

11161

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

CENTRO DE ASIMILACIÓN TECNOLÓGICA

**Termoluminiscencia del diamante sintético
depositado sobre sustrato de wolframato**



TESIS
QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS
PARA OBTENER EL GRADO DE :
MAESTRA EN INGENIERÍA
P R E S E N T A :
ING. YOLANDA BENÍTEZ TREJO

Cuautitlán Izcalli, México
Septiembre 2003

TESIS CON
FALLA DE CUBIERTEN

9



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN UNAM
DIRECCION**

OFICIO/FES-C/D/1117/08/2003.

ASUNTO: Designación de Jurado.

BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE
JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN DE POSGRADO
DE LA DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
Presente.

La Dirección de esta Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, autoriza a la alumna **BENITEZ TREJO YOLANDA** con número de expediente **100981033** y número de cuenta **7202565-9**, para presentar su examen de grado de la **Maestría en Ingeniería (Metal-Mecánica)** con la tesis titulada **"TERMOLUMINISCENCIA DEL DIAMANTE SINTÉTICO DEPOSITADO SOBRE SUSTRATO DE MOLIBDENO"**, a quien se le ha designado el siguiente jurado:

Presidente:	DRA. FRIDA MARÍA LEÓN RODRÍGUEZ
Vocal:	DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES
Secretario:	DR. DEMETRIO MENDOZA ANAYA
Primer Suplente:	DR. LUIS MIGUEL APÁTIGA CASTRO
Segundo Suplente:	M. en I. HÉCTOR ENRIQUE CURIEL REYNA

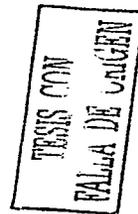
Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU "
Cuautitlán Izcalli, Méx., a 14 de agosto del 2003.


DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR

c.c.p. Exp. Alumno
c.c.p. Archivo
JAMC/PRN/ssgu







*¿Dónde te hallabas tú cuando yo fundé la tierra?. Infórma/me/, si de veras
conoces el entendimiento.*

*¿Quién fijó sus medidas, si acaso lo sabes, o quién extendió sobre ella el
cordel de medir?*

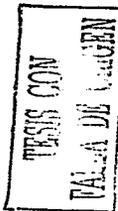
*¿En qué han sido hundidos sus pedestales con encajaduras, o quién colocó su
piedra angular,
cuando las estrellas de la mañana gajosamente clamaron a una,
y todos los hijos de Dios empezaron a gritar en aplauso?*

Job 38:4-7

La ciencia ha progresado mucho durante unos tres mil años transcurridos desde que Jehová planteó esas preguntas a Job. Sin embargo, ni nosotros ni los mejores físicos podemos explicar completamente los fenómenos de la naturaleza, esto nos invita a prestar atención sobre la creación y muchas otras cosas de las maravillosas obras de Jehová que deberían influir en nuestro modo de ver al Creador.

Por eso Jehová, te doy las gracias por permitirme conocer una pequeña parte de tu creación.

Yolanda



CR

A Felisa Hernández Romero

Gracias por compartir tu vida conmigo, fuese un regalo de tu vida, tu entrega y devoción me tienen preciado en esta vida, y sé que siempre seré eternamente nuestro amor pues entre nosotros no hay distancia ni tiempo, ni espacio, lo único que puede separarnos momentáneamente fue el signo de la muerte pero... al final podrá verte llegar y ahí estaré esperándote para continuar con este gran amor que siempre nos unió en la tierra que Jehová nos prometió.

*A mis hijos
Solanda Ixchel
José Luis*

Porque en su sola presencia he conocido el vector de mi vida y la fuente de mis anhelos, luchan siempre por la vida que realmente te es para que podamos compartir juntos eternamente.

*A mis hermanos en la fe
Dios los continúa con ellos
y siempre he sido un espejo
fuerte.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADEZCO

La atinada dirección del Dr. Víctor Castaño Meneses en el desarrollo de este trabajo.

El apoyo brindado por el Dr. Miguel Apátiga por su intervención en la elaboración de la investigación.

Al Dr. Demetrio Mendoza Anaya por su valiosa dirección, tiempo y apoyo que permitieron el logro de esta labor.

Al Dr. Pedro González por su colaboración.

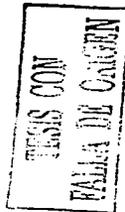
Todos ellos forman un gran equipo, gracias.

El apoyo brindado por las siguientes instituciones:

*Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (FATA-
IFUNAM)*

Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ)

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES-C UNAM)



E

12 10 000000 00 000000 000000
 12 10 000000 00 000000 000000

RESUMEN	2	Métodos de deposición del diamante	
		Deposición Química de Vapor (CVD)	22
CAPÍTULO 1		Método de Combustión de Flama (CF)	24
NATURALEZA DEL DIAMANTE		Aplicaciones Científicas	27
Periodos en la Historia de la Síntesis		Aplicaciones Industriales	27
del Diamante	3		
Periodo intuitivo (empírico)	3	CAPÍTULO 2	
Periodo teórico	4	NATURALEZA DE LA	
Periodo experimental	5	RADIACIÓN	
Características generales del Carbono	5	Radiación	29
Alotropía del Carbono	6	Espectro electromagnético	30
Grafito	6	Radiación Ionizante	31
Fuleroeno	6	Fuentes de radiación gamma	32
Diamante	8	Radiación Ultravioleta	33
Estructura cristalina del diamante	10	Incidencia de la radiación	
Diamante natural	12	sobre la materia	34
Diamante sintético	12	Dispersión coherente	36
Principales propiedades del diamante	13	Efecto fotoeléctrico	36
Síntesis y caracterización del diamante	14	Efecto Compton	37
Obtención natural del diamante	14	Producción de pares	39
Síntesis del diamante	15	Coefficiente de absorción total de	
La reacción química	15	la radiación	40
Características del sustrato	17	Dosimetría y aplicaciones de la	
El carburo como catalizador	18	radiación	41
Caracterización del diamante	18	Medición de la dosis absorbida	41
Espectroscopia Raman Laser	18		
Microscopía electrónica SEM		CAPÍTULO 4	
(Scanning Electron Microscopy)	19	TERMOLUMINISCENCIA	
TEM	20	Luminiscencia	42
XRD (Difracción de rayos X)	21	Termoluminiscencia	43
		Formación de ontes móviles o	

TESIS CON
 FALLA DE VALORES

F

portadores de energía	44
Formación de la curva TL	48
Desvanecimiento de la señal TL	49
Respuesta TL en función de la Dosis	49
Cinética del fenómeno	51
Deconvolución	54

CAPÍTULO 4 FASE EXPERIMENTAL

Introducción	56
Desarrollo experimental	57
Preparación del sustrato	57
Crecimiento de película	57
Caracterización por SEM y RAMAN	58
Preparación de las muestras para la irradiación	59
Irradiación	59
Lectura de las muestras	59

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la muestra	61
Imagen SEM	61
Espectro RAMAN	61
Pastillas obtenidas	62
Resultados UV	63
Resultados Gammas	67

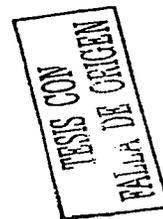
CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

Desvanecimiento de la señal TL	76
Perspectivas	76
Como material dosimétrico	76

REFERENCIAS	79
-------------	----

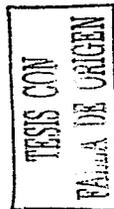
ÍNDICE	83
--------	----



RESUMEN

El Carbono tiene muchas aplicaciones en la industria, medicina, arqueología y otras ramas de la ciencia. Una de las formas alotrópicas del carbono es el diamante, cuya reactividad química es menor que la del carbono en forma de grafito y de otras formas amorfas. El diamante tiene la ventaja de ser un material muy resistente a los factores ambientales, no es tóxico, cuenta con gran sensibilidad para medir dosis de radiaciones ultravioleta, gamma y beta entre otras, además de importantes propiedades termoluminiscentes (TL), por su cercana equivalencia con el tejido vivo ha llamado la atención en el campo de la dosimetría termoluminiscente. Aunque en la actualidad existen gran cantidad de trabajos de investigación al respecto, éstos no han sido suficientes para entender su comportamiento.

En este trabajo se presenta un análisis del comportamiento termoluminiscente inducido por la radiación gamma en diamante policristalino en forma de polvo, sintetizado por el método de combustión de flama sobre sustrato de molibdeno. Se presentan los resultados acerca de la influencia de la radiación gamma inducida sobre pastillas de diamante sintetizado por el método de combustión de flama utilizando teflón como aglutinante y obteniendo la señal termoluminiscente. Los resultados mostraron que este material presenta una curva TL ancha, con una intensidad máxima a 260°C y una respuesta lineal, entre 1 y 30 Gy. Por arriba de estas dosis, la intensidad máxima del pico se desplaza a 290°C cambiando la linealidad de su respuesta. El estudio indica además una apreciable pérdida de la intensidad TL durante las primeras horas, mientras que a partir de las 24 horas se reduce a un mínimo.



NATURALEZA DEL DIAMANTE

Su nombre se deriva de la palabra griega "adamas" que significa inconquistable, invencible.

Periodos en la historia de la síntesis del diamante

Período intuitivo (empírico)

Después de que se hizo evidente que el grafito y el diamante estaban compuestos sólo de carbono, se iniciaron inmediatamente las tentativas de sintetizar diamantes. El ruso V.N. Karazin [1] realizó experimentos de la combustión del carbón, pretendiendo crear el diamante, no se conservan notas de su experimentación. En 1823 se obtuvieron cristales muy duros que bajo análisis resultaron ser diamante.

En 1880 el científico inglés Hanney calentó una mezcla de hidrocarburos con sales de litio y sodio en tubos de acero soldados herméticamente, se encontraron cristales brillantes que rayaban el corindón (el siguiente mineral después del diamante por su dureza), se quemaban sin residuo en la llama de un quemador y no se disolvían en ácido hidrofúorico. El científico francés Henry Moissan empleó el horno eléctrico inventado por él mismo para disolver: hierro, carbono puro, carbón de azúcar y vertía esta solución en agua fría. Se publicaron resultados en 1889, en este mismo año K.D. Jruschev de la Academia de Petersburgo disolvía el carbono en plata líquida, ésta al enfriarse producía altas presiones obteniendo un polvo que al separarse tenía las propiedades del carbono.

En 1917 el fisico-químico alemán Ruff hizo una comprobación minuciosa de todos los métodos publicados de síntesis del diamante y sacó la siguiente conclusión "A excepción de Moissan, nadie logró obtener el diamante sintético. Es posible que Moissan lo obtuviera, pero no se ha demostrado....". Los cristales considerados como diamante, eran carburos de composición compleja, que tenían una alta dureza. Se conservan aún los diamantes de Hannay (12 granos) obtenidos por él en el Museo Británico. En 1943 Banister y Lonsdale realizaron su examen radiográfico y descubrieron que once cristales

son realmente diamantes y al alumbrarlos con luz ultravioleta se descubrió que son diamantes naturales (¡vaya fraude!); sin embargo, ésto sirvió como base para encontrar que la formación del diamante puede suceder en la zona de su metaestabilidad.

En el Instituto de Física de Altas Presiones de la Academia de Ciencias de la URSS mostraron que para distintos materiales de carbono la transformación a diamante ocurre a distintas temperaturas y presiones. Así los cálculos de O. I. Leipunski dan para la transformación del grafito en diamante el valor de 50,000 atm a la temperatura de 1000°K. Para la transformación del carbono vitrificado a diamante a la misma temperatura, se requieren solamente 15,000 atm.

Conforme a O. I. Leipunski, "con el trabajo de Ruff ha finalizado el período empírico de la síntesis del diamante". Se ha aclarado que el diamante no se puede hacer a la ventura. Es necesario determinar la temperatura y presión exactas, por encima de las cuales el diamante es más estable que el grafito y realizar la cristalización precisamente en estas condiciones.

