

Efectos de la radiación neutrónica sobre los óxidos de tungsteno y vanadio dopados con boro

Orlando Luya ^a oluyar@yahoo.es, Justo Rojas ^{a,b} vrojas@ipen.gob.pe

^a Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

^b Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima, Perú

Resumen

Se presentan los resultados preliminares de la simulación con el método Monte Carlo del daño producido en láminas delgadas de óxido de tungsteno y vanadio dopados con boro por las partículas α e iones litio (Li^+), formados como resultado de la reacción nuclear $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. El algoritmo empleado en la simulación se basa en la técnica de aproximación de colisiones binarias, implementado en el paquete TRIM. En el experimento numérico se generan aleatoriamente partículas α y iones ^7Li con energías de $1473 \pm 50\text{keV}$ y $840 \pm 50\text{keV}$ respectivamente, que luego interactúan con los componentes del material. Se calcula el importante parámetro como es el poder de frenado (stopping power) electrónico y nuclear de ambas partículas. El recorrido promedio de las partículas α en el V_2O_5 amorfo es aproximadamente $3.78 \mu\text{m}$, mientras que en WO_3 amorfo es $4.19 \mu\text{m}$, en promedio. Observamos que hay mayor daño producido por las partículas de ^7Li , que las producidas con las partículas α para ambos materiales.

Abstract

We present the preliminary results of the Monte Carlo simulation of the damage produced in thin tungsten and vanadium oxide doped with boron by the α particles and lithium ions (Li^+), generated as a result of the nuclear reaction $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. The algorithm used in the simulation is based on the technique of approach of binary collisions, implemented in the package TRIM. In the numerical experiment are generated randomly α particles and ions ^7Li with energy $1473 \pm 50\text{keV}$ and $840 \pm 50\text{keV}$ respectively, that soon interacts with the components of the material. The important parameter as the nuclear and electronic stopping power of both particles is calculated. The average walk of α particles in V_2O_5 is approximately $3.78 \mu\text{m}$, whereas in amorphous WO_3 is $4.19 \mu\text{m}$. We observed that there is greater damage produced by particles of ^7Li , in comparison that the produced by α particles for both materials.

1 Introducción

La ausencia de carga eléctrica le confiere al neutrón un poder de penetración muy elevado y la posibilidad de interactuar con la materia de manera distinta al de las partículas cargadas y radiación electromagnética. Dada estas características, en la actualidad es aprovechado de distintas maneras; por ejemplo, en la elaboración de electrodos con ensayos permanentes de diferentes tipos de electrodos basado principalmente en óxidos de metales de transición tales como WO_3 ó el óxido de vanadio.

En el departamento de Física del IPEN se está estudiando, desde algunos años, la obtención de electrodos activos basados principalmente en óxidos de tungsteno, vanadio, y zinc en forma de películas delgadas. Estos materiales son dopados con boro (^{10}B) y posteriormente son irradiados

con neutrones térmicos. Este último proceso es con la finalidad de obtener Li^+ dentro de la estructura del material. La alta sección eficaz (3837barn) [1], que presenta el ^{10}B durante la interacción con los neutrones térmicos, hace posible que se produzca la reacción nuclear $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$. Como resultado de la reacción se forman las partículas α y iones Li^+ que poseen energías suficientes para producir cambios estructurales en el material.

Esta forma de inserción de Li^+ en los materiales es un fenómeno complicado para su caracterización. Técnicas como SIMS (espectroscopia másica de iones secundarios) son útiles para medir la profundidad de inserción de los átomos dopantes pero tiene el inconveniente que destruye la muestra.

Actualmente, la simulación computacional es una herramienta económica y versátil para el

estudio de los fenómenos de implantación iónica, efectos estructurales en materiales bajo la radiación ionizante [2], etc. y han sido empleados con éxito para simular gases, líquidos y sólidos [3,4].

Dentro de las técnicas de simulación computacional para el estudio de la interacción de partículas cargadas con la materia un lugar importante ocupa la Dinámica Molecular (DM) y Monte Carlo (MC), basado en la aproximación de colisiones binarias. La DM permite obtener información muy detallada, pero está limitado en la cantidad de partículas a usar y con elevadas energías por el tiempo de cálculo requerido. La aproximación por colisiones binarias (BCA) no es tan exacta, pero la modelización de la trayectoria de las partículas en el material mediante sucesivas colisiones del mismo con un número reducido de átomos del blanco no es tan costosa en tiempo de cálculo y sus resultados son útiles a tecnólogos y diseñadores [5].

