



Espectroscopía PALS en monocristales de ZnO irradiados

Autores: Tomás Crosta, Agustín Medina, Yanina Núñez.

Experimentos Cuánticos 2

Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas - UNLP — Año 2022

Resumen—Se realizó espectroscopía de medida de vida media de aniquilación de positrones (PALS, por sus siglas en inglés ¹) para estudiar los defectos generados en monocristales de ZnO producidos por la fluencia de electrones con energía de 10 MeV, con dosis de radiación entre los 60 y 240 Gy. Se determinaron los tiempos de vida media de los positrones y las intensidades relativas utilizando el modelo de atrapamiento propuesto por Bertolaccinni y Dupasquier.

I. INTRODUCCIÓN

El positrón es la antipartícula del electrón. Tiene la misma masa y spin que el electrón pero carga opuesta. Las antipartículas fueron predichas por Paul Dirac en 1928 y fueron observadas por primera vez en 1932 al fotografiar las huellas de los rayos cósmicos en una cámara de niebla.

I-A. Vida media de aniquilación de positrones

Algunas fuentes radiactivas, como el ^{22}Na , emiten positrones que pueden interactuar con la materia. Cuando los positrones ingresan en un medio material son frenados a través de colisiones (producto de ionización, huecos de electrones, interacción con fonones, etc.) hasta tener energías térmicas, es decir, del orden de $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann [1]. Se dice, entonces, que el positrón se *termaliza*. Este proceso ocurre en unos pocos pico segundos ($\approx 1 \times 10^{-12}$ s), tiempos mucho menores a los tiempos de vida típicos de aniquilación ($\approx 1 \times 10^{-10}$ s) [2]. Una vez termalizado el positrón se encuentra en un estado de Bloch periódicamente extendido en los sitios intersticiales de la red cristalina. Es más probable encontrarlo en estas regiones porque es repelido por la carga positiva de los núcleos de los átomos de la red. Por otro lado, si la red contiene vacancias o defectos, el positrón también podría quedar atrapado como estado ligado en el pozo de potencial de los defectos [3]. Para las fuentes más comunes, como el ^{22}Na , el rango de implantación de un positrón en un medio material es ≈ 100 nm. Esta es la longitud de penetración que recorre el positrón hasta llegar al seno del material, el *bulk*.

Luego de un cierto tiempo en el material el positrón se aniquilará con su antipartícula, el electrón. El tiempo que tarde en ocurrir el evento depende de la densidad electrónica en la región de aniquilación positrón-electrón. Si se define

λ como el recíproco de la vida media del positrón, entonces λ está dado por la superposición de las densidades de positrones y electrones. El tiempo de vida de los positrones libres -es decir, los que no son atrapados en los defectos-, en la mayoría de los metales, del orden de 100 – 250 ps, siendo más alto en los metales alcalinos. En sólidos iónicos el rango es 100 – 400 ps. En un metal o una aleación, la presencia de defectos en los que el positrón es atrapado tiende a incrementar el tiempo de vida en relación al tiempo de vida de los positrones libres [4]. Esta dilatación en la vida media se debe a que en las vacancias y defectos la densidad electrónica es menor que en los sitios intersticiales. Además del atrapamiento en los defectos, hay probabilidad de que un positrón capture un electrón sin aniquilarse con él. El par se enlaza formando un estado atómico hidrogenoide inestable llamado *positronio* (Ps). El positronio tiene dos estados posibles para-positronio (p-Ps) y orto-positronio (o-Ps). La auto-aniquilación del positronio tiene una vida media de 125 ps para el p-Ps y 142 ps en el caso del o-Ps.

I-B. Modelo de atrapamiento

Un modelo útil para el estudio de defectos de volúmenes abiertos es el propuesto por Bertolaccinni y Dupasquier en el año 1970. En él se propone un modelo mixto de atrapamiento en diferentes defectos como se puede ver en la figura 1. La fuente emite positrones que, una vez termalizados, penetran en el *bulk*.