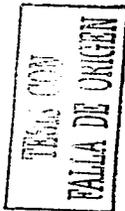
Período teórico

El físico alemán Simon pretendió determinar teóricamente la zona de estabilidad del diamante y el grafito y hallar los límites entre estas zonas. Encontró la dependencia entre la presión y la temperatura, para las cuales se obtiene el equilibrio del diamante y el grafito. Sus resultados demostraron el carácter de esta dependencia, pero no pudieron ser exactos, por eso en 1926 cuando realizaba sus cálculos, muchas magnitudes fueron medidas con poca fiabilidad.

El soviético O. I. Leipunski tenía valores de las capacidades calóricas del diamante y el grafito, los calores de combustión fueron obtenidos también en 1937 por los norteamericanos Jessop y Rossini. Apoyándose en sus datos, Leipunski determinó la curva de equilibrio grafito-diamante. Este trabajo finalizado por Leipunski en 1939, se considera clásico, se mencionaron otras posibilidades de la síntesis del diamante: la intensificación de los cristales iniciadores de diamante en la fase gaseosa, la obtención de grandes diamantes policristalinos mediante la sinterización de diminutos polvos de diamante, y también formuló las condiciones de obtención del diamante artificial (combinación del medio, presión y temperatura).

En 1942 el soviético D.A. Frank-Kamenetski, resolvió los problemas teóricos de la síntesis del diamante de la fase gaseosa. Sus trabajos no fueron publicados debido a la guerra.

Desde entonces ha pasado mucho tiempo, en el diagrama de fase del carbono se ha extendido hasta un millón de atmósferas y 5000°K. El diagrama de fase del carbono, calculado por Bandy, se halló incluso lugar para una modificación más —el carbono 3— (carbono metálico). Bajo la acción de la presión cerca de 600 mil atmósferas el diamante debe transformarse en carbono metálico. Los trabajos experimentales del académico L. F. Vereschagin y otros investigadores confirmaron la posibilidad de esa transformación.



En 1955 los científicos norteamericanos Brandy, Hall, Strong y Wentorf publicaron un artículo acerca de la síntesis del diamante en su laboratorio siendo éstos reconocidos como los primeros en sintetizar el diamante cuando realmente fueron los segundos. En julio de 1960 el diamante fue sintetizado por científicos soviéticos dirigidos por L.F. Vereschagin. Y presentado en la Sesión Plenaria del CC del PCUS, el presidente de la Academia de Ciencias de la URSS M.V. Keldysh comunicó sobre el logro.

Hoy día, los métodos de síntesis se perfeccionan continuamente: la técnica y la industria exigen nuevas especies de materiales extraduros de calidad elevada. La creación de los diamantes en el laboratorio es solo el principio, ya que la finalidad es organizar su producción en la industria..

CARACTERÍSTICAS DEL CARBONO

El Carbono de símbolo C, es un elemento crucial para la existencia de los organismos vivos, y tiene muchas aplicaciones en la industria, medicina, arqueología y otras ramas de la ciencia. Su número atómico es 6; y pertenece al grupo 14 (o IVA) en la tabla periódica de los elementos (ver tabla 1).

Tabla 1. Características del carbono

<p>Número atómico</p> <p>6</p> <p>C</p> <p>Carbono</p> <p>12,011</p> <p>2-4</p> <p>Estructura</p> <p>Simbolo</p> <p>Nombre</p> <p>Masa atómica</p>	MASA ATÓMICA	NÚMERO ATÓMICO	NÚMEROS DE OXIDACIÓN	ESTADO
	12.01115	6	±4,2	SÓLIDO

El carbono amorfo se encuentra con distintos grados de pureza como el carbón de leña, carbón, coque, negro de carbono y negro de humo. Tiene la capacidad única de enlazarse con otros átomos de carbono para formar compuestos en cadena y cíclicos muy complejos. Esta propiedad conduce a un número casi infinito de compuestos, siendo los más comunes los que contienen carbono e hidrógeno. A temperaturas normales, el carbono se caracteriza por su baja reactividad, a altas temperaturas reacciona directamente con la mayoría de los metales formando carburos, interacciona con el oxígeno formando monóxido de carbono CO y dióxido de carbono CO₂. El carbono forma también compuestos con la mayoría de los elementos no metálicos.

ALOTROPIA DEL CARBONO

Alotropía, es la propiedad de un elemento químico de presentarse en dos o más formas físicas distintas. El carbono, por ejemplo, presenta alotropía en las formas de grafito, diamante y fulereno (Buckminsterfullereno). Las propiedades físicas de sus diferentes estructuras difieren considerablemente a causa de su estructura cristalina. Debido a la distinta configuración en la estructura de sus átomos, las formas alotrópicas de un elemento presentan diferentes valores en sus propiedades físicas, como el color, brillo, densidad, dureza, olor y conductividad eléctrica y térmica.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Es una de las formas alotrópicas del carbono; también se llama plumbagina o plomo negro. En la naturaleza tiene forma de mineral con impurezas y se encuentra distribuido por el mundo; hay yacimientos importantes en Inglaterra, Siberia, Madagascar, Sri Lanka, Canadá y Estados Unidos. Se puede fabricar cociendo una mezcla de coque de petróleo y brea de carbón a 950 °C durante un tiempo que oscila entre once y trece semanas, transfiriendo luego el producto cocido a un horno eléctrico a una temperatura cercana de 2,800 °C durante cuatro o cinco semanas. El proceso es en su mayor parte una técnica de altas temperaturas y un procedimiento de refinado, ya que casi todas las impurezas de los óxidos metálicos del carbón en bruto se reducen a metal y se evaporan. Aunque la composición química del grafito es la misma que la del diamante, difiere de este mineral en casi todas sus propiedades físicas. El grafito es negro y opaco, tiene un lustre metálico y una densidad de entre 2,09 y 2,2 g/cm³. Al ser muy blando (dureza entre 1 y 2) mancha cualquier cosa que toque y tiene tacto grasoso o escurridizo. Cristaliza en el sistema hexagonal (ver figura 1), no en forma de cristales bien desarrollados sino como escamas o masas irregulares grandes. Es el único material no metálico que conduce bien la electricidad; sin embargo, a diferencia de los otros conductores eléctricos, transmite mal el calor, es más estable que el diamante en 2.9 kJ mol⁻¹ a 300°K y 1 atm. de presión.

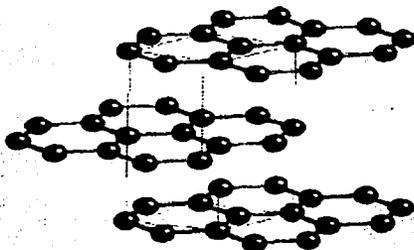


Figura 1. Estructura del grafito. [2]

Fullereno (Buckminsterfullereno)

La síntesis, caracterización y propiedades de los fullerenos fueron investigados por Kroto et al. [3, 4, 5] en 1985, la síntesis a gran escala de los fullerenos se desarrolló en 1990 (Kratschmer, W. et al). En 1985, los científicos volatilizaron el grafito para producir una forma estable de molécula de carbono consistente en 60 átomos de carbono dispuestos en una forma esférica parecida a un balón de fútbol (el fullereno C₆₀ forma un 'globo' constituido por veinte hexágonos y doce pentágonos). La molécula recibió el nombre de buckminsterfullereno ('pelota de Bucky' para acortar) en honor a Richard Buckminster Fuller, el inventor de la cúpula geodésica (ver figura 2).

Período experimental

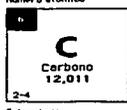
En 1955 los científicos norteamericanos Brandy, Hall, Strong y Wentorf publicaron un artículo acerca de la síntesis del diamante en su laboratorio siendo éstos reconocidos como los primeros en sintetizar el diamante cuando realmente fueron los segundos. En julio de 1960 el diamante fue sintetizado por científicos soviéticos dirigidos por L.F. Vereschagin. Y presentado en la Sesión Plenaria del CC del PCUS, el presidente de la Academia de Ciencias de la URSS M.V. Keldysh comunicó sobre el logro.

Hoy día, los métodos de síntesis se perfeccionan continuamente: la técnica y la industria exigen nuevas especies de materiales extraduros de calidad elevada. La creación de los diamantes en el laboratorio es solo el principio, ya que la finalidad es organizar su producción en la industria..

CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL CARBONO

El Carbono de símbolo C, es un elemento crucial para la existencia de los organismos vivos, y tiene muchas aplicaciones en la industria, medicina, arqueología y otras ramas de la ciencia. Su número atómico es 6; y pertenece al grupo 14 (o IVA) en la tabla periódica de los elementos (ver tabla 1).

Tabla 1. Características del carbono

Número atómico	MASA ATÓMICA	NÚMERO ATÓMICO	NÚMEROS DE OXIDACIÓN	ESTADO
 <p>Símbolo Nombre Masa atómica</p>	12.01115	6	±4,2	SÓLIDO

El carbono amorfo se encuentra con distintos grados de pureza como el carbón de leña, carbón, coque, negro de carbono y negro de humo. Tiene la capacidad única de enlazarse con otros átomos de carbono para formar compuestos en cadena y cíclicos muy complejos. Esta propiedad conduce a un número casi infinito de compuestos, siendo los más comunes los que contienen carbono e hidrógeno. A temperaturas normales, el carbono se caracteriza por su baja reactividad, a altas temperaturas reacciona directamente con la mayoría de los metales formando carburos, interacciona con el oxígeno formando monóxido de carbono CO y dióxido de carbono CO₂. El carbono forma también compuestos con la mayoría de los elementos no metálicos.

ALOTROPÍA DEL CARBONO

Alotropía, es la propiedad de un elemento químico de presentarse en dos o más formas físicas distintas. El carbono, por ejemplo, presenta alotropía en las formas de grafito, diamante y fullereno (Buckminsterfullereno). Las propiedades físicas de sus diferentes estructuras difieren considerablemente a causa de su estructura cristalina. Debido a la distinta configuración en la estructura de sus átomos, las formas alotrópicas

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Es una de las formas alotrópicas del carbono; también se llama plumbagina o plomo negro. En la naturaleza tiene forma de mineral con impurezas y se encuentra distribuido por el mundo; hay yacimientos importantes en Inglaterra, Siberia, Madagascar, Sri Lanka, Canadá y Estados Unidos. Se puede fabricar cociendo una mezcla de coque de petróleo y brea de carbón a 950 °C durante un tiempo que oscila entre once y trece semanas, transfiriendo luego el producto cocido a un horno eléctrico a una temperatura cercana de 2,800 °C durante cuatro o cinco semanas. El proceso es en su mayor parte una técnica de altas temperaturas y un procedimiento de refinado, ya que casi todas las impurezas de los óxidos metálicos del carbón en bruto se reducen a metal y se evaporan. Aunque la composición química del grafito es la misma que la del diamante, difiere de este mineral en casi todas sus propiedades físicas. El grafito es negro y opaco, tiene un lustre metálico y una densidad de entre 2,09 y 2,2 g/cm³. Al ser muy blando (dureza entre 1 y 2) mancha cualquier cosa que toque y tiene tacto graso o escurridizo. Cristaliza en el sistema hexagonal (ver figura 1), no en forma de cristales bien desarrollados sino como escamas o masas irregulares grandes. Es el único material no metálico que conduce bien la electricidad; sin embargo, a diferencia de los otros conductores eléctricos, transmite mal el calor, es más estable que el diamante en 2.9 kJ mol⁻¹ a 300°K y 1 atm. de presión.

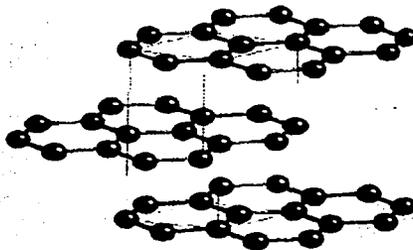


Figura 1. Estructura del grafito. [2]

Fullereno (buckminsterfullereno)

La síntesis, caracterización y propiedades de los fullerenos fueron investigados por Kroto et al. [4, 5] en 1985, la síntesis a gran escala de los fullerenos se desarrolló en 1990 (Kratschmer, W. et al). En 1985, los científicos volatilizaron el grafito para producir una forma estable de molécula de carbono consistente en 60 átomos de carbono dispuestos en una forma esférica parecida a un balón de fútbol (el fullereno C₆₀ forma un 'globo' constituido por veinte hexágonos y doce pentágonos). La molécula recibió el nombre de buckminsterfullereno ('pelota de Bucky' para acortar) en honor a Richard Buckminster Fuller, el inventor de la cúpula geodésica (ver figura 2).



