 ₅	5,7 ₈	77 ₈
HFI2	1° tratamiento	108,9 ₉	0,00 ₂	6 ₄	7,0 ₂
	2° tratamiento	108,5 ₉	0,01 ₂	0,0 ₈	14,0 ₃
	3° tratamiento	108,9 ₉	0,03 ₃	0,0 ₈	23 ₄

Tabla 5.20: Valores experimentales de ω_0 , η , δ y f correspondientes a las medidas realizadas después de cada tratamiento térmico del segundo experimento.

Como puede verse de las Tablas 5.19 y 5.20 el comportamiento de la población y de la distribución de la interacción HFI1 es similar en ambos experimentos, es decir 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 de catión ya que no está presente en el segundo experimento, y no sigue un comportamiento monocristalino. Además los parámetros hiperfinos (de HFI3) ajustados, no están de acuerdo con las predicciones APW+lo, en especial el parámetro de asimetría η es demasiado elevado para ser asignado a un sitio con simetría axial. 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 ($\eta \cong 0$) y ambas son suficientemente monocromáticas ($\delta \leq 6\%$), con lo cual pueden asignarse a sondas localizadas en sitios sustitucionales de catión.

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

[5]. 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 del orden de 5% conduce a un aumento de 10% en el valor ajustado de η , respecto de su valor ideal ($\eta_0 = 0$). También predicen que, para un η_0 ideal tal que $0 \leq \eta_0 \leq 0,1$, un aumento en la distribución del orden de 5% implica un aumento en la frecuencia cuadrupolar ω_Q aproximadamente de 1% respecto de la ω_{Q0} ideal (ω_{Q0} es el valor de la frecuencia cuadrupolar cuando se tiene $\eta_0 = 0$). Para la HFI1 del segundo experimento se tiene una distribución experimental $\delta = 5,7\%$, con la cual el modelo anterior predice un valor de $\eta = 0,12$ y un valor de la frecuencia de $\omega_{Q0} = 110_1$, asumiendo como valor $\eta_0 = 0$ y $\omega_{Q0} = 108,9_9$ (que son los correspondientes a los valores ajustados para la HFI2). Es decir que el valor ajustado de η de HFI1 coincide con el valor de $\eta = 0,03$ de HFI2 ($\delta(\text{HFI2})=0$). 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 HFI1 y HFI2 originadas en sondas ^{181}Ta localizadas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos en el caso de HFI2 y con un daño remanente y de baja intensidad, para el caso de HFI1.

5-3. RESULTADOS EN $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

Antes de realizar las medidas PAC se le realizó al monocristal de Fe_2O_3 un tratamiento térmico de 30 minutos a 973 K. A esta misma temperatura fueron realizadas las medidas experimentales, ya que es mayor que la temperatura de Neel de este sistema ($T_N=955$ K), y por lo tanto tiene un comportamiento paramagnético a esta temperatura (ver capítulo 4.2). Es decir, desaparece la interacción dipolar magnética que se encuentra presente por debajo de esta temperatura y, por lo tanto, solo tendremos presente la interacción cuadrupolar eléctrica entre el núcleo sonda y el entorno electrónico de la red cristalina.

Dado que el plano de este monocristal es rectangular y no cuadrado como en los otros sistemas estudiados, para el caso de la muestra parada se midió en dos configuraciones distintas: muestra parada I y muestra parada II. En la muestra parada I el lado más corto apoya sobre la base del porta muestras, mientras que en la muestra parada II el lado más largo es el que apoya. De esta forma las medidas fueron realizadas para tres configuraciones de la muestra: muestra acostada, muestra parada I y muestra parada II. Para la configuración de la muestra acostada se realizaron medidas con $\varphi=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$ y 60° , para la configuración parada I a $\varphi=0^\circ$ y 45° , y para la configuración parada II a $\varphi_m=45^\circ, 15^\circ, 20^\circ$ y 30° . Para reproducir los espectros experimentales fueron necesarias dos interacciones hiperfinas. La primera de ellas es monocristalina, con una población del 44₆ %, muy poco distribuida ($\delta=3_1$ %), la cual es

asociada a sondas sustitucionales alojadas en sitios de catión libres de defectos, y por lo tanto es la que vamos a analizar en las secciones siguientes. La segunda de las interacciones, con una población de 66₇ %, tiene carácter policristalino y se encuentra altamente distribuida ($\delta=22_3$ %)

Muestra acostada

En la Figura 5.20 muestran los espectros $R(t)$ y sus correspondientes transformadas de Fourier para las medidas realizadas en la configuración acostada. Como puede verse de los espectros y al igual que en los otros monocristales estudiados, vemos que una disminución del coeficiente S_{20}^{libr} a expensas del crecimiento del coeficiente S_{22}^{libr} . Este comportamiento de los coeficientes puede apreciarse claramente en las transformadas de Fourier de los espectros $R(t)$ y estaría indicando que la componente mayor del tensor GCE (V_{33}) se encuentra en las cercanías del plano de los detectores. Sin embargo existe un alejamiento de V_{33} respecto de dicho plano, lo cual se ve reflejado en el valor del coeficiente S_{23}^{libr} , el cual debería ser nulo si V_{33} se encontrase en dicho plano (como en los espectros de los monocristales de TiO_2 y Al_2O_3). En este caso el

Figura 5.20: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ , para la configuración de la muestra acostada.

φ (grados)	ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)
0 ₁	67,2 ₅	0,11 ₃	2,8 ₈
15 ₁	69,2 ₆	0,00 ₂	3,6 ₉
30 ₁	68,8 ₂	0,07 ₃	2,8 ₄
45 ₁	68,2 ₁	0,09 ₂	2,0 ₄
60 ₁	67,7 ₃	0,00 ₃	2,4 ₄

Tabla 5.21: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción monocristalina, para la configuración de la muestra acostada.

φ (grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0 ₁	0,41 ₂	0,21 ₁	0,24 ₃	0,13 ₂
15 ₁	0,24 ₂	0,25 ₂	0,35 ₂	0,16 ₄
30 ₁	0,09 ₂	0,31 ₁	0,44 ₂	0,16 ₂
45 ₁	0,00 ₁	0,28 ₂	0,49 ₃	0,21 ₃
60 ₁	0,09 ₂	0,28 ₄	0,46 ₃	0,16 ₂

Tabla 5.22: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ para la configuración de la muestra acostada, y para el valor de η ajustado en cada espectro (ver Tabla 5.21).

coeficiente S_{23}^{libr} tiene un pequeño valor (y casi constante en función del ángulo φ de rotación de la muestra), lo que está indicando que V_{33} se encuentra desplazado un cierto ángulo considerable respecto al plano de los detectores. Las Tablas 5.21 y 5.22 muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos para la interacción monocristalina a partir de los ajustes a los datos experimentales con el programa TDPAC.

Figura 5.21: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para $\eta=0$ y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados con el programa TDPAC, correspondientes a la configuración de la muestra acostada. A la derecha se muestra la orientación del GCE respecto a los detectores utilizada en el cálculo de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$.

Con el fin de determinar la orientación del GCE respecto del sistema de referencia formado por los detectores, mostramos en la Figura 5.21 la comparación de los coeficientes

experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ con los calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para la interacción monocristalina. En ambos casos las líneas corresponden a la mejor comparación, la cual se obtiene cuando V_{33} se encuentra 30° separado del plano de los detectores como también se muestra en la Figura 5.21 (derecha). El ángulo φ indica la rotación alrededor de un eje normal a al plano del monocristal, donde se escogió $\varphi = 0^\circ$ para V_{22} (o V_{11}) apuntando a un detector. De esta forma al rotar la muestra durante las medidas V_{33} describe un cono cuyo vértice se encuentra sobre el plano de la muestra. Cabe aclarar que los cálculos de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ dan lo mismo al desplazar V_{33} a 30° respecto al plano formado por los detectores rotando alrededor de V_{22} o rotando alrededor de V_{11} , ya que el parámetro de asimetría utilizado en el cálculo es cero, lo que implica que $V_{22} = V_{11}$.

Muestra parada I

Para el caso de la muestra en la configuración parada I también fueron necesarias las dos interacciones hiperfinas descritas para el caso de la muestra acostada, y al igual que antes sólo analizaremos la interacción monocristalina. En la Figura 5.22 se muestran los espectros $R(t)$ y sus correspondientes transformadas de Fourier de las medidas realizadas en esta configuración. La similitud de los espectros en las dos posiciones medidas muestra que η es próximo a cero, y que V_{33} se encuentra cerca de la normal al plano de los detectores. Si V_{33} fuera normal al plano de los detectores, el valor de S_{21}^{libr} alcanzaría un valor mucho más alto que el que alcanza en este caso y S_{23}^{libr} un valor prácticamente nulo (como en los monocristales de TiO_2 y Al_2O_3). Al igual que antes, del comportamiento de los coeficientes S_{21}^{libr} y S_{23}^{libr} podemos decir que V_{33} se encuentra desplazado ángulo apreciable respecto de la normal al plano de los

Figura 5.22: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación φ , para la configuración de la muestra parada I.

detectores, cosa que está en concordancia con lo deducido para el caso de la muestra acostada. En las Tablas 5.23 y 5.24 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos para la interacción monocristalina a partir de los ajustes a los datos experimentales.

Con el fin de determinar la orientación del GCE respecto del sistema de referencia formado por los detectores, mostramos en la Figura 5.23 la comparación de los coeficientes experimentales $S_{2n}^{libr}(\eta)$ con los calculados $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ para esta interacción monocristalina. En ambos casos las líneas corresponden a la mejor comparación, la cual se obtiene cuando V_{33} se encuentra 30° separado de un eje perpendicular al plano de los detectores (es decir 30° respecto del plano del cristal) como también se muestra en la Figura 5.23 (derecha). De esta forma al rotar la muestra durante las medidas V_{33} describe un cono cuyo vértice se encuentra sobre el plano de la muestra, pero a diferencia del caso de la muestra acostada este cono es mucho más angosto. Nuevamente cabe aclarar que los cálculos de los coeficientes $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ dan el mismo valor al desplazar 30° a V_{33} del eje perpendicular al plano formado por los detectores rotando alrededor de V_{22} o de V_{11} , ya que el parámetro de asimetría utilizado en el cálculo es cero, lo que implica que $V_{22}=V_{11}$.

φ (grados)	ω_Q (Mrad/s)	η	δ (%)
0_1	$68,7_5$	$0,04_3$	$3,6_4$
45_1	$67,6_5$	$0,09_3$	$4,0_4$

Tabla 5.23: Parámetros hiperfinos ω_Q , η y δ en función del ángulo φ , correspondientes a la interacción monocristalina, para la configuración de la muestra parada I.

φ (grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
0_1	$0,00_2$	$0,62_2$	$0,10_3$	$0,28_3$
45_1	$0,02_2$	$0,65_2$	$0,07_3$	$0,26_3$

Tabla 5.24: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ , para la configuración de la muestra parada I, y para el valor de η ajustado en cada espectro (ver Tabla 5.23).

Muestra parada II

En la Figura 5.24 se muestran los espectros $R(t)$ y sus correspondientes transformadas de Fourier para la configuración parada II. En esta configuración los coeficientes S_{20}^{libr} y S_{22}^{libr} tienen un comportamiento similar a los de la configuración acostada, pero teniendo en este caso

Figura 5.23: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para un $\eta=0$ y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados con el programa TDPAC, correspondientes a la configuración de la muestra parada I. A la derecha se muestra la orientación del GCE utilizada para realizar dichos cálculos.

Figura 5.24: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), en función del ángulo de rotación ϕ_m , para la configuración de la muestra parada II.

mucho mayor crecimiento el S_{22}^{libr} que en la otra configuración. Además en este caso el valor del coeficiente S_{23}^{libr} es nulo, lo que estaría indicando que la componente mayor del tensor GCE (V_{33}) se encuentra en el plano de los detectores. En efecto al rotar la muestra desde la configuración parada I a la configuración parada II, y manteniendo la elección de ejes principales hecha en las configuraciones acostada y parada I, V_{33} queda en el plano de los detectores. En la Figura 5.25 se muestran la comparación de los coeficientes S_{2n}^{libr} con los valores $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para la configuración mostrada en la misma figura (derecha), donde V_{33} y V_{11} (o V_{22}) se encuentran en plano de los detectores, y se tomó $\varphi_c=0^\circ$ (el subíndice c es para denotar que hacemos referencia a la orientación utilizada en los cálculos de estos coeficientes) en la posición en que V_{33} apunta a un detector, mientras que en la medida $\varphi_m=0^\circ$ corresponde cuando la normal al plano del monocristal apunta a un detector. En la Figura 5.25 se esquematiza el caso $\varphi_m=0^\circ$, es decir $\varphi_c=30^\circ$. De todo esto puede verse que φ_c y φ_m están separados 30° (es decir $\varphi_c = \varphi_m + 30^\circ$).

En las Tablas 5.25 y 5.26 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos para la interacción monocristalina.

Figura 5.25: Comparación de los $S_{Kn}^{ef}(\eta)$ calculados con el programa SKNTA para $\eta=0$ y los $S_{2n}^{libr}(\eta)$ ajustados con el programa TDPAC, correspondientes a la configuración de la muestra parada II. A la derecha se muestran la orientación del GCE utilizada para realizar dichos cálculos y la relación entre φ_m y φ_c .

φ_m (grados)	ω_0 (Mrad/s)	η	δ (%)
45 ₁	68,2 ₃	0,05 ₃	2,3 ₄
15 ₁	68,5 ₄	0,00 ₅	2,4 ₅
20 ₁	68,6 ₄	0,00 ₅	2,4 ₅
30 ₁	69,4 ₅	0,03 ₂	3,6 ₅

Tabla 5.25: Parámetros hiperfinos ω_0 , η y δ en función del ángulo φ_m , correspondientes a la interacción monocristalina, para la configuración de la muestra parada II.

φ_m (grados)	$S_{20}^{libr}(\eta)$	$S_{21}^{libr}(\eta)$	$S_{22}^{libr}(\eta)$	$S_{23}^{libr}(\eta)$
45 ₁	0,56 ₂	0,23 ₂	0,21 ₃	0,00 ₃
15 ₁	0,01 ₂	0,19 ₂	0,76 ₃	0,04 ₃
20 ₁	0,01 ₂	0,19 ₂	0,77 ₃	0,03 ₃
30 ₁	0,15 ₂	0,25 ₂	0,58 ₃	0,02 ₃

Tabla 5.26: Valores de los parámetros $S_{2n}^{libr}(\eta)$ en función del ángulo φ_m , para la configuración de la muestra parada I, y para el valor de η ajustado en cada espectro (ver Tabla 5.25).

De todo el análisis realizado para las tres configuraciones en las que fue medida la muestra determinamos que la orientación de V_{33} (componente mayor del tensor GCE) se encuentra 30° separada del plano del monocristal, con una incerteza (determinada de la misma forma que en todos los monocristales estudiados y explicada para el caso del TiO_2) de $\pm 10^\circ$. Como vimos en el capítulo 4 el eje $[001]=c$ de la celda cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentra separado 39,1° del plano del monocristal, por lo que nuestro resultado de la orientación coincide con el eje $[001]$ dentro del error experimental. De todas formas a la orientación determinada experimentalmente la llamamos $[001]-9^\circ$. Finalmente en la Tabla 5.27 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos como resultado del promedio de todas las medidas realizadas, los que están en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos por Pasquevich *et al.* en muestras policristalinas [6].

ω_0 (Mrad/s)	η	V_{33} (10^{21} V/m ²)	Dirección de V_{33} *	δ (%)	f (%)
67 ₁	0,04 ₄	7.5 ₁	$[001]-9^\circ$	2,9 ₉	44 ₆

Tabla 5.27: Valores experimentales de ω_0 , η , f , δ , V_{33} y de la dirección de V_{33} respecto de los ejes del cristal. * Incerteza de $\pm 10^\circ$ en la determinación de la orientación de V_{33} .

5-4. RESULTADOS EN $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la muestra policristalina de $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, medida en función de la temperatura y del tiempo en que fueron realizados los diversos tratamientos. Esta serie de tratamientos térmicos fue realizada con el fin de eliminar el daño producido por la irradiación y lograr la situación en que la mayor cantidad de sondas se encuentran localizadas en sitios sustitucionales de catión libres de defectos. Estos tratamientos fueron de 3 horas a 673 K, 3 horas a 773 K, 3 horas a 873 K, 1 hora a 1073 K, 1 hora a 1173 K y 1 hora a 1273 K, realizados en forma acumulativa sobre la muestra.

Las medidas fueron realizadas a 333 K, por encima de la temperatura de Neel de este sistema ($T_N=307$ K), y por lo tanto tiene un comportamiento paramagnético a esta temperatura (ver Capítulo 4-2). Es decir, al igual que en el caso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, desaparece la interacción dipolar magnética que se encuentra presente por debajo de la temperatura de Neel y, por lo tanto, solo tendremos presente la interacción cuadrupolar eléctrica entre el núcleo sonda y el entorno electrónico de la red cristalina.

En la Figura 5.26 se muestran los espectros $R(t)$ medidos a 333 K luego de los tratamientos térmicos de 3 horas a 673 K, 3 horas a 773 K y 1 hora a 1073 K.

En la Tabla 5.28 se muestran los resultados obtenidos de los ajustes correspondientes a la interacción asociada a sondas sustitucionales en sitios de catión libre de defectos. En estos ajustes fueron necesarias dos interacciones hiperfinas para reproducir los datos experimentales. Una de ellas (la mostrada en la Tabla 5.28) la asignamos a una interacción producida por sondas

Figura 5.26: Espectro $R(t)$ (izquierda) y su correspondiente transformada de Fourier (derecha), tomados a 333 K después del tratamiento térmico indicado en la figura.

situadas en sitios sustitucional de catión (debido al valor cercano a cero de la asimetría η) libre de defectos (debido a la pequeña distribución δ presente). La otra interacción presenta una asimetría mucho mayor ($\eta=0,35$), y una distribución 3 veces mas grande. Como puede verse en la Tabla 5.28 la mayor población de la interacción mostrada se logra cuando el tratamiento térmico es realizado a 1073 K. También observamos que el tiempo del tratamiento térmico a una dada temperatura no influye, es decir da lo mismo hacer un tratamiento por 30 min, por 1 h o por 3 hs. Cuando el tratamiento térmico es de 1173 K puede verse que la distribución mejora, pero baja considerablemente la población de esta interacción, convirtiéndose en la interacción minoritaria.

<i>Trat. térmico</i>	<i>f (%)</i>	<i>ω_0 (Mrad/s)</i>	<i>η</i>	<i>δ (%)</i>
3hs a 673 K	58 ₃	62,7 ₂	0,20 ₁	2,5 ₂
3hs a 773 K	64 ₂	64,2 ₂	0,10 ₂	2,2 ₂
3hs a 873 K	67 ₅	65,4 ₄	0,02 ₆	2,2 ₃
1hs a 1023 K	78 ₂	65,4 ₆	0,01 ₂	2,3 ₃
1hs a 1173 K	45 ₅	65,2 ₄	0,01 ₃	0,7 ₃

Tabla 5.28: Parámetros hiperfinos f , ω_0 , η , y δ de la interacción mayoritaria reportada obtenidos luego de cada tratamiento térmico.

Figura 5.27: Parámetros hiperfinos de las dos interacciones presentes en función de la temperatura de los tratamientos térmicos. Los círculos llenos corresponden a la interacción asignada a sondas alojadas en sitios sustitucionales libres de defectos. La línea que une los puntos es sólo una guía.

Otra cosa interesante de notar es cómo el parámetro de asimetría (de la interacción mostrada en la Tabla 5.28), va disminuyendo en función de la temperatura de los tratamientos térmicos hasta llegar al valor cero, que es el esperado debido a la simetría axial que presentan los compuestos del grupo corundum. En la Figura 5.27 se muestra la evolución de estos parámetros (para las dos interacciones presentes) en función de la temperatura de los tratamientos térmicos. Por último podemos decir que para tratamientos térmicos realizados a temperaturas iguales o mayores a 1273 K, desaparecen por completo estas interacciones, el espectro presenta una distribución extrema y no es sencillo de reproducir con solo 2 interacciones hiperfinas, lo que estaría indicando que las sondas ya no se encuentran más en sitios sustitucionales de catión libre de defectos. Por último, vamos a presentar en la tabla 5.29 los resultados de los parámetros hiperfinos que caracterizan al Cr_2O_3 dopado con impurezas $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ localizadas en sitios sustitucionales de catión libre de defectos. Estos valores son los correspondientes a la mejor condición experimental, encontrada luego del tratamiento térmico a 1073 K.

$\omega_0(\text{Mrad/s})$	η	$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	$\delta(\%)$	$f(\%)$
65.4 ₆	0.01 ₂	7.29 ₆	2.3 ₃	78 ₂

Tabla 5.29: Valores experimentales que caracterizan al $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta}$ en sitios sustitucionales de catión libres de defectos en Cr_2O_3 .

REFERENCIAS

- [1] G. N. Darriba, L.A. Errico, P.D. Eversheim, G. Fabricius, and M. Rentería, , Phys. Rev. B **79**, 115213 (2009).
- [2] T. Butz and A. Lerf, Phys. Lett. A **97**, 217 (1983).
- [3] J. Adams and G. Catchen, Phys. Rev. B **50**, 1264 (1994).
- [4] M. Rentería, G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz and P. D. Eversheim. Physica Status Solidi (b) **242**, 1928 (2005).
- [5] M. Forker, Nuclear Instruments and Methods, 106, **121**, (1973).
- [6] A. F. Pasquevich, A. C. Junqueira, A. W. Carbonari and S. Saxena, Hyp. Int. **158**, 371 (2004).

CAPÍTULO 6

CÁLCULOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS DEL GCE EN SITIOS DE IMPUREZAS EN SÓLIDOS

Desde el punto de vista experimental hemos visto que el GCE puede ser medido con mucha precisión vía su interacción con el momento cuadrupolar nuclear de un átomo sonda adecuado, el cual es en general una impureza en el sistema en estudio. Desde el punto de vista teórico, un cálculo realista del GCE (entendiendo como tal a un cálculo que no sólo sea capaz de reproducir los resultados experimentales, sino también de dar una explicación al origen del GCE) no es sencillo, aún en sistemas donde la sonda no es una impureza. Esto se debe a que el GCE es una magnitud muy sensible a pequeñas anisotropías en la distribución electrónica de carga en las proximidades del núcleo-sonda. Diferencias del orden de 0,01 electrones en la ocupación de un dado estado pueden conducir a cambios importantes en el GCE. Por lo tanto, los cálculos requieren una muy buena descripción de la estructura electrónica del compuesto en estudio, en particular en el entorno $< 1 \text{ \AA}$. Para el estudio del GCE en un sitio de impureza, la complejidad del cálculo es aún mayor, ya que la estructura electrónica del sistema, perturbado por la presencia de la impureza, debe ser determinada. Este tipo de cálculos puede realizarse en el marco de la Teoría de la Funcional Densidad, descrita en el Capítulo 3. En este trabajo fue empleado el método APW+lo para estudiar los efectos de la inclusión de impurezas Ta y Cd en óxidos semiconductores con estructura rutilo y con estructura corundum. Con respecto a los óxidos pertenecientes al grupo rutilo se estudió la inclusión de Ta en TiO_2 [1] para así poder contrastar los resultados con los obtenidos para la impureza Cd en el mismo sistema [2]. También se estudiaron las impurezas Ta y Cd en SnO_2 , isomorfo al TiO_2 , perteneciente al mismo grupo. La elección de las impurezas Ta y Cd es debida a que son las principales sondas utilizadas en experimentos PAC. Los sistemas del grupo corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ también fueron estudiados con el método APW+lo para ambas impurezas Ta y Cd. El caso de la impureza Cd en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ también fue estudiado con el método PAW, ya que se propuso la posibilidad de que la sonda estuviera alojada en un sitio intersticial y no en uno sustitucional [3]. Como vimos en el Capítulo 3, el método PAW posee una forma muy distinta, respecto al método APW+lo, de relajar la estructura para encontrar las posiciones de equilibrio finales, con lo cual tenemos predicciones de dos métodos distintos sobre propiedades del mismo sistema. Esto nos permitirá chequear la confiabilidad de los resultados para el caso en que la sonda se alojase en un sitio intersticial, situación no estudiada anteriormente. Los cálculos utilizando los métodos APW+lo y PAW fueron realizados usando los códigos WIEN2k [4] y CP-PAW [5] respectivamente.

A continuación detallaremos la metodología de cálculo empleada para tratar la inclusión de impurezas en los óxidos estudiados.

6-1. METODOLOGÍA GENERAL DEL CÁLCULO

6-1.1. CELDAS Y SUPERCELAS

Sistemas con estructura rutilo

En estos sistemas, y a fin de simular la dilución de la impureza, debemos utilizar el llamado método de supercelda, en el cual la celda unidad es reemplazada por una mayor, con simetría tal que sea capaz de construir el cristal por traslación de la misma, donde un átomo de esta supercelda será reemplazado por la impureza, de forma tal de tratar de simular la dilución experimental, la cual es de partes por millón (PPM). Puesto que el tiempo de cálculo depende con la tercera potencia del número de átomos por celda, se debe estudiar el compromiso entre el tamaño de las superceldas y el tiempo de cálculo computacional, aunque últimamente y con la ventaja de computadoras cada vez más rápidas y con más memoria RAM los cálculos sobre superceldas mayores son factibles.

La supercelda considerada para nuestros cálculos consiste en 12 celdas de TiO_2 (SnO_2), como la mostrada en la Figura 6.1a, donde uno de los 24 Ti (Sn) ha sido reemplazado por la

Figura 6.1: **a)** Celda unidad de la estructura rutilo TiO_2 (SnO_2). Los cationes están representados con esferas grises y los oxígenos con esferas blancas. Todos los resultados que discutiremos están referidos al sistema de ejes indicado en esta figura, asumiendo que la impureza (esfera negra) reemplaza al catión central. La orientación de las direcciones X, Y, Z con respecto a los ejes cristalinos a , b , y c son $[1 \ -1 \ 0]$, $[1 \ 1 \ 0]$ y $[0 \ 0 \ 1]$, respectivamente. **b)** Supercelda empleada en nuestros cálculos ($a' = 2a$, $b' = 2b$ y $c' = 3c$). Por simplicidad sólo mostramos los oxígenos primeros vecinos a la impureza (esferas blancas) y algunos cationes (esferas grises).

impureza Ta o Cd, quedando éstas con una dilución de 1:24. La supercelda resultante contiene entonces 72 átomos y tiene dimensiones $a' = 2a$, $b' = 2b$ y $c' = 3c$. Esta celda también es tetragonal y presenta una relación $c'/a' = 0,97$ y de 1,09 para el caso del TiO_2 y del SnO_2 respectivamente, es decir una red prácticamente cúbica. Un esquema de la supercelda se muestra en la Figura 6.1b. Si bien la concentración de impurezas Ta o Cd es absolutamente irreal comparada con la correspondiente a un experimento PAC (p.p.m. de impurezas ^{181}Ta o ^{111}Cd), esta supercelda mantiene a los átomos de Ta o Cd lo más lejos posible unos de otros (9,7 Å en las direcciones a y b , y 8,9 Å en la dirección c para el caso del TiO_2) para el volumen dado. Llamaremos de aquí en más 72A-SC (supercelda de 72 átomos) a esta celda. Hemos asumido en nuestros cálculos que la relajación introducida por la impureza preserva la simetría puntual de la supercelda descripta en la Figura 6.1b. Hemos verificado que esta suposición es correcta al realizar cálculos desplazando los átomos O1 y O2 (en TiO_2 y SnO_2 puros) de sus posiciones de simetría, verificando que éstos tienden a retornar a dichas posiciones.

Sistemas con estructura corundum

Para simular la dilución de la impureza en estos sistemas no fue necesaria la utilización de superceldas. Aprovechando el gran tamaño de la celda unidad (12 cationes y 18 oxígenos) lo que se usó fue una celda hexagonal donde los 12 cationes fueron puesto de forma inequivalente, es decir no empleando la simetría R-3c de la estructura que permite reducir el sistema a uno de 2 átomos inequivalentes (un catión y un oxígeno) en el caso de los sistemas puros, y a uno de 6 (4 cationes y 2 oxígenos) en los casos de la inclusión de impurezas. De esta forma se pudo mejorar la dilución de 1:4 [Ref. 6] a 1:12, quedando las sondas separadas una distancia del orden de 5 Å en las direcciones a y b , y de 13 Å en la dirección c para los tres óxidos estudiados. Los cálculos APW+lo con esta dilución fueron hechos permitiendo que se preserven y que no las simetrías puntuales de la celda. En el caso en que se preservan las simetrías puntuales la celda queda con 18 átomos (12 cationes y 6 oxígenos), mientras que en el caso en que no se preservan dichas simetrías la celda utilizada es con los 30 átomos puesto en forma inequivalente. En este último caso, los átomos pueden moverse sin ninguna restricción geométrica para alcanzar la estructura de equilibrio, mientras que en la otra, y al igual que en la R-3c y en la SC de 72 átomos que utilizamos en los sistemas con estructura rutilo, las relajaciones son libres (no isotrópicas) pero preservando la simetría puntual de la celda. De todas formas no se encontraron diferencias en los resultados de las posiciones finales de equilibrio y el GCE en uno y otro caso. En la Figura 6.2 mostramos cómo se distribuyen las impurezas en los casos de la dilución 1:4 (cuando se usa el grupo espacial R-3c) y de la dilución 1:12 (cuando se usan los 12 cationes en forma inequivalentes). Notar que la dirección $[111]$ en la celda perteneciente al grupo espacial R-3c de la Figura 6.2a es la dirección $[001]$ de la celda hexagonal de la Figura 6.2b.