En el presente trabajo, se presentan los resultados preliminares obtenidos mediante el método MC, como una primera aproximación al entendimiento de la interacción de las partículas α e iones litio productos de la captura neutrónica del ^{10}B , con los átomos de los óxidos de vanadio y óxido de tungsteno. Para ello, se ha implementado el paquete TRIM [6,7], cuyo algoritmo se basa en la técnica de aproximación por colisiones binarias.

El programa permite conocer la posición de cada uno de los iones atómicos que componen el haz de partículas en movimiento (también toma en cuenta la colisión en cascada) dentro del blanco, haciendo uso de la técnica de Monte Carlo. Incluye las fuerzas de frenado o *stopping power* con sus fluctuaciones, las colisiones nucleares, la distribución de las pérdidas de energía por ionización y fonones y la creación de daño en el material blanco (pares Frenkel).

En la siguiente sección se describe los fundamentos en el que se basa TRIM y más adelante algunos resultados preliminares.

2 Metodología

2.1 Fundamentos del TRIM

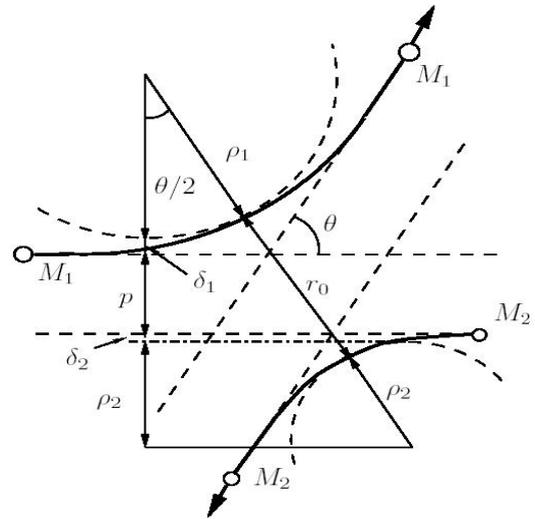


Figura 1. Esquema de la colisión del proyectil con los átomos del blanco.

El programa de simulación TRIM (Transport of Ions in Matter) fue desarrollado por Ziegler, Biersack y Littmark [7] y sólo permite implantaciones en materiales amorfos. Utiliza el concepto de recorrido libre medio para la generación aleatoria de átomos blanco y, el cálculo de las pérdidas electrónicas se hace mediante funciones ajustadas a datos experimentales. En la resolución de las colisiones nucleares emplea una aproximación numérica conocida como *fórmula mágica* para el cálculo de los ángulos de dispersión.

Frenado nuclear. Después de aplicar los principios de conservación de energía y momento a la colisión binaria, el problema se reduce a conocer cual es el ángulo de dispersión θ formado por las asíntotas de las trayectorias del proyectil y el blanco en el sistema de referencia centro de masas (Fig.1). La *fórmula mágica* es un ajuste de las soluciones de la ecuación.

$$\theta = \pi - 2p \int_R^{\infty} dr [r^2 g(r)]^{-1} \quad (1)$$

que resuelve el problema de la colisión nuclear, y evita tener que resolver numéricamente la integral en cada colisión. En la fórmula (1) p es el parámetro de impacto y R es la distancia ápside que es la solución de la ecuación $g(R) = 0$ donde:

$$g(r) = \left[1 - \frac{p^2}{r^2} - \frac{(1+A)V(r)}{AE_c} \right]^{1/2} \quad (2)$$

donde $V(r)$ es la energía potencial interatómica, $A = M_2 / M_1$ y $E_c = E_p A / (1 + A)$ es la energía cinética reducida en el centro de masas.

En la figura 1 se representa la colisión entre dos partículas en el sistema de referencia centro de masas. Se aprecia el llamado triángulo de dispersión, uno de cuyos vértices forma un ángulo de $\theta/2$, tiene lugar la relación:

$$\cos(\theta/2) = \frac{\rho + p + \delta}{\rho + r_0} \quad (3)$$

siendo $\rho = \rho_1 + \rho_2$, $\delta = \delta_1 + \delta_2$, p es el parámetro de impacto y δ_1 y δ_2 son los radios de curvatura de las trayectorias del proyectil y blanco respectivamente, en el punto de máxima aproximación. La distancia en ese punto es r_0 . Los valores δ_1 y δ_2 son términos de corrección.