Figura 2. Buckminster Fuller's dome-Expo'67 Montreal. Cortesía de B. Eggen (Univ. de Sussex)

Este descubrimiento fue el resultado de las investigaciones, sobre la formación de compuestos de carbono en el interior de las estrellas, realizadas por el británico Harold W. Kroto et. al, en colaboración con los estadounidenses Robert F. Curl y Richard E. Smalley; los tres científicos recibieron el Premio Nobel de Química en 1996. Existen otros fulerenos que poseen más átomos de carbono y sus formas son versiones alargadas del fullereno inicial (ver figura 3) en una forma sólida llamada fullerita, es un sólido amarillo transparente.

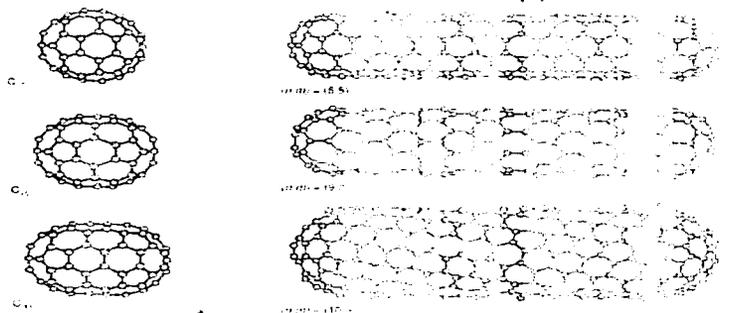


Figura 3. Estructura de los nanotubos. [6]

Los átomos de carbono pueden unirse entre sí de diferentes maneras y formar sustancias con propiedades diferentes [7].

Existen también versiones tubulares de fulerenos en forma sólida llamados nanotubos (ver figura 4). Una de las propiedades más sorprendentes de los fulerenos es el que se pueden introducir átomos de elementos en la 'jaula' de átomos de carbono; así se puede obtener una versión de 'envoltura contraída' de cada elemento del sistema periódico. Cuando se introducen átomos de metal en los tubos tipo fullereno, el

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

material resultante es como un alambre aislado unidimensional. Otra propiedad importante es que ciertos compuestos de fulereno (el K_3C_{60}) son superconductores a bajas temperaturas.

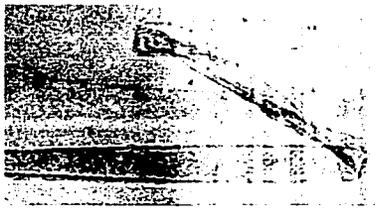


Figura 4. Nanotubo en zigzag.

La síntesis en cadenas largas realizadas por Ebbesen y Ajayan son investigaciones recientes de las formas alotrópicas del carbono [8]. El método de obtención de fulereno es un método de desintegración por microondas basado en la expulsión de pares de carbones que se condensan sobre una superficie de dióxido de silicio, formando pequeñísimos cristales de diamante que se acumulan formando una película delgada suave. Las aplicaciones iniciales de las películas de fulerenos para cubrir partes mecánicas metálicas permiten reducir la fricción, algunas de sus aplicaciones son: en ejes rotatorios de bombas, engranes, piezas mecánicas, etc. Los procesos de producción también pueden permitir investigaciones por ejemplo, en el campo de las micromáquinas para construir engranes y motores con recubrimiento de diamante. También se encuentran aplicaciones en la medicina para la cura del cáncer.

Diamante

En la figura 5 se muestra el diamante en bruto en su roca matriz. Se encuentran diamantes en tubos de kimberlita, grava aluvial y restos de glaciares. El peso de cada diamante se da en quilates, considerando que cada quilate es igual a 200 miligramos. Además de la talla y pulido, de la presencia de defectos y del color, el peso en quilates de un diamante determina su valor.



Figura 5. Diamante en bruto en su roca matriz

El diamante es la sustancia natural más dura de la tierra. Recibe un índice 10 en la escala de dureza de Mohs, ideada por el mineralogista alemán Friedrich Mohs para

expresar la dureza relativa entre 1 y 10, en la tabla 2 se muestran los diferentes valores para esta escala.

Tabla 2. Escala de dureza de Mohs

MINERAL	DUREZA	PRUEBA COMÚN
Talco	1	Se raya con una uña
Yeso	2	
Calcita	3	Se raya con una moneda de cobre
Fluorita	4	Se raya con la hoja de un cuchillo
Apatito	5	o el cristal de una ventana
Feldespató	6	Raya una hoja de cuchillo o el
Cuarzo	7	cristal de una ventana
Topacio	8	
Corindón	9	
Diamante	10	Raya todos los materiales comunes

Su dureza se manifiesta en su resistencia al rayado; no tiene un valor constante, pues varía con la dirección de rayado, siendo mayor sobre las superficies paralelas a los planos del octaedro que sobre las paralelas a los planos del dodecaedro. También depende, en una misma cara, de la dirección de corte.

El índice de refracción del diamante (ver figura 6) es ligeramente distinto para cada color de la luz, por lo que la luz blanca se divide en sus componentes dando lugar a los fuegos multicolores de los diamantes. Su color suele ser azul claro, pero puede ser amarillo, naranja, blanco lechoso o rojo, dependiendo de las impurezas que se encuentren dentro de su estructura.



Figura 6. El brillo de los diamantes se debe a su elevado índice de refracción.

Algunos diamantes muestran fluorescencia (un intervalo corto de luminiscencia) cuando se exponen a la luz del sol o de otra fuente ultravioleta, son buenos conductores del calor, por tanto se siente frío al tocarlos, la mayoría de ellos son malos conductores de la electricidad, por lo que se cargan positivamente cuando se frota.

Otra característica del diamante es su resistencia al ataque de ácidos y álcalis. El diamante calentado en una atmósfera de oxígeno, arde cuando alcanza una temperatura de unos 800°C, formando dióxido de carbono.

Estructura cristalina del diamante

Cada átomo de carbono en la red cristalina del diamante tiene cuatro vecinos equivalentes dispuestos bajo un ángulo de 109°30' uno con respecto a otro. Cada uno de los cuatro electrones de valencia forma un enlace covalente con uno de los electrones del átomo vecino. El enlace covalente se caracteriza por su alta energía de amarre. A partir de los elementos de la estructura cristalina del diamante se construyen los cristales, que ordinariamente tienen forma de octaedro, rombododecaedro, hexaecaedro, cubo, y a veces se encuentran combinaciones de estas figuras (ver figura 7). En algunas caras del cristal de diamante pueden observarse las etapas de su crecimiento.



a)



b)

Figura 7. a) Cristal de diamante. b) Disposición tetraédrica de los átomos de carbono en los enlaces covalentes del diamante [9].

En la figura 7 a) se muestran las etapas de crecimiento que resaltan en las caras de forma octaédrica del cristal de diamante que se observa en la figura 7 b).

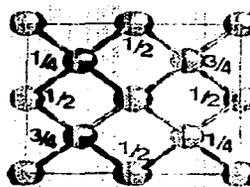
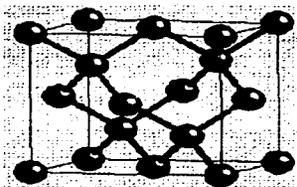


Figura 8. Hay ocho átomos y cuatro puntos equivalentes por celda unitaria.

En la figura 8 se observan átomos alternados de la estructura para facilitar su identificación. Los átomos revelan una red cristalina cúbica centrada en la cara (CCF),

TALLA CON
 PALLA DE ORIGEN

esto se demuestra en mediciones realizadas por difracción de rayos X. Los átomos sombreados tienen el mismo número de vecinos (cuatro) que los átomos no sombreados. Nótese, sin embargo, que no son estrictamente equivalentes, porque los vecinos no están en la misma dirección en los átomos no sombreados. Hay ocho átomos de carbono por celda unitaria, y cada una de ellas tiene cuatro sitios equivalentes. La constante de red cristalina del diamante (la distancia en la cual se repite completamente la estructura) constituye 3.657Å ($\text{Å} = 10^{-10}\text{m} = 1\text{ Angstrom}$).

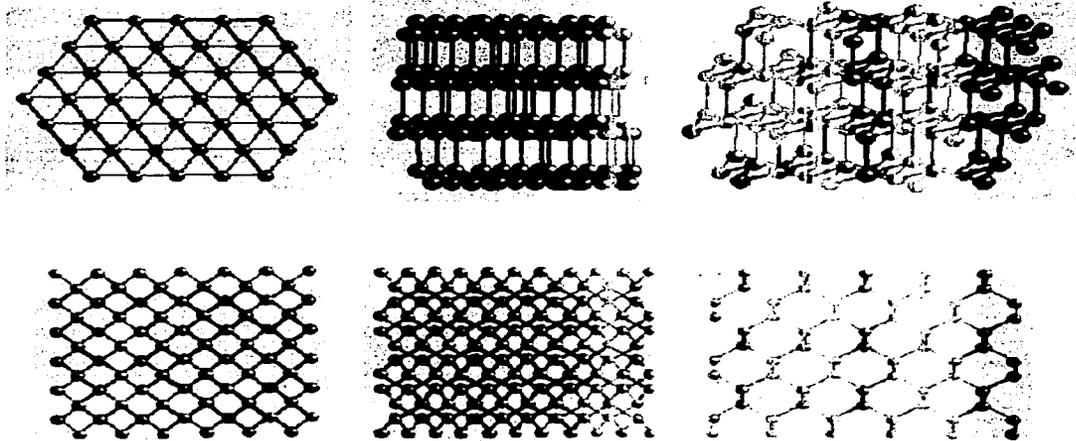


Figura 9. Vistas de la estructura cristalina del diamante.

La figura 9 nos muestra vistas desde diferentes ángulos de la estructura cristalina del diamante. Aunque el grafito puede convertirse directamente en diamante a temperaturas por debajo de los 4000 K y presiones por debajo de los 2.5 GPa , a fin de obtener velocidades sustanciales de conversión, se usan como catalizador los metales de transición como, cromo, hierro o platino. En la figura 10 se muestra el diagrama de fases del carbono. Desde diferentes ángulos, se observa que en la zona de alta-temperatura alta-presión (HPHT) el grafito se convierte en diamante en un intervalo de presiones de 5 a 12 GPa y temperaturas de 1200 a 2300 K mediante el uso de agentes catalizadores.

INSTITUTO
 DE INVESTIGACIONES
 CIENTÍFICAS
 DEL CONSEJO NACIONAL
 DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

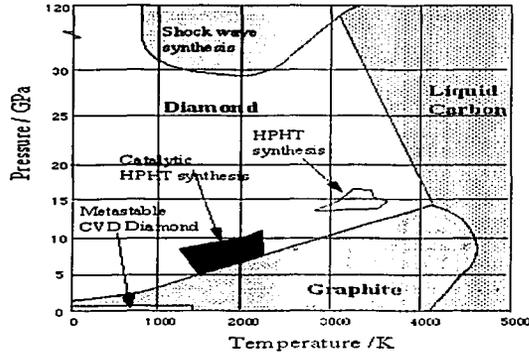


Figura 10. Diagrama de fases del carbono. [10]

Parece ser que se forma una película de metal fundido sobre el grafito, la cual disuelve una parte del mismo y reprecipita como diamante, que es menos soluble. Se puede llevar a cabo una producción industrial de diamantes de alta calidad hasta de 0.1 quilates a precios de competencia; aproximadamente el 40% de la producción mundial de diamantes industriales es sintética.

La reactividad química del diamante es mucho menor que la del carbono en forma de grafito macrocristalino, o de las diversas formas amorfas. Se puede hacer arder al diamante en el aire, calentándolo de 600 a 800° C.