Finalmente notemos que, si bien la separación de las sondas en el plano a - b no es tan buena como lo es a lo largo del eje c , las impurezas no sienten la acción de la impureza mas cercana tanto para la dilución 1:4 como para la dilución 1:12, ya que el valor V_{33} para el caso de la estructura sin relajar es el mismo en ambos casos, como puede verse en la Figura 6.2c. Contrariamente puede apreciarse en la figura que una vez alcanzadas la posiciones de

Figura 6.2: Distribución de las impurezas (esferas negras) al sustituir a los cationes (esferas grises) en las celdas de los compuestos con estructura corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para el caso **a)** la dilución 1:4 (simetría R-3c) y **b)** 1:12 (celda hexagonal). Los átomos de oxígenos son los de color blanco. **c)** Valor de V_{33} en el sitio de impureza en función del número de pasos en el proceso de relajación, para los casos en que la impureza tiene una dilución de 1:4, 1:12 y 1:48. En la figura se indica el valor de V_{33} al que converge el cálculo una vez alcanzada las posiciones de equilibrio.

equilibrio los valores a los cuales converge V_{33} es muy diferente para una y otra dilución. Lo que está ocurriendo es que si bien las impurezas no sienten la acción unas de otras, si la sienten sus oxígenos primeros vecinos. Es decir, en el caso de la dilución 1:4, los oxígenos primeros vecinos a una dada impureza sienten la interacción con los oxígenos primeros vecinos a la impureza mas cercana. Por tal motivo, para estar seguros de que esto no ocurra para la celda donde las impurezas poseen una dilución de 1:12, realizamos un chequeo empleando una supercelda de $a' = 2a$, $b' = 2b$ y $c' = c$, donde la dilución de impurezas es 1:48 y la separación entre impurezas es casi la misma a lo largo de cualquiera de los tres ejes. De este chequeo encontramos que tanto el GCE como las posiciones finales ya se encuentran perfectamente convergidas para el caso de la dilución 1:12. Los resultados para el caso de Cd en Al_2O_3 son mostrados en la Figura 6.2c, donde puede apreciarse que el valor de V_{33} ya se encuentra perfectamente convergido para el caso de la dilución 1:12. Cabe notar en la Figura 6.2c que los valores que va tomando V_{33} durante el proceso de relajación tienen el mismo comportamiento, tanto para la dilución 1:12 como para 1:48, lo que está indicando que ya para la dilución 1:12 la relajación de los primeros vecinos a la impureza (los cuales son los que mayor desplazamientos sufren) no sienten la acción de la relajación de los primeros vecinos a la impureza mas cercana, cosa si ocurre en el caso de la dilución 1:4. De todo este análisis mostramos que utilizando la dilución 1:12 de impurezas, la cual utilizamos en todos los cálculos realizados en esta Tesis, es adecuada para describir estos sistemas.

6-1.2. ESTUDIO DE LAS CONVERGENCIAS

Al tratar los sistemas con los métodos APW+lo y PAW debemos estar seguros de que los parámetros que usamos para realizar el cálculo sean los adecuados, de forma tal de asegurarnos que los valores predichos se encuentren convergidos.

En todos los cálculos realizados con el método APW+lo realizamos un estudio de la convergencia de V_{33} y de η en función de la cantidad de puntos k en la que es muestreado el espacio recíproco (zona de Brillouin), del parámetro RK_{MAX} , que como vimos en el Capítulo 3 se define como el producto entre el radio de muffin tin más chico de todos los presentes en la celda unidad y el vector de onda de la red recíproca más grande, el cual controla el tamaño de la base, y de los radios de muffin thin. En la Figura 6.3 se muestra como varía V_{33} y η en función del número de puntos k y de RK_{MAX} para el caso de Ta en Al_2O_3 .

Por otro lado, al tratar los sistemas con el método PAW, en todos los casos, el estudio de la convergencia lo realizamos en función de la energía de corte de la expansión en ondas planas (EPWPSI), de los puntos k en la zona irreducible de Brillouin, y de los proyectores empleados. En la Figura 6.4 se muestra como varía V_{33} y η en función de EPWPSI y del número de puntos k para el caso de Al_2O_3 puro. Esto muestra la forma en que hemos estudiado la

convergencia de los valores predichos por los cálculos, de modo de no volver a mostrar esta clase de gráfico cada vez que mencionamos el estudio de la convergencia para cada sistema particular de los tratados en esta Tesis.

Figura 6.3: V_{33} y η en función de **a)** el número de puntos k en la zona irreducible de Brillouin, para un $RK_{MAX}=7,0$ y **b)** el parámetro RK_{MAX} , para 13 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. Los datos corresponden a Ta en Al_2O_3 .

Figura 6.4: V_{33} y η en función de **a)** la energía de corte de la expansión en ondas planas (EPWPSI), para 8 puntos k en la zona irreducible de Brillouin, y **b)** los puntos k en la zona irreducible de Brillouin, para EPWPSI=70. Los datos corresponden a Al_2O_3 puro.

6-1.3. RELAJACIONES ESTRUCTURALES

Como veremos más adelante, las relajaciones estructurales de la celda producidas por la inclusión de impurezas en la red huésped, son fundamentales para la correcta descripción de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema huésped-impureza. Estas relajaciones estructurales fueron propuestas por Sato *et al.* [7]. A fin de realizar la minimización de la energía, los autores asumieron relajaciones isotrópicas de los oxígenos primeros vecinos, hipótesis mostrada errónea por Errico *et al.* [2], debiéndose considerar las “relajaciones libres” (aunque preservando la simetría puntual) de los átomos de la red. Este punto será mostrado más

adelante cuando comparemos las relajaciones isotrópicas y las libres para el caso de Ta en TiO_2 . Para el caso de los sistemas con estructura corundum, y como dijimos anteriormente, las relajaciones fueron realizadas preservando y no las simetrías puntuales de la celda, aclarando que en ambos casos las relajaciones son libres, y no encontramos diferentes en los resultados en uno u otro caso.

En el método APW+lo para obtener las posiciones atómicas de equilibrio ante la presencia de las impurezas Ta y Cd se calcularon las fuerzas (cuánticas) sobre los átomos, una vez obtenido el potencial autoconsistente, siguiendo el procedimiento de Yu *et al.* [8]. A partir de estas fuerzas, se desplazan los átomos de acuerdo a un esquema amortiguado de Newton [7], obteniendo así nuevas posiciones para los mismos. Este procedimiento se repite hasta que las fuerzas sobre los átomos están por debajo de un cierto valor de tolerancia ($0,01 \text{ eV/Å}$). En cada paso del proceso de relajación obtuvimos los elementos V_{ij} del tensor GCE a partir de las

Figura 6.5: Valores de V_{33} y de la fuerza F sobre la impureza obtenidos después de cada paso de minimización de las fuerzas. Los datos corresponden a Cd sustitucional en sitios de catión en Al_2O_3 (celda cargada).

componentes V_{2M} de la expansión en armónicos esféricos del potencial autoconsistente descrito en la sección 3-3.1. En la Figura 6.5 se muestran los diferentes valores de V_{33} y de la fuerza F sobre la impureza obtenidos después de cada paso de minimización de las fuerzas. En esta figura puede verse como V_{33} converge a su valor final a medida que la fuerza tiende a cero.

Por otro lado, en el método PAW la situación es totalmente distinta ya que este método utiliza una dinámica molecular para encontrar las posiciones de equilibrio. Como vimos en la sección 3-3.2, la idea básica de la dinámica molecular de Carr-Parrinello (DMCP) es utilizar un artificio que consiste en tratar el problema cuántico dentro del formalismo de la mecánica clásica, donde las funciones de onda electrónicas y los núcleos son coordenadas generalizadas del Lagrangiano del sistema. De esta forma, para una geometría de equilibrio, el Lagrangiano ofrece un resultado físico, donde los multiplicadores de Lagrange son los autovalores de la ecuación de Kohn-Sham.

6-1.4. ESTADO DE CARGA DE LA IMPUREZA

Un punto importante a ser tratado antes de adentrarnos en los resultados de los cálculos es el estado de carga de la impureza. Como veremos a lo largo de todo este trabajo, el estado de carga de la impureza es esencial en la correcta descripción de las propiedades estructurales y electrónicas del sistema huésped-impureza. En efecto, diferentes estados de carga pueden producir diferentes simetrías de las distribuciones de carga electrónica en las cercanías de la impureza, y por lo tanto, diferentes estados de carga de las impurezas pueden modificar las relajaciones estructurales alrededor de la impureza y así afectar fuertemente al GCE. La cuestión que interesa aquí es saber cuál es el estado de carga de la impureza que se corresponde con los resultados experimentales.

Sistemas con estructura rutilo

Para considerar el estado de carga en los óxidos TiO_2 y SnO_2 tenemos que tener en cuenta que cuando un átomo de Ta reemplaza a uno de Ti^{+4} o de Sn^{+4} , aquel comparte un electrón menos que en su propio óxido $\text{Ta}^{+5}_2\text{O}^{-2}_5$, lo cual se conoce como impureza simplemente donora, es decir queda un electrón libre (donor). Por otro lado cuando un átomo de Cd (cuyo propio óxido es $\text{Cd}^{+2}\text{O}^{-2}$) es el que reemplaza al Ti^{+4} o Sn^{+4} , aquel se comporta como una impureza doblemente aceptora, es decir la banda de valencia del O_2 queda con dos huecos. Por éste motivo los cálculos se realizaron teniendo en cuenta dos situaciones físicas bien diferentes:

1- Celda neutra: llamaremos celda neutra cuando un átomo de Ta (o Cd) neutro sustituye a uno de Ti en TiO_2 o de Sn en SnO_2 , los cuales también son neutros.

2- Celda cargada: la presencia de defectos en muestras reales pueden cambiar el estado de carga de las impurezas (ionización). Este efecto se tendrá en cuenta removiendo un electrón o agregando dos electrones, para el caso de las impurezas Ta y Cd respectivamente, en los sistemas del grupo rutilo. Este desbalance de carga es compensado con un fondo (“background”) homogéneo que compense la diferencia de carga, volviendo a dejar la celda electricamente neutra.

Sistemas con estructura corundum

Para considerar el estado de carga debemos tener en cuenta que cuando reemplazamos un átomo de Ta por un catión en los óxidos con estequiometría $\text{M}^{+3}_2\text{O}^{-2}_3$ ($\text{M}=\text{Al}$, Fe y Cr), éste comparte dos electrones menos que en su propio óxido $\text{Ta}^{+5}_2\text{O}^{-2}_5$, lo cual se conoce como impureza doblemente donora donora. Por otro lado cuando un átomo de Cd es el que reemplaza al catión, aquel se comporta como una impureza simplemente aceptora. Por este motivo los cálculos se realizaron teniendo en cuenta dos situaciones físicas bien diferentes:

1- Celda neutra: llamaremos celda neutra cuando un átomo de Ta (o Cd) neutro sustituye a un catión en los óxidos $M^{+3}_2O^{-2}_3$ ($M=Al, Fe$ y Cr), los cuales también son neutros.

2- Celda cargada: este efecto se tendrá en cuenta removiendo dos electrones o agregando un electrón, para el caso de las impurezas Ta y Cd, respectivamente. Al igual que antes este desbalance de carga es compensado con un fondo (background) homogéneo que compense la diferencia de carga, volviendo a dejar la celda eléctricamente neutra.

3- Celda parcialmente cargada: para los casos del Al_2O_3 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 con impurezas Ta, y con el objeto de reproducir los datos experimentales se consideraron estados de carga en los cuales solo se removió parte de la carga donora, es decir se calcularon estados de carga intermedios entre la celda neutra y la celda cargada. Para el caso del Al_2O_3 se removieron $0.3e^-$, $0.5e^-$, $0.7e^-$, $1e^-$, $1.3e^-$, $1.5e^-$, $1.8e^-$, y $2e^-$, y para el caso del Cr_2O_3 y Fe_2O_3 se removieron $1e^-$ y $2e^-$.

Para el caso particular de Cd intersticial, donde en vez de sustituir un catión de la estructura se agrega el Cd en un sitio intersticial, la “celda neutra” se obtiene simplemente agregando el Cd que es neutro en la celda del Al_2O_3 que también es neutra. Sin embargo el Cd actúa como una impureza doblemente donora, por lo que la “celda cargada” se obtiene removiendo dos electrones (esto es así pues es Cd es “propenso” a perder o ceder 2 electrones, como en CdO).

6-2. RESULTADOS

6-2.1 RESULTADOS EN SISTEMAS DE ESTRUCTURA RUTILO

6-2.1.a Resultados en $TiO_2:Ta$

Para tratar los efectos de correlación e intercambio, los cálculos en este sistema fueron realizados utilizando las aproximaciones LDA [9], GGA [10] y la recientemente GGA propuesta por Wu and Cohen (WC-GGA) [11], la cual en promedio conduce a mejores resultados para el estudio de óxidos que la aproximación GGA standard, y sus diferencias serán discutidas en esta sección. Para todos los cálculos, los radios de “muffin tin” de las esferas utilizados para el Ta, Ti y O fueron de 1,10, 0,95 y 0,85 Å, respectivamente. El parámetro RK_{MAX} , el cual controla el tamaño de la base, fue de 7,0. Para la integración en el espacio recíproco se utilizó el método del tetraedro con 50 puntos k en la primera zona de Brillouin (no en la zona irreducible de Brillouin).

Para chequear la confiabilidad de los resultados presentados se realizaron una serie de cálculos adicionales. Para algunos sistemas seleccionados se varió el tamaño de la base (número de ondas planas) desde $RK_{MAX} = 5,0$ hasta $RK_{MAX} = 8,0$, y el número de puntos k desde 25 hasta

100. También se estudió el efecto del radio de “muffin tin” en las propiedades estructurales y electrónicas del sistema. Como veremos, el GCE y las distancias interatómicas pueden obtenerse con una adecuada precisión utilizando $RK_{MAX} = 7,0$ y 50 puntos k (las distancias interatómicas y el GCE fueron convergidas con un error menor que $0,01 \text{ \AA}$ y $0,1 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$, respectivamente).

Para chequear que las relajaciones estructurales y el valor del GCE estuviesen convergidos empleando la celda 72A-SC ($2a \times 2b \times 3c$), se realizaron cálculos empleando una supercelda de 48 átomos 48A-SC ($2a \times 2b \times 2c$) y una de 96 átomos 96A-SC ($2a \times 2b \times 4c$). En estos cálculos los oxígenos primeros vecinos al Ta fueron puestos en las posiciones relativas que corresponden a las posiciones de equilibrio en la supercelda 72A-SC. De este estudio se encontró que el cambio en las relajaciones estructurales y en el valor del GCE son muy pequeños y no se aprecian cambios significativos si se utiliza una supercelda mayor.

Estructura electrónica y GCE

Como primera medida se obtuvieron los resultados autoconsistentes de la estructura electrónica del sistema dopado con todos los átomos en sus posiciones originales sin relajar, con el fin de observar cuales fueron los cambios en la estructura electrónica por haber introducido la impureza, no considerando por el momento las relajaciones estructurales. Como puede verse en la Tabla 6.1 todos los cálculos realizados (LDA, GGA y CW-GGA) predicen el mismo GCE, por lo que se puede concluir (debido al hecho de que el GCE es muy sensible a pequeños cambios en la densidad de carga electrónica), que la descripción de la estructura electrónica

	Celda neutra			Celda cargada		
	V_{33}	η	Dir. V_{33}	V_{33}	η	Dir. V_{33}
LDA	-16,0	0,03	[001]=Z	-16,2	0,04	[001]=Z
GGA	-16,9	0,06	[001]=Z	-17,1	0,02	[001]=Z
CW-GGA	-16,6	0,02	[001]=Z	-16,6	0,00	[001]=Z

Tabla 6.1: Componente mayor del tensor GCE, V_{33} en sitios del Ta en la celda del TiO_2 sin relajar.

predicha por estos métodos es muy similar. Otro resultado importante es que el GCE es independiente del estado de carga de la impureza. En la Tabla 6.2 se muestran los resultados para las componentes principales V_{ii} del tensor GCE para los dos estados de cargas estudiados, después del proceso de relajación de las fuerzas. Es importante notar que, al igual que en el caso de la estructura sin relajar, el resultado para los dos estados de carga de la impureza son muy similares, y están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales (en magnitud, simetría y orientación, obtenidos para la sonda ^{181}Ta en sitios sustitucionales de catión en rutilo

TiO ₂						
	V ₃₃		η	Dir. V ₃₃		
	2,2 ₁		0,19 ₁	[001]=Z		
TiO ₂ :Ta						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃
GGA	-13,0	0,65	[001]=Z	-12,5	0,63	[001]=Z
LDA	-12,4	0,86	[001]=Z	-11,9	0,88	[001]=Z
CW-GGA	-12,3	0,83	[001]=Z	-12,0	0,80	[001]=Z
Experimental	V ₃₃ =14,32 ₇		η=0,55 ₁	Dir. V ₃₃ =Z		
TiO ₂ :Cd						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃
LDA	-7,16	0,91	[1-10]=X	4,55	0,26	[110]=Y
Experimental	V ₃₃ =5,34 ₁		η=0,18 ₁	Dir. V ₃₃ =X o Y		

Tabla 6.2: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión, para las impurezas Ta y Cd, obtenidos en los cálculos APW+lo, comparados con los resultados experimentales a temperatura ambiente. Para obtener V_{33} a partir de las frecuencias cuadrupolares ω_Q se utilizó: $Q(^{49}\text{Ti}) = 0,24$ b [12]; $Q(^{181}\text{Ta}) = 2,36_5$ b [13]; $Q(^{111}\text{Cd}) = 0,83_{14}$ b [14]. En ambos casos el signo de V_{33} es desconocido. Los datos de TiO₂:Cd son extraídos de la Ref. [2]. V_{33} se expresa en unidades de 10^{21} V/m².

TiO₂) presentados en el Capítulo 5-1. Con todo esto podemos atribuir la pequeña diferencia observada en el GCE para ambos estados de carga a las posiciones finales de los O1 y O2 encontradas en cada caso. Para evaluar la importancia de la pequeña diferencia entre las posiciones finales de los O1 y O2 sobre el GCE, y separar los efectos electrónicos y estructurales, tomamos la estructura relajada del TiO₂:Ta para el estado de carga neutra usando la aproximación LDA, y realizamos cálculos, también en la aproximación LDA, removiéndole un electrón y sin dejar relajar la estructura. De esto se obtuvo que las diferencias en las componentes V_{ii} son menores que $0,05 \times 10^{21}$ V/m² (que es el error de convergencia propio del cálculo). En conclusión, para las mismas posiciones de los átomos de la red, el resultado para el GCE es absolutamente independiente del estado de carga de la impureza. Este resultado es muy diferente al obtenido para el caso de la impureza Cd [2]. En este caso, la diferencia entre los GCEs para ambos estados de carga de la impureza son muy importantes: el signo, y valor absoluto de V_{33} son diferentes dependiendo del estado de carga de la impureza.

Contrariamente a lo observado en la estructura sin relajar, el resultado de η obtenido en los cálculos LDA son muy diferentes a los obtenidos con GGA y CW-GGA, donde para estas últimas aproximaciones se predice un valor más alto que para la LDA. Esta aparente discrepancia en los valores del GCE respecto a la aproximación usada para el potencial de correlación e intercambio puede ser fácilmente entendida. En el caso de la estructura sin relajar, donde los cálculos fueron realizados con las mismas posiciones atómicas, los resultados predichos para el GCE eran similares, mientras que para el caso de las estructuras relajadas son

predichas ligeras diferencias en las estructuras de equilibrio. Estos resultados indican que los diferentes valores de η obtenidos en esos casos pueden ser relacionados a las diferencias en las posiciones de equilibrio más que a diferencias en la descripción de la estructura electrónica del sistema dopado. Para sostener esta afirmación realizamos una serie de cálculos:

- a) Tomamos las posiciones de equilibrio predichas por la aproximación LDA (para el caso de la celda neutra) y, con estas posiciones realizamos cálculos GGA, obteniendo en este caso $V_{33} = -12,8 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,68$, que es el mismo resultado obtenido para LDA ($V_{33} = -13,0 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,65$). Para el caso de la celda cargada fue obtenido un resultado similar.
- b) Luego realizamos el caso opuesto, es decir, con las posiciones de equilibrio predichas por la aproximación GGA (también para el caso de la celda neutra) se realizaron cálculos LDA, obteniendo $V_{33} = -12,3 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,90$, que es el mismo resultado obtenido para GGA ($V_{33} = -12,4 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,86$). Al igual que en el caso anterior la misma situación fue encontrada para el caso de la celda cargada.

De estos cálculos podemos concluir que, cuando usamos las mismas posiciones estructurales, las aproximaciones LDA, GGA y CW-GGA predicen el mismo valor para el tensor GCE y por lo tanto la misma estructura electrónica para el TiO_2 dopado con Ta. Las diferencias observadas en la Tabla 6.2 pueden entonces ser asociadas a las diferentes estructuras de equilibrio predichas por cada aproximación.

Relajaciones estructurales

Para estudiar las relajaciones estructurales introducidas por la impureza se consideraron los desplazamientos de los átomos hasta que las fuerzas sobre la impureza sea cero, asumiendo que dichas relajaciones preservan el grupo de simetrías puntuales de la configuración original de la celda. Esto restringe a que el desplazamiento de los O1 sea en el plano YZ y el de los O2 a lo largo del eje X (ver Figura 6.1a).

Los procesos de relajaciones fueron realizados de dos formas diferentes: a) permitiendo solamente la relajación de los oxígenos primeros vecinos (O1 y O2), dejando fijos el resto de los átomos de la supercelda, y b) relajando todos los átomos de la supercelda. Con esto pudo verse que la relajación estructural decrece rápidamente a medida que nos alejamos de los primeros vecinos. El GCE en el sitio del Ta esencialmente no se ve afectado por las relajaciones de los átomos ubicados más allá que las distancias de los O1 y O2.

En la Tabla 6.3 se muestran las distancias de equilibrio Ta-O1 y Ta-O2 para los dos estados de carga estudiados y para las diferentes aproximaciones empleadas para tratar el potencial de correlación e intercambio. Como puede apreciarse de la Tabla 6.3, los oxígenos relajan alejándose del Ta, agrandando la distancia de enlace Ta-O1 y Ta-O2. Los

TiO ₂				
	d Ti-O1 (Å)		d Ti-O2 (Å)	
	1,944		1,977	
TiO ₂ :Ta				
	Celda neutra		Celda cargada	
	d Ta-O1 (Å)	d Ta-O2 (Å)	d Ta-O1 (Å)	d Ta-O2 (Å)
GGA	1,969	1,985	1,967	1,983
LDA	1,974	1,983	1,974	1,982
CW-GGA	1,973	1,985	1,972	1,984
TiO ₂ :Cd				
	Celda neutra		Celda cargada	
	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)
LDA	2,153	2,108	2,185	2,111

Tabla 6.3: Distancias finales de las impurezas Ta (Cd) a sus oxígenos primeros vecinos y comparados con las del TiO₂ puro. Los datos de TiO₂:Cd son extraídos de la Ref. [2].

desplazamientos para cada uno de estos átomos de oxígeno son 0,02 y 0,01 Å para las distancias Ta-O1 y Ta-O2, respectivamente (del orden del 1% de las distancias no relajadas). Las distancias relajadas son casi independientes de la aproximación utilizada para el potencial de correlación e intercambio.

Podemos comparar estos resultados con aquellos obtenidos para impurezas Cd en TiO₂ [2]. Contrariamente al caso de impurezas Cd, los resultados de las relajaciones son independientes del estado de carga de la impureza. Otra diferencia importante entre las impurezas Cd y Ta es que la magnitud de las relajaciones introducidas por el Ta son muy pequeñas, mientras que las del Cd son muy grandes y anisotrópicas, con la distancia Cd-O1 más larga que la distancia Cd-O2, situación opuesta a la de las distancias iniciales de la celda sin relajar. Estas diferencias en las relajaciones pueden ser entendidas en términos de los radios iónicos de las impurezas para el caso de coordinación nn=6 [15]. En efecto, el radio iónico del Ta⁺⁵ es de 0,65 Å, muy similar al del Ti nativo, el cual es 0,61 Å. Por otro lado, el radio iónico del Cd⁺² es 0,95 Å, un 45 % más grande que el valor correspondiente para el Ti nativo. Este simple hecho explica las diferentes relajaciones introducidas por estas impurezas en la red del TiO₂.

Debido a estas diferentes relajaciones que introducen las impurezas Ta y Cd en la red del TiO₂, el tensor GCE en sitios de Ta tiene la misma orientación que el GCE en sitios de Ti en TiO₂ puro (en ambos casos [001], es decir Z en la figura 6.1a), mientras que en sitios de Cd se produce un cambio en la orientación del tensor GCE respecto al sistema puro (Tabla 6.2).

Cabe destacar que a pesar de las pequeñas relajaciones estructurales introducidas por el Ta, éstas juegan un papel fundamental en el GCE. Esto puede verse examinando el GCE en

sitios de Ta en la estructura sin relajar (Tabla 6.1) donde en todos los casos el valor de η es cercano a 0,00, en muy mal acuerdo con los resultados experimentales.

Diferencias entre Cd y Ta en TiO_2 .

Ahora vamos a discutir las diferencias entre las impurezas Cd y Ta en TiO_2 y, en particular, discutiremos por qué los resultados para las relajaciones estructurales y el tensor GCE son independientes del estado de carga en el caso de la impureza Ta. Como ya sabemos el tensor GCE está directamente relacionado con la anisotropía de la densidad electrónica de carga en la vecindad del núcleo del átomo sonda para el cual dicho tensor es calculado o medido. El GCE puede ser descompuesto en dos contribuciones [16]: la primera de ellas es llamada contribución de valencia dado que es originada por la densidad electrónica de valencia (y de semicarozo) no esférica dentro de la esfera de “muffin-tin” (de la impureza). Esta contribución puede ser descompuesta en función de las diferentes simetrías de los orbitales atómicos que intervienen en ella. La segunda contribución es la contribución de red, originada por las regiones más distantes del cristal. En la mayoría de los casos (y por supuesto en los estudiados aquí), la contribución de valencia es la dominante, mientras que el término de red es

Figura 6.6: Densidades de estados (DOS) para: **a)** el TiO_2 puro, **b)** TiO_2 :Cd (celda neutra), y **c)** TiO_2 :Ta (celda cargada). La contribución Ta 5- d se muestra en línea gruesa.

prácticamente despreciable. Por esta razón, para investigar el origen de las diferencias en el GCE para las dos impurezas mencionadas, vamos a concentrarnos en las contribuciones de valencia.

Cuando un átomo de Cd reemplaza a uno de Ti en la 72A-SC, el sistema resultante es metálico, debido a la falta de los dos electrones que son necesarios para llenar los niveles p del oxígeno. Comparando las Figuras 6.6a y 6.6b puede verse que la presencia del Cd en la SC produce la aparición de niveles d del Cd y estados de impureza en la parte superior y en la

a) $\text{TiO}_2\text{:Cd}$

b) $\text{TiO}_2\text{:Ta}$

Figura 6.3: Densidades de estados parciales por átomo para: **a)** simetrías d del Cd y p de los O1 y O2 en $\text{TiO}_2\text{:Cd}$; **b)** simetrías d del Ta y p de los O1 y O2 en $\text{TiO}_2\text{:Ta}$. En ambos casos la figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas al nivel de Fermi (línea punteada).

profundidad de la banda de valencia. La función de onda del estado de impureza en el nivel de Fermi (E_f) tiene carácter $\text{Cd-}d_{yz}$, $\text{O1-}p_y$ y $\text{O1-}p_z$, como muestra la Figura 6.7a. De esta forma proveer dos electrones al sistema implica un cambio drástico en la simetría de la distribución electrónica de carga en la vecindad de la impureza, produciéndose de esta forma diferentes relajaciones y GCE para los diferentes estados de carga de la impureza Cd en TiO_2 .

TiO₂:Cd						
	Celda neutra			Celda Cargada		
	$V_{xx}=V_{33}$	V_{yy}	V_{zz}	V_{xx}	$V_{yy}=V_{33}$	V_{zz}
p	-1,62	+3,17	-1,55	-2,62	+3,55	-0,93
d	-6,44	+4,29	+2,15	+0,33	+1,18	-0,85
$s-d$	+0,09	-0,15	+0,06	-0,57	-0,15	+0,06
TiO₂:Ta						
	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{xx}	V_{yy}	$V_{zz}=V_{33}$	V_{xx}	V_{yy}	$V_{zz}=V_{33}$
p	+2.21	+10.44	-12.65	+2.21	+10.50	-12.71
d	+0.12	+0.77	-0.89	+0.43	+0.61	-1.04
$s-d$	+0.06	+0.12	-0.18	+0.05	+0.14	-0.19

Tabla 6.4: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Cd en TiO_2 [2] y Ta en TiO_2 (en unidades de 10^{21} V/m^2 (para los dos estados de carga del Cd y del Ta).

Por otro lado, y como vimos anteriormente, el Ta es una impureza simplemente donora en TiO_2 . Si miramos las densidades de estado parciales PDOS (del inglés Partial Density of States) del sistema $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ (Figura 6.6c y 6.7b), podemos ver que la situación es completamente diferente a la del $\text{TiO}_2\text{:Cd}$. En efecto, los niveles $5d$ del Ta se encuentran a la misma energía que los niveles $3d$ del Ti, y no aparecen niveles de impureza con alguna simetría particular en el borde de la banda de conducción. Por esta razón al remover un electrón no cambia la simetría de la densidad electrónica de carga alrededor del Ta, y en consecuencia, el tensor GCE y las relajaciones estructurales no se ven afectadas por cambios en el estado de carga de la impureza.

Finalmente, en la Tabla 6.4 mostramos la contribución de valencia al GCE provenientes de los orbitales con simetrías p , d y $s-d$ (contribuciones con l mayor son despreciables). Estas contribuciones están expresadas en el sistema de ejes principales (sistema donde el tensor EFG es diagonal) X, Y y Z de la Figura 6.1a. En el caso de la impureza Cd son importantes las contribuciones de las componentes p y d , pero la mayor diferencia en el GCE para los casos de la celda neutra y la celda cargada corresponden a la componente d de V_{ii} . Estas diferencias son originadas al llenar el estado de impureza en el nivel de Fermi, los cuales tienen una componente dominante de $\text{Cd-}d_{yz}$ (sólo en la región próxima a E_F , ya que el orbital p sigue siendo dominante en total). En el caso del Ta, en todos los casos la contribución de la simetría p

del Ta es dominante, y la contribución d no es alterada por el estado de carga de la impureza. Esto puede ser visto en la Figura 6.7b, donde no existe un orbital de simetría particular presente en el estado de impureza situado en el borde de la banda de conducción. Con respecto a la contribución de los orbitales con simetría p , su contribución no varía en función del estado de carga, ya que no interviene en el vaciado de niveles que ocurre al quitarle un electrón a la celda, como puede verse en la Figura 6.8.

Figura 6.8: Densidades de estados parciales por átomo para la simetría p del Ta. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada (quitándole un electrón). Las energías están referidas al nivel de Fermi (línea punteada).

Relajaciones libres vs. Relajaciones isotrópicas.

