

ESTUDIO TEÓRICO DE LOS PARÁMETROS HIPERFINOS Y DEL DAÑO RADIACIONAL EN MATERIALES SEMICONDUCTORES Y SUPERCONDUCTORES

ENTIDAD EJECUTORA PRINCIPAL:

- Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear.

AUTORES PRINCIPALES:

- Yamiel Abreu Alfonso (CEADEN, Cuba)
- Carlos M. Cruz Inclán (CEADEN, Cuba)

OTROS AUTORES:

- Pierre Van Espen (Universidad de Amberes, Bélgica)
- Ibrahim Piñera Hernández (CEADEN, Cuba)
- Antonio Leyva Fabelo (CEADEN, Cuba)
- Ana Ester Cabal Rodríguez (CEADEN, Cuba)
- Nick Van Remortel (Universidad de Amberes, Bélgica)

COLABORADORES: Camilo Pérez Demydenko (INIMET, Cuba)

OTRAS ENTIDADES PARTICIPANTES:

- Universidad de Amberes, Bélgica.

AUTOR PARA LA CORRESPONDENCIA:

Yamiel Abreu Alfonso

Laboratorio de Daño Radiacional.

Departamento de Física.

Centro de Aplicaciones Tecnológicas y Desarrollo Nuclear(CEADEN).

Calle 30 No.502 e/ 5ta. Ave. y 7ma. Miramar, Playa, La Habana, Cuba. CP:11300

e-mail: yabreu@ceaden.edu.cu

Tel: (537)2066109, Fax: (537)2021518

RESUMEN:

Antecedentes: En los estudios del daño radiacional gamma y electrónico inducido en materiales sólidos realizados en el CEADEN se recibieron los Premios A.C.C. “Estudio de la Respuesta al Daño Radiacional Gamma de Materiales Cerámicos Superconductores” (2002) y “Método Clásico asistido por Monte Carlo para la evaluación del daño radiacional gamma y electrónico en materiales sólidos” (2012).

En esta nueva propuesta, se presenta una descripción microscópica detallada de los efectos en el ordenamiento atómico provocados por la interacción de haces de iones radiactivos, cuantos gamma y electrones sobre materiales semiconductores y superconductores. Se han comparados los datos experimentales reportados de los parámetros de las interacciones hiperfinas medidos en los materiales estudiados con la simulación numérica microscópica de estos mediante los métodos de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, DFT, aspectos nuevos no incluidos en los dos Premios de la A.C.C. que le anteceden.

Problema que se ha resuelto de acuerdo con los objetivos del trabajo: En este contexto, se dilucidaron las características del daño radiacional provocado a nivel microscópico, interpretándose la naturaleza microscópica de los parámetros hiperfinos experimentales observados por los átomos sondas ^{57}Fe y ^{111}Cd en los materiales semiconductores ZnO y Si, así como en el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ y dopado con ^{57}Fe , proponiéndose un conjunto de configuraciones

atómicas locales de los átomos sondas (implantados o dopantes), las cuales fueron evaluadas utilizando un enfoque a múltiple escala, combinando el transporte de iones por el método de Monte Carlo con los cálculos de estructura electrónica mediante los métodos de DFT.

Resultados: Las estructuras electrónicas para los entornos atómicos locales propuestos de los átomos sonda fueron determinadas y se calcularon los parámetros hiperfinos de los átomos sonda; estableciéndose la correlación existente entre los entornos propuestos y las observaciones experimentales reportadas haciendo uso de las técnicas de interacción hiperfinas, seleccionándose las configuraciones atómicas probables de los entornos más próximos a los átomos sondas en los materiales estudiados. Avalan el presente trabajo: a) 7 trabajos publicados (de estos 4 en revistas internacionales con arbitraje (2011-2014) y 1 tesis doctoral (2014)), b) 4 trabajos publicados en las memorias de eventos científicos especializados (2009-2012), c) 4 trabajos presentados en eventos nacionales e internacionales (2005-2012), d) 1 tesis doctoral en Física defendida en la Univ. de Amberes, Bélgica (2014) y un trabajo de diploma de un estudiante del InSTEC (2010) y e) 1 Premio AENTA (2012) y 3 Resultados Científicos Destacados del CEADEN (2010, 2011 y 2013).