La distancia r_0 se obtiene de la solución numérica de la ecuación

$$1 - \frac{V(r_0)}{E_c} - \left(\frac{p}{r_0}\right)^2 = 0 \quad (4)$$

Los radios de curvatura de las trayectorias se obtienen del equilibrio entre fuerzas interatómicas y centrífugas:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = \frac{M_1 v_1^2 + M_2 v_2^2}{F_{centr}} \quad (5)$$

o finalmente

$$\rho = 2 \frac{E_c - V(r_0)}{-V'(r_0)} \quad (6)$$

donde $V'(r_0)$ es la derivada parcial del potencial calculada en r_0 .

Recorrido libre medio. En TRIM sólo puede ser implantado en materiales amorfos en los que los átomos se encuentran aleatoriamente distribuidos de tal manera que la densidad promedio coincida con la del material. En el programa se generan aleatoriamente los átomos cuando el ión ha recorrido una determinada distancia L

llamada *recorrido libre medio*. Esta distancia se escoge como la distancia que ha de recorrer el ión para tener una colisión fuerte que le provoque una desviación angular grande ($>5^\circ$) ignorando todas las demás colisiones suaves. Con esto se consigue reducir el tiempo de cálculo considerablemente, sobre todo en las implantaciones a alta energía.

La probabilidad de encontrar un blanco con un parámetro de impacto comprendido entre p y $p + \delta p$ a lo largo de la trayectoria L se da mediante,

$$W(p)\delta p = \exp(-NL\pi p^2)NL2\pi\delta p$$

donde N es la densidad atómica del material. El parámetro de impacto es,

$$p = \sqrt{-\frac{\ln(R_n)}{\pi NL}} \quad (7)$$

donde R_n es un número aleatorio comprendido entre [0:1].

Para energías altas se escoge L de modo que la deflexión angular media sea aproximadamente constante (5°) usando la regla de Bohr-Williams, e introduciendo una expresión analítica aproximada para el frenado nuclear:

$$L = \frac{0.02(1 + (M_1 / M_2))^2 (\varepsilon^2 + 0.1\varepsilon^{1.38})}{4\pi\pi^2 N \ln(1 + \varepsilon)}$$

para energías bajas se toma $L = N^{1/3}$, es decir la separación interatómica media. El parámetro de impacto toma el valor,

$$p = \sqrt{\frac{R_n}{\pi N^{4/3}}}$$

Una vez elegido el blanco y su parámetro de impacto se recurre a la *fórmula mágica* para el cálculo del ángulo de dispersión Θ en el sistema de referencia del laboratorio. En este sistema:

$$\Theta = \arctan\left(\frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta) + M_1 / M_2}\right) \quad (8)$$

y el ángulo de dispersión azimutal se toma aleatoriamente entre todos los posibles ($\Phi = 2\pi R_n$), donde R_n es un nuevo número aleatorio entre [0:1].

Finalmente la energía transferida elásticamente al blanco será:

$$T = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \sin^2(\theta/2) \quad (9)$$

Poder de frenado electrónico. En principio se supone que las pérdidas electrónicas no están relacionadas con las nucleares. Entonces, la pérdida de energía entre dos colisiones sucesivas vale, $\Delta E_e = LNS_e(E)$

donde S_e obtiene siguiendo la teoría de Brandt-Kitagawa[9], el cual finalmente es

$$S_e = (\gamma Z_1)^2 S_p \quad (10)$$

donde γ representa la fracción de carga efectiva del ion, que tiene en cuenta el apantallamiento del núcleo debido a los electrones, y que depende de la fracción de carga real del ion, esto es, su grado de ionización; S_p , representa el frenado electrónico de un protón que se mueve a la misma velocidad que el ión.

Para bajas energías donde el frenado electrónico es proporcional a la velocidad, sí puede existir una fuerte correlación entre el

frenado nuclear y el electrónico. En TRIM está implementado el modelo de Oen – Robinson[10] para tal situación.