Con el fin de mostrar que las relajaciones isotrópicas no predicen correctamente los resultados experimentales realizamos cálculos APW+lo en la supercelda 72A-SC (para el caso de la celda cargada) pero relajando isotrópicamente, esto es para diferentes posiciones de los átomos O1 y O2 manteniendo constante la relación $d(\text{Ta-O1})/d(\text{Ta-O2})$. De esto se obtuvo que las distancias que minimizan la energía del sistema (Figura 6.9a) son 1,94 y 1,97 Å para O1 y O2 respectivamente (es decir una contracción de 0,2 % respecto de las posiciones sin relajar,

Figura 6.9: Proceso de relajación isotrópica de las distancias Ta-O1 y Ta-O2 para el caso del estado de carga neutro (similares resultados se obtuvieron para el estado de carga cargado): **a)** distancias Ta-O1 y TaO2, **b)** energía total y **c)** componentes V_{ii} del GCE, todas como función del desplazamiento relativo $\Delta d_i/d_i^0$ de los oxígenos O1 y O2 ($\Delta d_i = d_i - d_i^0$, donde d_i^0 es d_i para el sistema puro).

(figura 6.9b)). Para estas posiciones de equilibrio obtuvimos $V_{33} = -16,5 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta = 0,04$, en muy mal acuerdo con los resultados experimentales, demostrando que relajaciones isotrópicas (como las de Ref. [6]) no son consistentes con los resultados experimentales. Finalmente cabe notar que las relajaciones libres conducen a una estructura de equilibrio con una energía 1,5 eV menor que para el caso de las relajaciones isotrópicas.

Dependencia con la temperatura

La dependencia con la temperatura del GCE en sitios de impurezas ^{111}Cd fue estudiada por Adams y Catchen en 1994 [17] en el rango de temperaturas 293-1273 K. Similarmente a los resultados reportados por Kanert y Kolem [18] para el caso del TiO_2 puro, los autores encuentran un decrecimiento lineal de V_{33} de aproximadamente un 3% en el rango de temperatura de medida. Para el caso del parámetro de asimetría η , encuentran un comportamiento anómalo. En efecto, η disminuye linealmente desde 0,2 a 0,0 en el rango 293-800 K, para luego volver a incrementarse (también en forma lineal) hasta alcanzar el valor 0,2 a 1273 K, como puede verse en la Figura 6.10a. Este comportamiento fue cualitativamente obtenido por Errico [19] mediante cálculos FP-LAPW del GCE con los parámetros de red dependientes de la temperatura. Estos parámetros de red fueron calculados empleando los valores de los coeficientes de dilatación térmica α reportados por F. A. Grant ($\alpha_a = 8,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, [20]) para calcular los parámetros de red correspondientes a cada temperatura en el rango 293-1300 K. Esta aproximación de primeros principios se realizó para el caso de la celda cargada, permitiendo para cada temperatura que los primeros vecinos oxígeno al Cd relajen libremente. Como podemos ver en la Figura 6.5b, el cálculo FP-LAPW incluyendo relajaciones dependientes de la temperatura (a través de los parámetros de red) predice un decrecimiento lineal de V_{33} del orden del 7% (en el rango 293-1300 K) y un comportamiento cualitativamente similar al experimentalmente hallado para la dependencia con la temperatura del parámetro de asimetría η .

Para el caso de la dependencia con la temperatura en sitios de impurezas ^{181}Ta en el rango de temperatura 293-1273 K, los resultados obtenidos fueron presentados en el capítulo 5.1, donde se encontró que el valor de V_{33} crece linealmente un 3 % aproximadamente y que el parámetro de asimetría η permanece prácticamente constante. De la misma forma que fue calculada la dependencia del GCE con la temperatura para el caso de impurezas Cd, realizamos cálculos APW+lo para el caso de impurezas Ta. Con todo esto encontramos que el valor absoluto de V_{33} crece aproximadamente un 6%, mientras que el parámetro de asimetría decrece del orden de 0,07 en el mismo rango de temperaturas (ver Figura 6.11 y notar que la predicción APW+lo de V_{33} es negativa, mientras que experimentalmente no está determinado el signo).

Figura 6.10: Dependencia del GCE con la temperatura para el caso de impurezas Cd en TiO_2 . **a)** Resultados experimentales para ^{111}Cd [18] y **b)** predicciones de cálculos FP-LAPW [19].

Figura 6.11: Dependencia del GCE con la temperatura para el caso de impurezas Ta en TiO_2 . **a)** Resultados experimentales para ^{181}Ta (Capítulo 5-1) y **b)** predicciones de cálculos APW+lo.

Por lo tanto, para reproducir la dependencia del tensor GCE con la temperatura de medida es necesario tener en cuenta tanto la estructura electrónica del sistema como las relajaciones estructurales introducidas por la impureza en la red del TiO_2 . De esta forma podemos ver que un cálculo a 0 K puede predecir una dependencia con la temperatura.

Finalmente, fue chequeado que no existe una solución magnética del sistema $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ en las posiciones de equilibrio.

6-2.1b Resultados en $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ y $\text{SnO}_2\text{:Cd}$

Para tratar los efectos de correlación e intercambio, los cálculos en este sistema fueron realizados utilizando las aproximaciones LDA, y WC-GGA. En todos los cálculos, los radios de “muffin tin” de las esferas usados para el Ta, Cd, Sn y O fueron de 1,10, 1,10, 0,95 y 0,85 Å respectivamente. Luego de realizar un estudio de convergencia igual al realizado para el $\text{TiO}_2\text{:Ta}$, encontramos que el GCE y las distancias interatómicas para ambos sistemas ($\text{SnO}_2\text{:Ta}$ y $\text{SnO}_2\text{:Cd}$) pueden obtenerse con una adecuada precisión utilizando $RK_{\text{MAX}} = 7,0$ y 50 puntos k en la primera zona de Brillouin (nuevamente las distancias interatómicas y el GCE fueron convergidas con un error menor que 0,01 Å y $0,1 \times 10^{21}$ V/m² respectivamente).

Relajaciones estructurales

Para estudiar las relajaciones estructurales introducidas por las impurezas Ta y Cd en la red de SnO_2 se consideraron los desplazamientos de todos los átomos de la red hasta que las fuerzas entre ellos sean despreciables y, al igual que en el caso del TiO_2 , asumiendo que dichas relajaciones preservan el grupo de simetrías puntuales de la configuración original de la celda, restringiendo el desplazamiento de los 4 átomos O1 en el plano YZ y de los 2 átomos O2 a lo largo del eje X (ver Figura 6.1a).

En la Tabla 6.5 muestran las distancias de equilibrio entre la impureza y los oxígenos O1 y O2 para los dos estados de carga estudiados y para las diferentes aproximaciones empleadas para tratar el potencial de correlación e intercambio. Como puede apreciarse, para el caso del $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ y ambos estados de carga, los O1 y O2 relajan acercándose al Sn y en forma anisotópica, es decir la distancia Sn-O2 que originalmente era mas corta que la distancia Sn-O1 se torna mayor que ésta una vez encontrada la posición de equilibrio. Una observación importante es que las posiciones finales de equilibrio son completamente independientes del estado de carga de la impureza Ta y de la aproximación utilizada para tratar el potencial de correlación e intercambio. Esta contracción en la distancia a los primeros vecinos puede entenderse si notamos que el radio iónico del Ta^{+5} es 0,65 Å, menor que el del Sn^{+4} que posee un valor de 0,69 Å (ambos para el caso de coordinación nn=6 [15]).

Por otro lado, para el caso del $\text{SnO}_2\text{:Cd}$ la situación es distinta. Para ambos estados de carga los O1 y O2 relajan alejándose del Cd y en forma isotrópica. En este caso si bien las posiciones finales son también independientes de la aproximación empleada, dependen del estado de carga de la impureza. Esta dilatación en la distancia a los primeros vecinos puede nuevamente entenderse si notamos que el radio iónico del Cd^{+2} es 0,95 Å, mayor que el del Sn^{+4} que como vimos es de 0,69 Å (ambos para el caso de coordinación nn=6 [15]).

SnO ₂				
	d Sn-O2 (Å)		d Sn-O1 (Å)	
	2,047		2,058	
SnO ₂ :Ta				
	Celda neutra		Celda cargada	
	d Ta-O2 (Å)	d Ta-O1 (Å)	d Ta-O2 (Å)	d Ta-O1 (Å)
LDA	1,995	1,982	1,996	1,982
CW-GGA	1,993	1,986	1,995	1,986
SnO ₂ :Cd				
	Celda neutra		Celda cargada	
	d Cd-O2 (Å)	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)	d Cd-O1 (Å)
LDA	2,110	2,134	2,151	2,197
CW-GGA	2,102	2,137	2,150	2,203

Tabla 6.5: Distancias finales de las impurezas Ta y Cd a sus oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en SnO₂:Ta y SnO₂:Cd para ambos estados de carga y comparados con las del SnO₂ puro.

Las relajaciones estructurales producidas por ambas impurezas son del orden del 2,5 % para la distancia entre la impureza y los átomos de oxígeno O2 y de 3,5 % para la de los O1, tanto para las contracciones en el caso del Ta como para las dilataciones en el caso del Cd.

Estructura electrónica y GCE

Presentaremos aquí los resultados obtenidos para el GCE. Inicialmente se calculó el tensor GCE en las posiciones no relajadas, es decir en las posiciones de equilibrio del SnO₂ puro. Como puede verse en la Tabla 6.6 todos los cálculos realizados, tanto para el caso de la impureza Ta como para el de la impureza Cd, predicen el mismo GCE para las dos aproximaciones empleadas para el potencial de correlación e intercambio, por lo que nuevamente se puede concluir que la descripción de la estructura electrónica predichas por ambos métodos es muy similar. Como puede verse de la comparación de las Tablas 6.6 y 6.7, la

SnO₂ : Ta						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V₃₃	η	Dir. V₃₃	V₃₃	η	Dir. V₃₃
LDA	15,64	0,89	[110]=Y	21,09	0,23	[110]=Y
CW-GGA	16,07	0,90	[110]=Y	21,27	0,27	[110]=Y
SnO₂:Cd						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V₃₃	η	Dir. V₃₃	V₃₃	η	Dir. V₃₃
LDA	5,02	0,63	[1-10]=X	4,26	0,55	[1-10]=X
CW-GGA	5,15	0,52	[1-10]=X	4,50	0,57	[1-10]=X

Tabla 6.6: Componente mayor del tensor GCE, V₃₃ y del parámetro de asimetría η en sitios de Ta y de Cd en la celda del SnO₂ sin relajar.

dirección de V_{33} cambia respecto del sistema puro (de la dirección $[1 -1 0]=X$ a la dirección $[1 1 0]=Y$) con el solo hecho de reemplazar un átomo de Sn por uno de Ta (es decir con todos los átomos en las mismas posiciones que el SnO_2 puro) lo cual indica un cambio apreciable en la densidad electrónica en las cercanías de la impureza. Este cambio en la dirección de V_{33} respecto al sistema puro no ocurre para el caso en que se reemplaza un átomo de Sn por uno de Cd. Este cambio en la orientación de V_{33} para el caso de la impureza Ta está relacionado con la aparición de la fuerza responsable de la relajación anisotrópica que produce una distorsión tan grande como para que se inviertan las distancias Ta-O1 y Ta-O2, como vimos en la sección anterior al analizar las relajaciones estructurales.

Respecto al estado de carga de la impureza podemos ver claramente de la Tabla 6.6 que el GCE en el sitio del Ta en $\text{SnO}_2:\text{Ta}$ y con las posiciones de equilibrio del SnO_2 puro depende del estado de carga de la impureza. Para el caso del GCE en sitios del Cd el resultado parece ser independiente del estado de carga, cosa que no es cierta ya que al relajar la estructura lo hace de forma diferente para uno u otro estado de carga, como vimos al estudiar las relajaciones estructurales.

Esta dependencia con el estado de carga, y como veremos en detalle cuando estudiemos el comportamiento del GCE luego de las relajaciones estructurales, es debida a la aparición de niveles de impureza en la región de la energía de Fermi, como se muestra en la Figura 6.12.

En la Tabla 6.7 se muestran los resultados de las magnitudes que caracterizan al tensor GCE para las impurezas Ta y Cd y para los dos estados de cargas estudiados, después de la minimización de las fuerzas, es decir cuando cada sistema alcanzó sus posiciones de equilibrio. En el caso del Ta los resultados para ambos estados de carga son muy similares y están en muy buen acuerdo con los resultados experimentales (en magnitud y simetría). A pesar de esta similitud el resultado no es independiente del estado de carga. Para corroborar esto realizamos un cálculo LDA tomando la estructura relajada para la celda neutra del $\text{SnO}_2:\text{Ta}$ y quitándole un electrón (para simular el estado cargado de la impureza) sin alterar las posiciones anteriores, obteniendo un valor de $V_{33}=17,82 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,85$, que es el valor que tiende el sistema para el caso de la celda cargada ($V_{33}=17,67 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,89$). Con este cálculo se ve que a mismas posiciones estructurales, los resultados no son independientes del estado de carga de la impureza. Esto puede entenderse de la figura 6.13a, donde se ve que al quitarle un electrón al sistema, muy pequeña fracción de ese electrón (del orden del 10 %) está ocupando el nivel de impureza d del Ta que aparece en el borde de la banda de conducción. Esta es diferente a la del caso sin relajar, donde la fracción de electrón ocupando el nivel de impureza d del Ta es mayor (del orden de 40 %) y por lo tanto existe una mayor diferencia entre los resultados para los diferentes estados de carga (ver Tabla 6.6). El vaciado de este nivel es el causante de la diferencia en los valores predichos para ambos estados de carga, ya que no intervienen todas las

Figura 6.12: Densidades de estados con las estructuras sin relajar para: a) SnO_2 puro, b) $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ (celda cargada). La contribución Ta 5- d se muestra con línea gruesa, y c) $\text{SnO}_2\text{:Cd}$ (celda neutra). La contribución Cd 4- d está resaltada en línea gruesa. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

SnO ₂						
	V ₃₃		η	Dir. V ₃₃		
LDA	5.59		0.58	[1-10]=X		
CW-GGA	5.70		0.61	[1-10]=X		
SnO ₂ :Ta						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃
LDA	16.65	0.95	[110]=Y	17.67	0.89	[110]=Y
CW-GGA	16.77	0.90	[110]=Y	18.09	0.74	[110]=Y
Experimental [18]	V ₃₃ =17.04 ₁			η=0.70 ₂		
SnO ₂ :Cd						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃	V ₃₃	η	Dir. V ₃₃
LDA	5.19	0.49	[1-10]=X	5.47	0.13	[1-10]=X
CW-GGA	5.02	0.34	[1-10]=X	5.73	0.20	[1-10]=X
Experimental [22]	V ₃₃ =5.83 ₄			η=0.18 ₂		

Tabla 6.7: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión, para las impurezas Ta y Cd, obtenidos en los cálculos APW+lo, comparados con los resultados experimentales a temperatura ambiente. Para obtener V_{33} a partir de las frecuencias cuadrupolares ω_Q se utilizó: $Q(^{181}\text{Ta}) = 2.36_5$ b [13]; $Q(^{111}\text{Cd}) = 0.83_{14}$ b [14]. En ambos casos el signo de V_{33} es desconocido. V_{33} está expresado en unidades de 10^{21} V/m².

simetrías de los orbitales, sino que al igual que antes básicamente intervienen los orbitales con simetrías d_z^2 y $d_{x^2-y^2}$, como puede apreciarse en la Figura 6.13a.

Por otro lado para el caso del Cd los resultados predichos del GCE para ambos estados de carga son diferentes, no en el modulo de V_{33} , sino en el parámetro η y en las posiciones finales de equilibrio (ver Tabla 6.5 y 6.7). Esto puede entenderse de la Figura 6.13b, donde se ve que al agregarle dos electrones al sistema, solo se llenan orbitales con simetrías particulares en el nivel de impureza d del Cd, que aparece en el tope de la banda de valencia, como vimos en la Figura 6.12c. Estos orbitales que se llenan poseen simetría d_z^2 , d_{xz} y $d_{x^2-y^2}$. Nuevamente las contribuciones de los oxígenos no son mostradas ya que no existen estados con energía en la región del pico de impureza, que aparece al sustituir un Sn por un Cd, y por lo tanto no interviene en el llenado de los estados al agregarle dos electrones al sistema.

Las predicciones de los cálculos APW+lo para ambos estados de carga están en perfecto acuerdo con los resultados experimentales en $\text{SnO}_2\text{:Ta}$, mientras que en $\text{SnO}_2\text{:Cd}$ lo están las predicciones para el caso en que la celda se encuentra cargada.

En los casos de las estructuras relajadas podemos ver, para ambas impurezas, que existen pequeñas diferencias en los valores predichos para η por las aproximaciones LDA y CW-GGA. Al igual que en el caso del TiO_2 , estas diferencias se deben a las diferencias en las

Figura 6.13: Densidades de estados parciales por átomo para: **a)** simetrías d del Ta en $\text{SnO}_2\text{:Ta}$; **b)** simetrías d del Cd en $\text{SnO}_2\text{:Cd}$. En ambos casos la figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

posiciones de equilibrio predicha por cada aproximación. Nuevamente para afirmar esto se realizaron una serie de cálculos adicionales en los sistemas donde son mayores estas diferencias:

- a) Tomamos las posiciones de equilibrio predichas por la aproximación LDA para el caso de la celda cargada del $\text{SnO}_2\text{:Ta}$ y, con estas posiciones realizamos cálculos CW-GGA, obteniendo en este caso $V_{33}=17,55 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,90$, que es el mismo resultado obtenido con la aproximación LDA ($V_{33}=17,67 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,89$).
- b) Luego realizamos lo mismo pero para el caso de la celda también cargada del $\text{SnO}_2\text{:Cd}$, obteniendo $V_{33}=5,35 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,15$, que es el mismo resultado obtenido con la aproximación LDA ($V_{33}=5,47 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,13$).

De estos cálculos, y al igual que para el TiO_2 , podemos concluir que cuando usamos las mismas posiciones estructurales, las aproximaciones LDA y CW-GGA predicen el mismo valor para el tensor GCE y por lo tanto la misma estructura electrónica. Las diferencias observadas en la Tabla 6.7 pueden entonces ser asociadas a las diferentes estructuras de equilibrio predichas por cada aproximación.

Finalmente en la Tabla 6.8 se muestran las contribución de valencia de las componentes V_{ii} provienen de las simetrías p y d y $s-d$ (contribuciones de l mayor son despreciables). Al igual que para el caso del TiO_2 , estas contribuciones están expresadas en el sistema de ejes principales X, Y y Z de la Figura 6.1a. Nuevamente, y para el caso de ambas impurezas, si bien la componente p es la dominante, la mayor responsable de la diferencia en el GCE para los casos de la celda neutra y la celda cargada corresponden a la componente d de los V_{ii} . La contribución de los orbitales con simetría p no varía en función del estado de carga, ya que no interviene en el vaciado o llenado (según se trate de la impureza Ta o Cd respectivamente) de los niveles de impureza que ocurre al quitarle un electrón a la celda (para el caso del Ta) o agregarle dos electrones a la celda (para el caso del Cd), como puede verse en la Figura 6.14.

Estos orbitales con simetría p que aparecen llenos y son los que más contribuyen al valor del GCE, son los $6-p$ para el caso del Ta y $5-p$ para el caso del Cd, estados que se encuentran vacíos en los átomos libres de Ta y Cd respectivamente.

SnO ₂ :Ta						
	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{XX}	$V_{YY}=V_{33}$	V_{ZZ}	V_{XX}	$V_{YY}=V_{33}$	V_{ZZ}
p	1,49	14,98	-16,13	2,38	14,84	-17,22
d	-0,94	1,32	0,17	-3,14	2,37	0,77
$s-d$	0,05	0,18	-0,21	0,04	0,28	-0,32
SnO ₂ :Cd						
	Celda neutra			Celda Cargada		
	$V_{XX}=V_{33}$	V_{YY}	V_{ZZ}	$V_{XX}=V_{33}$	V_{YY}	V_{ZZ}
p	4,87	-1,55	-3,32	4,57	-2,07	-2,50
d	0,46	-2,35	1,88	1,05	-1,11	0,06
$s-d$	-0,12	0,04	0,08	-0,12	0,05	0,07

Tabla 6.8: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Ta y Cd en SnO₂ (en unidades de 10^{21} V/m²), para los dos estados de carga de ambas impurezas en sitios sustitucionales del Sn. Las direcciones X, Y, y Z corresponden a las de la Figura 6.1.

a) SnO₂:Ta

b) SnO₂:Cd

Figura 6.14: Densidades de estados parciales por átomo para la simetría a) p del Ta en SnO₂:Ta y b) p del Cd en SnO₂:Cd. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

6-2.2 RESULTADOS EN SISTEMAS CON ESTRUCTURA CORUNDUM

6-2.2a Resultados en $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

Como primera medida y dado que para tratar el caso de la inclusión de impurezas Cd se utilizaron dos métodos *ab initio* (APW+lo y PAW), vamos a comenzar estudiando el caso del sistema Al_2O_3 puro, con el objeto de verificar que ambos métodos describen de la misma forma al sistema puro, y de ahí en más estudiar las predicciones de cada uno al introducirle la impureza Cd o Ta.

Como ya mencionamos anteriormente, los cálculos PAW fueron realizados con el código CP-PAW [5], utilizando una celda unidad con 30 átomos inequivalentes (12 átomos de aluminio y 18 de oxígeno), donde las relajaciones estructurales no preservan ningún grupo puntual de simetría. Para tratar el potencial de correlación e intercambio se utilizaron las aproximaciones GGA y LDA, no encontrando diferencia alguna en utilizar una u otra para describir este sistema. Los proyectores utilizados fueron $2s$, $2p$, y $1d$ tanto para los átomos de Al como para los de O.

En primer lugar se realizó un estudio de la convergencia del valor del GCE en función de la energía de corte de la expansión en ondas planas (EPWPSI), utilizando un valor para la energía de corte de la densidad de carga (EPWRHO) igual a 4 veces el valor de EPWPSI, y 8 puntos k en la zona irreducible de Brillouin. De este análisis obtuvimos que con una energía de corte de 70 Ry es suficiente para tratar al sistema Al_2O_3 puro. Una vez que se determinó la energía de corte se calculó V_{33} y η en función de los puntos k de la zona irreducible de Brillouin, encontrando para este sistema que tomando 8 puntos k el valor del V_{33} ya poseía la convergencia deseada.

Los cálculos APW+lo también fueron realizados sobre la celda de 30 átomos inequivalentes (la cual al igual que en el método PAW no preserva ninguna simetría puntual al relajar para encontrar las posiciones finales de equilibrio) y la celda que utiliza la simetría R-3c con solo 2 átomos inequivalentes (la cual obviamente preserva la simetría de su grupo puntual al relajar) arrojando para el sistema Al_2O_3 puro exactamente el mismo resultado utilizando una u otra celda. Además se calculó con las aproximaciones LDA y GGA para tratar al potencial de correlación e intercambio y al igual que antes no existe diferencia entre los resultados predichos por cada aproximación. Por este motivo, de aquí en adelante solo se presentaran resultados LDA, a no ser que en algún caso particular exista una diferencia remarcable entre ambas aproximaciones y sea necesaria alguna aclaración. Para chequear la convergencia de los resultados APW+lo realizamos un estudio en función de los puntos k y del parámetro RK_{MAX} (que controla el tamaño de la base), obteniendo que para 20 puntos k en la primera zona de Brillouin (5 en la irreducible) y $RK_{MAX}= 6,0$ los valores ya se encontraban perfectamente convergidos.

En la Tabla 6.9 se muestran los resultados para el sistema Al_2O_3 puro predichos por los métodos PAW y APW+lo, y son comparados con resultados de experimentos NMR de ^{27}Al en Al_2O_3 [23]. Como puede verse existe un excelente acuerdo entre los resultados predichos por ambos métodos, y entre estos y los resultados experimentales. Para ambos cálculos se dejaron relajar libremente todos los átomos de la estructura para optimizar los parámetros internos u y v , que son aquellos para los cuales la estructura alcanza una posición de equilibrio con el mínimo de energía, encontrando en ambos casos una diferencia menor que $0.005 \text{ \AA}$ respecto a los valores cristalográficos experimentales [24].

	$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	η	Dir. V_{33}	d Al-O1 ($\text{\AA}$)	d Al-O2 ($\text{\AA}$)
APW+lo	+0.61	0.00	[001]	1.858	1.967
PAW	+0.62	0.00	[001]	1.854	1.972
EXP.	0.67_2 [23]	0.08_3 [23]	-	1.854 [24]	1.972 [24]

Tabla 6.9: Resultados obtenidos con los cálculos APW+lo, PAW y experimentos NMR [23] de las magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios de Al para el sistema Al_2O_3 puro.

Ahora que estamos seguros de que las propiedades estructurales y electrónicas del sistema puro predichas por ambos métodos son las mismas, podemos estudiar las propiedades del sistema cuando reemplazamos un átomo de Al por uno de Cd y también cuando uno de Cd es introducido intersticialmente en la red de Al_2O_3 .

$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cd}$

Estos cálculos fueron realizados con la motivación adicional de dilucidar la controversia presentada de si las impurezas Cd se alojan en sitios sustitucionales del Al_2O_3 , o en sitios intersticiales de la red cristalina.

Esta discrepancia fue planteada por Marquez et. al. [3] quien basado en predicciones de cálculos del PCM y de experimentos RBS channeling [25], predice que los átomos de Cd se alojan en sitios intersticiales en la red de Al_2O_3 . Esta predicción es opuesta a las conclusiones presentadas por Habenicht et. al [26] basadas en resultados PAC obtenidos con monocristales de Al_2O_3 implantado con las sondas $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ y $^{111\text{m}}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, y a las presentadas por Penner y Vianden [27] basadas en resultados PAC obtenidos con monocristales de Al_2O_3 implantados con la sonda $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, quienes concluyen que la impureza se aloja en sitios sustitucionales de Al y en ningún momento plantean la posibilidad de que la impureza pueda alojarse en un sitio intersticial. Los resultados de estos experimentos PAC son presentados en la Tabla 6.10.

Sonda	V_{33} (10^{21} V/m ²)	η	Dir. V_{33}	Asignación
$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [26]	10,8 ₂	0,0	[001]	sustitucional
$^{111}\text{mCd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [26]	9,9 ₅	0,0	[001]	sustitucional
$^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [27]	10,9 ₁	0,0	[001]	sustitucional

Tabla 6.10: Resultados experimentales PAC en monocristales de Al_2O_3 existentes en la literatura.

Con esta motivación realizamos cálculos APW+lo y PAW sobre los sistemas Al_2O_3 con la impureza Cd en un sitio sustitucional del Al (al cual nos referiremos con el nombre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{sust}}$) y con la sonda Cd ocupando un sitio intersticial ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{IN}}$), para ambos estados de carga de la impureza, neutra y cargada. Como dijimos anteriormente, en el caso $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{sust}}$ el Cd actúa como una impureza simplemente aceptora, por lo que tendremos que agregar 1 e^- para simular el estado de carga “cargado” de la impureza. Contrariamente, en el caso $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{IN}}$ el Cd actúa como una impureza doblemente donora, por lo que se tendrán que quitar 2 e^- para simular dicho estado de carga (ver Capítulo 6-1.4).

Cd sustitucional: Para los cálculos APW+lo los resultados se encuentran perfectamente convergidos utilizando 100 puntos k en la primera zona de Brillouin (36 en la irreducible) y $RK_{\text{MAX}}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{\text{MAX}}=7,0$. Los radios de “muffin tin” fueron 1,10 Å 0,87 Å y 0,85 Å, para el Cd, el Al y el O respectivamente.

Para los cálculos PAW realizamos, de forma similar que para el caso del Al_2O_3 puro, un estudio de la convergencia de los resultados en función de los parámetros del cálculo, encontrando que los valores adecuados para realizar los cálculos (tanto para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{sust}}$ como para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}_{\text{IN}}$ ambos en los dos estados de carga de la impureza) son 27 puntos k en la zona irreducible de Brillouin y una energía de corte de la expansión en ondas planas EPWPSI de 60 Ry. Los proyectores utilizados para cada átomo fueron 2s, 2p, y 1d para el Al y el O, y 3s, 3p y 3d para el Cd.

En la Tabla 6.11 mostramos los resultados obtenidos con ambos métodos para el caso de la impureza en sitios sustitucionales del Al. La sustitución de un átomo de Al por uno de Cd produce un cambio apreciable en las fuerzas sobre sus primeros vecinos y sobre la misma impureza. Como puede verse nuevamente, las relajaciones estructurales son fundamentales para reproducir correctamente los resultados experimentales y, aunque los métodos APW+lo y PAW relajan los átomos con métodos totalmente diferentes, ambos conducen al mismo resultado. Para chequear que ambos métodos conducen al mismo resultado tomamos las posiciones de la estructura relajada obtenida con PAW para el caso de la celda cargada y realizamos cálculos APW+lo manteniendo fijas esas posiciones obteniendo $V_{33}=+10,71 \cdot 10^{21}$ V/m², $\eta=0,01$ y en la dirección [001], el cual es el igual al obtenido con el método PAW ($V_{33}=+10,34 \cdot 10^{21}$ V/m²,

PAW						
		$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	η	Dir. V_{33}	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)
Al ₂ O ₃ :Cd (neutro)	sin relajar	+3,08	0,06	[0 0 1]	1,854	1,972
	relajado	+6,31	0,00	[0 0 1]	2,075	2,260
Al ₂ O ₃ :Cd (cargado)	sin relajar	+4,43	0,00	[0 0 1]	1,854	1,972
	relajado	+10,34	0,00	[0 0 1]	2,070	2,323
APW+lo						
Al ₂ O ₃ :Cd (neutro)	sin relajar	+3,04	0,02	[001]	1,854	1,972
	relajado	+5,64	0,07	[001]	2,058	2,239
Al ₂ O ₃ :Cd (cargado)	sin relajar	+4,80	0,00	[001]	1,854	1,972
	relajado	+10,38	0,00	[001]	2,058	2,314

Tabla 6.11: Resultados de los cálculos PAW y APW+LO en el sistema Al₂O₃:Cd, con la impureza Cd en sitios sustitucionales del Al y para ambos estados de carga de la impureza.

$\eta = 0.00$ y también en la dirección [001]). Con estos resultados podemos decir que a mismas posiciones estructurales, ambos métodos describen de la misma forma la distribución electrónica de carga y, por lo tanto, el tensor GCE. Como podemos ver en la Tabla 6.11, el resultado predicho para el GCE depende fuertemente del estado de carga de la impureza. Esto puede entenderse si miramos la Figura 6.15, en la cual se muestran las densidades de estado para el sistema Al₂O₃ puro y el sistema Al₂O₃:Cd. A causa de la sustitución de un átomo de Al por uno de Cd aparece un nivel de impureza $4d$ del Cd y $2p$ de los oxígenos primeros vecinos en la parte superior de la banda de valencia (Figura 6.15), el cual se encuentra parcialmente lleno para el estado de carga neutro. Al agregarle un electrón al sistema, este nivel de impureza se termina de llenar, solo que en este llenado no interviene el orbital con simetría d_z^2 , interviniendo de esta forma solo algunas simetrías particulares de este nivel $4d$, como puede verse en la Figura 6.16.