COMUNICACIÓN CORTA DEL RESULTADO

Introducción

Las técnicas de interacciones hiperfinas han sido utilizadas durante mucho tiempo para estudiar los efectos provocados por las radiaciones y la presencia de defectos en los sólidos [1]. En las últimas décadas, los detalles microscópicos de los defectos y las impurezas han sido estudiados mediante estas técnicas [1]. Es conocido que los defectos presentes en los materiales sólidos pueden inducir gradientes de campo eléctrico (GCE) característicos en los sitios cristalinos que se encuentran en su vecindad. Sin embargo, una gran cantidad de defectos, que han sido bien caracterizados experimentalmente a través de su GCE, han permanecido sin identificar desde el punto de vista de la estructura cristalina. En este contexto, el presente estudio pretende lograr una mejor comprensión del desorden cristalino existente en un grupo de materiales y establecer su correlación con los parámetros hiperfinos medidos experimentalmente.

Como casos de estudio, se seleccionaron los siguientes materiales: los semiconductores óxido de zinc (ZnO) y silicio (Si), y el superconductor de óxido de itrio, bario y cobre dopado con hierro ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-y}$). En el caso de los semiconductores el daño de radiación fue producido principalmente por la implantación del átomo sonda utilizado para el estudio de interacción hiperfina, ^{57}Mn (^{57}Fe) y ^{111}In (^{111}Cd) en el ZnO [2], así como ^{57}Mn (^{57}Fe) en el Si [3]. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-y}$ presenta una estructura cristalina con defectos intrínsecos, a los cuales se adicionan los provocados por la síntesis a alta presión o el efecto de la radiación gamma en el material [4].

Varias configuraciones locales de los átomos sonda, incluyendo defectos en el orden cercano y medio, se propusieron y sus estructuras electrónicas se calcularon para los materiales estudiados. Además, el proceso de implantación de iones en los semiconductores se simuló por el

método de Monte Carlo, brindando información útil para la selección de las posibles configuraciones de implantación de estos iones. Finalmente los parámetros hiperfinos obtenidos para las configuraciones locales de defectos propuestas son comparados con los experimentales; estableciéndose las posibles correlaciones entre ellos y el posible origen cristalográfico para estas observaciones.

Materiales y métodos

El proceso de implantación de los iones en los materiales se simuló haciendo uso del código SRIM [5], basado en el método de Monte Carlo. Por otro lado, la estructura electrónica de los materiales se calculó utilizando el método *all electrons full-potential linearized augmented plane wave plus local orbitals* (L/APW+lo) basado en la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), implementado en el código WIEN2k [6]. De esta forma, se obtuvieron los parámetros hiperfinos en los sitios cristalinos del átomo sonda para cada configuración propuesta. Más detalles sobre los problemas específicos de cada caso, así como las configuraciones de implantación propuestas son analizados en los artículos publicados por los autores [7–10], que se pueden encontrar en los anexos.

Los valores calculados se compararon con los reportados experimentalmente a través de las siguientes técnicas: Espectroscopía Mössbauer (EM) y Correlación Angular Perturbada (PAC). Para establecer la comparación, en el caso de EM se utilizaron los parámetros hiperfinos, corrimiento isomérico (δ) y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (Δ); y en el caso de PAC se compararon los valores de la frecuencia cuadrupolar (ν_Q) [1].

Resultados y discusión

En la figura 1 se establece una comparación gráfica entre los datos experimentales y los valores calculados correspondientes a las diferentes configuraciones estudiadas en el ZnO implantado con ^{57}Fe . En cada caso, los valores calculados de δ y Δ para cada configuración están representados por un símbolo, y cada línea experimental está representada por un cuadrado

cuyos lados corresponde al ancho de la semi-altura (FWHM) de la línea experimental. Esta comparación muestra una clara correlación entre las líneas experimentales y algunas de las configuraciones propuestas.