2.2 Metodología de simulación

La simulación se realiza utilizando el programa SRIM-TRIM [6]. El óxido de vanadio (V_2O_5) se considera completamente amorfo con una densidad de 3.36g/cm^3 ; el espesor de material es de $4\mu\text{m}$, para el caso de sus otras dimensiones se suponen infinitas. Para el óxido de tungsteno amorfo (WO_3) la densidad es de 5.97g/cm^3 , con un espesor de $5\mu\text{m}$. Tanto las partículas alfa e iones litio, inciden sobre el blanco en forma perpendicular a la superficie; ambas se simulan en forma independiente, utilizándose 10000 partículas por cada corrida de simulación. La energía inicial de las partículas α es 1473keV y el de los iones Litio 840keV . Para el cálculo de vacancias y recoils se selecciona la pestaña *DAMAGE: Detailed Calculation with full Damage Cascades* incluido dentro del paquete TRIM.

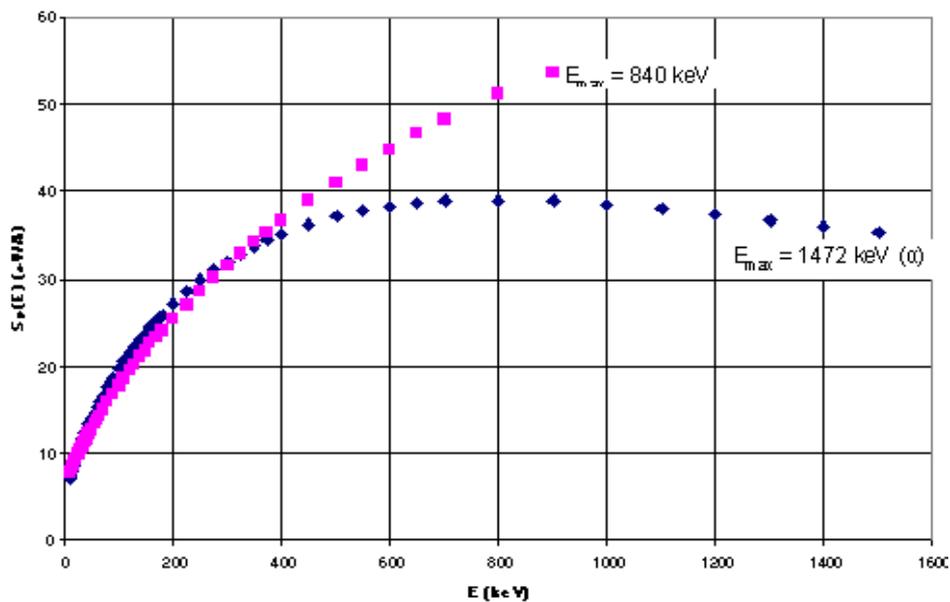


Figura 2. Comparación del *stopping power total* (S_p) como función de la energía de partículas alfa e iones litio en WO_3 amorfo.