Finalmente en la Tabla 6.12 mostramos la contribución de valencia al V_{ii} provenientes de las simetrías p , d , y $s-d$ del Cd (contribuciones de l mayor son despreciables). Como puede verse, el valor de la contribución p de V_{33} para la celda cargada aumenta un 50 % respecto de su valor en la neutra, mientras que la contribución d aumenta un 280%. Nuevamente, si bien la componente p es la dominante, la responsable de la diferencia en el GCE para los casos de la celda neutra y la celda cargada corresponden a ambas componentes (p y d) del V_{ii} . Merece destacarse que la diferencia en la contribución p entre ambos estados de carga es originada debido a que aparece en el nivel de impurezas una pequeña cantidad (comparado con la cantidad de estados con simetría d) de estados con simetría p , como se muestra en la Figura 6.17. Una observación importante es que los valores predichos para la contribución d de V_{22} y V_{11} en el caso de la celda neutra son ligeramente distintos, originando esto el valor de $\eta = 0,07$, alejándose un poco de 0,00, que es el valor esperado para estos sistemas con simetría axial. Esta predicción

distinta de 0,00 es debida a que pequeñas diferencias de convergencia en las fuerzas que arrastra el cálculo en los pasos de minimización genera que el desplazamiento de los átomos durante la relajación, que realizan para encontrar sus posiciones de equilibrio, no respete la simetría axial que presenta el sitio catiónico .

Figura 6.15: Densidades de estados para **a)** Al_2O_3 puro y **b)** $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ para el caso de la impureza sustitucional en sitios de Al, en el estado de carga neutra una vez encontradas las posiciones de equilibrio de los átomos del sistema. Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada).

Figura 6.16: Densidades de estados parciales por átomo para las simetrías d del Cd y p de los O1 y O2 en $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada (agregándole un electrón a la celda). Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada).

	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
p	-2,92	-2,92	5,85	-4,43	-4,43	8,86
d	-0,05	-0,39	0,45	0,86	0,86	1,73
$s-d$	0,07	0,07	-0,14	0,10	0,10	-0,21

Tabla 6.12: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Cd en Al_2O_3 (en unidades de 10^{21} V/m^2), para los dos estados de carga del Cd en sitios sustitucionales del Al.

Figura 6.17: Densidades de estados parciales por átomo para la simetría p del Cd en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

Cd intersticial

Presentaremos a continuación los resultados obtenidos para el caso en que la impureza Cd es alojada en forma intersticial en la red de Al_2O_3 . En la Figura 6.18 se muestra la estructura del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se señalan el sitio intersticial (IN) y los oxígenos primeros vecinos O1_{IN} y O2_{IN} de la impureza Cd situada en el sitio intersticial. Este sitio fue elegido ya que posee simetría axial, como es requerido a partir de los resultados experimentales ($\eta=0$), posee 6 átomos de oxígeno primeros vecinos (coordinación 6) y además al alojar la sonda en ese sitio las distancias a primeros vecinos sin relajar ($d \text{ Cd-O1}_{\text{IN}} = d \text{ Cd-O2}_{\text{IN}} = 1.977 \text{ \AA}$), son del orden de las que posee en un sitio sustitucional, también sin relajar ($d \text{ Cd-O1} = 1.854 \text{ \AA}$ y $d \text{ Cd-O2} = 1.972 \text{ \AA}$).

En la tabla 6.13 se muestran los resultados obtenidos con el método PAW para ambos estados de carga de la impureza (recordemos que en el caso intersticial el Cd actúa como una impureza doblemente donora). Como puede verse los resultados dependen fuertemente del estado de carga, y las relajaciones estructurales son mucho mayores que en el caso sustitucional. En el caso de la celda neutra, las posiciones relajadas las presentamos con dos decimales ya que las distancias no son exactamente iguales con tres decimales de precisión. Esta pequeñísima

Figura 6.18: Estructura cristalina del corundum $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los cationes están representados de color gris oscuro. Los oxígenos O1_{IN} y O2_{IN} son los primeros vecinos al sitio intersticial, el cual está indicado con una flecha.

en las relajaciones es debida a pequeñas diferencias de convergencia que arrastra el cálculo, dado que los átomos no respetan ninguna simetría puntual en el proceso de relajación que realizan para encontrar sus posiciones de equilibrio.

En la Figura 6.19 mostramos la diferencia entre estas relajaciones, donde para el caso sustitucional fueron ampliadas en un factor 5 para ver las distorsiones de la red. Los desplazamientos de los átomos más cercanos (no solo de los oxígenos primeros vecinos, sino también de los Al) son mucho mayores para el caso en que la impureza se aloja en el sitio intersticial, pudiéndose deber esto al mayor espacio libre que poseen en este sitio para desplazarse. Como puede verse en esta figura y en ambas situaciones, los átomos de oxígeno se desplazan básicamente en el plano a - b , mientras que los cationes (Cd y Al) lo hacen a lo largo del eje c ($[001]$). De esta forma los planos de oxígenos O1 y O2 no se alejan de sus posiciones absolutas en la red pura. Esta gran relajación producida por el Cd puede entenderse a

		$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	η	Dir. V_{33}	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ (neutro)	sin relajar	-3,15	0,00	[0 0 1]	1,977	1,977
	relajado	-10,25	0,01	[0 0 1]	2,31	2,37
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ (cargado)	sin relajar	+0,99	0,00	[0 0 1]	1,977	1,977
	relajado	-0,62	0,00	[0 0 1]	2,125	2,125

Tabla 6.13: Resultados de los cálculos PAW en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, con la impureza Cd en el sitio intersticial y para ambos estados de carga de la impureza.

partir de la diferencia existente en los radios iónicos [15] los cuales son para el Al^{+3} de 0,55 Å, y para el Cd^{+2} de 0,95 Å, ambos para el caso de coordinación nn=6.

Figura 6.19: Posiciones de equilibrio de la impureza Cd y sus primeros vecinos para a) Cd en el sitio sustitucional de Al (las relajaciones están ampliadas un factor 5) y b) Cd localizado en el sitio intersticial.

Figura 6.20: Densidad de estado total para el caso en que la impureza Cd se encuentra alojada en un sitio intersticial en la red del Al_2O_3 , para el caso de la celda neutra. En la figura b) se indican los orbitales sobre el nivel de impureza que se vacía al quitarle dos electrones a la celda (al quitarle 2 electrones la energía de Fermi se desplaza hasta donde está la flecha). Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada)

Por último presentaremos la densidad de estados para este sistema. En la figura 6.20 muestra que aparece un nivel de impureza en el tope de la banda de valencia y otro en la región prohibida de energías (“gap”). En el nivel de impureza que aparece en el tope de la banda de valencia predominan los orbitales $2p$ de los oxígenos O_{2IN} y los $4d$ del Cd, aunque estos estados no se modifican (es decir no se vacían) al quitarle dos electrones a la celda (celda cargada). Por otro lado el nivel de impureza que aparece en el “gap” está compuesto también por los orbitales $2p$ de los oxígenos O_{2IN} y, a diferencia del otro nivel de impureza, por los orbitales $5s$ y en menor medida por los $4d$ del Cd. Este nivel de impureza es el que se vacía al quitarle dos electrones a la celda para simular el estado ionizado de la impureza. A pesar de predominar los orbitales con simetría $5s$ del Cd, siguen siendo los orbitales $4d$ los responsables del cambio en el valor del tensor GCE, ya que los orbitales s poseen una simetría esférica.

Finalmente vamos a remarcar que los resultados experimentales están en muy buen acuerdo con las predicciones en donde el Cd se aloja en forma sustitucional en el sitio del Al (para el caso de la celda cargada), y también con las predicciones en donde la impureza se aloja en un sitio sustitucional de la red (para el caso de la celda neutra).

$Al_2O_3 :Ta$

En el estudio de este sistema fueron utilizadas las aproximaciones LDA y GGA para tratar los efectos del potencial de correlación e intercambio. Como en los casos anteriores ambas aproximaciones conducen a la misma descripción de la configuración electrónica de carga, con lo cual solo vamos a presentar los resultados obtenidos con la aproximación LDA. Nuevamente realizamos un estudio de la convergencia de los parámetros predichos en función del número de puntos k en que es muestreado el espacio recíproco y la cantidad de funciones de onda de la base (RK_{MAX}). Al igual que para el caso de la impureza Cd, los cálculos APW+lo se encuentran perfectamente convergidos utilizando 100 puntos k en la primera zona de Brillouin (36 en la irreducible) y $RK_{MAX}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{MAX}=7,0$. Los radios de muffin tin fueron 1,05, 0,87, y 0,85 Å, para el Ta, el Al y el O respectivamente.

Como vimos anteriormente la impureza Ta actúa como una impureza doblemente donora en la red del Al_2O_3 , por lo que para simular el estado ionizado de la impureza se le tuvo que sustraer dos electrones al sistema $Al_2O_3 :Ta$. En la Tabla 6.14 se muestran los resultados APW+lo para ambos estados de carga. La sustitución de un átomo de Al por uno de Ta produce un cambio apreciable sobre las fuerzas en sus primeros vecinos y sobre la misma impureza. De esta forma para estudiar las relajaciones estructurales introducidas por la impureza se consideraron los desplazamientos de los átomos hasta que las fuerzas sobre la impureza sean cero, o próximas a éste.

Al₂O₃:Ta						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V₃₃	η	Dir. V₃₃	V₃₃	η	Dir. V₃₃
Sin Relajar	13,19	0,05	[001]	13.87	0,00	[001]
Relajado	5,20	0,03	[001]	19.09	0,00	[001]
Experimental	V₃₃=11.7₃			η=0.08₅		
				Dir. V₃₃= [001]		

Tabla 6.14: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión para la impureza Ta, obtenidos en los cálculos APW+lo, comparados con los resultados experimentales a temperatura ambiente, presentados en el Capítulo 5-5.2. V_{33} está dado en unidades de 10^{21} V/m². El valor reportado es el promedio de las dos interacciones presentes, ya que como vimos ambos pertenecen a sondas sustitucionales en sitios de catión.

Como puede verse en la Tabla 6.14, estas relajaciones conducen a predicciones bien diferentes para el tensor GCE. Estos resultados indican que la configuración electrónica de carga es bien distinta en uno y otro caso, a pesar de que los valores para las estructuras sin relajar sean semejantes. Si bien en estos cálculos los átomos pueden desplazarse sin respetar ninguna simetría puntual hasta encontrar las posiciones de equilibrio, en todos los casos preservan la simetría axial que posee la celda, ya que el parámetro η es siempre cercano a cero y la dirección de V_{33} es a lo largo de la dirección [001].

En este sistema y para ambos estados de carga de la impureza, los cálculos no predicen correctamente los resultados experimentales. De esta forma, y motivados por este nuevo desafío, realizamos cálculos APW+lo en función del estado de carga de la impureza. Esto significa que se le fueron quitando a la celda de Al₂O₃:Ta desde cero (celda neutra) hasta dos electrones (celda cargada), en forma fraccionaria.

En la Figura 6.21 se muestra que al reemplazar un átomo de Al por uno de Ta aparece un nivel de impureza doblemente donador (básicamente de carácter Ta-5d), el cual se encuentra parcialmente lleno para el estado de carga neutro. Al quitarle dos electrones a la celda, este se vacía por completo quedando el nivel de Fermi (E_F) en el tope de la banda de valencia. La idea de este estudio en función del estado de carga es ir vaciando incrementalmente este nivel de impureza y analizar en cada etapa las propiedades estructurales y electrónicas predichas por los cálculos APW+lo. Podemos notar de la Figura 6.21 que cuando se vacía el nivel de impureza donador, éste se corre (se desplaza hacia el lado de la banda de valencia) respecto del sistema neutro, debido a que la repulsión coulombiana disminuye al quitarle estos los dos electrones.

Relajaciones estructurales: Como primera medida vamos a estudiar el efecto de las relajaciones estructurales a medida que le vamos removiendo electrones al sistema. En la Tabla 6.15 se muestran los resultados obtenidos para las distancias entre los átomos de oxígeno

Figura 6.21: Densidades de estados para el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ una vez encontradas las posiciones de equilibrio y en los casos **a)** celda neutra y **b)** celda cargada. Las energías están referidas al nivel de Fermi E_F (línea punteada).

primeros vecinos (O1 y O2) y la impureza Ta. De esta tabla puede notarse que cuanto más electrones posee la celda, mayor es la repulsión coulombiana y por lo tanto produce mayores relajaciones. Para todos los estados de carga estudiados, y al igual que el caso de la impureza Cd, los oxígenos se desplazan básicamente en el plano a - b y el Ta y el Al lo hacen a lo largo del eje c . En este caso el Ta y el Al más cercano se desplazan en sentidos opuestos (a lo largo del eje c), a diferencia de las relajaciones producidas por el Cd en sitios sustitucionales del Al, donde se desplazan en el mismo sentido (Figura 6.19). Las relajaciones producidas por el Ta son mucho más pequeñas que las producidas por el Cd, esto puede entenderse a partir de los radios iónicos [15] los cuales son para el Al^{+3} de 0,55 Å, para el Ta^{+5} de 0,65 Å y para el Cd^{+2} de 0,95 Å, todos para el caso de coordinación $\text{nn}=6$.

Estructura electrónica y GCE: Presentaremos ahora los valores predichos para el tensor GCE y explicaremos su comportamiento analizando la estructura electrónica para cada caso. En la Figura 6.22a se muestra la dependencia de V_{33} en función de la cantidad de electrones removidos. En todos estos casos el parámetro η es cero y la dirección de V_{33} es a lo largo de la dirección [001], conservándose la simetría axial que poseen los sitios catiónicos en los óxidos del grupo corundum. Al igual que antes las relajaciones corresponden a todos los átomos de la celda y no preservan ninguna simetría puntual.

Como puede verse en esta figura el GCE depende del estado de carga de la impureza, y

e ⁻ removidos	d Ta-O1 (Å)	d Ta-O2 (Å)
0,0 (celda neutra)	2,030	2,107
0,3	2,010	2,090
0,5	1,997	2,088
0,7	1,984	2,082
1,0	1,967	2,068
1,3	1,950	2,059
1,5	1,940	2,052
1,8	1,921	2,043
2,0 (celda cargada)	1,911	2,034
Sin relajaciones	1,854	1,972

Tabla 6.15: Resultado de las predicciones APW+lo para las distancias Ta-O1 y Ta-O2 luego de cada relajación estructural, en función del estado de carga de la impureza (e⁻ removidos) para el sistema Al₂O₃:Ta. La última fila muestra el valor de estas distancias en la estructura sin relajar.

el valor de V_{33} predicho para el caso en que se remueven 0,5 electrones está en excelente acuerdo con el valor obtenido experimentalmente (Capítulo 5-2). La diferencia existente entre los valores sin relajar y relajados podemos separarla en dos partes: la primera es desde la celda neutra hasta cuando se remueve un electrón, donde puede verse que el valor de V_{33} disminuye cuando la estructura encuentra su posición de equilibrio. La segunda es cuando removemos más de un electrón, donde contrariamente al caso anterior, el valor de V_{33} aumenta cuando la estructura encuentra su posición de equilibrio. Esta diferencia en el comportamiento indica que la distribución electrónica de carga es bien distinta cuando se remueve menos de un electrón y cuando se remueve más de uno.

Ahora vamos a tratar de entender este comportamiento de V_{33} en función del estado de carga inspeccionando las contribuciones de los orbitales de valencia del Ta con simetrías p y d . En la Figura 6.22b se muestran estas contribuciones en función del estado de carga de la impureza. Cabe notar que, una vez más, si bien el nivel $6p$ del Ta en el nivel de impureza posee muchos menos estados que el $5d$, la contribución de los orbitales p es siempre mayor que la de los orbitales d .

Como puede verse el valor de V_{33} aumenta a medida que se remueven electrones de cero hasta un electrón. Cuando son removidos más de un electrón el valor de V_{33} tiende a permanecer prácticamente constante, ya que la contribución de los orbitales de valencia p sigue aumentando pero la de los orbitales d comienza a disminuir. El comportamiento de estas contribuciones puede entenderse si miramos con detalle las simetrías de cada uno de estos orbitales.

En la Figura 6.23 podemos ver los estados de los orbitales con simetrías p_x , p_y y p_z del Ta presentes en el nivel de impureza y en la banda de valencia. Para analizar el comportamiento de estas simetrías y su relación con V_{33} vamos a utilizar la expresión

Figura 6.22: **a)** Valores de V_{33} en función del estado de carga de la impureza (electrones removidos), la línea punteada indica el valor experimental. **b)** Contribuciones de los orbitales de valencia con simetría p y d en función del estado de carga de la impureza. También se muestra el valor total de V_{33} .

$\Delta n_p = 1/2(p_x + p_y) - p_z$ [16], donde Δn_p representa una razón de anisotropía en términos de las cargas parciales dominada por la simetría de los orbitales p , la cual es válida cuando tenemos un $\eta=0$.

Como primera medida podemos notar que V_{33} es positivo porque la contribución p es positiva, dado que en la banda de valencia, (donde la contribución p es la mas fuerte) el orbital con simetría p_z , que produce una contribución negativa, es más chico que p_x y p_y , las cuales producen una contribución positiva.

Por otro lado, en el nivel de impureza, p_z siempre es más grande que p_x y p_y , por lo tanto al remover electrones el nivel de Fermi se mueve hacia la izquierda y la carga del orbital con simetría p_z disminuye más que las otras, incrementando de esta forma el valor positivo de la componente mayor del tensor GCE, como se muestra en la Figura 6.22b.

Figura 6.23: PDOS por átomo para las simetrías p del Ta en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ (celda neutra) en **a)** banda de valencia y **b)** nivel de impureza. En esta última las componentes p_x y p_y fueron corridas verticalmente para que puedan distinguirse. Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada)

De forma análoga vamos a analizar el comportamiento de las simetrías d en el nivel de impureza. En la Figura 6.24 pueden verse los estados de los orbitales con simetrías d presentes en el nivel de impureza y la forma en que estas se comportan a medida que le quitamos electrones al sistema. Para analizar el comportamiento de estas simetrías y su relación con V_{33} vamos a utilizar una expresión similar a la anterior $\Delta n_d = [(d_{x^2-y^2} + d_{xy})] - [1/2(d_{xz} + d_{yz}) + d_{z^2}]$ donde ahora esta razón de anisotropía está dominada por la simetría de los orbitales d [16], la cual también es válida cuando $\eta=0$. Nuevamente la interpretación de esta ecuación es la misma, las simetrías con carácter x e y tienen una contribución positiva, mientras que las de tipo z tienen una negativa. Con esto podemos ver que, hasta remover un electrón, el comportamiento de las simetrías d es similar al comportamiento observado en las simetrías p (en el nivel de impureza), es decir predomina la componente d_z^2 , mientras que cuando más de un electrón es removido podemos ver que las contribuciones dominantes son la $d_{x^2-y^2}$ y la d_{xy} (que producen contribuciones positivas) por lo tanto al moverse el nivel de Fermi hacia la izquierda estas contribuciones disminuyen más que las de carácter z (que producen contribuciones negativas), disminuyendo de esta forma el valor positivo de la contribución a la componente mayor del tensor GCE.

Si bien con las expresiones de Δn_p y Δn_d podemos interpretar el comportamiento y signo de las componentes p y d de V_{33} , el valor de cada contribución viene dado por $V_{33}^p = \Delta n_p \langle r^{-3} \rangle_{np}$ y

$$V_{33}^d = \Delta n_d \langle r^{-3} \rangle_{nd} \quad [16].$$

Figura 6.24: PDOS para las simetrías d del Ta en $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ en el nivel de impureza, en función del estado de carga de la impureza. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

6-2.2b Resultados en $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

Como vimos en el Capítulo 4 el Cr_2O_3 posee un ordenamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Neel ($T_N=308$ K). También vimos que las medidas experimentales con la sonda ^{181}Ta fueron realizadas por encima de esta temperatura con el fin de solo tener presente la interacción cuadrupolar eléctrica (Capítulo 5-4). Esta interacción cuadrupolar eléctrica es la misma por encima y por debajo de la temperatura de Neel, hecho demostrado por Neubauer [28] para sondas ^{111}Cd en muestras policristalinas de Cr_2O_3 (la variación continua de la frecuencia cuadrupolar eléctrica que reportan en el rango de temperaturas de 293-1370 K es debida a otro efecto, y no por pasar de un régimen antiferromagnético a uno no magnético, como veremos en el próximo capítulo). Por tal motivo podemos comparar los resultados predichos por los cálculos APW+lo (los cuales son realizados a 0 K y por lo tanto debemos

asumir una configuración antiferromagnética del sistema), con los obtenidos experimentalmente en una región de temperaturas donde el ordenamiento antiferromagnético desaparece.

Como primera medida vamos a mostrar que los cálculos APW+lo predicen, y como era de esperar, una solución antiferromagnética como configuración más estable, es decir de menor energía, del sistema $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ puro. Para ello realizamos cálculos sin tener en cuenta la polarización de spin (sistema “no magnético”, NM), asumiendo un orden ferromagnético (FM) y por último un ordenamiento antiferromagnético (AFM) de los spines. Para el caso antiferromagnético, consideramos las configuraciones de los spines $+ - + -$, $+ - - +$ y $- - + +$ como se muestra en la Figura 6.25, donde “up” y “down” significa que los orbitales de valencia (los que se encuentran fuera de la esfera de “muffin tin”) poseen polarización de spin opuesta. De este análisis encontramos que la configuración FM posee menor energía que la NM, y a su vez cualquiera de las tres configuraciones AFM poseen menor energía que la FM. De las configuraciones AFM encontramos que la $+ - + -$ (Figura 6.25a) es la de menor energía de todas, es decir es la configuración más estable del sistema, la cual será utilizada en los cálculos de los sistemas dopados tanto con Cd como con Ta. De aquí en más nos referiremos a esta configuración ($+ - + -$) como la configuración AFM. En la Figura 6.26 se muestran las densidades de estados totales de los sistemas con las diferentes configuraciones (magnéticas y no magnéticas), y donde puede verse que la configuración AFM es la que mejor describe al Cr_2O_3 como un semiconductor.

En este sistema, al igual que en Al_2O_3 , utilizamos la celda de 30 átomos inequivalentes, en donde las relajaciones estructurales no respetan ninguna simetría puntual. Para el sistema

Figura 6.25: Configuraciones antiferromagnéticas de los spines de los átomos de Cr en Cr_2O_3 puro. Las flechas negras indican polarización “up” y las blancas “down”.

Figura 6.26: DOS de estados para el sistema Cr_2O_3 para las configuraciones **a)** no magnética (NM) **b)** Ferromagnética (FM) y **c)** Antiferromagnética (AFM) $+-+-$. La energía está referida a la energía de Fermi (línea punteada). Las flechas indican las contribuciones “up” y “down”.

Cr_2O_3 puro también realizamos los cálculos respetando la simetría R-3c, obteniendo los mismos resultados en ambos casos. El potencial de correlación e intercambio fue tratado con las aproximaciones LDA y CW-GGA, obteniendo prácticamente los mismos resultados para ambas aproximaciones, y al igual que antes las pequeñas diferencias encontradas se deben a las pequeñas diferencias en las posiciones finales de equilibrio obtenidas con cada una de las aproximaciones. En este sistema también chequeamos que a mismas posiciones estructurales, ambos métodos describen de la misma forma la densidad electrónica de carga, y por ende, al tensor GCE. Al igual que en el resto de los casos estudiados solo presentaremos por claridad, (en todos los casos tratados) los resultados obtenidos con la aproximación LDA.

A continuación presentaremos detalladamente los resultados obtenidos para los sistemas $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, y trataremos de describir el comportamiento del sistema Cr_2O_3 al reemplazar un átomo de Cr por uno de Cd o por uno de Ta y dejar que el sistema evolucione hasta alcanzar su configuración de equilibrio.

Cr₂O₃:Cd

Para este sistema, los resultados de los cálculos APW+lo se encuentran convergidos utilizando 100 puntos k en la primera zona de Brillouin (36 en la irreducible) para el caso de la celda neutra, 50 puntos k en la primera zona de Brillouin (13 en la irreducible) para el caso de la celda cargada y $RK_{MAX}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{MAX}=7,0$. Los radios de muffin tin fueron 1,10 Å 0,95 Å y 0,85 Å, para el Cd, el Cr y el O respectivamente.

La sustitución de un átomo de Cr por uno de Cd produce un cambio apreciable en las fuerzas sobre sus primeros vecinos y sobre la misma impureza. Para estudiar las relajaciones estructurales introducidas por la impureza se consideraron los desplazamientos de los átomos hasta que las fuerzas sobre la impureza sean despreciables. En la Tabla 6.16 se muestran los resultados de las posiciones finales de equilibrio para los dos estados de carga estudiados. En esta tabla puede verse la gran relajación (dilatación) de las distancias a los átomos de oxígenos primeros vecinos, las cuales son del orden de 8% para la distancia Cd-O1 y del orden de 17 % para la distancia Cd-O2 para ambos estados de carga.

Cr ₂ O ₃			
d Cr-O1 (Å)		d Cr-O2 (Å)	
1,962		2,009	
Cr ₂ O ₃ :Cd			
Celda neutra		Celda cargada	
d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)
2,118	2,371	2,118	2,351

Tabla 6.16: Distancias finales de equilibrio de la impureza Cd a sus oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en Cr₂O₃:Cd, comparados con las del Cr a sus primeros vecinos en α -Cr₂O₃ puro.

Esta gran relajación producida por el Cd puede entenderse a partir de la diferencia existente en los radios iónicos [15] los cuales son para el Cr⁺³ de 0,62 Å, y para el Cd⁺² de 0,95Å, ambos para el caso de coordinación nn=6.

Electrónicamente la sustitución de un átomo de Cr por uno de Cd produce la aparición de un nivel de impureza de carácter básicamente Cd-4*d* y O-2*p*, aunque como veremos también existe una pequeña cantidad de estados con simetría Cd-5*p*, en el la parte superior de la banda de valencia, como puede apreciarse en la Figura 6.27.

En la Tabla 6.17 se muestran los resultados del tensor GCE para los dos estados de carga estudiados. Como puede verse existe un muy buen acuerdo entre el resultado experimental y los predichos por los cálculos APW+lo, y nuevamente las relajaciones estructurales son fundamentales para reproducir correctamente los resultados experimentales.

La pequeña diferencia que existe entre los valores predichos para cada estado de carga puede entenderse si miramos la Figura 6.28, la cual muestra las densidades de estado de los

Figura 6.27: DOS para los sistemas **a)** Cr_2O_3 puro y **b)** $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ (celda neutra) una vez alcanzada las posiciones de equilibrio. En ambos casos se utilizó la configuración AFM +-+ para la red del Cr_2O_3 . La energía está referida a la energía de Fermi (línea punteada). Las flechas indican las contribuciones “up” y “down”.

orbitales con simetría d del Cd y p de los oxígenos en el pico de impureza que aparece en el tope de la banda de valencia, el cual se encuentra parcialmente lleno para el estado de carga neutro. Al agregarle un electrón al sistema, este nivel de impureza se termina de llenar, solo que en este llenado no interviene el orbital con simetría d_z^2 , interviniendo de esta forma solo algunas simetrías particulares de este nivel $4d$.

Finalmente en la Tabla 6.18 mostramos la contribución de valencia al V_{ii} provenientes de los orbitales con simetrías p , d y $s-d$ del Cd (contribuciones de l mayor son despreciables). Como puede verse, el valor de la contribución p a V_{33} para la celda cargada disminuye un 9 %, mientras que para la componente d disminuye un 18 %.

$\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V_{33}	η	Dir. V_{33}	V_{33}	η	Dir. V_{33}
LDA	6.91	0.00	[001]	6.12	0.00	[001]
Experimental [28]	$7.52_5 < V_{33} < 10.06_5$			$\eta < 0.02$		

Tabla 6.17: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión, para la impureza Cd, obtenidos en los cálculos APW+lo, y comparados con los resultados experimentales a 20 K y 348 K. Para obtener V_{33} a partir de las frecuencias cuadrupolares ω_Q se utilizó $Q(^{111}\text{Cd}) = 0.83(14)$ b [14]. El signo de V_{33} es no está determinado. V_{33} está expresado en unidades de 10^{21} V/m².

	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
p	-3,03	-3,04	6,08	-2,76	-2,76	5,52
d	-0,44	-0,45	0,91	-0,37	-0,37	0,74
$s-d$	0,08	0,08	-0,10	0,07	0,07	-0,14

Tabla 6.18: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Cd en Cr_2O_3 (en unidades de 10^{21} V/m^2), para los dos estados de carga del Cd en sitios sustitucionales del Cr.

Figura 6.28: Densidades de estados parciales por átomo para los orbitales con simetrías d del Cd y p de los O1 y O2 en $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada (agregándole un electrón a la celda). Las energías están referidas la energía de Fermi E_F (línea punteada).

Nuevamente, si bien la componente p es la dominante, mostramos que la responsable de la diferencia en el GCE para los casos de la celda neutra y la celda cargada corresponden tanto a la componente d del V_{ii} , como también a la p . Cabe notar que la diferencia en la contribución p entre ambos estados de carga es originada debido a que aparece en el nivel de impurezas una

pequeña cantidad (comparado con la cantidad de estados con simetría d) donde no interviene la simetría p_z cuando se vacía el nivel de impureza al quitarle un electrón al sistema, como se muestra en la Figura 6.29.

Figura 6.29: PDOS de los orbitales con simetría p del Cd en $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

$\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

Para este sistema, los resultados de los cálculos APW+lo se encuentran perfectamente convergidos utilizando 200 puntos k en la primera zona de Brillouin (64 en la irreducible) para el caso de la celda neutra, 50 puntos k en la primera zona de Brillouin (13 en la irreducible) para el caso de la celda cargada y $RK_{\text{MAX}}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{\text{MAX}}=7,0$. Los radios de muffin tin fueron 1,10 Å 0,95 Å y 0,85 Å, para el Ta, el Cr y el O respectivamente.