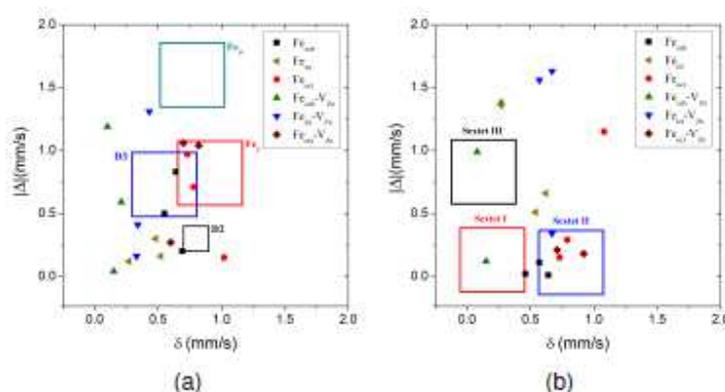


Figura 1: Comparación entre los parámetros hiperfinos experimentales y calculados Δ y δ para las configuraciones del ZnO implantado con ^{57}Fe : a) sin polarización de espín y b) con polarización de espín. Cada línea experimental está representada por un cuadrado cuyos lados corresponde al FWHM de la línea [10].

Como se puede observar, los parámetros hiperfinos eléctricos obtenidos, para las configuraciones estudiadas del ^{57}Fe en el ZnO, están en buena correspondencia con los dobletes y sextetos reportados [1, 2, 10]. De esto resulta que, el ^{57}Fe podría estar situado en los sitios de sustitución o intersticiales ideales, así como en estos sitios incluyendo defectos puntuales (vacancias) en diferentes vecindades. En general, los resultados obtenidos concuerdan con la afirmación experimental de que el Fe podría estabilizar una vacancia en la vecindad de la zona de implantación en el material de ZnO [1]; y que estos defectos podrían mejorar el estado de ordenamiento magnético del Fe en este caso.

Los valores de GCE y v_Q obtenidos para las configuraciones de implantación propuestas para el $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ en las muestras de ZnO presentan algunas correlaciones claras con las dos líneas experimentales observadas [1, 11]. Los valores calculados de v_Q para el sitio de sustitución del catión e incluyendo una vacancia de cationes están en buena concordancia con la componente experimental v_{Q1} . Mientras que la línea v_{Q2} pudiera estar representada por el sitio intersticial octaédrico ocupado por el ^{111}Cd , así como también incluyendo una vacancia de cationes. Esta correspondencia está de acuerdo además con la disminución observada de la componente v_{Q2} a favor de v_{Q1} durante el recocido de las muestras [1].

Igualmente fueron calculados los parámetros hiperfinos δ y Δ para las muestras de Si implantados con ^{57}Fe . La comparación establecida muestra una correspondencia clara entre las líneas experimentales y algunas de las configuraciones calculadas [1, 8]. Los resultados obte-

nidos para los principales sitios de sustitución e intersticiales están en correspondencia con los valores medidos y de acuerdo con los resultados teóricos previos [1]. El doblete cuadrupolar principal medido a bajas temperaturas (Fe_D en [1]) podría estar caracterizado por configuraciones en las que el ^{57}Fe se encuentra ocupando un sitio intersticial o de sustitución con una vacancia de Si cercana o un par de defectos de Frenkel, respectivamente. Por otro lado, la línea espectral Fe_N podría estar relacionada con configuraciones más complejas de defectos, incluyendo el ^{57}Fe situado en un sitio de sustitución con una vacancia cercana a dicho sitio, así como con el ^{57}Fe situado en el sitio intersticial con un átomo de Si intersticial en la vecindad cercana. Estos resultados están de acuerdo con las variaciones observadas de los parámetros hiperfinos al aumentar la temperatura de las muestras.

La comparación establecida para los parámetros hiperfinos eléctricos del ^{57}Fe en muestras de $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$ se presentan en la figura 2. Los resultados obtenidos dan una descripción microscópica de las componentes espectrales Mössbauer principales reportadas en estos sistemas [1]. Para los dobletes D y B la correspondencia observada está en concordancia con argumentos experimentales anteriores. Sin embargo, una diferencia fundamental se encuentra para el doblete principal A en muestras con bajo contenido de oxígeno, el que parece estar relacionado con un entorno de coordinación de oxígeno $N = 5$ en el sitio Cu(1), mientras que el doblete C parece corresponder con una coordinación $N = 4$, en contradicción con estudios previos [4, 12, 13]. Pero para las muestras de alto contenido de oxígeno, las configuraciones de coordinación $N = 4$ y $N = 5$ se correlacionan solamente con el doblete C, en concordancia con la extinción observada del doblete A en estos caso [1, 4].