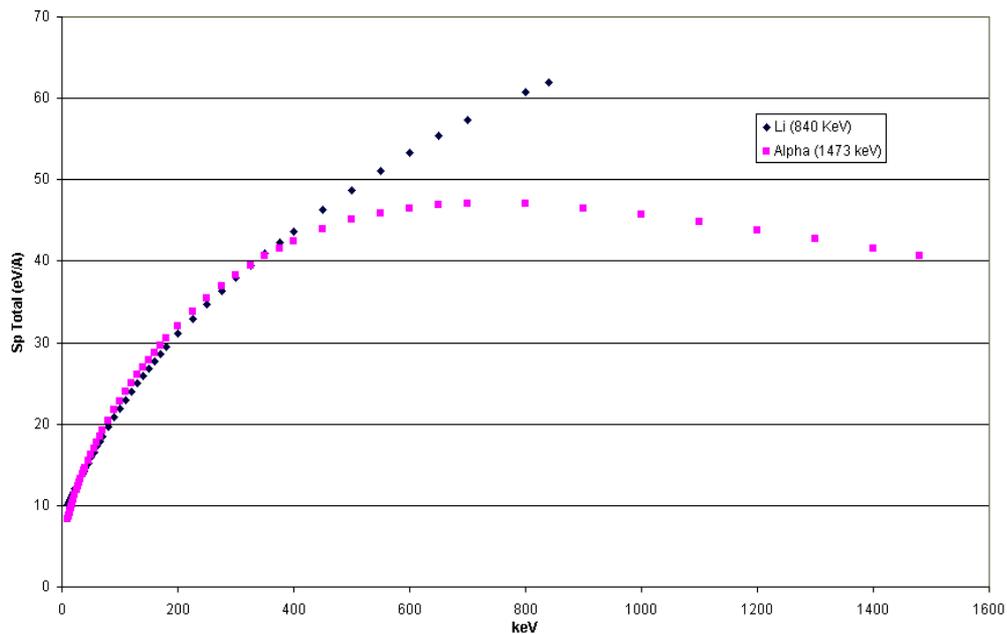


Figura 3. Comparación del *stopping power total* (*Sp*) como función de la energía de partículas alfa e iones litio en V_2O_5 amorfo.

3 Resultados y Discusión

Se ha estudiado los efectos de interacción de partículas energéticas α y Li^+ en los óxidos de vanadio V_2O_5 y tungsteno WO_3 amorfos.

En las figuras 2 y 3 se muestra el poder de frenado total (incluyendo los componentes electrónico y nuclear) en ambos materiales; se observa que el poder de frenado del Li^+ es mayor a energías similares que de las partículas α ; esto se debe al hecho que las partículas más pesadas (Li^+) pierden una importante cantidad de energía debido a la interacción Coulombiana con los electrones del material (Fig. 4). A causa del gran número de estas interacciones, el frenado es aproximadamente continuo.

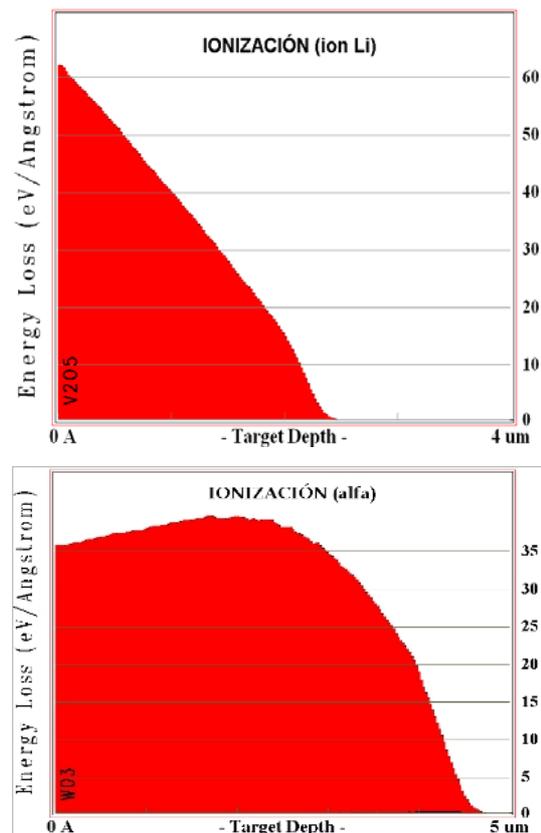


Figura 4. Distribución de la ionización ocasionada por Li^+ (arriba) y partículas alfa (abajo) en V_2O_5 amorfo.

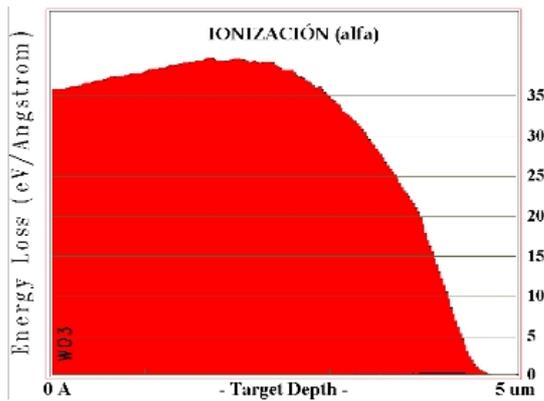


Figura 5. Distribución de la ionización ocasionada por las partículas alfa en WO₃ amorfo.