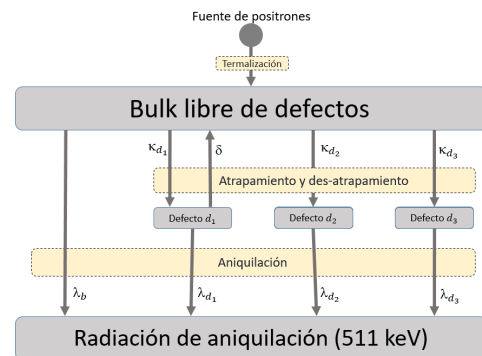


Figura 1: Modelo de atrapamiento propuesto por Bertolaccinni y Dupasquier en el año 1970. κ_i indica la tasa de atrapamiento de positrones en el i -ésimo defecto, δ_i representa el ritmo de des-atrapamiento y λ_i es el inverso del tiempo de vida media de la aniquilación. Algunos positrones se aniquilan en el bulk y otros lo hacen en cada defecto.

¹ Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy.

Los positrones pueden quedar atrapados en los defectos o aniquilarse con electrones del bulk. Las tasas de aniquilación están representadas por λ_i y los parámetros κ_i y δ indican los ritmos de atrapamiento y des-atrapamiento en cada defecto i , respectivamente. Las tasas κ_i y δ dependen de las concentraciones del respectivo defecto i , C_i .

El espectro de aniquilación en este modelo es

$$f(t, \tau_i, I_i) = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{I_i}{\tau_i} e^{-t/\tau_i} \quad (1)$$

donde N es el número de defectos, I_i es la intensidad que provee una medida de la población relativa de positrones en el defecto i respecto de la población total, y $\tau_i = \lambda_i^{-1}$, y son los tiempos de vida media de aniquilación. Como los I_i son la intensidad relativa a la intensidad total, la suma de todos los I_i debe dar una unidad.

Como se ve en la ecuación (2), puede definirse el parámetro estadístico $\bar{\tau}$, la vida media promedio del positrón. Este parámetro es útil para obtener información acerca del atrapamiento del positrón cuando no es posible separar las vidas medias por encontrarse muy próximas.

$$\bar{\tau} = \sum_i I_i \tau_i \quad (2)$$

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Se realizó espectroscopía PALS para observar los tiempos de vida media de positrones en muestras de ZnO irradiadas por la fluencia de electrones con energía de 10 MeV. Las muestras fueron irradiadas con dosis de 0, 180 y 240 Gy. Para medir los tiempos de retardo se utilizó la detección de radiación γ para indicar el nacimiento y la posterior aniquilación del positrón. Se colocó una fuente de $^{22}\text{NaCl}$, con una actividad del orden de los μCi , sobre una lámina de kapton. El tiempo de vida media de los positrones en el kapton es de 386 ps. Como se puede ver en el esquema de la figura 2, el ^{22}Na decae a un nivel excitado del ^{22}Ne por medio de captura electrónica y emitiendo una partícula β^+ -un positrón-. De este nivel decae al estado fundamental emitiendo radiación γ con energía de 1275 keV. El intervalo de tiempo entre la emisión del positrón y el decaimiento del estado excitado del ^{22}Na al nivel fundamental es mucho menor que la resolución del instrumento, por lo que pueden ser considerados simultáneos. Se utilizó la radiación γ de 1275 keV para indicar el instante de la creación del positrón. Cuando el positrón se aniquila con el electrón lo hace, en general, emitiendo dos fotones γ de 511 keV en direcciones opuestas, conservando el momento lineal. La detección de uno de estos fotones de 511 keV indica la aniquilación del positrón. El tiempo de vida del positrón es el intervalo de tiempo transcurrido entre estos dos eventos.

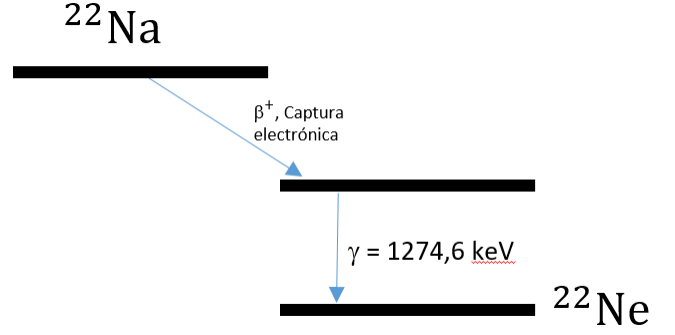


Figura 2: Esquema de decaimiento del ^{22}Na al ^{22}Ne . En el proceso de decaimiento al estado excitado del ^{22}Ne se emite un positrón. De este estado, el núcleo decae al nivel fundamental emitiendo radiación γ de energía ≈ 1275 keV.