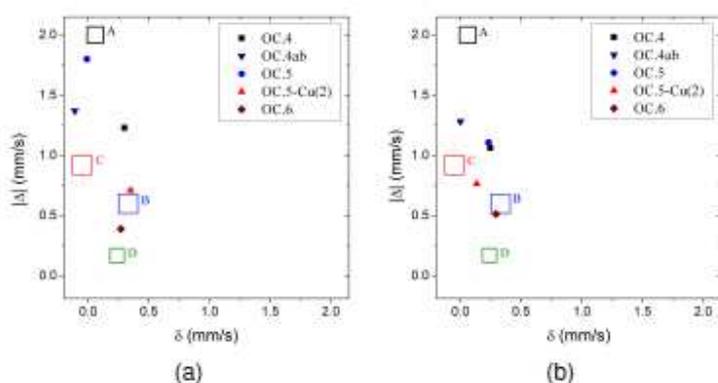


Figura 2: Comparación entre los parámetros hiperfinos experimentales y calculados δ y Δ para el $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$: a) contenido de oxígeno normal y b) contenido de oxígeno alto. La región de distribución de las líneas experimentales está representada por un cuadrado dentro del intervalo correspondiente al FWHM de la línea.

Conclusiones

En el presente trabajo se lograron calcular los parámetros hiperfinos eléctricos asociados a los sitios cristalinos ocupados por los átomos sonda ^{57}Fe y ^{111}Cd , presentes en los semiconductores ZnO y Si, así como en el superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Los cálculos fueron realizados considerando varias configuraciones cristalinas posibles de estos átomos sondas, incluyendo defectos en su vecindad. Los resultados obtenidos brindaron buena concordancia con los datos reportados experimentalmente. En general se logró caracterizar los sitios cristalográficos ocupados por los átomos sondas y sus correspondientes vecindades atómicas en el orden cercano y medio, los que correspondieron, en el primer caso, a defectos por sustitución o intersticiales, mientras que el segundo a la presencia de vacancias y cationes en posiciones intersticiales en configuraciones mayormente del tipo vacancias y pares de Frenkel.

REFERENCIAS

- [1] Yamiel Abreu Alfonso. Hyperfine parameters and radiation damage in semiconductors and superconducting materials. *Tesis de Doctorado, y referencias en este documento*, 2014. URL <http://hdl.handle.net/10067/1166860151162165141>.
- [2] H. P. Gunnlaugsson *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 100(4):042109, 2012.
- [3] G. Weyer *et al.* *Nucl. Instr. Meth. B*, 206:90–94, 2003.
- [4] Y. H. Liu, G. C. Che, K. Q. Li, and Z. X. Zhao. *Phys. Rev. B*, 71:104503, 2005.
- [5] James F. Ziegler, M.D. Ziegler, and J.P. Biersack. *Nucl. Instr. Meth. B*, 268:1818–1823, 2010.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. ISBN 3-9501031-1-2. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001.
- [7] Y. Abreu, C.M. Cruz, P. Van Espen, C. Pérez, I. Piñera, A. Leyva, and A.E. Cabal. *Solid State Commun.*, 152(5):399–402, 2012.
- [8] Y. Abreu, C.M. Cruz, I. Piñera, A. Leyva, A.E. Cabal, P. Van Espen, and N. Van Remortel. *Physica B*, 445:1–4, 2014.
- [9] Y. Abreu, C.M. Cruz, P. Van Espen, I Piñera, A Leyva, and A E.Cabal. *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, NSS/MIC:1754–1756, 2011.
- [10] Y. Abreu, C.M. Cruz, I. Piñera, A. Leyva, A.E. Cabal, and P. Van Espen. *Solid State Commun.*, 185:25–29, 2014.
- [11] Y. Abreu, C.M. Cruz, P. Van Espen, C. Pérez, I. Piñera, A. Leyva, and A.E. Cabal. *Solid State Commun.*, 152:399–402, 2012.
- [12] Y. Abreu, C.M. Cruz, I. Piñera, and A. Leyva. *Rev. Cub. Física*, 26(2A):179–185, 2009.
- [13] C. M. Cruz, I. Piñera, A. Leyva, and Y. Abreu. *Superconductor*, chapter 7, pages 135–160. InTech, 2010. ISBN 978-953-307-107-7. doi: 10.5772/10122.