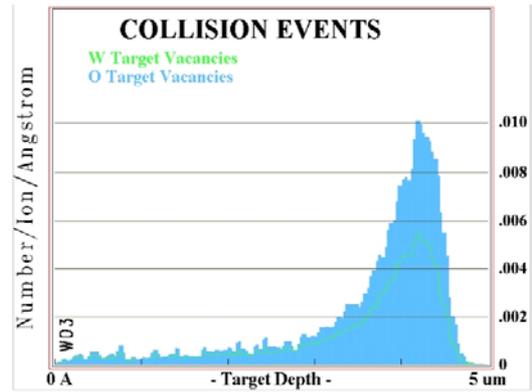


Figura 7. Distribución de las vacancias creadas por colisiones de las partículas α en WO₃.

La figura 7 muestra la distribución de vacancias producidas en el WO₃ por las partículas alfa, se observa que hay mayor cantidad de vacancias originadas por los átomos de oxígeno que abandonan su sitio de red que los átomos de tungsteno, ello se debe posiblemente a la diferencia de masas ($m_O \sim 0.08 m_W$).

Al reducirse significativamente la energía de las partículas α y Li⁺, en lo sucesivo pierden energía a través de generación de fonones, sin embargo, como se aprecia de la Fig.8, la mayor contribución en esta pérdida se debe a los átomos de retroceso (recoils).

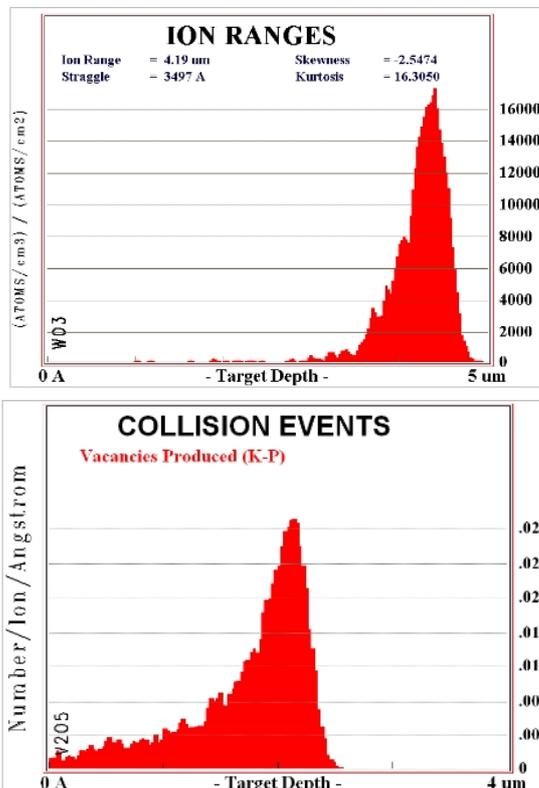


Figura 6. Desplazamiento por colisión de las partículas α (arriba) y Li⁺ (abajo) con V₂O₅

En la figura 6 se aprecia la distribución del daño (formación de vacancias) por desplazamiento atómico ocasionado por las partículas α y Li⁺; estos desplazamientos suelen ocurrir a través de la transferencia de energía cinética, o radiolíticamente por la excitación por conversión inducida del movimiento atómico (es decir los átomos secundarios). El daño producido por los iones Li es 30% más al producido por las partículas alfa en ambos materiales.

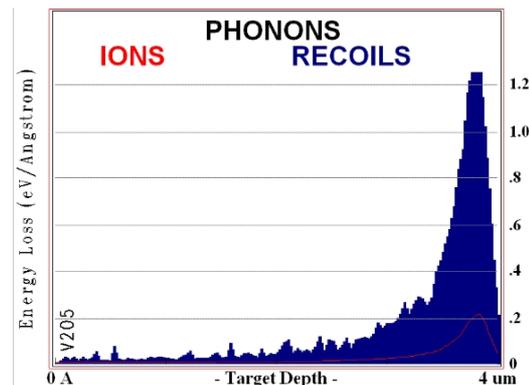


Figura 8. Distribución de la pérdida de energía a través de fonones de las partículas α (área de rojo) y los recoils (área de azul) producidos dentro del V₂O₅

Finalmente, el alcance promedio de las partículas alfa en V₂O₅ es alrededor de 3.79 μm , tal como se puede observar en la Fig. 9, siendo los de mayor alcance en comparación a los Li⁺ (Figura 9).