Como vimos anteriormente la impureza Ta actúa como una impureza doblemente donora en la red del Cr_2O_3 , por lo que para simular el estado ionizado de la impureza se le deben sustraer dos electrones al sistema $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Ta}$. En la Tabla 6.19 se muestran los resultados APW+lo para ambos estados de carga y el resultado experimental presentado en el Capítulo 5-4.

Como puede verse en la Tabla 6.19, las relajaciones estructurales conducen a predicciones bien diferentes para el tensor GCE en cada estado de carga (hasta predice signo opuestos luego de la relajación). Estos resultados indican que la configuración electrónica de carga es bien distinta en uno y otro caso. Si bien en estos cálculos los átomos pueden desplazarse sin respetar ninguna simetría puntual hasta encontrar las posiciones de equilibrio, en todos los casos, y como era de esperar, preservan la simetría axial que posee el sitio catiónico, ya que el parámetro η es siempre cero y la dirección de V_{33} es a lo largo de la dirección [001].

En la Figura 6.30a se muestra que al reemplazar un átomo de Cr por uno de Ta aparece un nivel de impureza doblemente donador (básicamente de carácter Ta-5d), en el borde de la banda de conducción el cual se encuentra parcialmente lleno para el estado de carga neutro, y le

Cr₂O₃:Ta						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V₃₃	η	Dir. V₃₃	V₃₃	η	Dir. V₃₃
Sin Relajar	0,40	0,05	[001]	1,45	0,01	[001]
Relajado	-5,53	0,03	[001]	0,62	0,01	[001]
Experimental	V₃₃=7.29₆			η=0.01₂		

Tabla 6.19: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión para la impureza Ta, obtenidos en los cálculos APW+lo, comparados con los resultados experimentales a 333 K, presentados en el Capítulo 5-4. V₃₃ está expresado en unidades de 10²¹ V/m²

Figura 6.30: a) DOS para el sistema Cr₂O₃:Ta b) PDOS de los orbitales con simetrías *d* (arriba) y *p* (abajo) de los orbitales del Ta en Cr₂O₃:Ta. En todos los casos la figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada). Nota: La curva de la simetría d_{yz} está superpuesta a la d_{xz} en el pico del nivel de impureza, por eso no puede apreciarse esta última.

da un carácter metálico al sistema. Al quitarle dos electrones a la celda, éste se vacía por completo quedando el nivel de Fermi (E_F) en la parte superior de la banda de valencia, y adquiriendo de esta forma un carácter aislador. La gran diferencia, y en particular la diferencia de signo, que existe entre las predicciones para cada estado de carga se puede entender nuevamente haciendo uso de las expresiones $\Delta n_p = 1/2(p_x + p_y) - p_z$ y $\Delta n_d = [(d_{x^2-y^2} + d_{xy})] - [1/2(d_{xz} + d_{yz}) + d_{z^2}]$ [16], que como ya vimos son válidas para $\eta=0$. Al igual que antes, la interpretación de esta ecuación es la misma, las simetrías con carácter x e y tienen una contribución positiva, mientras que las de tipo z tienen una negativa. Con esto podemos ver en la Figura 6.30b que al remover 2 electrones el comportamiento de los orbitales con simetrías d es similar al comportamiento observado en aquellos con simetrías p (en el nivel de impureza), es decir predominan las componentes de carácter z (que producen contribuciones negativas) por lo tanto al moverse el nivel de Fermi hacia la izquierda hasta el tope de la banda de valencia estas contribuciones disminuyen mas que las de carácter x y y (que producen contribuciones positivas), disminuyendo de esta forma el valor negativo de la componente mayor del tensor GCE, hasta llegar a hacerse positivo.

Como ya había ocurrido con los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ los cálculos para ambos estados de carga de la impureza no predicen correctamente los resultados experimentales. De esta forma, realizamos cálculos APW+lo removiendo solo un electrón de la celda unidad, es decir simular un estado parcialmente ionizado de la impureza. En la Tabla 6.20 se muestran los resultados obtenidos una vez alcanzadas las posiciones de equilibrio, donde puede verse el excelente acuerdo con el resultado experimental. Como puede verse de su comparación con las distancias a los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 para el caso del Cr_2O_3 puro (1,962 Å y 2,009 Å respectivamente) (Tabla 6.20) las distancias para el caso en que un Cr es reemplazado por un Ta (y para éste estado de carga) sufren una pequeñísima dilatación isotrópica de 1,9 %. Esta pequeña dilatación puede entenderse nuevamente a partir de los radios iónicos, ya que para el caso de coordinación 6 valen 0,62 Å y 0,65 Å para el Cr^{+3} y el Ta^{+5} respectivamente [15].

$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$					
Celda semicargada (quitándole 1 e⁻)					
	V_{33} (10^{21} V/m²)	η	Dir. V_{33}	d Cr-O1 (Å)	d Cr-O2 (Å)
APW+lo	-7,06	0,03	[001]	1,999	2,048
Experimental	$V_{33}=7.29_6 \cdot 10^{21}$ V/m ² $\eta=0.01_2$				

Tabla 6.20: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión en Cr_2O_3 para la impureza Ta, obtenidos en los cálculos APW+lo al sustraerle un electrón a la celda unidad, y su comparación con los resultados experimentales a 333 K presentados en el Capítulo 5-4.

Cabe notar que en este caso el valor predicho para V_{33} es negativo y de módulo mayor al del caso de la celda neutra (Tabla 6.19), lo cual puede nuevamente entenderse examinando la figura 6.30b y 6.31, las cual muestra las densidades de estados parciales de los orbitales con simetrías d y p del Ta para la celda neutra y para el caso en que se le removió un electrón, respectivamente. Haciendo el mismo análisis que hoy vemos que cuando removemos solo un electrón predominan las componentes de carácter x y de los orbitales d (que producen contribuciones positivas), por lo tanto al moverse el nivel de Fermi hacia la izquierda hasta donde se indica en la Figura 6.31, estas contribuciones disminuyen más que las de carácter z de este mismo orbital (que producen contribuciones negativas), aumentando de esta forma el valor negativo de la componente mayor del tensor GCE. Respecto a las simetrías del orbital p se

Figura 6.31: Densidades parciales de estados de las simetrías d (arriba) y p (abajo) de los orbitales del Ta en $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Ta}$, para el caso en que se removió un electrón de la celda unidad. Las energías están referidas al nivel de Fermi (línea punteada). Nota: La curva de la simetría d_{yz} está superpuesta a la d_{xz} en el pico del nivel de impureza, por eso no puede apreciarse esta última.

	Celda semicargada (quitándole 1 e ⁻)		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}
p	0,35	0,42	-0,68
d	3,16	3,21	-6,29
$s-d$	0,04	0,05	-0,09

Tabla 6.21: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Ta en Cr_2O_3 (en unidades de 10^{21} V/m^2), para el caso en que se le sustrae un electrón a la celda unidad.

vacían todas de la misma forma (están superpuestas en la región donde se pierde un electrón, y por lo que no contribuyen a variar el valor de V_{33}).

Finalmente en la Tabla 6.21 mostramos la contribución de valencia total al V_{ii} provienen de los orbitales con simetrías p , d , y $s-d$ del Ta para el caso en que se le removió un electrón, donde podemos notar que en este caso, y a diferencia de los otros sistemas estudiados, la responsable de la mayor contribución es la componente d y no la p , aunque la responsable de la variación del GCE al cambiar el estado de carga de la impureza sigue siendo la d .

6-2.2c Resultados en $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ta}$

Como vimos en el Capítulo 4 el Fe_2O_3 posee un ordenamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Neel ($T_N=955$ K). También vimos que las medidas experimentales fueron realizadas por encima de esta temperatura con el fin de solo tener presente la interacción cuadrupolar eléctrica (capítulo 5-3). Al igual que que en el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$, esta interacción cuadrupolar eléctrica es la misma por encima y por debajo de la temperatura de Neel, situación ya demostrada por Pasquevich *et al.* [29] para sondas ^{181}Ta en muestras policristalinas de Fe_2O_3 y por Asai *et al.* [30] para sondas ^{111}Cd también en muestras policristalinas de Fe_2O_3 . Por tal motivo también en Fe_2O_3 podemos comparar los resultados predichos por los cálculos APW+lo para ambas impurezas (los cuales son a 0 K y por lo tanto debemos asumir una configuración antiferromagnética del sistema) con los obtenidos experimentalmente en $\text{Fe}_2\text{O}_3:^{181}\text{Ta}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$ en una región de temperaturas donde el ordenamiento antiferromagnético desaparece.

Como primera medida vamos a mostrar que los cálculos APW+lo predicen como era de esperar, una solución antiferromagnética como configuración más estable, es decir de menor energía, del sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro. Para demostrar esto realizamos cálculos sin tener en cuenta la polarización de spin al cual llamamos sistema no magnético (NM), asumiendo un orden ferromagnético (FM) y por último un ordenamiento antiferromagnético (AFM) de los spines. Para el caso antiferromagnético, consideramos las configuraciones de los spines $+ - +$, $+ - -$ y $++ -$ como se muestra en la Figura 6.25. De este análisis encontramos que la configuración FM posee menor energía que la NM, y a su vez cualquiera de las tres configuraciones AFM posee menor energía que la FM. En la Tabla 6.22 se muestran las diferencias de energía y los valores de V_{33} obtenidos para cada una de las configuraciones antiferromagnéticas del sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro y su comparación con resultados experimentales de V_{33} extraídos de la literatura [31]. De esta tabla puede verse que la configuración que mejor reproduce los datos experimentales es efectivamente la $+ - -$ (Figura 6.25b), que a su vez es la de menor energía de todas, es decir es la configuración más estable del sistema. Por todo esto, esta configuración antiferromagnética será la utilizada en los cálculos de los sistemas dopados tanto con Cd como con Ta, y de aquí en más nos referiremos a ella como la configuración AFM. Nuevamente los cálculos fueron hechos

con las aproximaciones LDA, GGA y CW-GGA, arrojando en todos los casos los mismos resultados, de forma tal que nuevamente solo reportaremos los resultados LDA. Al igual que en el caso del Al_2O_3 puro, los cálculos APW+lo también fueron realizados sobre la celda de 30 átomos inequivalentes (la cual no preserva ninguna simetría puntual al relajar la estructura para encontrar las posiciones finales de equilibrio) y la celda que utiliza la simetría R-3c con solo 2 átomos inequivalentes (la cual obviamente preserva la simetría de su grupo puntual al relajar) arrojando para el sistema Fe_2O_3 puro exactamente el mismo resultado utilizando una u otra celda.

	(+ - + -)	(+ - - +)	(- - + +)	Exp.
$V_{33} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	+1,82	+2,26	+2,84	+2,16
$E-E_{(+--+)} (\text{Ry})$	0,068	0	0,063	-

Tabla 6.22: Valores de V_{33} obtenidos para cada una de las configuraciones antiferromagnéticas del sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ puro y comparados con resultados experimentales en sitios de ^{57}Fe [27]. Las energías están referidas a la configuración + - - +.

Figura 6.32: Densidades de estados para el sistema Fe_2O_3 para las configuraciones **a)** no magnética (NM) **b)** Ferromagnética (FM) y **c)** Antiferromagnética (AFM) +--+-. La energía está referida a la energía de Fermi (línea punteada). Las flechas indican las contribuciones “up” (flechas negras) y “down” (flechas blancas).

Para estos cálculos se dejaron relajar libremente todos los átomos de la estructura para optimizar los parámetros internos u y v , que son aquellos para los cuales la estructura alcanza una posición de equilibrio con el mínimo de energía, encontrando en el caso de la configuración antiferromagnética $+ - +$ (y para las dos celdas utilizadas) una diferencia menor que 0.001 con respecto a los valores experimentales [32].

En la Figura 6.32 se muestran las densidades de estados totales de los sistemas con las diferentes configuraciones, y donde puede verse que la configuración AFM es la que mejor describe al Fe_2O_3 como un semiconductor. Las configuraciones NM y FM presentan ambas un carácter metálico (la energía de Fermi se encuentra en el medio de la banda). Podemos ver de esta figura, y al igual que en el caso del Cr_2O_3 , que en el caso AFM existen la misma cantidad de estados para ambas orientaciones de los spines, lo cual es lo esperado para un sistema antiferromagnético.

A continuación presentaremos detalladamente los resultados obtenidos para los sistemas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Ta}$, y trataremos de entender el comportamiento del sistema al reemplazar un átomo de Fe por uno de Cd o por uno de Ta y dejar que el sistema evolucione hasta alcanzar su configuración de equilibrio.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$

Para este sistema, los resultados de los cálculos APW+lo se encuentran convergidos utilizando 100 puntos k en la primera zona de Brillouin para el caso de la celda neutra, 50 puntos k en la primera zona de Brillouin para el caso de la celda cargada y $RK_{\text{MAX}}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{\text{MAX}}=7,0$. Los radios de muffin tin fueron 1,10, 0,95, y 0,85 Å, para el Cd, el Fe y el O respectivamente.

La sustitución de un átomo de Fe por uno de Cd produce un cambio apreciable en las fuerzas sobre sus primeros vecinos y sobre la misma impureza, generando la aparición de un pico simplemente aceptor en el tope de la banda de valencia, básicamente de carácter Cd $4d$ y O $2p$, como se muestra en la Figura 6.33.

En la Tabla 6.23 se muestran los resultados de las posiciones finales de equilibrio para los dos estados de carga estudiados. En esta tabla puede verse la gran relajación (dilatación) de las distancias a los átomos de oxígenos primeros vecinos, del orden de 9,5 % y de 8% para la distancia Cd-O1 para los estados de carga neutro y cargado, respectivamente, y del orden de 12 % para la distancia Cd-O2 para ambos estados de carga.

Esta gran relajación producida por el Cd puede entenderse a partir de la diferencia existente en los radios iónicos [15] los cuales son para el Fe^{+3} de 0,65 Å, y para el Cd^{+2} de 0,95 Å, ambos para el caso de coordinación $\text{nn}=6$.

Figura 6.33: Densidades de estados para los sistemas **a)** Fe_2O_3 puro y **b)** $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ (celda cargada) una vez alcanzada las posiciones de equilibrio. En ambos casos se utilizó la configuración AFM +--+ para la red del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La energía está referida a la energía de Fermi (línea punteada). Las flechas indican las contribuciones “up” y “down”.

Fe ₂ O ₃			
d Fe-O1 (Å)		d Fe-O2 (Å)	
1,944		2,114	
Fe ₂ O ₃ :Cd			
Celda neutra		Celda cargada	
d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)	d Cd-O1 (Å)	d Cd-O2 (Å)
2,184	2,361	2,151	2,369

Tabla 6.23: Distancias finales de equilibrio de la impurezas Cd a sus oxígenos primeros vecinos O1 y O2 en $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ y su comparación con las del Fe a sus primeros vecinos en Fe_2O_3 puro.

En la Tabla 6.24 se muestran los resultados obtenidos para el tensor GCE y para ambos estados de carga estudiados. Como podemos ver el resultado predicho para el GCE depende del estado de carga de la impureza y existe un muy buen acuerdo entre el resultado experimental y los predichos por los cálculos APW+lo para el caso de la celda cargada. Nuevamente las relajaciones estructurales son fundamentales para reproducir correctamente los resultados experimentales.

La diferencia que existe entre los valores predichos para cada estado de carga puede entenderse si miramos la figura 6.34 y 6.35. En estas figuras se muestran las densidades de estado de los orbitales con simetría d del Cd y p de los oxígenos, y p del Cd, respectivamente, en el pico de impureza que aparece en el tope de la banda de valencia, el cual se encuentra

Fe₂O₃:Cd						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V₃₃	η	Dir. V₃₃	V₃₃	η	Dir. V₃₃
APW+lo	4,08	0,07	[001]	6,94	0,00	[001]
Experimental [30]	V₃₃=7,64₂			η=0		

Tabla 6.24: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión, para la impureza Cd, obtenidos en los cálculos APW+lo una vez obtenidas las posiciones de equilibrio, comparados con los resultados experimentales a 293 K. Para obtener V_{33} a partir de las frecuencias cuadrupolares ω_Q se utilizó $Q(^{111}\text{Cd}) = 0.83_{14}$ b [14]. El signo de V_{33} es desconocido. V_{33} es expresado en unidades de 10^{21} V/m².

parcialmente lleno para el estado de carga neutro. Al agregarle un electrón al sistema este nivel de impureza se termina de llenar, solo que en este llenado intervienen mayormente las simetrías de carácter x y (que producen contribuciones positivas) tanto para las orbitales d como para los p del Cd. Es decir, al moverse el nivel de Fermi hacia la derecha estas contribuciones aumentan más que las de carácter z de estos mismos orbitales (que producen contribuciones negativas),

Figura 6.34: Densidades de estados parciales por átomo para los orbitales con simetrías d del Cd y p de los O1 y O2 en Fe₂O₃:Cd. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada (agregándole un electrón a la celda). Las energías están referidas a la energía de Fermi E_F (línea punteada).

aumentando de esta forma el valor positivo de la componente mayor del tensor GCE.

Finalmente en la Tabla 6.25 mostramos la contribución de valencia al V_{ii} provenientes de las simetrías p , d , y $s-d$ del Cd (contribuciones de l mayor son despreciables). Como puede verse, el valor de la contribución p de V_{33} para la celda cargada aumente un 60 % respecto de su valor en la neutra, mientras que la contribución d aumenta un 115%. Nuevamente, si bien la componente p es la dominante, la responsable de la diferencia en el GCE para los casos de la celda neutra y la celda cargada corresponden a ambas componentes (d y p) del V_{ii} .

Figura 6.35: Densidades de estados parciales por átomo para las orbitales con simetría p del Cd en $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Cd}$. La figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
p	-1,81	-2,01	3,74	-2,84	-2,84	5,98
d	-0,21	-0,23	0,45	-0,43	-0,43	0,97
$s-d$	0,05	0,06	-0,11	0,07	0,07	-0,13

Tabla 6.25: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Cd en Fe_2O_3 (en unidades de 10^{21} V/m²), para los dos estados de carga del Cd en sitios sustitucionales del Fe.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

Para este sistema, los resultados de los cálculos APW+lo se encuentran perfectamente convergidos utilizando 200 puntos k en la primera zona de Brillouin para el caso de la celda neutra, 50 puntos k en la primera zona de Brillouin para el caso de la celda cargada y $RK_{\text{MAX}}=6,0$, aunque los cálculos se realizaron con $RK_{\text{MAX}}=7,0$. Los radios de muffin tin fueron 1,10, 0,95, y 0,85 Å, para el Cd, el Fe y el O, respectivamente.

Como vimos anteriormente la impureza Ta actúa como una impureza doblemente donora en la red del Fe_2O_3 , por lo que para simular el estado ionizado de la impureza se le tuvo que sustraer dos electrones al sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ta}$. Al reemplazar un átomo de Fe por uno de Ta, aparece un cambio notable en la densidad electrónica, y por lo tanto en el valor de V_{33} (recordar que el valor de V_{33} para Fe_2O_3 puro es de $2,26 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$). En la Tabla 6.26 se muestran los resultados APW+lo para ambos estados de carga y el resultado experimental presentado en el Capítulo 5-3.

$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ta}$						
	Celda neutra			Celda cargada		
	V_{33}	η	Dir. V_{33}	V_{33}	η	Dir. V_{33}
Sin Relajar	12,17	0,00	[001]	12,73	0,07	[001]
Relajado	4,04	0,00	[001]	5,74	0,02	[001]
Experimental	$V_{33}=7.5_1$			$\eta=0.04_4$		

Tabla 6.26: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión en Fe_2O_3 para la impureza Ta, obtenidos en los cálculos APW+lo, comparados con los resultados experimentales a 973 K. V_{33} está expresado en unidades de 10^{21} V/m^2 .

Si bien en estos cálculos los átomos pueden desplazarse sin respetar ninguna simetría puntual hasta encontrar las posiciones de equilibrio, en todos los casos preservan la simetría axial que posee este sitio catiónico, ya que el parámetro η es siempre cercano a cero y la dirección de V_{33} es a lo largo de la dirección [001].

En la Figura 6.36a se muestra que al reemplazar un átomo de Fe por uno de Ta aparece un nivel de impureza doblemente donador (básicamente de carácter Ta-5d), en el borde de la banda de conducción el cual se encuentra parcialmente lleno para el estado de carga neutro, y le da un carácter metálico al sistema. Al quitarle dos electrones a la celda, este nivel se vacía por completo quedando el nivel de Fermi (E_F) en el tope de la banda de valencia, y de esta forma con carácter aislador. La diferencia que existe entre las predicciones para cada estado de carga se puede entender nuevamente viendo de la Figura 6.36b que al remover 2 electrones el comportamiento de las simetrías d es similar al comportamiento observado en las simetrías p (en el nivel de impureza), es decir predominan las componentes de carácter z (que producen contribuciones negativas) por lo tanto al moverse el nivel de Fermi hacia la izquierda hasta el tope de la banda de valencia estos orbitales se vacían más que las de carácter x y y (que producen contribuciones positivas), aumentando de esta forma el valor positivo de la componente mayor del tensor GCE.

En la Tabla 6.27 mostramos la contribución de valencia al V_{ii} provenientes de los orbitales con simetrías p , d , y $s-d$ del Ta para ambos estados de carga. En esta tabla puede verse que si bien la componente predominante es la p , ambas (la d y la p) son responsables de la

variación de V_{33} cuando se le quitan dos electrones al sistema (la componente p aumenta un 38% mientras que la d un 90% de sus valores para la celda neutra).

Figura 6.36: a) Densidad de estados para el sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ b) densidades parciales de estados de las simetrías d (arriba) y p (abajo) de los orbitales del Ta en $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{Ta}$. En todos los casos la figura de la izquierda corresponde a la celda neutra y la de la derecha a la cargada. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

	Celda neutra			Celda Cargada		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
p	-1,81	-2,08	3,60	-2,49	-2,50	4,99
d	-0,14	-0,15	0,32	-0,30	-0,30	0,61
$s-d$	-0,05	-0,06	0,11	-0,08	-0,08	0,15

Tabla 6.27: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes V_{ii} del tensor GCE para Ta en Fe_2O_3 (en unidades de 10^{21} V/m^2), para los dos estados de carga del Ta en sitios sustitucionales del Fe.

Nuevamente en este sistema, y como ya había ocurrido con los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ y $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$, los cálculos para ambos estados de carga de la impureza no predicen correctamente los resultados experimentales. De esta forma, y al igual que en el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$, realizamos cálculos APW+lo removiendo solo un electrón de la celda unidad, es decir simulando un estado parcialmente ionizado de la impureza. En la Tabla 6.28 se muestran los resultados obtenidos una vez alcanzadas las posiciones de equilibrio, donde puede verse el excelente acuerdo con el resultado experimental. Como puede verse de su comparación con las distancias a los oxígenos primeros vecinos O1 y O2 para el caso del Fe_2O_3 puro (1,944 Å y 2,114 Å respectivamente) (Tabla 6.23) las distancias para el caso en que un Fe es reemplazado por un Ta (y para éste estado de carga) sufren una pequeñísima contracción isotrópica, del orden del 1 % del valor sin relajar. Esta casi despreciable contracción puede entenderse a partir de los radios iónicos, ya que para el caso de coordinación $\text{nn}=6$ ambos valen 0,65 Å [15].

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{:Ta}$					
Celda semicargada (quitándole 1 e⁻)					
	V_{33} (10^{21} V/m²)	η	Dir. V_{33}	d Cr-O1 (Å)	d Cr-O2 (Å)
APW+lo	7,09	0,02	[001]	1,933	2,090
Experimental	$V_{33}=7.5_1 \cdot 10^{21}$ V/m² $\eta=0.04_4$				

Tabla 6.28: Magnitudes que caracterizan al tensor GCE en sitios sustitucionales de catión para la impureza Ta, obtenidos en los cálculos APW+lo al sustraerle un electrón a la celda unidad, y su comparación con los resultados experimentales a 973 K presentados en el Capítulo 5.

Cabe notar que en este caso el valor predicho para V_{33} es de módulo mayor al del caso de la celda cargada (Tabla 6.26), lo cual puede entenderse nuevamente mirando en la Figura 6.37 que al remover un electrón, ya se vacía por completo el orbital con simetría d_z^2 (antes que se vacíen el resto de los orbitales con otras simetrías) que es el que más contribuye con la componente negativa de los orbitales con simetrías de carácter z .

Finalmente en la Tabla 6.29 mostramos la contribución de valencia al V_{ii} provenientes de los orbitales con simetrías p , d , y $s-d$ del Ta para el caso en que se le removió un electrón. En esta tabla podemos notar que al igual que antes la responsable de la mayor contribución es la componente p , y ambas (la d y la p) son responsables de la variación de V_{33} .

Figura 6.37: Densidades parciales de estados de las simetrías *d* (arriba) y *p* (abajo) de los orbitales del Ta en Fe₂O₃:Ta, para el caso en que se removió un electrón de la celda unidad. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

Celda semicargada (quitándole 1 e ⁻)			
	<i>V</i> ₁₁	<i>V</i> ₂₂	<i>V</i> ₃₃
<i>p</i>	-2,70	-2,86	5,76
<i>d</i>	0,35	0,41	0,96
<i>s-d</i>	0,08	0,09	0,18

Tabla 6.29: Contribuciones de los orbitales de valencia a las componentes *V_{ii}* del tensor GCE para Ta en Fe₂O₃ (en unidades de 10²¹ V/m²), al sustraerle un electrón a la celda unidad.

REFERENCIAS

- [1] G. N. Darriba, L.A. Errico, P.D. Eversheim, G. Fabricius, and M. Rentería, Phys. Rev. B **79** 115213 (2009).
- [2] L. A Errico, G. Fabricius y M. Rentería, P. De La Presa y M. Forker, Phys. Rev. Lett **89**, 55503 (2002); L. A Errico, G. Fabricius y M. Rentería, Phys. Rev. B **67**, 144104 (2003).
- [3] J.G. Marques, A.A. Melo, J.C. Soares, E. Alves, M.F. da Silva, K. Freitag, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **106** 602-605 (1995).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Technical Universität Wien, Austria, 1999).
- [5] R. Car and M. Parinello. Phys. Rev. Lett. **55**, 2493 (1985).
- [6] M. Rentería, G.N. Darriba, L.A. Errico, E.L. Muñoz, and P.D. Eversheim. Physica Status Solidi (b) **242**, No. 9, 1928 (2005).
- [7] K. Sato, H. Akai, and T. Minamisono, Z. Naturforsch. A: Phys. Sci. **53**, 396 (1998).
- [8] R. Yu, D. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 6411 (1991).
- [9] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [10] J. P. Perdew, K. Burke, M. Erzenhorf, and Y Wang, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [11] Z. Wu and R.E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 235116 (2006).
- [12] R. Vianden, Hyperfine Interact. **15/16**, 1081 (1983).
- [13] T. Butz and A. Lerf, Phys. Lett. A **97**, 217 (1983).
- [14] P. Herzog, K. Freitag, M. Reuschenbach, and H. Walizki, Z. Phys. A **294**, 13 (1980).
- [15] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32**, 751 (1976).
- [16] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B **42** 4 2051-2061 (1990).
- [17] J. Adams and G. Catchen, Phys. Rev. B **50**, 1264 (1994).
- [18] O. Kanert and H. Kolem, J. Phys. C **21**, 3909 (1988).
- [19] L. A. Errico, Tesis Doctoral, Cap.2, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).
- [20] F. A. Grant, Rev. Mod. Phys. **31**, 646 (1959).
- [21] M. S. Moreno et.al Phys. Rev. B **43**, 10086 (1991).
- [22] M. Rentería et.al, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 3625 (1991).
- [23] R. V. Pound, Phys. Rev. **79**, 685 (1950).
- [24] F. Izumi, H. Asano, H. Murata, and N. Watanabe, J. Appl. Cryst. **20**, 411 (1987).
- [25] G. C. Farlow, P. S. Sklad, C. W, White and C. J. McHargue, J. Mater Res. **5**, 1502 (1990).
- [26] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Neubauer, M. Uhrmacher, and K.P. Lieb, Hyp. Int. **120/121**, 445 (1999).
- [27] J. Penner and R. Vianden, Hyp. Int. **158**, 389 (2005).

- [28] M. Neubauer, A. Bartos, K. P. Lieb, D. Lupascu, M. Hrumacher, and T. Wenzel, *Europhys. Lett.*, **29**, 175 (1995) .
- [29] A. F. Pasquevich, A. C. Junqueira, A. W. Carbonari, and S. Saxena, *Hyp. Int.* **158**, 371 (2004).
- [30] K. Asai, F. Ambe, S. Ambe and T. Okada, *Phys. Rev. B* **41**, 6124 (1990).
- [31] R. Vaugan and H. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **47**, 1530 (1967).
- [32] H. Sawada, *Material Research Bulletin* **31**, 141 (1996).

CAPÍTULO 7

DISCUSIÓN

En capítulos previos hemos presentado y analizado un conjunto de resultados experimentales y de cálculos de primeros principios en sitios de impureza $^{181}\text{Ta}/^{111}\text{Cd}$ en óxidos binarios.

Desde el punto de vista experimental hemos visto que el GCE puede ser medido con mucha precisión vía su interacción con el momento cuadrupolar nuclear de un átomo sonda adecuado, el cual es en general una impureza en el sistema en estudio. Desde el punto de vista teórico, un cálculo realista del GCE (entendiendo como tal a un cálculo que no sólo sea capaz de reproducir los resultados experimentales, sino también de dar una explicación al origen del GCE) no es sencillo, aún en sistemas donde la sonda no es una impureza. Esto se debe a que el GCE es una magnitud muy sensible a pequeñas anisotropías en la distribución de carga en las proximidades del núcleo-sonda y los cálculos (o los modelos en que éstos se basan) deben ser capaz de describirlos con precisión y exactitud.

En este capítulo resumiremos todos los resultados experimentales y de cálculos de primeros principios de todos los óxidos estudiados en esta Tesis, con el objeto de poder entender y obtener información sobre los procesos estructurales y electrónicos originados por la presencia de la impureza en la red huésped. Si bien reducido, el conjunto de óxidos estudiado abarca compuestos con distintas distancias de enlace, diferente grados de ionicidad y varias geometrías de coordinación de los sitios catiónicos, y a su vez es estudiado con dos impurezas de configuración electrónica muy diferente. La elección de estos óxidos tuvo como objeto poder separar y entender el origen de las diferentes fuentes de las que depende el GCE. Es decir, vamos a tratar de entender cómo afecta al GCE la diferente estructura electrónica de la impureza, como así también el diferente entorno estructural y electrónico en el que ésta está alojada. Así mismo, como resultado del hipotético excelente acuerdo entre experimento y teoría, pretendemos poder describir las propiedades estructurales y electrónicas en forma general de estos sistemas impureza-huésped.