Diamante natural

El diamante natural se clasifica por el tipo y cantidad de impurezas que se encuentran dentro de él.

Diamante Tipo Ia – El diamante más puro de este tipo, contiene 0.3% de nitrógeno.

Diamante Tipo Ib – Muy raro, existe con menos del ~0.1% en estado natural, pero todos los diamantes industriales son de este tipo. Contiene nitrógeno en concentraciones arriba de 500 ppm.

Diamante Tipo IIa - Muy raro en estado natural, estos diamantes contienen pequeñas cantidades de nitrógeno que no puede ser fácilmente detectado por mediciones de absorción UV o IR.

Diamante Tipo IIb – Extremadamente raro en estado natural. Tiene una concentración muy baja de nitrógeno (menor que el tipo IIa) el cristal es un semiconductor tipo p.

Diamante sintético

Se ha obtenido desde los principios de 1950, por un proceso llamado High Pressure High Temperature Synthesis (HPHT). Éste trata de reproducir las condiciones naturales

TESIS CON
 VALIA DE ORIGEN

bajo las cuales se supone se produce el diamante natural en la tierra. El grafito se pone dentro de una prensa hidráulica a alta presión y temperatura y posteriormente se le agrega un medio metálico que se usa como catalizador, que permite convertir el grafito en diamante en unas cuantas horas. Los cristales de diamante producidos por este método son de pocos mm de tamaño, se usan para herramientas de corte de uso industrial.

Es de interés mundial el hecho de que el diamante requiera ser producido en forma de películas finas o capas policristalinas producidas por el método de deposición química de vapor (CVD, Chemical Vapor Deposition) usando técnicas de deposición de gases de hidrocarburo (típicamente el metano) en un exceso de hidrógeno. El diamante obtenido por este método puede mostrar propiedades mecánicas, tribológicas, e incluso electrónicas comparables a las del diamante natural. Hay mucho optimismo en que se demostrará que los métodos de obtención de diamante por CVD será una alternativa económicamente viable comparada con los métodos de HPHT tradicionales.

Principales propiedades del diamante

La tabla 3 muestra las propiedades del diamante y su potencialidad en muchos campos de ciencia. Observe cualesquiera de sus características - electrónica, estructural u óptica - y el valor asociado y podrá comprobar que bajo cualquier circunstancia el diamante es invariablemente 'Lo mejor de lo mejor' [1]. Dadas sus propiedades, posee gran cantidad de aplicaciones incluyendo su uso como una gema preciosa, fregadero de calor, abrasivo, y su aplicación en insertos para herramientas de corte

Tabla 3. Propiedades del diamante. [12]

Propiedad	Valor	Unidades
Dureza	10,000	kg/mm ²
Resistencia a la tensión	> 1.2	GPa
Resistencia a la compresión	> 110	GPa
Velocidad del sonido	18,000	m/s
Densidad	3.52	g/cm ³
Módulo de Young	1.22	GPa
Módulo de Poisson	0.2	Adimensional
Coefficiente de expansión térmica	0.0000011	/K
Conductividad Térmica	20.0	W/cm-K
Parámetro de choque térmico	30,000,000	W/m
Temperatura de Debye	2,200	K
Índice de refracción óptica (a 591 nm)	2.41	Adimensional
Compresibilidad	8.3 x 10 ⁻¹³	M ² /N
Coefficiente de expansión térmica a temperatura	0.8 x 10 ⁻⁶	K

CALLE DE ORIGEN

Propiedad	Valor	Unidades
ambiente		
Transmisibilidad Óptica (de nm hasta espectro IR)	225	Adimensional
Constante dieléctrica	5.7	Adimensional
Deformación dieléctrica	10,000,000	V/cm
Movilidad del electrón	2,200	cm ² /V-s
Movilidad de huecos	1,600	cm ² /V-s
Velocidad de saturación del electrón	27,000,000	cm/s
Velocidad de saturación de huecos	10,000,000	cm/s
Bandgap	5.45	eV
Resistividad	10 ¹³ - 10 ¹⁶	Ohm-cm

Se pueden diferenciar en dos campos las propiedades del diamante:

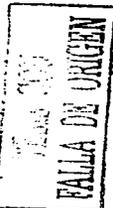
1. Propiedades que no experimentan variación perceptible entre diferentes ejemplares de diamantes de calidad de piedra preciosa. A este grupo pertenecen la densidad, dureza, elasticidad, dilatación térmica, calor específico, conductividad térmica, refrigerancia, dispersión, fotoelasticidad, constante dieléctrica, susceptibilidad magnética, efecto de Faraday, efecto Raman y absorción infrarroja de los órdenes segundo y superiores.
2. Propiedades que experimentan variaciones a menudo de naturaleza muy notable entre diferentes diamantes. Por mencionar la absorción infrarroja de primer orden, espectros de absorción en las regiones visible y ultravioleta, fluorescencia producida por la luz visible, radiación ultravioleta, fosforescencia, fotoconductividad, intensidad y precisión de las reflexiones Laue y Bragg de rayos X y reflexiones dinámicas de rayos X.

El diamante soporta sin presencia de oxígeno un calentamiento hasta de 2000°C, sin embargo a la presencia de éste a temperatura superior a 1500°C el diamante se oxida con facilidad y se transforma en grafito. Esta propiedad del diamante limita la aplicación de este material como herramientas de corte, puesto que a grandes velocidades el diamante se calienta debido al rozamiento y se oxida con el oxígeno del aire: sucede el desgaste químico del diamante.

El diamante natural se forma en el interior de la Tierra, a una profundidad de unos 100 km.

El diamante natural se forma en el interior de la Tierra.

Tomar carbón, enterrarlo en el subsuelo a alta presión y temperatura, esperar millones de años... y se obtendrá diamante natural.



Síntesis de diamante

El depósito de diamante involucra una reacción química de gas que ocurre sobre una superficie sólida. Todas las técnicas para producción de películas de diamante requieren un medio de activación fase-gas que contiene moléculas de carbono, generalmente se involucra inducción térmica (método de filamento caliente), plasma (D.C., R.F., o microondas) o método de combustión de flama (oxiacetileno) para lograr la activación. El gas es un hidrocarburo y es la materia prima a partir de la cual se obtiene el diamante. Generalmente los métodos de deposición de diamante tienen velocidades de deposición altas (10 a 100 $\mu\text{m/hr}$) en pequeñas áreas localizadas sobre el sustrato y mediante procesos a temperaturas controladas. En contraste, el método de filamento caliente y de plasma tienen velocidades mucho menores de 0.1 a 10 $\mu\text{m/hr}$, uno de los grandes cambios en el proceso de deposición por CVD es el incremento en las velocidades de crecimiento de cristales a bajo costo (cientos de $\mu\text{m/hr}$), sin comprometer la calidad de película. Métodos recientes por reactores de deposición por microondas han permitido que las velocidades de crecimiento de película sean aproximadamente lineales considerando la potencia. Un reactor de microondas común es de ~ 5 kW y en la siguiente generación se piensa usar potencias superiores a los 50-80 kW lo que permitirá obtener velocidades de crecimiento mayores.

El hecho de que las películas del diamante puedan ser formadas por diferentes procesos de deposición se debe a la presencia de átomos de hidrógeno que se generan como resultado de ser un gas 'activo', térmicamente vía el bombardeo del electrones. Bajo estas condiciones se obtiene normalmente grafito (ver figura 11) ya que éste es termodinámicamente estable y el diamante es cinéticamente estable (metaestable). El valor de la energía es demasiado alto para obtener una reacción inversa además de que los átomos de carbono siempre condensan primero en la fase más estable (grafito).

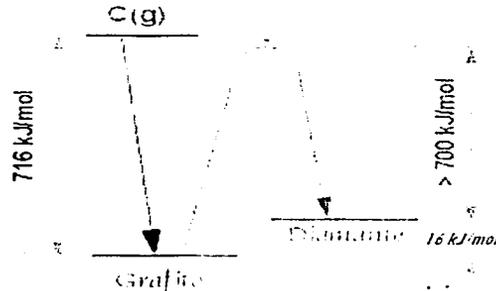
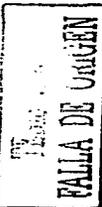


Figura 11. Obtención de diamante y grafito. [13]

La reacción química

En la figura 12 se puede observar cómo se disocian las moléculas en fragmentos pequeños, radicales y se genera un mar de átomos H que atacan la superficie del sustrato.



Entrada de gas

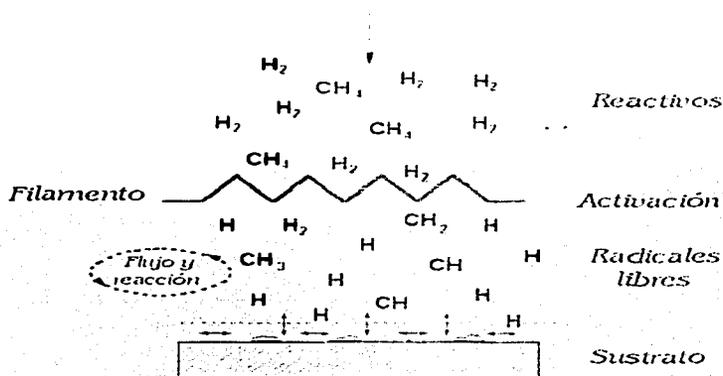


Figura 12. Componentes de la reacción de deposición.

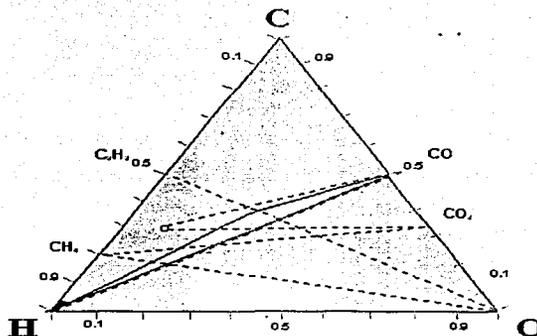


Figura 13. Diagrama de componentes de Bachmann. [14]

La figura 13 ilustra el diagrama de componentes de Bachmann para la obtención de diamante solamente puede crecer en la región amarilla central, los componentes iniciales no son realmente importantes, solamente los porcentajes de C:H:O como se muestra en el diagrama de componentes de C:H:O de la figura 12.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
 EN CIENCIAS QUÍMICAS
 Y FÍSICAS
 UNAM

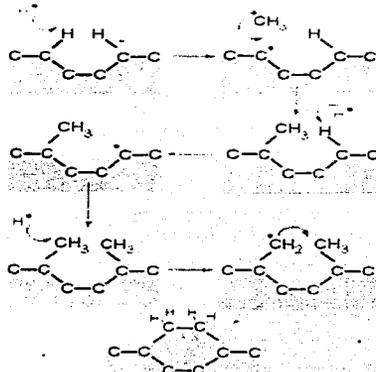


Figura 14. Reacciones sobre la superficie del sustrato.

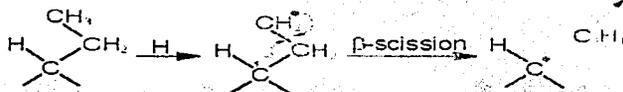


Figura 15. Hidrocarburos de cadena larga. [15]

Las figuras 14 y 15 ilustran de forma clara las reacciones que ocurren sobre la superficie del sustrato para llegar a formar diamante y cadenas de hidrocarburo largas. La reacción β remueve las cadenas largas de alkanes ($>C_2$) de la superficie, asegurando que el grafito o carbono amorfo no se deposite.

Características del sustrato

Para obtener mejores resultados se deberán considerar las características que se enumeran a continuación:

- Ocupar sustratos que soporten temperaturas altas ($> 700^\circ\text{C}$).
- No utilizar sustratos de Al, Ga, As, plásticos, cristal,...
- Usar sustratos de bajo coeficiente de expansión térmica ya que los metales se expanden, el diamante no y al momento de enfriar las películas se fracturan.
- Se pueden utilizar sustratos de Molibdeno, acero inoxidable, silicio, etc.