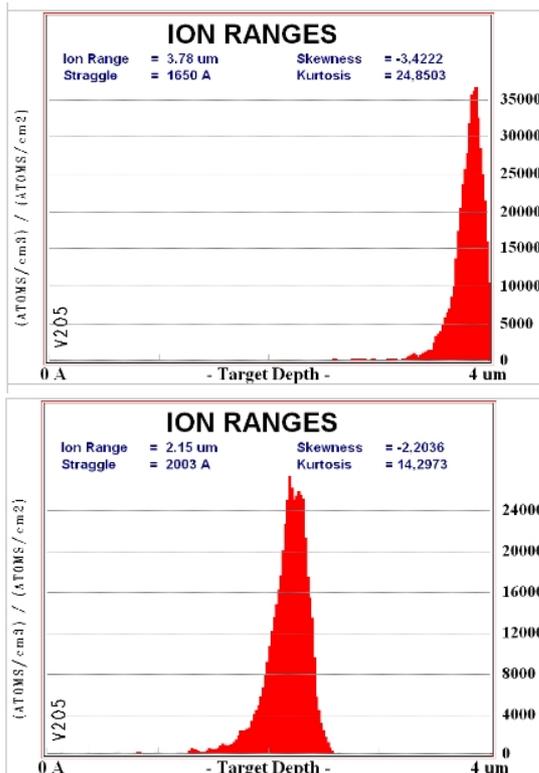


Figura 9. Alcance promedio de las partículas α (arriba) e iones Li (abajo), para un total de $N = 20000$ partículas producidos dentro del V_2O_5

Para el WO_3 , el alcance promedio de las partículas alfa es de $4.19 \mu m$ con ancho medio a la mitad del pico igual a $0.35 \mu m$, en una simulación con 10000 partículas en total (Figura 10).

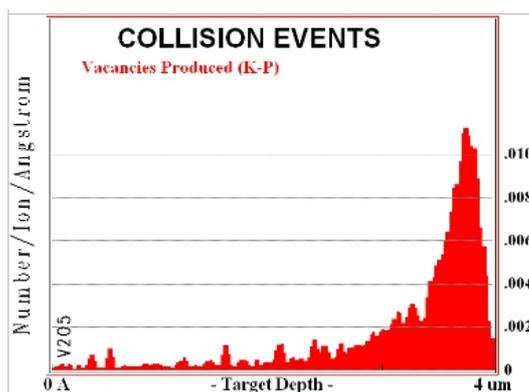


Figura 10. Alcance promedio de las partículas α en el WO_3 .

4 Conclusiones

Se ha implementado la metodología de simulación con el método Monte Carlo basado en la técnica de aproximación por colisiones binarias (BCA) aplicado al estudio del efecto producido por las partículas α (473 keV) y Li^+ (840 keV) en WO_3 y V_2O_5 amorfos. Basado en la simulación se ha observado una mayor influencia en la pérdida de energía por colisión electrónica, además el daño producido por los iones Li es alrededor de 30% más que las producidas por las partículas α . También se ha mostrado que los átomos blancos de retroceso (recoils) están directamente relacionados con la aparición de fonones en la red del material.

5. Referencias

- [1] Mutis O, Navarro G, Henríquez C, Pereda C. Design and construction of facility for neutron depth profiling in research reactor RECH-I. CCHEN. Santiago: Chile.
- [2] Rappaport DE. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge Univ. Press; 1996.
- [3] Cicotti G, Frenkel D, Mc Donald IR. Simulation of Liquids and Solids. Amsterdam: North-Holland; 1987.
- [4] Allen MP, Tildesley D. Computer Simulations of Liquids. Oxford: Clarendon Press; 1987.
- [5] Hernández J. Simulación de la implantación iónica en semiconductores. Valladolid: España; 2000.
- [6] The Stopping and Range of Ions in Matter. [serie en Internet]. Disponible en: www.srim.org
- [7] Ziegler JF, Biersack JP, Littmark U. The stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon Press; 1985.
- [8] Marion JB. Classical dynamics of particles and systems. New York: Academic Press; 1986.
- [9] Werner Brandt, Kitagawa M. Effective stopping – power charges of swift ions in condensed matter. Phys. Rev. B., 1982; 25(9): 5631-37.
- [10] Oen OS, Robinson MT. J. Appl. Phys. 1975; 46: 5069.