Como primera medida vamos a discutir la asignación de las interacciones cuadrupolares realizada en los experimentos PAC a la luz de los cálculos *ab initio*, para luego centrarnos en analizar las propiedades estructurales y electrónicas de todos los sistemas impureza-huésped estudiados. Por último, vamos a comparar y discutir los resultados con el modelo PCM, con el objeto de analizar si el modelo iónico y la utilización de un único factor que tenga en cuenta las deformaciones no esféricas de las capas cerradas del átomo en el sitio donde se pretende predecir el GCE es adecuado para la correcta descripción del GCE.

7-1. ASIGNACIÓN DE LAS INTERACCIONES

Si bien las predicciones de los cálculos *ab initio* tienen que reproducir correctamente los resultados experimentales, en muchas ocasiones son estas predicciones las que nos ayudan a asignar correctamente las interacciones hiperfinas observadas experimentalmente [1].

En este Capítulo presentaremos, como primera medida, un análisis de la asignación de dichas interacciones para cada uno de los sistemas estudiados. En la Tabla 7.1 se resumen los resultados experimentales (ya sean los obtenidos en esta Tesis como los existentes en la literatura) y los provenientes de las predicciones *ab initio* (reportando el valor que mejor reproduce al resultado experimental en cada caso) de los sistemas con estructura rutilo (TiO_2 y SnO_2) y corundum (Al_2O_3 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3) y para ambas impurezas (Ta y Cd).

Sistemas con estructura rutilo

Para los casos de los sistemas con estructura rutilo y para ambas impurezas (Ta y Cd), los cálculos reafirman la hipótesis de asignar a la única interacción presente a sondas alojadas en sitios sustitucionales de catión libre de defectos. Para los casos de la impureza Cd, los cálculos son bien concluyentes y predicen un estado de carga “cargado” de la impureza, es decir agregándole 2 electrones ($+2e^-$), mientras que para el caso de la impureza Ta, no es concluyente respecto al estado de carga de la impureza en el óxido.

Sistemas con estructura corundum

De los sistemas con estructura corundum y la impureza Ta, el Al_2O_3 , cuyos resultados experimentales fueron presentados en el Capítulo 5-2.2, es el que merece una pequeña aclaración. Con respecto al caso de la impureza Cd, vamos a discutir dos sistemas: a) la ambigüedad presentada entre la asignación de la interacción presente a sondas sustitucionales en sitios del Al por parte de los autores de las medidas PAC reportadas [2,3] y la hipótesis de que la sonda se aloje en un sitio sustitucional en la red del Al_2O_3 , planteada por Marquez *et al.* [4], e interpretaremos los resultados anómalos, reportados por Neubauer *et al.* [5], del GCE en función de la temperatura para el caso del Cr_2O_3 .

Para el resto de los resultados experimentales presentados en la Tabla 7.1, los cálculos ayudan a reafirmar las asignaciones realizadas (a partir de los experimentos) de las interacciones hiperfinas en cada uno de los casos.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ta}$

Al estudiar los resultados experimentales del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ vimos que eran necesarias dos interacciones hiperfinas para reproducir correctamente los resultados experimentales. Una de estas interacciones (HFI1) tiene un 77 % de población y una distribución de 5,7%, mientras que la otra (HFI2) tiene un 23 % de población y una distribución prácticamente nula. Por estas

		Ta			Cd				
		V_{33}	η	Dir	Est.Carg	V_{33}	η	Dir	Est.Carg
TiO ₂	APW+lo	-13,0 -12,5	0,65 0,63	[001] [001]	Neutra Cargada -1e ⁻	4,55	0,26	[110]	Cargada +2e ⁻
	Exp.	14,32 ₇	0,55 ₁	[001]	-	5,34 ₁	0,18 ₁	[1-10] o [110]	-
SnO ₂	APW+lo	16,7 18,1	0,90 0,74	[110] [110]	Neutra Cargada -1e ⁻	5,73	0,20	[1-10]	Cargada +2e ⁻
	Exp.	17,04 ₁	0,70 ₂	-	-	5,83 ₄	0,18 ₂	-	-
Al ₂ O ₃	APW+lo	11,33	0,02	[001]	P.C. -0,5 e ⁻	10,34 _s -10,25 ₁	0,00 0,01	[001]	Cargada +1e ⁻
	Exp.	11,7 ₃	0,08 ₄	[001] [001]	- -	10,8 ₂ 9,9 ₅	0 0	[001] [001]	- -
						10,9 ₁	0	[001]	-
Cr ₂ O ₃	APW+lo	-7,06	0,03	[001]	P.C. -1 e ⁻	6,91	0,00	[001]	Neutra
	Exp.	7,29 ₆	0,01 ₂	[001]		7,52 ₃ < V ₃₃	0	[001]	-
						<10,06 ₅			
Fe ₂ O ₃	APW+lo	7,09	0,02	[001]	P.C. -1 e ⁻	6,94	0,00	[001]	Cargada +1e ⁻
	Exp.	7,5 ₁	0,04 ₄	[001]	-	7,64 ₂	0		-

Tabla 7.1: Resultados experimentales y de predicciones *ab initio* para todo los óxidos estudiados en esta Tesis. Los cálculos para TiO₂:Cd son predicciones FP-LAPW. En Al₂O₃:Cd el subíndice S significa sustitucional e I intersticial. P.C. significa parcialmente cargada y +n e⁻ (-n e⁻) significa que se le agregaron (quitaron) n electrones.

razones propusimos a las dos interacciones HFI1 ($V_{33}=11,4_1 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,14_5$) y HFI2 ($V_{33}=12,1_1 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$ y $\eta=0,03_3$) como originadas en sondas ^{181}Ta localizadas en sitios de catión libres de defectos en el caso de HFI2 y con un daño remanente y de baja intensidad, para el caso de HFI1. Esta asignación de las interacciones hiperfinas es reafirmada por los cálculos *ab initio*, donde las predicciones para el estado de carga “neutro” y “cargado” (removiendo $2 e^-$) de la impureza no son capaces de describir ambas interacciones, y sí lo son en el caso en que le quitamos $0,5 e^-$. Del valor tan cercano que presentan ambas interacciones y de lo rápido que varía el valor de V_{33} en función del estado de carga (Figura 6.22), concluimos que ambas interacciones son descritas por este estado de carga de la impureza. De esta forma el valor experimental reportado en la Tabla 7.1, que es un promedio de los valores obtenidos para cada una de las dos interacciones, corresponde al valor de una interacción originada por sondas ^{181}Ta en sitios sustitucionales de Al.

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ (intersticial o sustitucional?)

Para el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$, los dos primeros valores experimentales mostrados en la Tabla 7.1 corresponden a resultados obtenidos para las sondas $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ y $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, respectivamente [2], lo cual elimina en el caso de la sonda $^{111m}\text{Cd} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ (transición isomérica) el problema de *after effects* que aparece en algunos compuestos dopados con $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, que decae por captura electrónica (CE). El tercer valor corresponde también a la sonda $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ [3]. En todos estos casos los autores asignan las interacciones a sondas ^{111}Cd localizadas en sitios sustitucionales del Al. Como mencionamos anteriormente, Márquez *et al.* [4] propusieron, basados en predicciones PCM y en resultados de experimentos de RBS-channeling [6], que el Cd no podía alojarse en un sitio sustitucional. Esta propuesta está basada en proponer que

$$V_{33}^{\text{exp}} = V_{33}^{\text{red}} (1 - \gamma_{\infty})^{\text{sonda}} \Rightarrow V_{33}^{\text{red}} = V_{33}^{\text{exp}} / (1 - \gamma_{\infty})^{\text{sonda}},$$

donde V_{33}^{red} es el valor predicho por PCM, el cual no tiene en cuenta si existe o no una impureza en el sitio donde se calcula el GCE y $(1 - \gamma_{\infty})^{\text{sonda}}$ es el factor de antiapantallamiento de Sternheimer, el cual depende de la sonda en cuestión. De esta última expresión se puede obtener para el caso de la sonda ^{27}Al en Al_2O_3 un $V_{33}^{\text{red}} = 0,188_5 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$, y para la sonda ^{181}Ta también en Al_2O_3 un $V_{33}^{\text{red}} = 0,187_2 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$.

Este V_{33}^{red} corresponde al GCE de la red del Al_2O_3 puro en el sitio del catión y tendría que dar lo mismo, independientemente de la sonda utilizada. No obstante, para el caso de ^{111}Cd en Al_2O_3 tenemos $V_{33}^{\text{red}} = 0,356_6 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$, valor distinto al V_{33}^{red} del Al_2O_3 calculado más arriba a partir de experimentos con ^{27}Al y ^{181}Ta , con lo cual los autores sugieren que el Cd no ocupa un sitio sustitucional en la red del Al_2O_3 .

Cabe aclarar que esta hipótesis está basada en predicciones PCM y, como veremos más adelante, el modelo de cargas puntuales y el uso de un único factor de antiapantallamiento de Sternheimer para un dado átomo-sonda no son válidos para describir el GCE en sitios de impureza en óxidos semiconductores. Por otro lado, las medidas de RBS-channeling [6] a las que se hace referencia en el trabajo de Marquez *et al.*, no están realizadas en un sistema similar al utilizado en las medidas PAC. Como primera medida la dosis de implantación de la muestra es 10^3 veces más grande que la utilizada en los experimentos PAC y además el material (Al_2O_3) presenta un carácter amorfo con zonas ricas en Al y zonas ricas en In donde se forman pequeños clusters de In_2O_3 . Para dilucidar esta controversia realizamos cálculos APW+lo y PAW para simular ambas situaciones, con la impureza en un sitio intersticial y en el sitio sustitucional de catión (Capítulo 6-2.2). Como podemos ver en la Tabla 7.1 existe la posibilidad de que las sondas se alojen tanto en un sitio sustitucional como en uno intersticial. Para dilucidar completamente esta situación será necesario un experimento RBS-channeling pero sobre la misma muestra en que se realizaron las medidas PAC, y con una concentración de impurezas más parecida a la de los experimentos PAC. Estas medidas están aceptadas para ser realizadas en Alemania en colaboración con el grupo del Dr. M. Uhrmacher del ZPI de Goettingen. No obstante, podemos realizar un pequeño análisis en función de las energías de formación de defectos (para ambas situaciones) y poder ver *a priori* qué configuración entre ambas es más favorable de producirse.

Una forma de analizar esto es calculando las energías necesarias para generar defectos de Cd sustitucionales e intersticiales en la red de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La energía de formación de defectos en la red de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, puede escribirse [7]:

$$E_{form} = E_{TOT} - \sum_j n_j \mu_j + q(\varepsilon_f + \varepsilon_v),$$

donde E_{TOT} es la energía total de la celda en cuestión que contiene n_j átomos del tipo j , cuyo potencial químico es μ_j , ε_f es la posición del nivel de Fermi en el *gap* con relación a la banda de valencia ε_v , y q es el estado de carga de la impureza.

Para el caso del Cd sustitucional cargado (agregándole $1e^-$) tenemos:

$$E_{form}(Cd_{sust}^{+1e-}) = E(\text{Al}_2\text{O}_3 : Cd_{sust}^{+1e-}) - 11\mu_{Al} - 18\mu_O - 1\mu_{Cd} + q(\varepsilon_f + \varepsilon_v).$$

mientras que para el Cd intersticial neutro tenemos:

$$E_{form}(Cd_{int}^0) = E(\text{Al}_2\text{O}_3 : Cd_{int}^0) - 12\mu_{Al} - 18\mu_O - 1\mu_{Cd}.$$

Restando ambas energías tenemos:

$$\Delta E = E_{form}(Cd_{sust}^{+1e-}) - E_{form}(Cd_{int}^0) = E(\text{Al}_2\text{O}_3 : Cd_{sust}^{+1e-}) + q(\varepsilon_f + \varepsilon_v) - E(\text{Al}_2\text{O}_3 : Cd_{int}^0) + 1\mu_{Al}$$

Y de esta diferencia de energías podemos ver que:

si $\Delta E > 0 \Rightarrow E_{form}(Cd_{sust}^{+1e-}) > E_{form}(Cd_{int}^0) \Rightarrow$ será energéticamente más probable generar un Cd intersticial neutro.

En cambio si fuese $\Delta E < 0 \Rightarrow E_{form}(Cd_{sust}^{+1e-}) < E_{form}(Cd_{int}^0) \Rightarrow$ será energéticamente más probable generar un Cd sustitucional cargado.

Para calcular ΔE tenemos que calcular el potencial químico del Al (μ_{Al}), mediante la siguiente expresión [7]:

$$\Delta_f H^{XY} = \mu_{XY} - \mu_X - \mu_Y,$$

donde $\Delta_f H^{XY}$ es la entalpía de formación del compuesto XY, μ_{XY} es el potencial químico de una molécula XY, y μ_X y μ_Y son los potenciales químicos por átomo de la especie X e Y, respectivamente. Para calcular ΔE tenemos que calcular μ_{Al} de la siguiente forma:

$$\Delta_f H^{Al_2O_3} = \mu_{Al_2O_3} - 2\mu_{Al} - 3\mu_O,$$

donde $\Delta_f H^{Al_2O_3} = -0,6382_5$ H [8].

Con esto, tenemos

$$\mu_{Al} = -(\Delta_f H^{Al_2O_3} - \mu_{Al_2O_3} + 3\mu_O) / 2,$$

donde $\mu_{Al_2O_3}$ es la energía de una molécula de Al_2O_3 puro, calculado con PAW, y $\mu_O = \mu_{O_2}/2$, también calculado con PAW.

Con todo esto $\Delta E = -1.4eV$, es decir que, de acuerdo a este modelo, es energéticamente más probable generar defectos de Cd sustitucionales “cargados”. Este resultado está en acuerdo con la asignación que realizaron los autores de los experimentos PAC. Cabe mencionar que el cálculo de la energía de formación de ambos defectos con otros estados de carga no presentan interés en este trabajo ya que los mismos no reproducen el GCE experimental.

Cr₂O₃:Cd

Por último vamos a analizar los resultados reportados por Neubauer *et al.* [5] para el sistema Al_2O_3 :¹¹¹Cd. En este trabajo se reportan valores de ν_Q en el rango de temperaturas 293-1370 K. Medidas a 293 K arrojan una frecuencia $\nu_{QI}=202_1$ MHz ($V_{33}= 10,06_5 * 10^{21}$ V/m²) y a

1370 K una frecuencia $\nu_{Q2}=151_1$ MHz ($V_{33}=7,52_5 \cdot 10^{21}$ V/m²), ambas con $\eta=0$, suponiendo para el ajuste una única interacción estática para cada temperatura de medida. Estos resultados son interpretados por los autores como provenientes de dos estados electrónicos diferentes en el que se encuentra la impureza. El primero (el de baja temperatura) es asociado a un estado $|1\rangle$ donde existen sitios aceptores. El estado $|1\rangle$ se origina en sondas $^{111}\text{Cd}^{+n}$ ($n \geq 2$) con un alto estado de oxidación originado en la relajación electrónica posterior al decaimiento por captura electrónica del ^{111}In . El segundo (el de alta temperatura) es asociado a un estado $|2\rangle$, correspondiente a cuando estos huecos electrónicos fueron llenados con electrones (también llamado modelo de 2 estados). El GCE ajustado decrece en forma continua con la temperatura en forma de escalón, como se muestra en la Figura 7.1. El valor de ν_Q en cada temperatura es también obtenido con una sola interacción hiperfina, y es interpretado por los autores como una combinación de los valores de los ν_{Q1} y ν_{Q2} de los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ (provenientes de interacciones estáticas), debidamente pesados, describiendo de esta forma un modelo de población dinámico para los estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$ (modelo de fluctuaciones rápidas entre dos estados).

Este mismo efecto fue observado y estudiado por nuestro grupo en el sistema $\text{Lu}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$ [9], donde ambos estados también eran asociados a las interacciones estáticas correspondientes al sistema con un hueco electrónico en el ^{111}Cd y al sistema cuando ese hueco se ioniza con la llegada de un electrón a altas temperaturas. Ambos valores de este experimento están en perfecto acuerdo con las predicciones LAPW [10] para los casos de celda neutra (impureza Cd en estado simple aceptor) y celda cargada (agregando un electrón), respectivamente.

En el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$, si bien el resultado predicho para el estado de carga neutro es el que mejor reproduce los resultados experimentales para la frecuencia ν_{Q2} (la de alta

Figura 7.1: Valores de ν_Q en función de la temperatura de medida T_m en $\text{Cr}_2\text{O}_3:^{111}\text{Cd}$. Figura extraída de la Ref. [5]. Los diferentes símbolos corresponden a muestras policristalinas, monocristalinas y films.

temperatura), el valor predicho para el sistema cargado es menor que éste, pero muy similar, luego sería factible que estados con más huecos electrónicos puedan reproducir correctamente el valor de ν_{OI} (baja temperatura). De esta forma el estado $|1\rangle$ se correspondería con la situación en la que se encuentran presentes más huecos que el simple estado aceptor que genera el reemplazo de un Cr por un Cd (huecos que son creados en el experimento en el decaimiento por CE del $^{111}\text{In}^{+3}$ en $^{111}\text{Cd}^{+2}$), y el estado $|2\rangle$ con la situación en la cual esos huecos se llenaron parcialmente (celda neutra) o totalmente (celda cargada). Cálculos preliminares muestran que al sacar uno o dos electrones adicionales el valor de V_{33} no se ve afectado, pero al quitarle un tercer electrón el valor de V_{33} es del orden de $10 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$, lo cual reafirmaría nuestra hipótesis. Un estudio más detallado del comportamiento del GCE en la región donde se produce este cambio (es decir quitando fraccionariamente carga desde dos hasta tres electrones) podrá reafirmar la hipótesis de los autores de tener dos estados $|1\rangle$ y $|2\rangle$, o tal vez proponer que el valor de V_{33} dependa continuamente de la carga extraída en función de la temperatura.

7-2. RELAJACIONES ESTRUCTURALES

Como segunda parte de esta discusión vamos a analizar las relajaciones estructurales introducidas por las impurezas Cd y Ta en cada uno de los óxidos estudiados, tratando de encontrar comportamientos comunes de una misma sonda en los diferentes grupos espaciales (rutilo y corundum) y en un grupo con ambas sondas. En la Tabla 7.2 presentamos las posiciones finales de equilibrio predichas por los cálculos, para el estado de carga de la impureza en que mejor predice los resultados experimentales del GCE. Para el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$, los resultados corresponden al caso en que la impureza se encuentra reemplazando sustitucionalmente a un átomo de Al.

	Ta			Cd		
	d Ta-O1	d Ta-O2	Relajación	d Cd-O1	d Cd-O2	Relajación
TiO₂	1,974 Å	1,983 Å	dilata	2,185 Å	2,111 Å	dilata
SnO₂	1,982 Å	1,995 Å	contrae	2,197 Å	2,151 Å	dilata
Al₂O₃	1,997 Å	2,088 Å	dilata	2,058 Å	2,314 Å	dilata
Cr₂O₃	1,999 Å	2,048 Å	dilata	2,118 Å	2,351 Å	dilata
Fe₂O₃	1,933 Å	2,090 Å	contrae	2,151 Å	2,369 Å	dilata

Tabla 7.2: Distancias finales (una vez encontradas las posiciones de equilibrio) de los oxígenos primeros vecinos O1 y O2. Se indica si la impureza introdujo una dilatación o una contracción en estas distancias respecto al sistema puro. Los resultados para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cd}$ corresponden al caso sustitucional (ver texto).

Como primera medida podemos notar que en cada grupo espacial, cada impureza produce relajaciones que tienden a generar un mismo entorno de átomos de oxígeno primeros vecinos. En el caso de los sistemas con estructura rutilo, no importa si las distancias iniciales (es decir del óxido puro) M-O1 (M=Ta o Cd) son mayores (como en el caso del SnO_2) o menores (como en el caso del TiO_2) que las distancias M-O2, ya que luego de la relajación las distancias M-O1 son menores que las distancias M-O2 para el caso del Ta y lo contrario ocurre en el caso del Cd. Cabe notar que en los óxidos con esta estructura, los 4 átomos de oxígeno que forman la base del octaedro y se encuentran en el plano Y-Z relajan más que los 2 que se encuentran en los vértices del octaedro a lo largo del eje X (Figura 7.2.a), tanto en los casos que dilata como en los que contrae. Esto puede entenderse inspeccionando la Figura 7.2.b, donde puede verse que estructuralmente los O1 tienen más espacio para poder moverse que los O2 debido a la mayor repulsión coulombiana de los cationes primeros vecinos.

Para el caso de la impureza Ta podemos ver que en ambos grupos espaciales (rutilo y corundum), luego de la relajación estructural, las distancias a los primeros vecinos tienden a la distancia que posee el Ta en sus óxidos, TaO_2 o Ta_2O_5 , las cuales son $d(\text{Ta-O})_{\text{TaO}_2}=2.02 \text{ \AA}$ y $d(\text{Ta-O})_{\text{Ta}_2\text{O}_5}=2.00 \text{ \AA}$. Estas distancias pueden alcanzarse en todos los óxidos ya que las relajaciones introducidas por el Ta son relativamente pequeñas, pudiendo los átomos de oxígeno desplazarse lo que la impureza requiere en todos los óxidos estudiados. Esto se da más claramente en la estructura corundum (más abierta) que en la estructura rutilo (más cerrada).

Por otro lado, la distancia entre el Cd y sus oxígenos primeros vecinos en su óxido, CdO , es $d(\text{Cd-O})_{\text{CdO}}=2.35 \text{ \AA}$. Como vimos en el Capítulo 6, las relajaciones que introduce el Cd en la red de los óxidos donde se aloja son mucho mayores que las que introduce el Ta. Si bien para ambos grupos, rutilo y corundum, las distancias se alargan para alcanzar el valor de la

Figura 7.2: a) Celda unidad de los óxidos con la estructura rutilo mostrando la coordinación de la impureza (esferas negras) con sus seis oxígenos primeros vecinos (esferas claras). b) Geometrías para las relajaciones de los oxígenos O1 y O2 respectivamente.

distancia $d(\text{Cd-O})_{\text{CdO}}$, es en el grupo corundum que los oxígenos logran acercarse más al valor que posee el Cd con los oxígenos en su propio óxido, debido a que en los óxidos con esta estructura los oxígenos tienen más espacio para moverse. Esto puede corroborarse viendo que para el caso del Cd intersticial en la red del Al_2O_3 , donde la impureza tiene mucho más espacio para poder relajarse hasta encontrar las posiciones de equilibrio, las distancias de equilibrio son $d(\text{Cd-O1})=2,31 \text{ \AA}$ y $d(\text{Cd-O2})=2,37 \text{ \AA}$, comparadas con $2,058$ y $2,314 \text{ \AA}$ para las mismas distancias, respectivamente, en el sitio sustitucional del mismo óxido.

Como también vimos en el Capítulo 6, las relajaciones introducidas por las impurezas están relacionadas con los valores de los radios iónicos involucrados. En la Figura 7.3 mostramos la magnitud de la relajación en función del cociente entre el radio iónico de la impureza que sustituye al catión y del propio catión. Como puede verse en la figura, a medida que aumenta el cociente entre los radios iónicos (es decir a medida que aumenta el radio de la impureza o disminuye el del catión) vemos un comportamiento asintótico en las relajaciones, es

Figura 7.3: Cociente entre las distancias d (luego de la relajación estructural) y d_0 (sin relajar) en función del cociente entre los radios iónicos del catión y de la impureza que lo reemplaza en la red del óxido para **a)** óxidos con estructura corundum y **b)** óxidos con estructura rutilo.

Figura 7.4: DOS para el $\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ en los casos en que sólo se reemplaza un Cr por un Cd (sin relajaciones) y cuando la estructura encuentra su posición de equilibrio (con relajaciones).

decir que la red comienza a imponerse y no deja relajar libremente a los oxígenos primeros vecinos de la impureza. Esta restricción de la red depende de la estructura en el que es introducida la impureza, como puede verse de las Figuras 7.3a y 7.3b, las cuales muestran las relajaciones introducidas por las impurezas en el grupo corundum y en el grupo rutilo, respectivamente. En estas figuras puede apreciarse que cuando la impureza tiene el mismo radio iónico que el catión, no produce relajaciones apreciables en la red donde se aloja. Por último, vamos a mostrar que las relajaciones estructurales introducidas por las impurezas llevan al sistema a un estado de menor energía. Efectivamente esto puede apreciarse en la Figura 7.4, la cual muestra la DOS en función de la energía absoluta en Ry (y no relativa a la energía de Fermi) donde se ve como la DOS se desplaza hacia menores energía cuando los átomos alcanzaron su posición de equilibrio luego del proceso de relajación.

7-3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Como mencionamos en el Capítulo 6 las impurezas Ta y Cd, que poseen configuraciones electrónicas muy diferentes, se comportan como impurezas donoras y aceptoras, respectivamente, al reemplazar a un catión en la red de los óxidos estudiados, debido a su valencia nominal n (estado de oxidación). Para el caso de los óxidos con estructura rutilo éstas actúan como impurezas simplemente donora y doblemente aceptora respectivamente, mientras que en los óxidos con estructura corundum lo hacen como impurezas doblemente donoras y simplemente aceptoras, respectivamente. En la Figura 7.5 mostramos las DOS de los sistemas estudiados en estado de carga “neutro”, donde se señalan los niveles aceptores introducidos por la impureza Cd (que están vacíos) y los niveles donores introducidos por la impureza Ta (que están llenos).

De lo discutido en los Capítulos 5 y 6 podemos ver que para todos los óxidos estudiados, las impurezas Cd prefieren aceptar 1 o 2 electrones, según se trate de los óxidos con estequiometría M_2O_3 o MO_2 , respectivamente, es decir que los cálculos *ab initio* predicen correctamente los resultados experimentales cuando el nivel de impureza aceptor introducido por la sonda se encuentra ionizado, es decir completamente lleno, (comportamiento aislador). Esta situación se da incluso para caso del $Cr_2O_3:Cd$ que, como vimos, a medida que se incrementa la temperatura el estado “ n ”-aceptor es completamente ionizado (se llenan los huecos electrónicos), generados por el proceso de *after effect* descrito en el Capítulo 4.

Para el caso de la impureza Ta, el comportamiento es muy distinto. En los óxidos MO_2 (rutilo) los cálculos no son concluyentes en cuanto al estado de carga de la impureza que es siempre donora. En cambio en los óxidos M_2O_3 (corundum), la impureza doble donora prefiere estar parcialmente ionizada, es decir perder de los dos electrones posibles, $0,5 e^-$ en el caso del Al_2O_3 y $1 e^-$ en los casos del Cr_2O_3 y del Fe_2O_3 .

Figura 7.5: Niveles de impurezas introducidos por **a)** la impureza Cd (niveles aceptores) los cuales se encuentran vacíos y **b)** la impureza Ta (niveles donores) los cuales se encuentran llenos. El caso de Fe₂O₃:Cd no se muestra ya que en estado neutro presenta un carácter metálico, siendo difícil marcar el nivel aceptor en su DOS. Las energías están referidas a la energía de Fermi (línea punteada).

Con respecto al llenado o vaciado de estos niveles de impureza, según se trate de impurezas Cd o Ta respectivamente, podemos ver en la Figura 7.6 que en el primer caso la energía de los estados en la región del nivel de impureza aumenta, mientras que en el segundo caso disminuye. Esto es debido a la mayor (menor) repulsión coulombiana que se produce al agregar (quitar) carga al sistema.

Para estudiar la incidencia de la estructura electrónica en el origen del GCE, presentamos en la Tabla 7.3 las contribuciones de valencia de los orbitales *p* y *d* a las

Figura 7.6: DOS de **a)** $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cd}$ para los casos en que la impureza está en los estados de carga “neutra” y “cargada” (agregándole un electrón a la celda) y **b)** $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ta}$ para los casos en que la impureza está en los estados de carga “neutra”, “semicargada” (quitándole un electrón a la celda) y “cargada” (quitándole dos electrones a la celda).

	TiO₂:Ta			TiO₂:Cd		
	V_{XX}	V_{YY}	$V_{ZZ} = V_{33}$	V_{XX}	$V_{YY} = V_{33}$	V_{ZZ}
Contr. p	+2.21	+10.44	-12.65	-2,62	+3,55	-0,93
Contr. d	+0.12	+0.77	-0.89	+0,33	+1,18	-0,85
	SnO₂:Ta			SnO₂:Cd		
	V_{XX}	$V_{YY} = V_{33}$	V_{ZZ}	$V_{XX} = V_{33}$	V_{YY}	V_{ZZ}
Contr. p	+1,49	+14,98	-16,13	+4,57	-2,07	-2,50
Contr. d	-0,94	+1,32	+0,17	+1,05	-1,11	+0,06
	Al₂O₃:Ta			Al₂O₃:Cd		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
Contr. p	-2,85	-2,85	+6,74	-4,43	-4,43	+8,86
Contr. d	-1,63	-1,95	+4,79	+0,86	+0,86	+1,73
	Cr₂O₃:Ta			Cr₂O₃:Cd		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
Contr. p	+0,35	+0,42	-0,68	-3,03	-3,04	+6,08
Contr. d	+3,16	+3,21	-6,29	-0,44	-0,45	+0,91
	Fe₂O₃:Ta			Fe₂O₃:Cd		
	V_{11}	V_{22}	V_{33}	V_{11}	V_{22}	V_{33}
Contr. p	-2,70	-2,86	+5,76	-2,84	-2,84	+5,98
Contr. d	+0,35	+0,41	+0,96	-0,43	-0,43	+0,97

Tabla 7.3: Contribuciones de valencia de los orbitales p y d a las componentes del tensor GCE.

compnentes principales V_{ii} del tensor GCE, para los estados de carga en que mejor reproduce el cálculo a los resultados experimentales, aunque en los casos de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ y $\text{SnO}_2:\text{Ta}$, donde no se puede distinguir entre celda “neutra” y “cargada” resumimos los correspondientes a la celda “neutra”.

Como puede verse en la Tabla 7.3, en los óxidos TiO_2 y SnO_2 (los cuales pertenecen al grupo rutilo y presentan un comportamiento no magnético) la contribución de la componente p es siempre mayor que la contribución de la componente d , aunque para el caso de la impureza Ta esta diferencia es mucho más grande. El número de nodos N de una función de onda viene dado por la expresión $N=n-l-1$, donde n y l son los números cuánticos principal y orbital, respectivamente. El comportamiento mencionado puede entenderse por el hecho de que el primer nodo de la función de onda radial p se encuentra mucho más cerca del núcleo que el de la componente d , esto es así porque las funciones de onda p ($6p$ del Ta y $5p$ del Cd) tienen más nodos que las funciones de onda d ($5d$ del Ta y $4d$ del Cd), y por lo tanto una densidad de carga mayor cerca del núcleo.