II-A. Esquema experimental

Se realiza un arreglo colocando la fuente entre dos piezas idénticas de la muestra que se desea estudiar (Véase Fig. 3). La muestra debe ser lo suficientemente ancha (de al menos 100 nm), para que todos los positrones inyectados sean frenados hasta tener energías térmicas (del orden de $k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann).

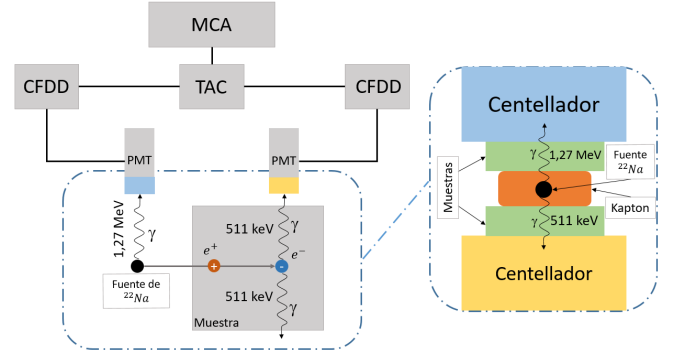


Figura 3: Esquema experimental de un espectrómetro de vidas medias de aniquilación de positrones.

Como se puede observar en la figura 3 se utilizaron dos centelladores unidos a tubos fotomultiplicadores (PMT²) como detectores. Las señales obtenidas en los detectores llegan, en cada caso, a un módulo discriminador diferencial de fracción constante (CFDD³). Es posible realizar un ventaneo en cada CFDD para seleccionar el rango de energías que se desea filtrar. Se configuró la ventana del primer CFDD conectando a uno de los detectores para contar cuentas correspondientes a la radiación γ emitida por la fuente (1275 keV). Para el segundo detector se seleccionaron las energías cercanas a las de la radiación γ de 511 keV correspondientes a la aniquilación del positrón con un electrón del medio material.

Los pulsos obtenidos en cada CFDD llegan a un módulo electrónico llamado *Convertidor de tiempo en amplitud*

²Photomultiplier Tube.

³Constant Fraction Differential Discriminator

(TAC⁴) que permite cuantificar la diferencia de tiempo entre la llegada de la señal de la radiación γ de la fuente (cuando el positrón se emite) y la proveniente de la aniquilación. La señal del CFDD con la ventana en 1275 keV, denominada *start*, inicia el conteo del intervalo temporal que termina en el momento en que llega al TAC la señal proveniente del otro CFDD, llamada *stop*. El TAC emite un pulso cuya altura es proporcional a la diferencia de tiempo entre el *start* y el *stop*. Se configuró el módulo TAC de manera que el máximo período de tiempo sea de 50 ns. En un analizador multicanal (MCA⁵) de 2048 canales se realiza un histograma de cuentas en función del intervalo de tiempo entre *start* y *stop*. Debido a que el intervalo de tiempo máximo es de 50 ns, cada canal tiene una resolución mínima de 24,4 ps.

II-B. Función resolución experimental

Aunque los canales tienen una resolución de 24,4 ps, el tiempo de detección de los fotones y de procesamiento de la electrónica del experimento es mayor, por lo que existe una resolución experimental que debe ser determinada. Para estudiar la resolución experimental, se utilizó una muestra de ⁶⁰Co. En el decaimiento de este radionucleído al ⁶⁰Ni se emite radiación γ de 1,17 MeV seguida de radiación de 1,33 MeV con una diferencia temporal de 0,73 ps, mucho menor que los 24,4 ps de resolución mínima de los canales. Entonces ambos eventos pueden ser considerados simultáneos. Se busca, entonces, la función resolución experimental $R(t)$ que indica cómo el sistema reproduce eventos instantáneos. Se calibran las ventanas para detectar las distribuciones temporales de ambos fotones. Como se puede apreciar en la figura 4, la distribución temporal obtenida tiene carácter gaussiano con un ancho $\sigma = 235,3(4)$ ps obteniendo así la función respuesta $R(t)$. Esto hace que los valores de tiempo mayores a σ puedan ser bien medidos, mientras que en regiones con tiempos menores, va a predominar esta resolución.