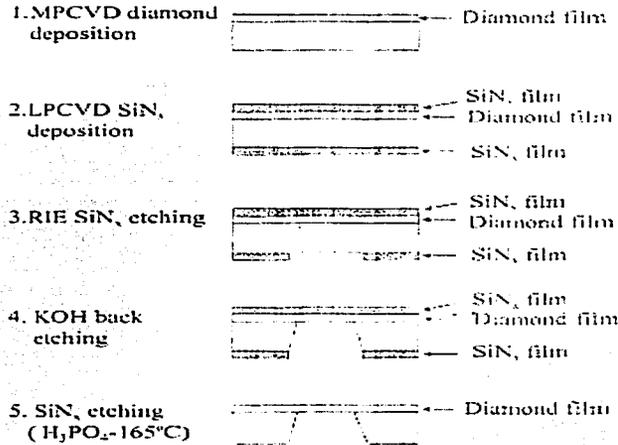


Figura 16. Proceso de elaboración de diamante. [16]

La figura 16 indica el proceso de elaboración de diamante bajo diferentes condiciones.

Carburo como catalizador

- Una capa del carburo delgada actúa como una pegamento, sosteniendo la película de diamante en el lugar (Mo, Si). Sin la capa del carburo, las películas se caen (Cu, Ge)
- Si el sustrato es demasiado reactivo éste disuelve el diamante tan rápido como se forma. Consiga un sustrato carburado (Fe, Ni, Ti).

Caracterización del diamante

¿Cómo saber que es diamante?. Verificando sus propiedades, por ejemplo la dureza se encuentra entre 50-80 Gpa, semejante al diamante natural. La espectroscopia Raman y microscopia electrónica son los métodos más utilizados.

Espectroscopia Raman Laser

- Máximo de pico del diamante a 1332 cm⁻¹, para el grafito a 1550 cm⁻¹.
- Ejemplo para diamante natural y grafito (véase la figura 17).

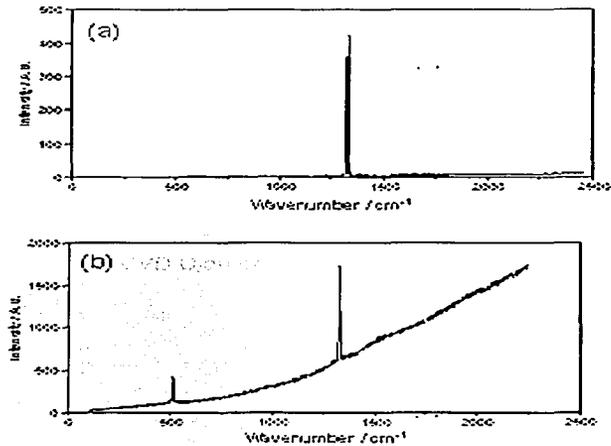


Figura 17. Máximos de pico Raman para diamante natural y diamante sintetizado por CVD. [17]

Microscopía electrónica

- o SEM (Scanning Electron Microscopy) – Permite la observación de la morfología de los cristales, por ejemplo:
 - ↳ En sus fases iniciales de crecimiento (nucleación).



Figura 18. Nucleación del diamante sobre Níquel. [18]

- ↳ El crecimiento de película.

TODOS CON
 FALLA DE ORIGEN

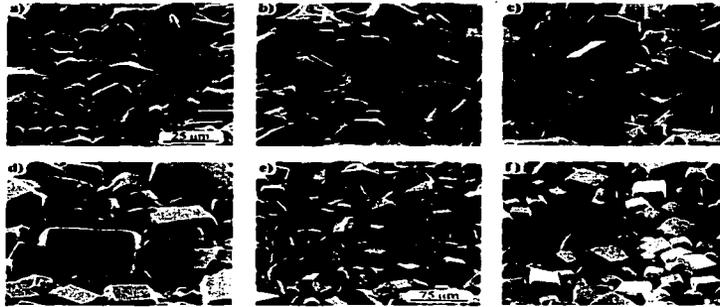


Figura 19. Imágenes SEM de la morfología de la deposición de diamante. [19]

La figura 19 ilustra la morfología en el área central de crecimiento de la deposición de diamante con flujo de nitrógeno a diferentes sccm.

↪ TEM - Sección transversal de película mostrando modelos de deformación.

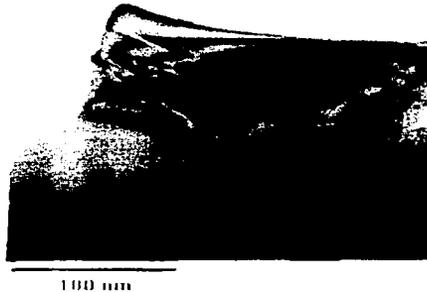


Figura 20. Sección transversal TEM del diamante. [20]

En la figura 20 se puede observar la deformación en la película de diamante depositada el sustrato.

↪ Película de diamante policristalina típica

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

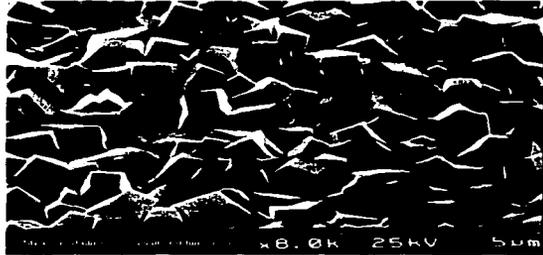


Figura 21. Película de diamante policristalina típica. [21]

La figura 21 muestra la morfología de la película de diamante policristalina típica.

- ↪ Sección transversal de crecimiento de película mostrando crecimiento columnar.

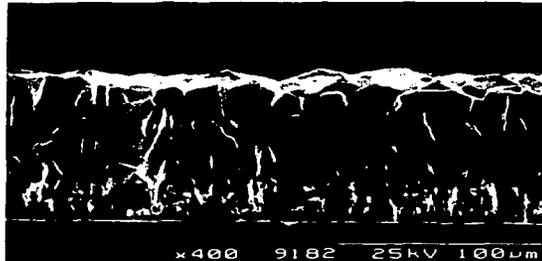


Figura 22. Crecimiento columnar. [22]

La figura 22 permite ver el crecimiento de los cristales de diamantes, se tiene claramente el crecimiento columnar característico de la deposición de diamante policristalino típico.

- ↪ TEM - Medición de los espacios de la celosía.
- ↪ XRD - Caracterización de película por difracción de rayos X

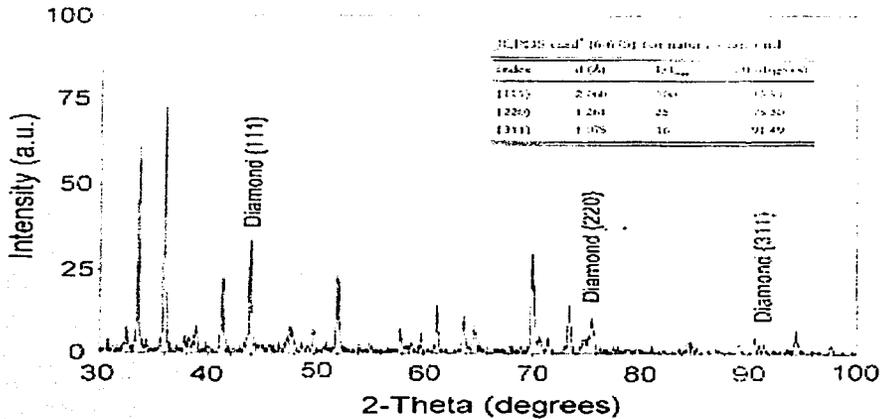


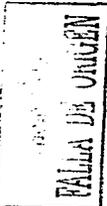
Figura 23. Caracterización de diamante por XRD sobre una herramienta de corte. [23]

La figura 23 ilustra la comparación de los picos con los estándares confirman la presencia de diamante (R.T. Rozbicki et. al.).

MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DEL DIAMANTE

deposición química de vapor (CVD)

El método de crecimiento de cristales de diamante policristalino por CVD permite obtener el crecimiento de película en algunas decenas de micras por hora (R.W. Bormett), no es difícil encontrar en ésta una gran cantidad de defectos en su estructura, pero estos favorecen la respuesta termoluminiscente del material. La contaminación por grafito durante el proceso de crecimiento se debe tomar en cuenta, pues aún en pequeñas cantidades puede aumentar la conductividad eléctrica del material, afectando con ello la respuesta termoluminiscente de éste. Esta técnica produce diamante con propiedades deseables para la detección de la radiación. Las figuras 24 y 25 ilustran la deposición de diamante para baja presión por CVD por los métodos más comunes y muestran las condiciones típicas de operación, aunque cada uno de ellos difiere en detalle comparten rasgos en común. Por ejemplo, el crecimiento de diamante normalmente requiere que el sustrato se mantenga en un rango de temperatura de 1000-1400 K, y que el gas del precursor se diluya en un exceso de hidrógeno (CH_4 , típico que mezcla ~1-2 vol de proporción).



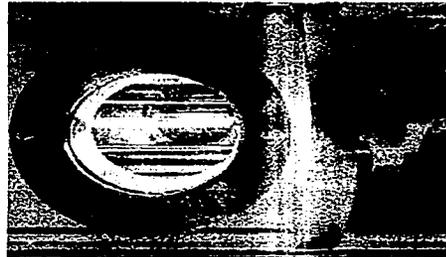
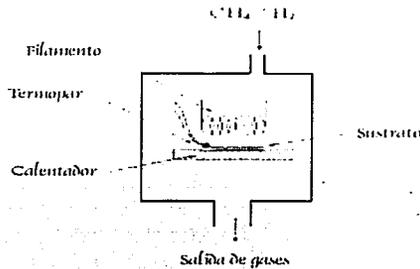


Figura 24. Deposición de diamante para baja presión por CVD. Método de filamento caliente.

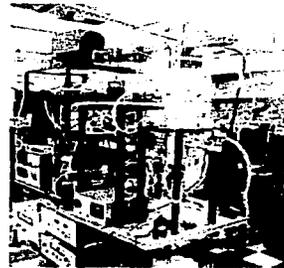
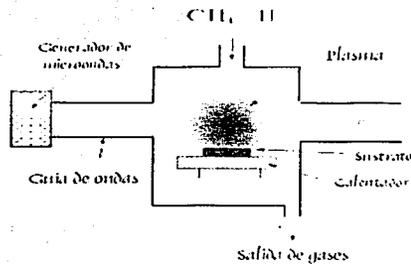


Figura 25. Deposición de diamante para baja presión por CVD. Reactor de plasma de microondas. [24]

Las películas que se obtienen son policristalinas, con una morfología sensible a condiciones de crecimiento precisas, la velocidad de crecimiento para diferentes procesos de deposición varía considerablemente; por ejemplo, para los métodos de combustión de flama se deposita el diamante a proporciones altas (10-100 $\mu\text{m/hr}$). En el contraste, el método de filamento caliente y método de plasma tienen una velocidad de crecimiento más lento (0.1-10 $\mu\text{m/hr}$), pero se generan películas de alta calidad. Uno de los grandes desafíos que enfrentan los investigadores actualmente es aumentar las proporciones de crecimiento a menor costo (cientos de $\mu\text{m/hr}$ o mm/hr). Los avances se están viendo en los reactores de deposición de microondas.

Para lograr la deposición química de vapor, (película delgada de diamante nm, μm , mm) se debe contar con:

- ✓ *Cámara de Vacío (10 Torr).*
- ✓ *Fuente de carbón (metano, etanol,...).*
- ✓ *Elemento de activación (filamento caliente, plasma...).*
- ✓ *Sustrato (Si, Mo, cuarzo, etc).*

El trabajar bajo estas condiciones permite obtener grafito o carbono amorfo, por lo tanto además tendrá que hacer lo siguiente para obtener diamante:

Trabajar con un exceso de H_2 (1% CH_4 / 99% H_2) permite obtener grafito, no diamante, logra estabilidad de la superficie de deposición del diamante y remueve las fases de carbón diferentes al diamante.