Por otro lado en la Tabla 7.3 puede verse que la contribución p del Ta es mucho mas grande que la contribución p del Cd, lo cual también puede entenderse viendo que los orbitales $6p$ del Ta poseen su primer nodo más cerca del núcleo que los orbitales $5p$ del Cd (estados que se encuentran vacíos en los átomos libres de Ta y Cd respectivamente) con lo cual $\langle r^{-3} \rangle_{6p} \square \langle r^{-3} \rangle_{5p}$, lo que genera un mayor GCE para el caso del Ta.

Para los óxidos Al_2O_3 , Cr_2O_3 y Fe_2O_3 , la situación es distinta. Como primera medida debemos notar que la sonda se encuentra en un entorno geométrico distinto al que se encuentra en los óxidos de estructura rutilo. Otra diferencia es que cada uno de estos óxidos posee un comportamiento magnético distinto, es decir, como ya vimos, el Al_2O_3 es no magnético mientras que el Cr_2O_3 y el Fe_2O_3 son antiferromagnéticos (AFM), pero con un ordenamiento antiferromagnético de los cationes distinto en cada caso. Para el caso de la impureza Cd, el comportamiento de las contribuciones de las componentes p y d es el mismo que el presentado por los óxidos con estructura rutilo, es decir, la contribución de la componente p es mayor que la componente d . Sin embargo, para el caso de la impureza Ta la situación es completamente diferente. Como puede verse en la Tabla 7.3, para cada uno de los óxidos los pesos relativos de las contribuciones p y d son bien diferentes para estos tres compuestos y la impureza Ta. Para el Al_2O_3 y el Fe_2O_3 la contribución p es la dominante, aunque en el primer caso la diferencia con la contribución d es más pequeña. Por otro lado el caso del Cr_2O_3 presenta un comportamiento distinto, donde la componente d es la dominante. Ante este resultado podemos preguntarnos dos cosas: ¿cómo incide en este comportamiento la configuración AFM de los cationes de la red? y ¿cómo incide la estructura electrónica en si misma de los cationes?.

Para contestar la primera de las preguntas realizamos cálculos adicionales utilizando otra configuración AFM para los átomos de Cr, arrojando como resultado la misma relación entre contribuciones p y d que la obtenida para la configuración AFM antes utilizada.

Para contestar la segunda pregunta realizamos cálculos con las posiciones de equilibrio encontradas para el $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$ en la misma configuración AFM que la experimental (la de menor energía del sistema puro en los cálculos) pero solo reemplazando los átomos de Cr por átomos

de Fe, mostrando que la componente p adquiere mas peso, equiparando a la d . Este resultado indicaría que la especie catiónica juega un rol importante, debido a su configuración electrónica, sobre el valor del GCE en el sitio del Ta.

De esta forma este comportamiento parece no depender esencialmente de la configuración AFM de los cationes, sino de la especie del catión en juego en un dado ordenamiento AFM.

Esto puede entenderse si consideramos la forma en que se producen los ordenamientos antiferromagnéticos en los óxidos de los metales de transición a través del superintercambio que se produce entre los orbitales $3d$ de los cationes y los $2p$ de los oxígenos. Por ejemplo, para el caso del Fe_2O_3 (Fe^{3+}) quedan 5 electrones $3d$, para los cuales es energéticamente más favorable ordenarse ocupando los cinco subniveles d , con un electrón por cada subnivel y todos con la misma polarización de spin, lo que se conoce como capa semicerrada (Figura 7.6). De esta forma los orbitales $2p$ de los oxígenos se polarizan de tal forma de generar la configuración antiferromagnética $++--$ de la Figura 6.25. Por otro lado, el Cr_2O_3 posee otro ordenamiento antiferromagnético distinto, $++--$ (Figura 6.25) con lo cual los oxígenos deben actuar de forma distinta respecto a los del Fe_2O_3 , para generar esta configuración AFM. Por otro lado, los estados $3d$ del Cr no poseen una capa semicerrada. De esta forma los átomos de Cr y Fe poseen

Figura 7.7: a) Esquema de la configuración del ordenamiento de los spines del Fe^{3+} en Fe_2O_3 (hematita), lo que se conoce como capa “semicerrada”. b) Mecanismo de superintercambio entre los Fe y los O que dan origen al ordenamiento antiferromagnético.

entornos electrónicos de primeros vecinos distintos (generado por la interacción de ellos mismos con los oxígenos para generar la configuración antiferromagnética más estable), con lo cual al reemplazar un catión por la impureza ésta vera un entorno (densidad electrónica) distinto en cada caso.

Por qué las diferentes configuraciones AFM parecen no afectar al comportamiento de las componentes p y d en el caso del Cd, es decir por las dos clases de superintercambio que presentan el Cr_2O_3 y el Fe_2O_3 y en los óxidos no magnéticos? Una posible explicación está basada nuevamente en el fenómeno de superintercambio entre los cationes y los oxígenos, el cual gobierna el ordenamiento antiferromagnético en cada caso. Como vimos antes el superintercambio se produce entre los orbitales $2p$ de los oxígenos y los $3d$ de los cationes. Como el Cd posee su capa $4d$ completa (10 electrones), estos estados d parecen no alterarse sea cual fuere la polarización que poseen los estados $2p$ de sus oxígenos primeros vecinos, comportándose de la misma forma para todos los sistemas aquí estudiados.

Por último vamos a mostrar la densidad electrónica de carga en torno a la impureza, lo cual nos permite entender la forma en que ésta se distribuye. A modo de ejemplo vamos a mostrar lo que ocurre para el caso de $\text{TiO}_2\text{:Cd}$ en el estado de celda “cargada”, es decir cuando le agregamos un electrón. En las Figuras 7.8a y 7.8b podemos ver la densidad electrónica sólo del nivel de impureza que aparece en el borde superior de la banda de valencia cuando éste se encuentra lleno (ver Figura 7.8c), en dos planos diferentes. En la Figura 7.8a la densidad está mostrada en un plano $[1-10]$, mientras que en la Figura 7.8b se muestra el plano $[001]$ que pasa por la impureza. En la Figura 7.8c puede verse que al agregarle un electrón al sistema, se llenan los estados del Cd y de los O1 y no va carga a los O2. Esto se ve reflejado en las Figuras 7.8a y 7.8b, donde puede apreciarse que la cantidad de carga que se distribuye en los *bond* Cd-O1 es muchísimo más grande que la que se distribuye en los *bond* Cd-O2, donde ésta última es despreciable. Otra cosa que podemos notar de la Figura 7.8c es que el orbital con simetría d_{yz} del Cd es el que se llena cuando agregamos un electrón. Esta dirección yz es la dirección en la que se encuentra el *bond* Cd-O1, por lo que la carga se distribuye en esa dirección. Lo mismo ocurre con los orbitales p_y y p_z del O1, que son los que más carga reciben, indicando que lo hacen en la dirección del Cd.

7-4. OTROS MODELOS PARA EL GCE

Como primera medida vamos a comparar los resultados experimentales para el GCE con las predicciones PCM y APW+lo. En la Tabla 7.4 resumimos estos resultados para el caso del $\text{TiO}_2\text{:Ta}$ y $\text{TiO}_2\text{:Cd}$. Cabe destacar que en el caso de los cálculos APW+lo los resultados corresponden a estructuras relajadas y para el estado de carga “neutra” y “cargada” (agregando $2 e^-$) para el caso de impurezas Ta y Cd, respectivamente. En esta sección solo se compararán y discutirán los resultados de predicciones PCM para estos dos únicos sistemas ya que con esto es suficiente para mostrar las fallas y carencias de estas predicciones, no teniendo sentido extender

Figura 7.8: Densidad electrónica del $\text{TiO}_2\text{:Cd}$ en **a)** el plano $[1-10]$ y **b)** en el plano $[001]$ que pasa por la impureza. **c)** PDOS del Cd, O1 y O2 en $\text{TiO}_2\text{:Cd}$.

		V_{33} (10^{21} V/m ²)	η	Dir. V_{33}
TiO ₂ :Ta	PCM	-4.5	0.43	X
	PCM + REL. APW +lo	-5.6	0.30	X
	APW +lo	-13,0	0,65	Z
	Experimental	14.32 ₇	0.55 ₁	Z
TiO ₂ :Cd	PCM	-2.21	0.43	X
	PCM + REL. FP-LAPW	-8.16	0.24	X
	FP-LAPW	+4.52	0.27	Y
	Experimental	5.34 ₁	0.18 ₁	X o Y

Tabla 7.4: Valores de la dirección y magnitud de V_{33} y η , obtenidos experimentalmente y con predicciones del modelo PCM y *ab initio*. XYZ es el sistema de ejes de la Figura 6.1. Los valores para el TiO₂:Cd son extraídos de [11].

esta comparación a todos los sistemas estudiados en esta Tesis, en los cuales la conclusión es similar.

En la Tabla 7.4 podemos ver que el acuerdo entre los resultados de las predicciones *ab initio* y las determinaciones experimentales es muy bueno, mientras que el acuerdo entre los resultados experimentales y las predicciones PCM es, en general, malo. Como puede verse en el caso del PCM, éste predice mal la dirección y el módulo de V_{33} , aún para el caso en que se consideran las relajaciones predichas por los cálculos *ab initio*. Es decir que este método es incapaz de predecir el cambio en orientación y simetría (η) del GCE que se observa experimentalmente cuando se trata de una u otra impureza. Este hecho es debido a que el PCM no puede cambiar una dirección o una simetría por cambiar el factor γ_∞ . Dado que el PCM no tiene en cuenta las relajaciones estructurales introducidas por la impureza en la red huésped, vamos a estudiar si el origen de esta mala descripción del GCE por parte del PCM proviene de estas relajaciones. Sin embargo, si consideramos las relajaciones en los cálculos PCM, proveniente de los cálculos *ab initio*, no mejoran las predicciones. Para mostrar que la mala descripción del tensor GCE mediante el PCM no tiene su origen en un problema de tipo estructural, tomemos el caso del TiO₂ puro, donde el PCM predice que la orientación de V_{33} en un sitio de Ti es paralela al eje X [1-10] de la Figura 6.1. Sin embargo, experimentos NMR realizados con las sondas ⁴⁹Ti y ⁴⁷Ti en este compuesto puro [12] demuestran que la orientación del tensor GCE en sitios Ti es paralela al eje Z [001]. Dado que en este caso la sonda no es una impureza en el óxido en estudio, no podemos atribuir la discrepancia a relajaciones estructurales. Más aún, esta discrepancia no puede ser subsanada a partir de suposiciones tales como cambios en el factor de Sternheimer γ_∞ atribuibles al grado de covalencia que presentan los enlaces Ti-O ya que, en el marco del PCM, cambios en γ_∞ producen cambios en la magnitud de V_{33} , pero no en la simetría o la orientación del tensor GCE. En efecto, en el marco del PCM las componentes V_{ii} del tensor GCE diagonal vienen dadas por $V_{ii} = (1 - \gamma_\infty) V_{ii}^{red}$ por lo

cual, dado un sistema, e independientemente del átomo-sonda, son las componentes V_{ii}^{red} las que dan el signo, simetría y orientación del tensor GCE.

Otra discrepancia entre los resultados experimentales y el PCM es que, basados en la expresión $V_{ii} = (1-\gamma_\infty)V_{ii}^{red}$ tenemos que para un mismo compuesto y las dos sondas Cd y Ta, el cociente entre los V_{33} de cada sonda será $V_{33}^{Cd}/V_{33}^{Ta} = 0,48$, ya que el V_{ii}^{red} son los mismos y sólo nos queda el cociente de los factores de Sternheimer para cada sonda. Esta relación no se cumple en los óxidos de los grupos estudiados en esta Tesis, ya que $V_{33}^{Cd}/V_{33}^{Ta} \approx 1$ en el caso de los óxidos pertenecientes al grupo corundum y $V_{33}^{Cd}/V_{33}^{Ta} \approx 0,35$ para los pertenecientes al grupo rutilo. De esta manera, concluimos que el PCM no es un buen modelo para dar cuenta del GCE.

En vista de estos resultados vemos que todo modelo semiempírico basado en modelos iónicos para intentar describir el GCE en sitios de impurezas Cd y Ta, al menos en los sistemas estudiados en esta Tesis, no será adecuado para la descripción de este observable. Una de las hipótesis en las cuales se basaban modelos semiempíricos con estas características [13,14] y que se ve corroborada con los resultados obtenidos en esta Tesis es la existencia de una contribución “local” al GCE, dominante, que en el marco de los cálculos *ab initio* está representada por la contribución $6p$ y $5p$ de las sondas Ta y Cd, respectivamente.

Esta contribución se ha mostrado, en general, dominante frente a la contribución $5d$ y $4d$ del Ta y del Cd, respectivamente. Estas últimas contribuciones pueden homologarse a las representadas por el factor $(1-\gamma_\infty)$ en el marco del PCM, pero como hemos visto este factor carece de sentido físico en el marco de la complejidad mostrada por los óxidos binarios puros y, más aún, en los óxidos dopados con impurezas.

REFERENCIAS

- [1] “*Ab initio and experimental study of Ta-doped In_2O_3 semiconductor*”, E. L. Muñoz, L. A. Errico, G. N. Darriba, A. G. Bibiloni, M. Rentería, and P. D. Eversheim, comunicación al “*At the Frontiers of Condensed Matter III 2006*”, Bs. As., Diciembre de 2006.
- [2] S. Habenicht, D. Lupascu, M. Neubauer, M. Uhrmacher, and K.P. Lieb, *Hyp. Int.* **120/121**, 445 (1999).
- [3] J. Penner and R. Vianden, *Hyp. Int.* **158**, 389 (2005).
- [4] J.G. Marques, A.A. Melo, J.C. Soares, E. Alves, M.F. da Silva, K. Freitag, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **106**, 602 (1995).
- [5] M. Neubauer, A. Bartos, K. P. Lieb, D. Lupascu, M. Hrumacher and T. Wenzel, *Europhys. Lett.*, **29**, 175 (1995).
- [6] G. C. Farlow, P. S. Sklad, C. W. White, and C. J. Mc.Harge, *J. Mater. Res.* **5**, 7, 1502 (1990).
- [7] L.V.C. Assali, W. V. M. Machado, and J. F. Justo, *PRB* **69**, 155212 2004
- [8] D.R. Lide “*Handbook of Chemistry and Physics*” 78th edition, CRC press, Boca Raton, New York (1997-1998).
- [9] L. A Errico, M. Rentería, A. G. Bibiloni, and F. G. Requejo, *Hyp. Int.* **120/121**, 457 (1999).
- [10] L. A Errico, M. Rentería, A. G. Bibiloni, and G. N. Darriba, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 10, 3576 (2005).
- [11] L.A. Errico, G. Fabricius, and M. Rentería, P. de la Presa, and M. Forker, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 55503 (2002).
- [12] O. Kanert and H. Kolem, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21**, 3909 (1988).
- [13] M. Rentería, Tesis Doctoral, Cap.6 y 7, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (1992).
- [14] L. A. Errico, Tesis Doctoral, Cap.7, Biblioteca del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata (2002).

CAPÍTULO 8

APLICACIONES

DETERMINACIÓN DEL MOMENTO CUADRUPOLEAR NUCLEAR DEL ESTADO FUNDAMENTAL DEL ^{99}Tc

Como vimos a lo largo de esta Tesis, los resultados de los cálculos *ab initio* predicen en forma muy precisa los resultados experimentales provenientes de experimentos PAC del tensor GCE. Como una aplicación del estudio conjunto teórico y experimental, el cual fue llevado a cabo a lo largo de toda esta Tesis, vamos a presentar en este capítulo resultados que condujeron a la determinación del momento cuadrupolar nuclear Q del estado fundamental $9/2^+$ del ^{99}Tc [1]. Este trabajo fue realizado en colaboración con el Dr. S. Cottenier del *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica and INPAC, Katholieke Universiteit Leuven*, Leuven, Bélgica.

El momento cuadrupolar nuclear expresa qué cantidad de la distribución de carga en un núcleo se desvía de la simetría esférica, y por lo tanto sirve como un test para predicciones de modelos nucleares. El conocimiento de Q es importante para espectroscopías químicas, especialmente para resonancias magnéticas nucleares (RMN). Experimentalmente resulta más fácil obtener relaciones entre momentos cuadrupolares de diferentes isótopos de un mismo elemento que el momento cuadrupolar mismo. De esta forma el conocimiento preciso de Q de un dado isótopo posibilita el conocimiento de los Q de otros isótopos del mismo elemento. En particular en la técnica PAC, el conocimiento del Q de las sondas utilizadas es fundamental para poder extraer el valor del GCE a partir de la determinación experimental de las frecuencias cuadrupolares.

La primera estimación de Q para el estado fundamental del ^{99}Tc proviene de interpolar sobre valores de una sistemática de Q en función del número atómico Z , realizada por Tornes *et al.* [2] en 1949, encontrando un valor pequeño y negativo. La primera determinación explícita fue realizada por Kessler y Trees [3] examinando la estructura hiperfina del espectro óptico del Tc libre. Estos autores encontraron un valor $Q=+0,34_{17}$ b pero, a pesar del gran error experimental, no dan la posibilidad de que el resultado sea negativo. Tres décadas después Kidd [4] realizó medidas RMN en moléculas de TcO_4^- , hallando un valor $Q=+0,28_{10}$. Finalmente en 1982 Büttgenbach halló el valor que actualmente se encuentra en las tablas de momentos cuadrupolares nucleares [5,6,7,8] el cual es $Q=-0,129_6$ b. Debido a la cantidad de aproximaciones que fueron realizadas para hallar este valor, el error real en dicha determinación es de 0,02 b [9]. Resumiendo, tenemos entonces tres valores experimentales, los cuales están dentro del mismo orden de magnitud, pero difieren en el signo. Con esto planteado vamos

realizar una determinación independiente del valor de Q utilizando un procedimiento donde se combinan cálculos *ab initio* del tensor GCE y determinaciones experimentales de la constante de acoplamiento cuadrupolar.

Métodos experimentales tales como RMN, espectroscopia Mössbauer y PAC pueden medir la energía de interacción entre el momento cuadrupolar Q de un núcleo y el GCE que este núcleo experimenta en un lugar particular en un sólido. Esta energía de interacción es caracterizada por la constante de interacción cuadrupolar ν_Q :

$$\nu_Q = \frac{eQV_{33}}{h},$$

donde e es la carga del electrón, V_{33} es la componente mayor del tensor GCE y h es la constante de Planck. Con todo esto ν_Q tiene unidades de frecuencia. Como vimos en el Capítulo 3, el producto entre Q y V_{33} puede determinarse experimentalmente, V_{33} por si mismo no. Por lo tanto si V_{33} puede ser calculado a partir de primeros principios y si graficamos las ν_Q obtenidas experimentalmente con un mismo isótopo en distintos compuestos en función de los V_{33} calculados, obtendremos una recta de pendiente proporcional a Q . Esto es una forma de “medir” un momento cuadrupolar usando una combinación de teoría y experimento.

Para poder representar una recta y obtener un error pequeño en la determinación de Q , necesitamos tener puntos lo más alejados del origen posible, para que los errores experimentales de ν_Q y los de V_{33} calculados afecten en menor medida a la determinación de la pendiente de la recta. De los compuestos medidos en ^{99}Tc por Tarasov *et al.* [10], el KTcO_4 y el RbTcO_4 son los que mayor ν_Q poseen (5,2₁ y 3,5₂ MHz respectivamente, ambos axialmente simétricos). Todos los otros compuestos estudiados experimentalmente poseen constante de acoplamiento menor, y sus puntos en un gráfico de ν_Q en función de V_{33} se amontonarán muy cerca del origen, no contribuyendo a mejorar nuestra determinación de Q . Por otro lado el KTcO_4 y el RbTcO_4 tienen una celda unidad simple con un pequeño número de átomos y una alta simetría, lo cual conduce a una alta precisión numérica en el cálculo del GCE en el sitio del Tc.

Con respecto al valor experimental de ν_Q del ^{99}Tc en Tc metálico (hcp), existen en la literatura muchos resultados provenientes de medidas de RMN. Jones y Milford [11] obtuvieron en 1962 un valor de 5,9₂ MHz, el cual es un promedio de los diferentes valores presentados en su trabajo. Unos pocos años después esta medida fue confirmada determinando que la distribución de ν_Q era menor que 5%, donde todos estos experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. Recién en 2001 Tarasov *et al.*[12] determinaron $\nu_Q = 5,74_5$ MHz en un rango de temperaturas de 120-400 K, en perfecto acuerdo con el valor de Jones y Milford pero con un error considerablemente menor.

De esta forma realizamos cálculos APW+lo (en la aproximación CW-GGA [13]) para determinar V_{33} en Tc metálico, KTcO_4 y RbTcO_4 .

Como primera medida realizamos cálculos en el Tc metálico, el cual posee una estructura hcp. Los cálculos fueron realizados utilizando las constantes de red experimentales $a=b=2,7407_1 \text{ \AA}$ y $c=4,3980_1 \text{ \AA}$ [14], obteniendo un valor de $V_{33}=-1,709 \cdot 10^{21} \text{ V/m}^2$. Para estar seguros de la incerteza en este valor calculado, realizamos una serie de cálculos adicionales para ciertos metales hcp. Para realizar estos cálculos se usaron los parámetros de red experimentales extraídos de la Ref. 14. Los resultados de estos cálculos son presentados en la Tabla 7.1. Los errores presentados para V_{33}^{exp} tienen en cuenta los errores de Q y de ν_Q . Los radios de *muffin tin* fueron tomados en el rango de $1,05 - 1,32 \text{ \AA}$, y 264 puntos k en la zona irreducible de Brillouin.

hcp	I	Q (barn)	$V_{33}^{\text{calc}} (10^{21} \text{ V/m}^2)$	$V_{33}^{\text{exp}} (10^{21} \text{ V/m}^2)$
^9Be	$3/2^-$	$+0,053_3$	-0,052	$0,048_4$
^{25}Mg	$5/2^+$	$+0,22$	$+0,038$	$0,061_7$
^{44}Sc	1^-	$\pm 0,214_3$	$+0,973$	$0,37_2$
^{44}Sc	$7/2^-$	$-0,22_1$		$0,38_2$
^{43}Ti	$19/2^-$	$\pm 0,30_7$	$+1,698$	$1,1_5$
^{67}Zn	$5/2^-$	$+0,150_{15}$	$+4,084$	$+3,3_5$
^{67}Zn	$9/2^+$	$+0,60_7$		$3,1_4$
^{69}Zn	$9/2^+$	$-0,45_7$		$4,2_8$
^{90}Zr	8^+	$\pm 0,51_6$	$+4,116$	$3,7_4$
^{91}Zr	$5/2^+$	$-0,21_2$		$3,7_3$
^{99}Tc	$9/2^+$	$-0,129_{20}$	-1,709	$1,84_{30}$
^{99}Ru	$3/2^+$	$+0,23_5$	$-1,605$	$-1,0_3$
^{111}Cd	$5/2^+$	$+0,83_{13}$	$+8,226$	$+7,3_9$

Tabla 8.1: Comparación entre los valores calculados y experimentales de una serie de metales hcp. Los valores de Q son extraídos de la Ref. 15, salvo el ^{44}Tc que pertenece a la Ref. 16.

De este análisis (despreciando la discrepancia en el caso del Sc) determinamos una incerteza del 20 %, la cual es conservativamente segura. El gran valor de esta incerteza se debe básicamente al gran error experimental que poseen los momentos cuadrupolares, los cuales son utilizados para expresar los V_{33}^{exp} a partir de las frecuencias cuadrupolares medidas.

Para realizar los cálculos en KTcO_4 y RbTcO_4 , los cuales tienen estructura *scheelite* (grupo espacial $I4_1/a$), utilizamos las constantes de red experimentales [17,18]. Si bien las constantes de red son conocidas para ambos compuestos, las coordenadas de las posiciones atómicas están experimentalmente determinadas sólo para KTcO_4 . De esta forma, a partir de éstas calculamos también las del RbTcO_4 minimizando las fuerzas y encontrando las posiciones

de equilibrio del sistema. En estos compuestos los átomos de Tc se encuentran en las posiciones no cúbicas $4a$. Los resultados obtenidos para los parámetros internos, V_{33} y η se muestran en la Tabla 8.2. Al igual que en el caso del Tc metálico, tomamos como incerteza de V_{33}^{calc} un 20 %.

$a_{exp}(\text{\AA})$	$c_{exp}(\text{\AA})$	x_{exp}	y_{exp}	z_{exp}	x	y	z	V_{33}	η
KTcO₄									
5,630 ₂	12,867 ₄	0,1089 ₄	0,0254 ₄	0,2008 ₂	0,1170	0,0273	0,2015	+1,45	0,00
RbTcO₄									
5,758	13,540	-	-	-	0,1100	0,0308	0,1980	+0,98	0,00

Tabla 8.2: Valores experimentales y calculados con APW+lo de los parámetros estructurales, y valores calculados de V_{33} y η para KTcO₄ y RbTcO₄.

La Figura 8.1 muestra los valores de ν_Q experimentales en función de los valores de V_{33} calculados, donde la pendiente determina el momento cuadrupolar nuclear. Dado el hecho de que tenemos tres puntos cerca del origen, incertezas en los valores de ν_Q y V_{33} influyen en forma muy sensible en la incerteza del valor del momento cuadrupolar nuclear. Estos resultados conducen a un valor de $Q = (-) 0,14_3$ b, cuyo valor abarca la pendiente de cualquier línea recta que pase entre las dos líneas rectas punteadas mostradas en la Figura 8.1. Dentro de las barras de error, este valor está en excelente acuerdo con el valor experimental de Büttgenbach de $-0,129_{20}$ b [19]. Como los experimentos usados en nuestra determinación de Q fueron realizados sobre

Figura 8.1: Valores experimentales de las constantes de acoplamiento cuadrupolar ν_Q (MHz) en función de los valores calculados de V_{33} . Las líneas punteadas indican los valores límites que puede tener la pendiente.

muestras policristalinas, no son sensibles al signo de la constante de acoplamiento, por lo tanto no conocemos el signo de Q , es decir, en principio los puntos de la Figura 8.1 serían espejados a lo largo del eje x respecto al cero. No obstante asumimos el signo negativo de Büttgenbach [19], como lo muestra la Figura 8.1.

Como vimos antes, el hecho que los puntos estén cerca del origen en la Figura 8.1 conducen a una gran incerteza en la determinación de Q . Por lo tanto son claves experimentos en compuestos que tengan Tc en sitios no cúbicos los cuales conducen a valores de V_{33} grandes y de esta forma disminuirán el error en la determinación de Q . Dos candidatos son el YTc_2 y el ZrTc_2 . Ambos cristalizan en la estructura tipificada por el MgZn_2 , donde el Tc se encuentra en dos posiciones no cúbicas e inequivalentes ($2a$ y $6h$) en la red de estos sistemas. De esta forma experimentos en compuestos de estas características nos proveerá cuatro valores experimentales (y por lo tanto cuatro puntos se agregarían a la Figura 8.1). Si los resultados experimentales tuvieran un bajo error, como los de Tarasov para Tc metálico hcp, el error en la determinación de Q será considerablemente reducido.

Con esto, y esperando por los resultados experimentales futuros, realizamos cálculos del tensor GCE en los sitios del Tc en estos compuestos (también con los parámetros de red experimentales [20,21]), los cuales se muestran como bandas verticales rayadas en la Figura 8.2. Los resultados obtenidos para los parámetros internos, V_{33} y η se resumen en la Tabla 8.3. Para la incerteza y, al igual que en los casos anteriores, también tomamos el 20%.

Por último, en la Figura 8.3 mostramos los momentos cuadrupolares para isótopos con Z o N impar en las cercanías del ^{99}Tc , donde los datos fueron extraídos de la reciente compilación hecha por Stone [8]. Esta es una versión mucho más actualizada de una figura similar publicada por Townes [2] en 1949, la cual fue usada en la primera determinación del momento cuadrupolar del ^{99}Tc [3].

Figura 8.2: Valores de V_{33} calculados para ZrTc_2 (rayado grueso) e YTc_2 (rayado fino).

a_{exp} (Å)	c_{exp} (Å)	V_{33} (Tc-6h)	η (Tc-6h)	V_{33} (Tc-2a)	η (Tc-2a)
YTc₂					
5,373	8,847	-0,91	0,83	-4,72	0,00
ZrTc₂					
5,2185 ₄	8,6527 ₇	-1,49	0,05	-5,72	0,00

Tabla 8.3: Valores experimentales de los parámetros de red, y valores calculados con APW+lo de V_{33} y η para YTc₂ y ZrTc₂. Los parámetros de red son extraídos de [20] y [21] para YTc₂ y ZrTc₂, respectivamente.

Figura 8.3: Tendencia experimental de los momentos cuadrupolares nucleares con N o Z impar, en las cercanías del ^{99}Tc . Los círculos vacíos corresponden a los valores existentes en la literatura para el ^{99}Tc , y el triángulo negro corresponde a nuestra determinación.

Resumiendo, basados en medidas de RMN existentes en la literatura y cálculos de primeros principios del tensor GCE pudimos determinar el momento cuadrupolar nuclear del estado fundamental $9/2^+$ del ^{99}Tc como $Q = (-) 0,14_3 \text{ b}$, en excelente acuerdo con la determinación experimental de Büttgenbach [19]. Cabe destacar que el error que acompaña al valor de Q (similar al de Büttgenbach) es extremadamente conservador, como se mencionó anteriormente.