La función respuesta experimental cuantifica la incerteza del equipo en las medidas experimentales por lo que las mediciones tomadas en la espectrometría son deformaciones del espectro de aniquilación de los positrones $N(t)$. El espectro obtenido de las mediciones $f(t)$ es el resultado de la convolución de la función a determinar $N(t)$ y la función respuesta más una magnitud constante que modela al fondo B .

$$f(t) = R(t) \otimes N(t) + B \quad (3)$$

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se graficaron las diferencias temporales entre ambos fotones del decaimiento del ⁶⁰Co y se obtuvo una distribución gaussiana cuyo ancho resulta el tiempo de detección y procesamiento del sistema $\sigma = 235,3(4)$ ps

(Véase la figura 4).

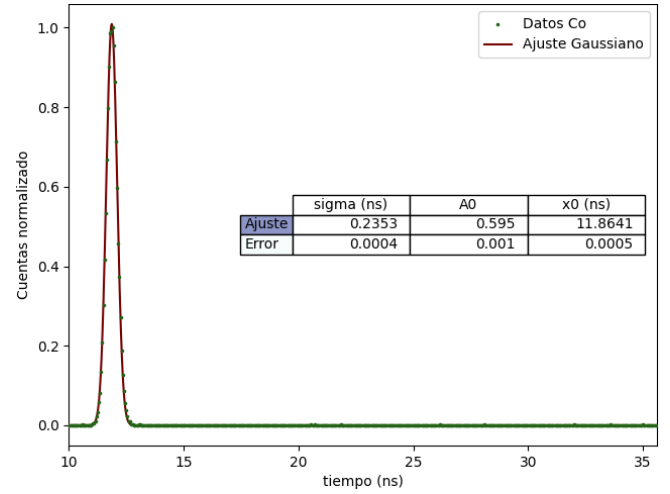


Figura 4: Ajuste Gaussiano del tiempo de procesamiento del amplificador.

Una vez obtenida la función resolución se analizan los tiempos de decaimiento. Como se puede ver en la ecuación (3), las medidas obtenidas $f(t)$ son una convolución de la función resolución $R(t)$ y el tiempo de decaimiento de positrones de las muestras de ZnO irradiado $N(t)$. Según el modelo teórico, estos decaimientos tienen que tener un carácter de exponencial decreciente ecuación (1). Por lo que se define la convolución para ajustar a los datos. Para obtener una función de orden computacional menor, se reescribió la convolución de la ecuación (3) mediante transformadas y antitransformadas de Fourier rápidas

$$\begin{aligned} R(t) \otimes G(t) &= FFT^{-1} (FFT (R(t + \delta) \otimes G(t))) \\ &= FFT^{-1} (FFT (R(t + \delta)) \times FFT (G(t))) \end{aligned} \quad (4)$$

donde $G(t) = N(t) + B$ de la ecuación (3). Por ejemplo, para la muestra sin irradiar se produce la figura 5.

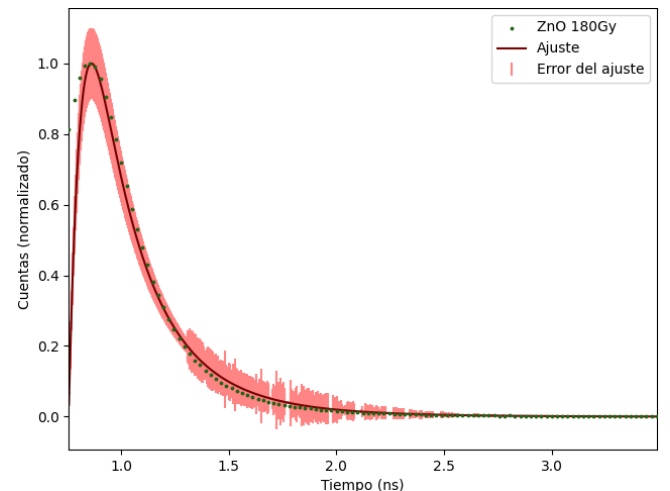


Figura 5: Ajuste con error sobre la cantidad de cuentas vs tiempo de un material de ZnO sin irradiar.

⁴Time to Amplitude Converter.

⁵Multichannel Analyzer.

Inicialmente se realizó el ajuste de los datos con la ecuación (4) considerando dos tiempos de vida media diferentes (τ_1 y τ_2) y se obtuvieron los valores reportados en la tabla I.