El calentamiento del sustrato ($> 700^\circ C$) proporciona movilidad sobre la superficie y permite la reacción de los gases para liberar el carbono amorfo.

El lijado previo de la superficie favorece la creación de centros de nucleación.

Método de combustión de flama

La deposición de diamante por el método de combustión de flama fue primeramente reportado por Hirose y Kondoh en 1988 [25]. El procedimiento tiene costos sumamente bajos. Esta forma de deposición logra capas de diamante de buena calidad sobre una amplia gama de sustratos y de geometrías más grandes con respecto a los métodos convencionales. Este procedimiento ha generado interés considerable entre la comunidad científica como una técnica prometedora para aplicaciones comerciales.

El método de combustión de flama permite que se depositen capas de diamante en una atmósfera abierta que actúa como cámara de la reacción y suministros y proporciona el calor necesario para crear los radicales necesarios para generar el plasma de crecimiento de diamante. La proporción de crecimiento es alta y las deficiencias inherentes al método pueden remediarse bajo condiciones de investigación aceptables, por ejemplo: mejorar los parámetros de deposición dando una inclinación variable y girando el sustrato a lo largo de la deposición permite depositar una calidad continua y bastante uniforme.

La estructura de la flama del soplete de oxiacetileno consiste de tres zonas; interior (I), intermedia (II) y exterior (III) [26, 27]. La figura 26 muestra un esquema de la estructura de la flama para una proporción en la mezcla $R = O_2/C_2H_2$ menor a uno, que corresponde a una mezcla típica en un proceso de deposición de diamante. El cono interior (zona I) se forma justo donde la mezcla de gases y combustible se queman para formar CO e H_2 en ésta mediante la reacción:

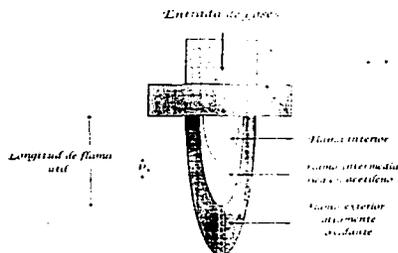
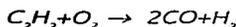


Figura 26. Estructura de la flama de combustión de oxiacetileno.

La región (I) formada por un cono luminoso es la más caliente, en esta zona se alcanzan temperaturas cercanas a los 3162°C (8). La segunda región (II) normalmente es llamada pluma de acetileno resultado del exceso de entrada de acetileno; está principalmente compuesta de CO y H_2 con el resto de radicales de hidrocarburo C_x y C_xH_y , es para el acetileno la región más suave de la combustión donde la síntesis del diamante es posible. La tercera región (III) conocida como de difusión o flama secundaria, está formada, al igual que como la pluma por acetileno que reacciona con la atmósfera oxidando CO y H_2 y convertirlos a CO_2 y H_2O respectivamente.

Para depositar diamante el soplete se debe colocar de tal modo que la pluma se dirija hacia abajo, perpendicular al sustrato. En la zona exterior de la flama, se crea por medio del aire de la atmósfera CO_2 y H_2O , oxidando el CO , H_2 y exceso de carbón. Al igual que en la deposición química de vapor, la cantidad de oxígeno y/o de acetileno en el soplete se puede variar para obtener ya sea carbón, carbón coexistiendo con diamante o diamante. Estudios recientes relacionados con el análisis de gases generados a lo largo de la flama mediante fluorescencia inducida con gases y algunas técnicas espectroscópicas, demuestran que las principales sustancias que se forman son CO y H_2 , y al igual que las concentraciones de C_2H_2 y otros radicales que contienen carbón como C_2 , CH , etc. Influyen notablemente en la formación de diamante por este método y dependen fuertemente de la proporción de la mezcla utilizada de $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2$. De acuerdo con estos estudios, la zona intermedia de la flama contiene N_2 , lo cual quiere decir que el aire de la atmósfera se difunde en esta región a través de la flama exterior.

La distancia (Ps) del sustrato con respecto a la flama de acetileno se define como la distancia de la punta del soplete hasta la superficie del sustrato, aunque la deposición es posible a lo largo de toda la región desde el inicio de la flama hasta la punta de ésta, debe tenerse cuidado de poner el sustrato a distancias similares para obtener una película uniforme, se observan variaciones entre la uniformidad de película y calidad del diamante si se varía Ps .

La temperatura del sustrato (T_s) es indiscutiblemente el parámetro más crucial pues influye considerablemente en la velocidad de deposición, densidad de nucleación, adhesión de película y calidad de diamante. Aunque la síntesis del diamante ha sido reportada para temperaturas de sustrato que van de 500 a 1300°C [10], se han observado mejores resultados cuando T_s se encuentra en el rango de 700 a 900°C. La figura 27 ilustra la forma de crecimiento de los cristales de diamante, la dirección de crecimiento, sitios especiales de nucleación y la difusión de superficie.

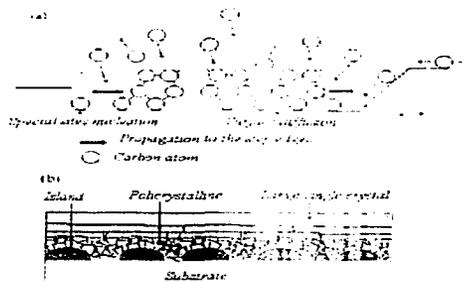
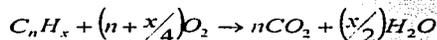


Figura 27. Crecimiento heteroepitaxial del diamante por el método de combustión de flama. [10]

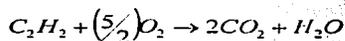
Algunas de las ventajas que presenta este método de deposición son:

1. No se necesitan cámaras de vacío y sus complicaciones asociadas por el procedimiento.
2. No se requiere de una fuente de energía independiente.
3. La flexibilidad del proceso en términos del diseño y características de la flama permite en cierta forma el control de la geometría del depósito.

La reacción general de combustión completa de un hidrocarburo en el aire es:



Para el acetileno (C_2H_2), por ejemplo, si se tiene $n=2$ y $x=2$, entonces:



La reacción no deja átomos libres de carbono para formar diamante, produce agua. Desafortunadamente la superficie de deposición es muy-pequeña para su aplicación a nivel industrial y científico.

Aplicaciones científicas

El isótopo del carbono más común es el carbono 12; en 1961 se eligió este isótopo para sustituir al isótopo oxígeno 16 como medida patrón para las masas atómicas, y se le asignó la masa atómica 12.

Los isótopos carbono 13 y carbono 14 se usan como trazadores isotópicos en la investigación bioquímica. El carbono 14 se utiliza también en la técnica llamada método del carbono 14 para datación, que permite estimar la edad de los fósiles y otras materias orgánicas. Este isótopo es producido continuamente en la atmósfera por los rayos cósmicos, y se incorpora a toda la materia viva. Como el carbono 14 se desintegra con un período de semidesintegración de 5.760 años, la proporción entre el carbono 14 y el carbono 12 en un espécimen dado, proporciona una medida de su edad aproximada.

Aplicaciones industriales

Por sus extraordinarias características el diamante tiene un sinfín de aplicaciones en la industria como:

Polvo de diamante. Abrasivo eficaz para alisar y pulir toda clase de materiales.

Pasta de diamante. Grasa con polvo de diamante que sirve como abrasivo.

Suspensión de diamante para puntas de agujas lectoras de CD's y chips electrónicos. Su capacidad para la conducción térmica hace que se utilicen como películas en la superficie de los chips electrónicos donde el calor debe disiparse rápidamente. Incluso cuando se dopa para convertirla en un semiconductor, una película semejante puede continuar teniendo un grosor muy pequeño.

Rectificadores de diamante. Monopuntas. Para su uso en taladros de gran precisión como por ejemplo, la fabricación de herramientas para taladrar, cilindros de motores, lapidados y torneados

- ❖ *Buriles. Para su aplicación en tornos y taladros. Diamante natural y sintético.*
- ❖ *Penetradores Rockwell "C", "N", y "B".*
- ❖ *Bruñidores y palpadores.*
- ❖ *Discos de diamante. Se elaboran con aglutinante, sirve para cortar y dar forma a herramientas de carburo.*
- ❖ *Puntas de taladros. Para perforar rocas en busca de petróleo, agua o minerales.*
- ❖ *En hileras. Para estirar alambre de diversos materiales y diámetros hasta de una centésima de milímetro.*

El Carbono tiene muchas aplicaciones en la industria, medicina, arqueología, geología (D. Molina et. Al 2002) [31] y otras ramas de la ciencia. Recientemente, el uso del diamante policristalino como detectores termoluminescentes de la radiación ha atraído

considerablemente la atención de muchos investigadores en el campo de la dosimetría y de la física médica (Keddy y Narn, 1993; Fallon et al., 1990; Narn et al., 1987). Los adelantos en la producción de diamante depositado por CVD tienen un gran avance en las aplicaciones en la electrónica como detectores de microchip en la física de las altas energías [32], en la radioterapia [33] y otros. Las películas de diamante como detectores de radiación se pueden preparar para obtener sensibilidades tan buenas como otros detectores disponibles comercialmente (Chan et al., 1996; Avila et al., 1994; Grobbelaar et al., 1991).

La aplicación más reciente del diamante es su uso como detector de radiación [34], es por eso que en los siguientes capítulos se estudiará la naturaleza de la radiación y la forma de detectarla mediante el uso de película de diamante obtenida por el método de combustión de flama.

NATURALEZA DE LA RADIACIÓN

RADIACIÓN

El término "radiación" significa básicamente transferencia de energía de una fuente a otra. La radiación es un proceso de transmisión de energía que se propaga en forma de ondas electromagnéticas o partículas como los fotones o bajo la forma de partículas subatómicas a través del espacio o de algún medio. Las ondas y las partículas tienen muchas características comunes; no obstante, la radiación suele producirse predominantemente en una de las dos formas.

Radiación mecánica. Corresponde a ondas que sólo se transmiten a través de la materia, como las ondas de sonido.

Radiación electromagnética. Es independiente de la materia para su propagación; sin embargo, la velocidad, intensidad y dirección de su flujo de energía se ven influidos por la presencia de materia. Esta radiación abarca una gran variedad de energías.

Dependiendo de los efectos de la radiación sobre la materia se le conoce como Radiación no ionizante y radiación ionizante.

- a) *Radiación no ionizante.* La frecuencia de radiación de redes o tendidos eléctricos, radares, canales o redes de comunicación y hornos de microondas, es no ionizante. Durante mucho tiempo se ha creído que este tipo de radiación era perjudicial sólo en cantidad elevada, y que producía quemaduras, cataratas, esterilidad temporal, etc. Con la proliferación de este tipo de mecanismos, comienzan a ser materia de investigación científica las posibles consecuencias de una exposición prolongada a pequeñas cantidades de radiaciones no ionizantes. Aunque se han observado algunas consecuencias biológicas poco importantes, se desconoce por el momento qué repercusión tienen sobre la salud.
- b) *Radiación ionizante.* La radiación ionizante puede ser de naturaleza electromagnética y posee energía suficiente que puede provocar reacciones en

LEAS CON
FALLA DE ORIGEN

los átomos sobre los que incide y se manifiesta en forma de rayos X, rayos gamma, y otros por mencionar algunos; también se puede manifestar de forma corpuscular. Las radiaciones ionizantes son aquellas con energía, longitud de onda y frecuencia tales que al interactuar con un medio le transfieren energía suficiente para desligar a un electrón de su átomo. En el instante en el que el electrón sale desprendido (es separado) del átomo al que pertenecía, se produce un proceso que se llama ionización. La ionización es, por lo tanto, la formación de un par de iones, el negativo (el electrón libre) y el positivo (el átomo sin uno de sus electrones). Dependiendo de su naturaleza, la radiación ionizante puede ser dividida como sigue:

- i. Rayos X y rayos gamma. Que es la radiación electromagnética.
- ii. Las partículas cargadas como los electrones, partículas alfa, rayos cósmicos (átomos o partículas subatómicas relativistas) que interactúan con el medio.