REFERENCIAS

- [1] L. Errico, G. Darriba, M. Rentería, Z. Tang, H. Emmerich, and S. Cottenier, *Phys. Rev. B* **77**, 195118 (2008).
- [2] C. H. Ternes, H. M. Foley, and W. Low, *Phys. Rev.* **76**, 1415 (1949).
- [3] K. G. Kessler and R. E. Trees, *Phys. Rev.* **92**, 303 (1953).
- [4] R. G. Kidd, *J. Magn. Reson.* **45**, 88 (1981).
- [5] P. Pyykkö, *Mol. Phys.* **99**, 1617 (2001).
- [6] R. K. Harris and E. D. Becker, *J. Magn. Reson.* **156**, 323 (2002).
- [7] P. Raghavan, *At. Data Nucl. Data Tables* **42**, 189 (1989).
- [8] N. J. Stone, *At. Data Nucl. Data Tables* **90**, 75 (2005).
- [9] S. Büttgenbach (private communication).
- [10] V. P. Tarasov, S. A. Petrushin, V. I. Privalov, K. E. Germán, S. V. Kryuchov, and Y. A. Buslaev, *Sov. J. Coord. Chem.* **11**, 713 (1986).
- [11] W. H. Jones and F. J. Milford, *Phys. Rev.* **125**, 1259 (1962).
- [12] V. P. Tarasov, Y. A. Muravlev, and K. E. German, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11041 (2001).
- [13] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, 235116 (2006).
- [14] P. Villar and L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd. Ed. (ASM International, Materials Park, OH, 1996).
- [15] R. Vianden, *Hyperfine Interact.* **35**, 1079 (1987).
- [16] S. B. Ryu, S. K. Das, T. Butz, W. Schmitz, C. Spiel, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **77**, 094124 (2008).
- [17] B. Krebs and K. D. Hasse, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **32**, 1334 (1976).
- [18] K. Schwochau, *Technetium. Chemistry and Radiopharmaceutical* (Willey-VCH, Weinheim, 2000).
- [19] S. Büttgenbach, *Hyperfine Structure in 4d- and 5d-shell atoms*, Springer Tracts in Modern Physics (Springer, New York, 1982).
- [20] J. B. Darby, L. J. Norton, and J. W. Downey, *J. Less-Common Met.* **6**, 165 (1964).
- [21] A. L. Giorgi and E. G. Sklarz, *J. Less-Common Met.* **22**, 246 (1970).

CONCLUSIONES

En la presente Tesis hemos realizado un estudio experimental y teórico a partir de cálculos de primeros principios del tensor gradiente de campo eléctrico (GCE) en sitios de impureza Cd y Ta, sustitucionalmente localizadas en sitios catiónicos en dos grupos estructurales de óxidos binarios semiconductores. El objetivo central de este estudio consiste en extraer toda la información estructural y electrónica del sólido que el GCE posee realizando un análisis sistemático de estos sistemas impureza-huésped combinando experimentos y cálculos *ab initio* como herramienta eficaz y confiable para su logro, como así también analizar la validez de modelos predictivos del GCE.

Desde el punto de vista experimental, hemos realizado un estudio sistemático del GCE en sitios de impureza ^{181}Ta en óxidos con estructura rutilo (TiO_2 y SnO_2) y corundum (Al_2O_3 , Fe_2O_3 y Cr_2O_3), mediante la aplicación de la técnica de las Correlaciones Angulares Perturbadas $\mu\gamma$ Diferenciales en Tiempo (PAC). Estas caracterizaciones, junto a resultados publicados en la literatura para compuestos caracterizados con la sonda ^{111}Cd , nos han permitido comparar resultados del tensor GCE obtenidos con dos sondas de configuración electrónica muy diferente en dos grupos con geometrías de coordinación bien diferenciadas. La mayoría de los experimentos fueron realizados en muestras monocristalinas, con el objeto de determinar la orientación del GCE y, de esta forma, poseer un observable más para comparar con las predicciones teóricas.

De nuestros cálculos realizados con el método Augmented Plane Wave plus Local Orbital (APW+lo) pudimos obtener información cuantitativa de la magnitud y simetría de las relajaciones estructurales originadas por la presencia de la impureza en los compuestos en estudio, información que hasta el momento sólo era obtenible a partir de suposiciones arbitrarias, muchas veces conducentes a descripciones erróneas del sistema impureza-huésped y del origen del GCE.

A partir de la comparación de los resultados de nuestros cálculos con los resultados experimentales, pudimos reafirmar las asignaciones de las interacciones hiperfinas realizadas en el análisis convencional de los experimentos y describir el origen de dichas interacciones en aquellos casos más difíciles de interpretar, como en el caso de una dependencia anómala del GCE con la temperatura.

En los sistemas con estructura rutilo (TiO_2 y SnO_2) y para ambas impurezas (Cd y Ta), del excelente acuerdo entre teoría y experimento, pudimos reafirmar las asignaciones, realizadas *a priori*, de la única interacción presente en los experimentos a sondas alojadas en sitios sustitucionales de catión libres de defecto.

En cuanto a los sistemas con estructura corundum se presentaron varios casos particulares:

Para el caso del $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}^{181}\text{Ta}$ hemos reafirmado la hipótesis de asignar las dos interacciones presentes a sondas ^{181}Ta localizadas en sitios de catión, una libre de defectos y la otra con un daño remanente y de baja intensidad.

En cuanto al sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$ estudiamos con los métodos APW+lo y PAW al sistema con la sonda Cd localizada en dos escenarios: en sitios sustitucionales de catión y en sitios intersticiales. De este estudio y de la comparación con los resultados experimentales, obtuvimos que ambas situaciones son posibles, a pesar que cálculos de la energía de formación arrojaron que es energéticamente más probable generar defectos de Cd sustitucionales (“cargados”) en la red de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (impureza simple aceptora ionizada). Experimentos de RBS-*Channeling* a realizarse en un futuro mediato sobre muestras dopadas, similares a las utilizadas en los experimentos PAC, serán de vital importancia para contribuir a dilucidar esta controversia.

En el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:}^{111}\text{Cd}$, pudimos explicar y entender el origen del GCE en sitios de impureza ^{111}Cd y su comportamiento anómalo en función de la temperatura. De la comparación entre los cálculos APW+lo y los resultados experimentales, los valores publicados del GCE a alta temperatura son asociados a sondas en estado “neutro” o que hayan recibido un electrón (impureza simple aceptora ionizada). La pérdida de 3 electrones adicionales, originados en el proceso de relajación electrónica que sucede al decaimiento del ^{111}In a ^{111}Cd por captura electrónica, predice un valor del GCE coincidente con el determinado experimentalmente a bajas temperaturas. Un estudio más detallado del comportamiento del GCE en la región del estado de carga donde se produce este cambio (es decir quitando fraccionariamente carga desde dos hasta tres electrones) podrá reafirmar la hipótesis de los autores del modelo de fluctuaciones rápidas entre dos estados electrónicos $|1\rangle$ y $|2\rangle$ que originan la dependencia del GCE con la temperatura o tal vez predecir que el valor de V_{33} dependa en forma continua de la carga extraída en función de la temperatura..

Para el resto de los resultados experimentales presentados en este grupo (^{181}Ta y ^{111}Cd en Fe_2O_3 y ^{181}Ta en Cr_2O_3), los cálculos ayudan a reafirmar las asignaciones realizadas (a partir de los experimentos) de las interacciones hiperfinas en cada uno de los casos.

Como vimos al describir y analizar los resultados de los cálculos *ab initio* en ambos grupos, las relajaciones estructurales introducidas por la impureza en la red huésped son fundamentales para una correcta descripción del GCE en sitios de impureza, concepto no tan arraigado en el pasado reciente en el marco de los análisis habituales de experimentos PAC.

El primer resultado que obtuvimos fue que para cada grupo de coordinación estructural estudiado, cada impureza tiende a relajar a los átomos de la red y generar el mismo entorno (para un mismo grupo estructural) de átomos primeros vecinos. Cada impureza tiende a relajar

(ya sea dilatando o contrayendo) las posiciones de sus átomos primeros vecinos y llevarlos hasta encontrarse a la distancia en que se encuentra en sus propios óxidos (TaO_2 o Ta_2O_5 y CdO). Esta relajación se ve inhibida o frenada por todo el resto de la red cristalina, la cual no permite alcanzar esta distancia para el caso de impurezas Cd en óxidos con estructura rutilo. En cambio en los óxidos del grupo corundum, al ser una red donde los átomos de oxígeno tienen más espacio y pueden moverse más que en los óxidos del grupo rutilo, las distancias relajadas a los oxígenos primeros vecinos O2 es muy semejante a la del Cd en CdO . Esta restricción en las relajaciones impuesta por la red se corroboró analizando el caso en que el Cd se aloja en un sitio intersticial en la red de Al_2O_3 , donde en este sitio los átomos oxígeno poseen más libertad de moverse que en el sitio sustitucional y ambas distancias Cd-O1 y Cd-O2 alcanzan la distancia que existe entre los oxígenos y el Cd en CdO .

Otra conclusión interesante en cuanto a las relajaciones estructurales, es que la magnitud de estas relajaciones es proporcional al tamaño relativo entre los radios iónicos del catión y de la impureza que lo reemplaza en la red, presentando un comportamiento asintótico para radios iónicos de catión pequeños, es decir para espacios catiónicos más reducidos.

Con respecto a las propiedades electrónicas pudimos determinar el estado de carga de los niveles de impureza introducidos por el Ta y el Cd en los diversos semiconductores huéspedes. Así mismo, para la impureza Ta y para los casos que presentan simetría axial (grupo corundum), pudimos analizar y entender el comportamiento de V_{33} en función del llenado o vaciado del nivel de impureza, estudiando el comportamiento de las densidades parciales de estado (PDOS) de las distintas simetrías de los orbitales p y d de la impureza en las cercanías del nivel de Fermi.

En cuanto a las contribuciones de valencia a la componente mayor del tensor GCE, V_{33} , vimos que en todos los casos (con excepción del $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$) la contribución p ($6p$ en el caso del Ta y $5p$ en el caso del Cd) es dominante sobre la contribución de la componente d ($5d$ en el caso del Ta y $4d$ en el caso del Cd). Como dijimos, esta situación es opuesta para el caso del $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{:Ta}$, donde la contribución de la componente d es mayor que la contribución de la componente p . Esta diferencia parece estar asociada a la diferente forma en que los átomos de Cr realizan el superintercambio con los átomos de oxígeno respecto a cómo lo hacen los átomos de Fe, generando de esta forma un entorno electrónico diferente de los oxígenos primeros vecinos a la impureza (la cual se encuentra en un sitio de catión. Este tema continuará siendo investigado en la nueva etapa que vamos a comenzar después de esta Tesis.

Como una aplicación del estudio conjunto teórico y experimental del GCE, llevado a cabo a lo largo de esta Tesis, pudimos determinar el momento cuadrupolar nuclear del estado fundamental $9/2^+$ del ^{99}Tc , en excelente acuerdo con el valor experimental existente más reciente. La precisión de este tipo de determinaciones, teniendo en cuenta el error de

convergencia de los cálculos *ab initio* y la incerteza experimental en medidas actuales, es mucho mayor que la de otros métodos utilizados en la literatura.

A partir de la aplicación del método APW+lo al problema del GCE en sitios de impureza en óxidos semiconductores, y del muy buen acuerdo con los resultados experimentales, podemos inferir con un alto grado de certeza tanto la orientación del GCE con respecto a los ejes cristalinos de la estructura considerada, información no obtenible experimentalmente en el caso de muestras policristalinas, como el signo de la componente mayor del tensor GCE, magnitud que no puede obtenerse en experimentos PAC como los descritos en esta Tesis. El hecho de haber podido determinar experimentalmente la orientación del GCE y predecir con certeza su signo, nos ha permitido descartar como modelo predictivo en estos sistemas al modelo de cargas puntuales junto con la utilización de un único factor de antiapantallamiento de Sternheimer para un dado átomo-sonda. Nuestro próximo paso será encontrar una descripción globalizadora del origen del GCE en impurezas Cd y Ta en óxidos binarios que correlacione las magnitudes observadas experimentalmente o alguna de las contribuciones predichas por los cálculos *ab initio* con parámetros comunes a un grupo estructural y a cada átomo-sonda.

Hemos podido mostrar a lo largo de esta Tesis que si bien existen ciertas propiedades y comportamientos extensivos a los óxidos de un mismo grupo dopados con ambas impurezas, o a óxidos de distintos grupos pero dopados con la misma impureza, cada sistema (óxido más impureza) debe tratarse individualmente mediante este doble abordaje experimental y teórico *ab initio*, ya que esta forma es la manera en que pueden extraerse y comprenderse la mayor cantidad de propiedades estructurales y electrónicas de cada compuesto particular y, a partir de allí, estudiar comportamientos más generales de los sistemas impureza-huésped. Es decir, debido a la riqueza y confiabilidad en la descripción de la densidad electrónica de carga de estos cálculos (basada en su excelente predicción de resultados experimentales como el GCE (que dependen muy sensiblemente de la densidad electrónica) y a la complejidad de los sistemas físicos en estudio (el del sólido cristalino, y más aún el caso de una impureza en un sólido) se mostró a lo largo de toda esta Tesis que, por un lado, un modelo fenomenológico predictivo del GCE basado en el factor de Sternheimer no es apropiado para la descripción de los fenómenos involucrados y, por otro lado, que un modelo sencillo, aunque predictivo del GCE, no permitiría obtener las propiedades estructurales y electrónicas del sistema impureza-huésped descritas en esta Tesis. Es probable que, luego de un análisis sistemático mediante el doble abordaje planteado en esta Tesis de un conjunto extenso de óxidos binarios dopados, sea posible extraer conclusiones sencillas y globalizadoras de los orígenes del GCE en función de las geometrías de coordinación del átomo-sonda y de la configuración electrónica de la impureza. y su relación con la de los átomos integrantes del semiconductor.

APÉNDICE I

En este apéndice vamos a mostrar que en una configuración de carga axialmente simétrica cualquiera ($\eta=0$), dado un sistema de ejes principales (sistema de coordenadas en el cual el tensor GCE es diagonal), todos los sistemas que se obtienen a partir de una rotación de aquel alrededor de la componente mayor del tensor GCE (V_{33}) son equivalentes, es decir van a seguir siendo sistemas de ejes principales. Por lo tanto cualquier sistema de coordenadas que tenga un eje (al que llamaremos eje 3) en la dirección de la componente mayor del tensor va a ser un sistema de ejes principales.

Para mostrarlo vamos a tener en cuenta un modelo iónico de cargas puntuales, donde las componentes del tensor GCE vienen dadas por $V_{ij} = \sum_k \frac{3x_{ik}x_{jk} - \delta_{ij}r_k^2}{r_k^5}$ y, suponiendo en un principio y por simplicidad que todos los átomos de la red son iguales y con la misma carga.

Como primera medida vamos a ver que significa que $\eta=0$ y que el GCE esté representado en un sistema de ejes principales:

1- Si $\eta=0$ tenemos que

$$V_{11} - V_{22} = \sum_k \frac{3x_{1k}^2 - r_k^2}{r_k^5} - \sum_k \frac{3x_{2k}^2 - r_k^2}{r_k^5} = \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} = 0 \quad (\text{AI.1})$$

2- Si estamos en un sistema de ejes principales

$$\begin{aligned} V_{12} = V_{21} &= \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} = 0 \\ V_{13} = V_{31} &= \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} = 0 \\ V_{23} = V_{32} &= \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} = 0 \end{aligned} \quad (\text{AI.2})$$

Supongamos ahora una rotación alrededor del eje x_3 como muestra la figura AI.1

Figura AI.1: Sistema de coordenadas x_1' , x_2' y x_3' , producto de la rotación en un ángulo φ del sistema de ejes coordenados x_1 , x_2 y x_3 alrededor del eje x_3 ,

La matriz de rotación para esta rotación en sentido horario será

$$R = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\operatorname{sen} \varphi & 0 \\ \operatorname{sen} \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix},$$

con lo que tenemos que

$$\begin{aligned} x_{1k}' &= x_{1k} \cos \varphi - x_{2k} \operatorname{sen} \varphi \\ x_{2k}' &= x_{1k} \operatorname{sen} \varphi + x_{2k} \cos \varphi \\ x_{3k}' &= x_{3k} \\ (r_k')^2 &= (r_k)^2 \end{aligned}$$

Para ver que el nuevo sistema (es decir el sistema rotado) es principal debemos ver que el tensor sea diagonal, es decir que las componentes cruzadas sean nulas. De esta forma tenemos para el nuevo sistema:

$$\begin{aligned} V_{12}' &= \sum_k \frac{3x_{1k}'x_{2k}'}{r_k'^5} = \sum_k \frac{3(x_{1k} \cos \varphi - x_{2k} \operatorname{sen} \varphi)(x_{1k} \operatorname{sen} \varphi + x_{2k} \cos \varphi)}{r_k^5} = \\ &= \sum_k \frac{3(\cos \varphi \operatorname{sen} \varphi (x_{1k}^2 - x_{2k}^2) + x_{1k}x_{2k}(\cos^2 \varphi - \operatorname{sen}^2 \varphi))}{r_k^5} = \\ &= \cos \varphi \operatorname{sen} \varphi \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} + (\cos^2 \varphi - \operatorname{sen}^2 \varphi) \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} \end{aligned} \quad (\text{AI.3})$$

donde ambas sumatorias en el último renglón son iguales a cero ya que la del primer término tiene la forma (AI.1) y la del segundo término la forma de (AI.2), dando

$$V_{12}' = V_{21}' = 0.$$

Por otro lado tenemos que:

$$\begin{aligned} V_{13}' &= \sum_k \frac{3x_{1k}'x_{3k}'}{r_k'^5} = \sum_k \frac{3(x_{1k} \cos \varphi - x_{2k} \operatorname{sen} \varphi)x_{3k}}{r_k^5} = \\ &= \cos \varphi \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} - \operatorname{sen} \varphi \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} \end{aligned}$$

donde ambas sumatorias en el último renglón suman a cero ya que tienen la forma (AI.2), dando

$$V_{13}' = V_{31}' = 0.$$

Por último tenemos que

$$\begin{aligned} V_{23}' &= \sum_k \frac{3x_{2k}'x_{3k}'}{r_k^5} = \sum_k \frac{3(x_{1k}\sin\varphi + x_{2k}\cos\varphi)x_{3k}}{r_k^5} = \\ &= \sin\varphi \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} + \cos\varphi \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} \end{aligned}$$

Donde, al igual que en el caso anterior ambas sumatorias son de la forma (AI.2) por lo que suman a cero y obtenemos que $V_{23}' = V_{32}' = 0$.

Para finalizar nos resta comprobar que el parámetro de asimetría η' siga valiendo cero en este nuevo sistema, para lo cual tenemos que:

$$\begin{aligned} V_{11}' - V_{22}' &= \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 \cos^2\varphi + 3x_{2k}^2 \sin^2\varphi - 2x_{1k}x_{2k} \cos\varphi \sin\varphi) - r_k^2}{r_k^5} - \\ &- q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 \sin^2\varphi + 3x_{2k}^2 \cos^2\varphi + 2x_{1k}x_{2k} \sin\varphi \cos\varphi) - r_k^2}{r_k^5} = \\ &(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) \left(q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} \right) - 4\cos\varphi \sin\varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} \right) = 0 \end{aligned}$$

dado que nuevamente los términos entre paréntesis en la última igualdad son de la forma (AI.1) y (AI.2) respectivamente. De esta forma queda probado que en el sistema rotado el parámetro de asimetría $\eta' = 0$.

De la misma forma vamos a generalizar para el caso en que existan dos tipos de átomos en la red, tal como nuestro sistema estudiado, en donde tenemos cationes con carga q y oxígenos con carga q' . En este sistema el parámetro de asimetría η es proporcional a:

$$\begin{aligned} &\left(q \sum_k \frac{3x_{1k}^2 - r_k^2}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}^2 - r_l^2}{r_l^5} \right) - \left(q \sum_k \frac{3x_{2k}^2 - r_k^2}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{2l}^2 - r_l^2}{r_l^5} \right) = \\ &q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} - q' \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 - x_{2l}^2)}{r_l^5} = 0 \end{aligned} \quad (\text{AI.4})$$

Y para las componentes cruzadas (fuera de la diagonal) tenemos que

$$\begin{aligned}
V_{12} = V_{21} &= q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{2l}}{r_l^5} = 0 \\
V_{13} = V_{31} &= q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{3l}}{r_l^5} = 0 \\
V_{23} = V_{32} &= q \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{2l}x_{3l}}{r_l^5} = 0
\end{aligned} \tag{AI.5}$$

Rotando el sistema de coordenadas de la misma forma que en el caso anterior tenemos:

$$V_{12}' = q \sum_k \frac{3x_{1k}'x_{2k}'}{r_k'^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}'x_{2l}'}{r_l'^5},$$

donde cada uno de los términos, el correspondiente a las partículas de carga q y el correspondiente a la partícula de carga q' , van a escribirse de la forma x.3, con lo que

$$\begin{aligned}
V_{12}' &= q \left(\cos \varphi \sin \varphi \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} + (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} \right) + \\
&+ q' \left(\cos \varphi \sin \varphi \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 - x_{2l}^2)}{r_l^5} + (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \sum_l \frac{3x_{1l}x_{2l}}{r_l^5} \right) = \\
&\cos \varphi \sin \varphi \left(q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 - x_{2l}^2)}{r_l^5} \right) + \\
&+ (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \left(q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{2l}}{r_l^5} \right) = 0
\end{aligned}$$

ya que los términos entre paréntesis de la última igualdad son de la forma (AI.4) y (AI.5) respectivamente, por lo tanto son nulos obteniendo $V_{12}' = V_{21}' = 0$.

Para el término V_{13}' tenemos que:

$$\begin{aligned}
V_{13}' &= q \sum_k \frac{3x_{1k}'x_{3k}'}{r_k'^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}'x_{3l}'}{r_l'^5} = \\
&= \cos \varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{3l}}{r_l^5} \right) - \sin \varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{2l}x_{3l}}{r_l^5} \right) = 0
\end{aligned}$$

dado que los términos entre paréntesis en la última igualdad son de la forma (AI.5), obteniendo

$$V_{13}' = V_{31}' = 0.$$

Por último para el término V_{23}' tenemos

$$\begin{aligned} V_{23}' &= q \sum_k \frac{3x_{2k}'x_{3k}'}{r_k'^5} + q' \sum_l \frac{3x_{2l}'x_{3l}'}{r_l'^5} \\ &= \sin \varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{3l}}{r_l^5} \right) + \cos \varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{2k}x_{3k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{2l}x_{3l}}{r_l^5} \right) = 0 \end{aligned}$$

donde al igual que antes los términos entre paréntesis son de la forma A1.5 obteniendo $V_{23}' = V_{32}' = 0$.

Con todo esto puede verse que el tensor GCE va a seguir siendo diagonal en este nuevo sistema.

Para finalizar nos resta comprobar que el parámetro de asimetría η' siga valiendo cero en este nuevo sistema, para lo cual tenemos que:

$$\begin{aligned} V_{11}' - V_{22}' &= q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 \cos^2 \varphi + 3x_{2k}^2 \sin^2 \varphi - 2x_{1k}x_{2k} \cos \varphi \sin \varphi) - r_k^2}{r_k^5} + \\ &+ q' \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 \cos^2 \varphi + 3x_{2l}^2 \sin^2 \varphi - 2x_{1l}x_{2l} \cos \varphi \sin \varphi) - r_l^2}{r_l^5} - \\ &- q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 \sin^2 \varphi + 3x_{2k}^2 \cos^2 \varphi + 2x_{1k}x_{2k} \sin \varphi \cos \varphi) - r_k^2}{r_k^5} + \\ &+ q' \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 \sin^2 \varphi + 3x_{2l}^2 \cos^2 \varphi + 2x_{1l}x_{2l} \sin \varphi \cos \varphi) - r_l^2}{r_l^5} = \\ &(\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) \left(q \sum_k \frac{3(x_{1k}^2 - x_{2k}^2)}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3(x_{1l}^2 - x_{2l}^2)}{r_l^5} \right) - \\ &- 4 \cos \varphi \sin \varphi \left(q \sum_k \frac{3x_{1k}x_{2k}}{r_k^5} + q' \sum_l \frac{3x_{1l}x_{2l}}{r_l^5} \right) = 0, \end{aligned}$$

dado que nuevamente los términos entre paréntesis en la última igualdad son de la forma (A1.4) y (A1.5) respectivamente. De esta forma queda probado que en el sistema rotado el parámetro de asimetría $\eta' = 0$.

PUBLICACIONES

Trabajos publicados a partir de resultados presentados en esta Tesis:

1. **“Electric-Field Gradient characterization at ^{181}Ta Impurities in Sapphire Single Crystals”**
M. Rentería, G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, and P. D. Eversheim.
Physica Status Solidi (b) **242**, 1928 (2005).
2. **“Efficiency-Optimized Low-Cost TDPAC Spectrometer Using a Versatile Routing/Coincidence Unit”**
M. Rentería, A. G. Bibiloni, G. N. Darriba, L. A. Errico, E. L. Muñoz, D. Richard, and J. Runco.
Hyperfine Interact. **181**, 145 (2008).
3. **“Nuclear quadrupole moment of the ^{99}Tc ground state”**
L. Errico, G. Darriba, M. Rentería, Z. Tang, H. Emmerich, and S. Cottenier.
Physical Review B **77**, 195118 (2008).
4. **“Electric-field gradients at Ta donor impurities in $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{Ta})$ semiconductor”**
G.N. Darriba, L.A. Errico, E.L Muñoz, D. Richard, P.D. Eversheim, and M. Rentería.
Aceptado para su publicación en Physica B (2008).
5. **“First-principles and TDPAC study of structural and electronic properties of Ta-doped TiO_2 semiconductor”**
G. N. Darriba, L.A. Errico, P.D. Eversheim, G. Fabricius, and M. Rentería.
Physical Review B **79** 115213 (2009).

Otros trabajos publicados realizados durante la carrera de doctorado relacionados con la técnica experimental y los cálculos *ab initio* utilizados en esta Tesis:

1. **“Electric Field Gradient at Cd Impurities in In_2O_3 . A FLAPW Study”**
L. A. Errico, M. Rentería, G. Fabricius, and G. N. Darriba.
Hyperfine Interactions **158**, 63 (2004).

2. **"Temperature dependence of the EFG at Cd-doped Lu_2O_3 : How *ab initio* calculations can complement PAC experiments"**
L. A. Errico, M. Rentería, A. G. Bibiloni, and G. N. Darriba.
Physica Status Solidi (c) **2**, 3576 (2005).
3. **"Electric-Field Gradients at ^{181}Ta sites in HfO_x "**
G. N. Darriba, A. M. Rodríguez, H. Saitovitch, P. R. J. Silva and A. F. Pasquevich
Physica B **389**, 185 (2007).
4. **"Ionic Exchange of Hf Donor Impurities in the Wide-Gap Semiconductor Tm_2O_3 "**
E. L. Muñoz, G. N. Darriba, A. G. Bibiloni, L. A. Errico, and M. Rentería.
Enviado a *J. Alloys and Compounds* (2008).

AGRADECIMIENTOS

Luego de cinco duros (por momentos) y no tan duros (por otros) años de trabajo y estudio he llegado al final de esta etapa de formación, y como broche de oro deseo agradecer a todas las personas que estuvieron presentes de alguna u otra forma para que todo esto llegara a un buen puerto:

A mi director, Mario Rentería, por estar siempre dispuesto a tender una mano, por su forma de enseñar y transmitir conocimientos, no sólo académicos. Por muchos buenos momentos pasados en instantes duros de trabajo y su constante apoyo, la formación profesional que me brindó y me sigue brindando y todo el tiempo que dedicó para poder lograr este trabajo.

Al Dr. Guillermo Bibiloni, quien me enseñó y me ayudó a comprender un montón de cuestiones experimentales y poder entender un poco más cómo funciona el espectrómetro PAC, cómo se monta uno nuevo y la filosofía del buen “experimental”.

A los Profesores Dra. Laura C. Damonte, Dr. Eitel Peltzer y Blancá y Dra. Helena M. Petrilli, por haber aceptado ser jurado de esta Tesis.

A todos los organismos que mediante su financiación hicieron posible este trabajo: CAPES-SECyT a través del proyecto bilateral BR/PA04-EIII/020 036/04, ANPCyT (PICT98 03-03727), Fundación Antorchas, CONICET a través del PIP6032 y mi beca de Postgrado tipo I, Subsidios Automáticos y de Joven Investigador de la Secretaría de CyT de la UNLP, gastos corrientes y de infraestructura a través del IFLP y el Departamento de Física, mis lugares de trabajo, y al subsidio para equipamiento del IFLP que financió la construcción del cluster de cómputos paralelos HPC BOSE.

A mis compañeros de grupo Leonardo Errico (leo), Emiliano Muñoz (memo) y Diego Richard (el colo), por el buen ambiente de trabajo que generan (y los buenos mates que “se manda el colo”). En particular leo me enseñó muchos “trucos” para salir adelante cuando los cálculos parecían trabarse y no tener remedio.

A La Dra. Graciela Punte y el Dr. Gustavo Echeverría, quienes realizaron el experimento de Difracción de Rayos X que permitió determinar la orientación del eje cristalino c del monocristal de Fe_2O_3 , información sin la cual gran parte de los resultados experimentales iban a carecer de una interpretación adecuada.

A la Dra. Helena Petrilli, por todo el apoyo y hospitalidad que me brindó durante mi estadía en San Pablo, haciéndome sentir realmente como en mi casa, y a todo el grupo Nanomol, por permitirme usar siempre su cluster para realizar los cálculos PAW y parte de los cálculos APW.

A mis compañeros paulistas Ney y Marcus con quienes aprendí mucho. En particular Ney me hospedó en su habitación dentro del campus de la USP, compartiendo muy buenos momentos y “muchísimas” horas de trabajo.

A los usuarios del cluster Bose (en donde realicé la mayoría de los cálculos) por darme prioridad para terminar unos cálculos en la última etapa de esta Tesis.

Una buena parte de las investigaciones se pudieron realizar gracias al acceso al implantador de iones del ISKP, Bonn, Alemania. Sin la colaboración de los Drs. P.D. Eversheim y R. Vianden (y a todo el “Implanter Team”) esta Tesis no hubiera sido posible.

Al Dr. Ruben Weth, por responder todas las dudas que tuve sobre detalles técnicos de los cálculos y estar siempre dispuesto y de buen humor.

A la Dra. Mariana Weissmann por ayudarme y orientarme cuando comencé a calcular el Cr_2O_3 .

Al laboratorio de Electrónica, en especial al Ing. Jorge Runco, quien ha sacado adelante el equipo innumerable cantidad de veces.

Al Dr. Henrique Saitovich y a P.R.J. da Silva por toda la hospitalidad brindada durante mi estadía en el CBPF de Rio de Janeiro.

Por último deseo agradecer al Dr. A.F. Pasquevich por los constantes apoyos experimentales que nos brindó a lo largo de este trabajo y facilitarme mi estadía en el CBPF donde aprendí muchísimo desde el punto de vista experimental.

A la Dra. Laura Damonte, por bancarme cuasi ausente en la cátedra de Física I, y no dándome parciales para corregir en esta última etapa en la que mi tiempo era (es) escaso.

Finalmente (y no por ser menos importante) deseo agradecer a mis amigos y colegas Lisandro Giovanetti y Martín Mizrahi por estar siempre, y poder ser un cable a tierra en momentos donde el “laburo” se pone “aspero”.

.