Gy	τ_1 (ps)	I_1	τ_2 (ps)	I_2	$\bar{\tau}$ (ps)
0	195(11)	0.95(1)	395(49)	0.05(1)	205(11)
180	196(26)	0.89(8)	395(98)	0.11(8)	218(43)
240	175(30)	0.91(9)	336(96)	0.09(9)	189(44)

Tabla I: Vida media de un positrón en un material irradiado en diferente medida.

La tabla I reporta los resultados obtenidos a partir del ajuste. Cada muestra irradiada con su respectiva dosis reporta dos tiempos de vida media diferentes. Por la intensidad I_i de cada exponencial se puede concluir que los tiempos de vida media con mayor intensidad son los que representan las aniquilaciones de positrones en el *bulk* y los de menor intensidad corresponden a los defectos. Entonces los parámetros asociados al índice $i = 1$ representan las aniquilaciones en el *bulk* y aquellos con $i = 2$ corresponden a un defecto.

El tiempo de vida media de los positrones en la i -ésima vacancia es proporcional a su tamaño porque cuanto más grande el defecto, menor será la densidad electrónica. Como se puede ver en la tabla I, la muestra irradiada con dosis de 180 Gy posee los mismos defectos que la muestra sin irradiar, el tiempo de vida media no cambió. Sin embargo, la intensidad I_2 de la probabilidad de aniquilación es mayor en la muestra irradiada con 180 Gy que en la no irradiada. Esto indicaría que la irradiación produce mayor concentración de defectos en el ZnO. Por otra parte, los resultados obtenidos en la muestra irradiada con dosis de 240 Gy podrían concordar con esta hipótesis debido al gran error porcentual en la magnitud. De todos modos, esta disminución en el tiempo de vida media de los positrones en esta muestra es atribuida a una mala convergencia del ajuste con los datos. Los resultados para las muestras sin irradiar y la menos irradiada concordaron con los resultados de la bibliografía [3], mientras que los resultados de la muestra más irradiadas no pudieron ser replicados utilizando este método.

Para la muestra irradiada con dosis de 240 Gy, se realizó un segundo análisis intentando obtener una mejor convergencia ajustando dos exponenciales decrecientes en la región donde no domina la convolución. Este método tampoco resultó efectivo ya que en este caso los errores del ajuste eran mayores que la medida. Finalmente, utilizando ambos métodos de análisis nuevamente (ajustando la ecuación (4) y ajustando exponenciales), se buscó una divacancia producto de las dosis más altas de radiación pero no pudo observarse.

IV. CONCLUSIONES

Se irradiaron tres muestras de ZnO con diferentes dosis de radiación por la fluencia de electrones. Las dosis fueron de 0 Gy, 180 Gy y 240 Gy. Haciendo uso de espectroscopía PALS, se comparó el espectro de aniquilación en las tres diferentes muestras de ZnO. Convolucionando el tiempo de detección y procesamiento del equipo con un modelo de decaimiento exponencial por vacancia, se determinaron las vidas medias de positrones en las diferentes muestras. Los resultados se reportan en la tabla I. Los resultados para la muestra irradiada con dosis de 180 Gy, en comparación con la no irradiada, indican que la irradiación aumenta la concentración de los defectos de la muestra, pero que su tamaño es el mismo que en la muestra original. Esto coincide con la bibliografía [3]. De todos modos, las vidas medias en el último material no pudieron ser determinadas con precisión debido a una mala convergencia en el ajuste de los datos. Una propuesta para mejorar esta última convergencia fue proponer la existencia de una divacancia, producto de las altas dosis de radiación. Dicha divacancia tampoco pudo ser observada en el análisis.

Este método de análisis resulta muy útil ya que es no destructivo y posee una gran resolución temporal. Además se estima que utilizando otros métodos de análisis que tengan en cuenta las múltiples formas de analizar los datos, podrían mejorar los ajustes reduciendo así los errores.

REFERENCIAS

- [1] R.M. Nieminen M.J. Puska. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. 1994.
- [2] P. Hautojarvi. Positrons in solids. 1979.
- [3] B. Marí M.A. Hernández-Fenollosa, L.C. Damonte. Defects in electron irradiated ZnO single crystals. 2005.
- [4] R. W. Siegel. Positron annihilation spectroscopy. 1980.