La radiación ionizante puede ser de naturaleza electromagnética con energía suficiente que puede provocar cambios en los átomos sobre los que incide, se denomina radiación ionizante por tener suficiente energía para tal efecto, por ejemplo: rayos X, rayos gamma. También puede ser de forma corpuscular. La radiación ionizante tiene propiedades penetrantes, importantes en el estudio y utilización de materiales radiactivos.

Espectro electromagnético

La luz, micro ondas, rayos-x y transmisiones de radio y televisión son todas formas de ondas electromagnéticas (ver figura 28). Todas son la misma clase de movimiento ondulatorio que se repite periódicamente en una distancia llamada longitud de onda.

El espectro electromagnético puede expresarse en términos de energía, longitud de onda o frecuencia (unidades de medida en electrón-volts², metros y ciclos por segundo respectivamente). Cada forma de analizar el espectro electromagnético se relaciona a los otros de una manera matemática precisa.

² *Electron volt.* El cambio de la energía potencial experimentada por un electrón moviéndose de un lugar en donde el voltaje tiene un valor de V hasta un lugar en donde el voltaje tiene un valor de (V+1 volt). Esta es una unidad de energía conveniente al tratar con los movimientos de iones y electrones en los campos eléctricos. La unidad también se usa para describir la energía de los rayos X y rayos gamma.

Un keV (or kiloelectron volt) es igual a 1000 electrón volts. Un MeV es igual a un millón de electrón volts. Un GeV es igual a un billón (10⁹) electrón volts. Un TeV es igual a un millón de millón (10¹²) electrón volts.

TESIS CON
 VALIA DE ORIGEN

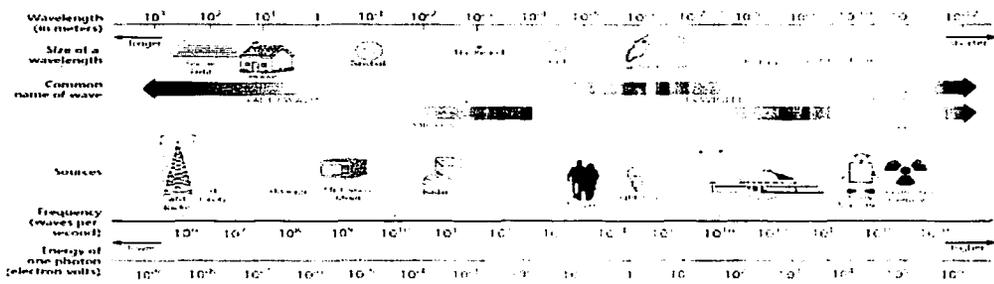


Figura 28. Espectro electromagnético. (Foto cortesía de la NASA).

Radiación ionizante

Becquerel y otros observaron tres tipos diferentes de radiación ionizante, pero no supieron exactamente lo que era ninguna de ellas, así que simplemente las llamaron de acuerdo a las tres primeras del alfabeto griego: alpha, beta y gamma.

1. Rayos alfa (α). Son chorros de núcleos de helio positivamente cargados, generalmente procedentes de materiales radiactivos. Los rayos alfa de origen natural son frenados por un par de hojas de papel o unos guantes de goma.
2. Rayos beta (β). Son corrientes de electrones, procedentes de fuentes radiactivas. Los rayos beta son detenidos por unos pocos centímetros de madera.
3. Rayos gamma (γ). Radiación más energética, superada únicamente por los rayos cósmicos. Los rayos gamma, exigen un blindaje grueso de material pesado como hierro, plomo u hormigón.

Aunque existen diferentes tipos de radiación nos enfocaremos mas a la radiación gamma y a ver la interacción con la materia.

La radiación gamma es uno de los productos de la desintegración nuclear o decaimiento. La emisión de rayos gamma sigue a procesos de desintegración alfa o beta, son fotones o cuantos de radiación un millón o más de veces la energía de los fotones de la luz visible, esta radiación carece de carga eléctrica, por lo tanto, no sufre desviaciones en su trayectoria como producto de la acción de campos eléctricos de núcleos atómicos o electrones. La radiación gamma es capaz de traspasar grandes espesores de material y de ionizar las sustancias que encuentra a su paso. Los fotones de este tipo de radiación no tienen ni masa ni carga, y son los más penetrantes de los tres, con distancias de penetración típicas en la escala de 5 a 20 g/cm², dependiendo de la energía de los rayos gamma, y del número atómico Z del material absorbente. Para materiales con valores de Z elevados (como el plomo, Z=82), las distancias típicas de penetración son sólo de 1

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

g/cm^2 a 200 keV, e incluso mucho menor para energías menores. La radiación gamma tiene una longitud de onda muy corta y un nivel de energía mas alto que la luz visible.

Fuentes de radiación gamma

Los rayos gamma pueden ser producidos por los materiales radiactivos fabricados por el hombre o por la misma naturaleza. Existen varios procesos físicos que se han distinguido para que se generen rayos gamma. Entre ellos se pueden señalar los siguientes:

1. *Descomposición radiactiva de un elemento.*

La descomposición radiactiva, o la desexcitación electromagnética del núcleo, son fuentes de generación de emisión de rayos gamma (figura 29). En la observación de los rayos gamma se puede distinguir el estado de excitación en que se hallan los núcleos, identificarla, y a su vez, medir el valor de ella . Para que ello ocurra, es necesario la presencia de condiciones físicas extremas que permitan la excitación de los núcleos para que con ello se puedan dar ambientes físicos únicos para observar. Las fuentes de radiaciones de rayos gamma en el espacio se encuentran asociadas a los procesos de nucleosíntesis, tales como los que se dan en las supernovas.

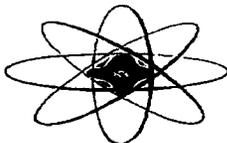


Figura 29. Núcleo radiactivo.

2. *Aceleración de una partícula cargada.*

El campo magnético de una partícula cargada acelerada (figura 30) ocasiona que la partícula emita radiación. Su poder de emisión es proporcional al cuadrado de la fuerza dividido por el cuadrado de la masa de la partícula. Para el electrón esta radiación se encuentra en la región de rayos gamma del espectro electromagnético. El carácter de la radiación depende de la naturaleza de la fuerza de aceleración.



Figura 30. Aceleración de una particular cargada.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Radiación Ultravioleta

A comienzo del siglo XIX, Johannes Ritter descubrió que el Sol, además de luz visible, emite una radiación "invisible" de longitud de onda más corta que el azul y el violeta. Esa banda recibió el nombre de "ultravioleta". Se denomina radiación ultravioleta a la energía electromagnética emitida a longitudes de onda menores que la correspondiente a la visible por el ojo humano, pero mayor que la que caracteriza a los rayos X; esto es, entre 100 y 450 nm. Comúnmente proviene del sol o de lámparas de descarga gaseosa. La radiación ultravioleta es tan energética, que su absorción por parte de átomos y moléculas produce rupturas de uniones y formación de iones (reacciones fotoquímicas), además de excitación electrónica. Los rayos ultravioleta, como los infrarrojos se propagan en línea recta, con una velocidad igual a la de la luz, en el vacío y en todos los medios homogéneos y también se reflejan, refractan y difractan.

Los científicos han dividido la parte ultravioleta del espectro en tres regiones distinguidas por como enérgico la radiación ultravioleta y por la "longitud de onda" de la luz ultravioleta que se relaciona a la energía (figura 31):

1. Ultravioleta cercano (NUV). Onda larga ultravioleta o luz negra. A longitudes de onda que van desde 360 hasta 450 nm. Es el más cercano a la región visible del espectro electromagnético. Llamados también Rayos ultravioleta A (UVA). Son la continuación de la radiación visible. Atraviesan la mayor parte de los vidrios comunes. Pueden ser emitidos por cualquier fuente de luz ultravioleta. Al ser de baja frecuencia y baja energía son los menos peligrosos para la salud. Es la responsable del bronceado de la piel.
2. Lejano Ultravioleta (FUV). Se encuentra entre las regiones ultravioletas cercanas y extremas. Es el menos investigado de las tres regiones. Llamados también Rayos ultravioleta B (UVB), tienen una frecuencia de 290 a 320 nm. Llega a la Tierra muy atenuada por la capa de ozono. Es llamada también UV biológica, representa sólo el 5% de la UV y el 0.25% de toda la radiación solar que llega a la superficie de la Tierra. Son absorbidos por el vidrio. Llega a la Tierra muy atenuada por la capa de ozono. Es una radiación muy peligrosa para la vida en general y en particular para la salud humana, especialmente en caso de exposiciones prolongadas de la piel y los ojos (cáncer de piel, melanoma, catarata, debilitamiento del sistema inmunológico).
3. Extremo Ultravioleta (EUV) lejano o de vacío. Radiación de longitud de onda entre 150 y 290 nm. El más cercano a los Rayos X y más enérgico de los tres tipos. Llamados también Rayos ultravioleta C (UVC). Los más peligrosos para la salud, afortunadamente es absorbida totalmente. las capas altas de la atmósfera y estratosfera, y prácticamente no llegan a la superficie terrestre por la existencia de la capa de ozono. En la actualidad, la disminución del espesor de la misma, permite la llegada de un mayor porcentaje de este tipo de radiaciones a la superficie terrestre, especialmente en algunas latitudes próximas a los polos.

† 1 nanómetro = $1 \text{ nm} = 10^9 \text{ m}$.

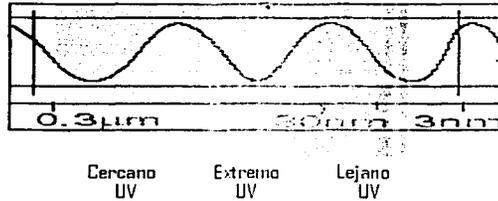


Figura 31. Región ultravioleta.

Nuestro Sol emite la luz en las longitudes de onda diferentes dentro del espectro electromagnético. Enseguida (figura 32) una imagen del Sol tomada a una longitud de onda Ultravioleta Extrema de 171 Ångstroms:



Figura 32. Fotografía del sol tomada con radiación UV. Cortesía de la NASA.

Aunque algunas ondas ultravioletas del Sol penetran la atmósfera de Tierra, la mayoría de ellas se bloquean por su choque con gases como el Ozono. Algunos días, las ondas más ultravioletas consumen nuestra atmósfera.

La radiación ultravioleta es la fracción más energética del espectro solar que alcanza la superficie de la tierra, específicamente el UV-B. El UV-C, rayos X y otros componentes del espectro solar con más energía se ven absorbidos en su mayor parte por la capa de ozono, el oxígeno y otros gases en las capas altas de la atmósfera y por la magnetosfera.

Las fuentes de radiación ultravioleta pueden ser naturales (el sol) o artificiales (hospitales, industrias, cosmética, etc).

Interacción de la radiación sobre de la materia

La radiación en los materiales se da mediante un mecanismo de transferencia de energía. Esta es una de las leyes básicas de la naturaleza: la energía no puede ser creada ni destruida, puede ser convertida en un número de formas diferentes, pero la energía siempre está ahí.

* Un Ångstrom es equivalente a 10^{-10} metros.

La radiación puede ser absorbida por los materiales que penetra, a través del proceso de "ionización". La profundidad de penetración depende de la energía de los rayos UV, gamma u otros; entre más alta la energía (longitud de onda más corta), mayor penetración. Otro factor que determina la profundidad de penetración en el material que está siendo penetrado, es el número atómico Z, los materiales con un número Z bastante alto, contienen más electrones que los átomos con un número Z menor; razón por la cual el plomo es comúnmente utilizado como material de escudo contra los rayos X o gamma. El plomo tiene un número Z grande (éste es pesado y denso) y la radiación no puede penetrar tan fácilmente como a otros materiales.

Un átomo se mantiene unido por medio de energía. Esto significa que cada electrón es mantenido en órbita por medio de cierta cantidad de energía de enlace. Para poder separar un electrón de su átomo, se requiere de una energía al menos igual a la energía de enlace.

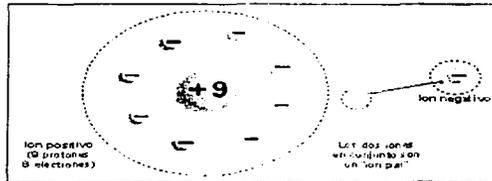


Figura 33. Iones positivos y negativos.

Cuando la radiación "choca" contra un electrón en el material penetrado, éste le transfiere parte de su energía al electrón y lo expulsa del átomo o bien de su órbita. (figura 33 y 34).

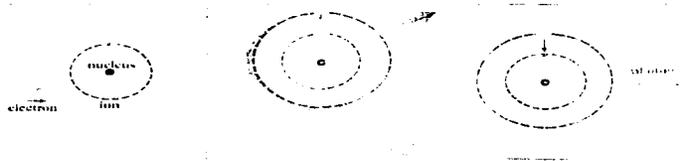


Figura 34. Choque del electrón

La penetración también depende de la densidad del material que se esté penetrando (figura 35). Pero, ¿qué sucede con la radiación cuando penetra los materiales?. Sabemos que algunos de éstos van más lejos que otros, pero todos ellos deben detenerse en algún tiempo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

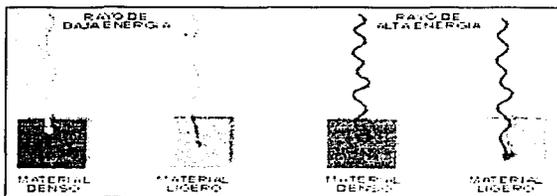


Figura 35. Penetración de la radiación en la materia.

La radiación gamma interacciona con la materia a través de los siguientes procesos por los cuales pueden ceder su energía:

1. **Dispersión coherente.** Al incidir una onda electromagnética oscilatoria cerca de una nube de electrones, éstos oscilan a la misma frecuencia produciendo radiación que se suma en forma coherente (figura 36).

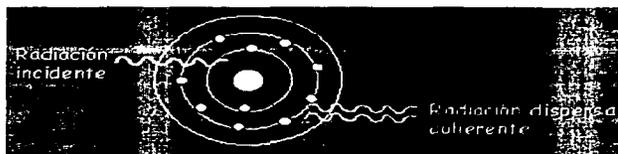


Figura 36. Dispersión coherente.

2. **Efecto fotoeléctrico o emisión fotoeléctrica.** La emisión de electrones por metales iluminados con luz de determinada frecuencia fue observada a finales del siglo XIX por Hertz y Hallwachs.

Este efecto ocurre cuando el fotón incidente desplaza un electrón de su órbita (figura 37). Este involucra la absorción completa del fotón durante el proceso de expulsión del electrón de su órbita.

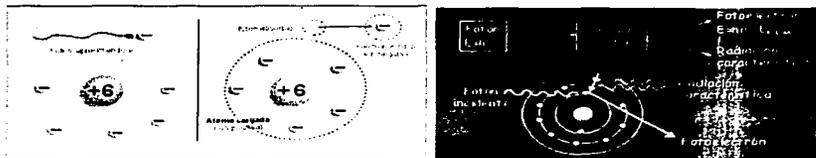


Figura 37. Efecto fotoeléctrico.

El exceso de energía es entregada al electrón despedido en forma de energía "cinética", o velocidad. Toda la energía del fotón ha sido usada y el fotón deja de existir. Recuerde

que un fotón no es una partícula, sin embargo actúa como tal. Cuando la energía es usada, no queda nada.

Toda la energía del fotón se usa para producir un par de iones. No todos los electrones tienen la misma energía de enlace. Esta depende del elemento (número Z) y de la posición del electrón en el átomo. Aquellos más cercanos al núcleo tienen mayor energía de enlace que los más lejanos a éste, por lo tanto requieren más energía del fotón para removerlos. Los electrones lejanos al núcleo son comparativamente fáciles de despedir.

Se liberan electrones de un material por la acción de la radiación. Los electrones liberados por un polo de la célula (foto cátodo), se mueven hacia el otro polo, el ánodo bajo la influencia de un campo eléctrico (ver figura 38). El rayo γ que 'colisiona' con un electrón que se encuentra ligado a un átomo. En la colisión el electrón absorbe toda la energía del rayo γ y puede saltar a otro estado dentro de la nube electrónica del átomo, o si la energía es suficiente para vencer la función de trabajo W_0 del material puede escapar del átomo y volverse un electrón libre con una energía cinética K_e .

$$K_e = h\nu - I_n$$

Donde

$h\nu$ = Energía del fotón incidente

I_n = Energía de enlace del electrón orbital

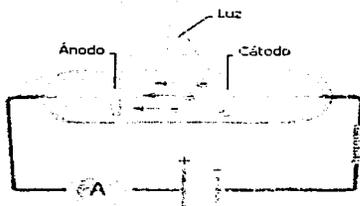


Figura 38. Célula fotoeléctrica.

3. Efecto Compton (o dispersión Compton). Descubierta por el físico estadounidense Arthur Holly Compton en 1922, durante su estudio de la difusión de los rayos X por el grafito. Es extensión lógica del efecto fotoeléctrico, siendo la diferencia que las energías originales del fotón son generalmente mayores.

En el efecto Compton, no toda la energía del fotón es absorbida por el electrón (figura 41). Cuando el electrón es disparado, hay todavía algún exceso de energía sin utilizar.

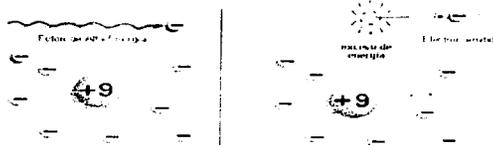


Figura 39. Exceso de energía en el efecto Compton.

Este exceso de energía toma la forma de un nuevo fotón (figura 40); que tiene una longitud de onda mayor que la del fotón original y que se mueve en una nueva dirección o camino.

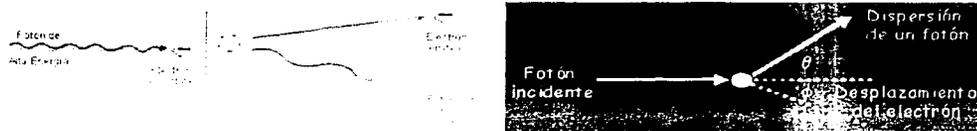


Figura 40. Creación del nuevo fotón y trayectoria del electrón emitido.

El fotón dispersado interactuará con la materia, y será absorbido exactamente en la misma forma que cualquier fotón del haz de rayos-x original. Es más, éste puede atravesar por varios efectos Compton (figura 41) antes de que la energía sea absorbida completamente.

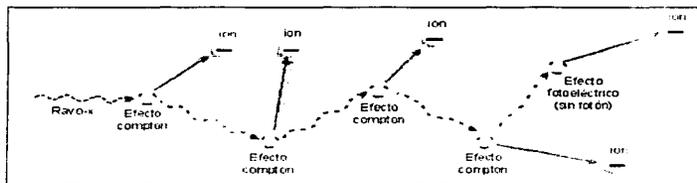


Figura 41. Efectos continuos.. .

Al chocar el fotón y el electrón no reaccionarán de igual manera que lo harían dos "bolas de billar". El ángulo (cambio de dirección) al cual proceden los nuevos fotones sigue un patrón muy bien definido. A mayor energía del fotón, más pequeño el cambio de curso para el nuevo fotón. Los fotones con una energía muy alta, después de una colisión en donde se presente el efecto Compton, seguirán una trayectoria muy parecida a la original, pero nunca la misma. En otras palabras, los fotones con mucha energía se dispersan muy poco.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Un fotón con muy baja energía, aun si éste resulta de un primer choque con efecto Compton, seguirá una trayectoria o camino muy diferente al original. Los fotones con energía muy baja pueden también dispersarse hacia atrás, en una dirección opuesta. El fotón interacciona con un electrón libre y es dispersado con menor energía respecto a la inicial; el resto de la energía lo toma el electrón como energía de retroceso. Debido a que los electrones de las capas externas de los átomos están débilmente enlazados y la energía de los fotones incidentes es relativamente alta, se puede considerar la dispersión de fotones por los electrones de los átomos como dispersión Compton.

4. Producción de pares. Los fotones, cualesquiera son absorbidos por las sustancia que éstos penetran a través del proceso de expulsión de electrones de sus átomos (figura 42). Esto es ionización o creación de pares de iones. Este proceso consiste en un par de iones; uno con carga positiva y otro con carga negativa, los cuales resultan de la ionización.

La producción de pares se da cuando un fotón de muy alta energía (>1 MeV) choca con un núcleo creando un electrón y un positrón, este último a su vez incide con los electrones "libres" generando dos fotones de la mitad de energía; es decir, un rayo gamma que pase cerca de un núcleo atómico puede crear un par de partículas, un electrón y su pareja de antimateria, un positrón ⁶.

El proceso inverso de la producción de pares, llamado aniquilación, tiene lugar cuando un electrón y un positrón interaccionan destruyéndose mutuamente produciendo rayos gamma.

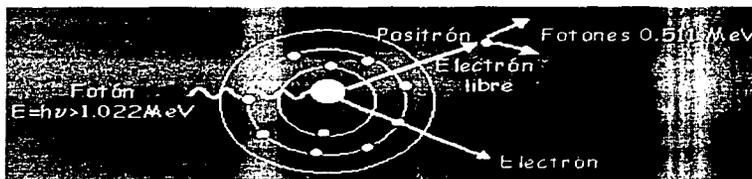


Figura 42. Producción de pares.

En la figura 43 se muestra la Interacción dominante en un material absorbente con número atómico Z dado en función de la energía del rayo γ .

⁶ Un positrón es una partícula elemental de antimateria con una masa igual a la del electrón y una carga eléctrica positiva igual en magnitud a la del electrón. A veces se llama al positrón "electrón positivo" o "antielectrón".

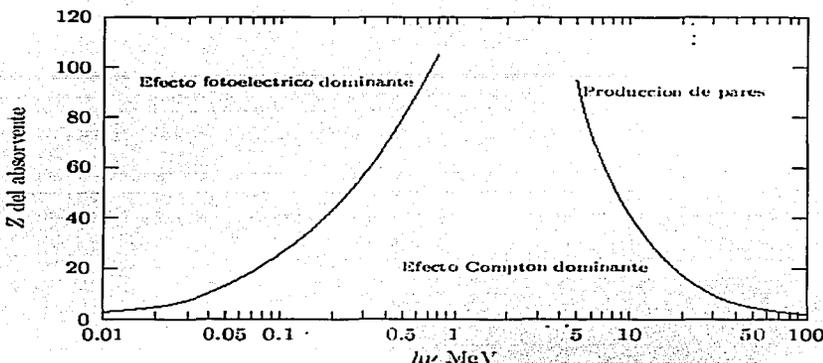


Figura 43. Interacción de rayos γ con la materia. Fuente: Evans 1958. 712.

Con energías muy bajas del fotón, el efecto fotoeléctrico es dominante, pero se hace menos común al aumentar la energía del fotón. El efecto Compton, empieza lentamente a niveles bajos de energía y se hace dominante entre los 100-150 KeV.

Coefficiente de absorción total de la radiación

El coeficiente de absorción total de radiación [35] es la suma de la absorción debida a los fenómenos dado por

$$\mu = \tau + \sigma_{coh} + \sigma_{com} + k$$

donde:

τ = Absorción debida al efecto fotoeléctrico.

σ_{coh} = Absorción debida a la dispersión coherente.

σ_{com} = Absorción debida al efecto Compton.

k = Absorción por formación de pares.

La radiación es capaz de producir átomos ionizados y excitados en la materia, además las partículas pesadas (protones, neutrones, partículas α , etc.) pueden causar una cantidad considerable de desplazamientos de átomos de sus posiciones originales. Los rayos X, gamma y electrones producen principalmente ionizaciones y excitaciones, pero si la radiación posee energía suficientemente alta, pueden causar también algunos desplazamientos atómicos.

Los efectos de la radiación en los materiales dependen del tipo de radiación, concentración (nivel) de radiación, tipo de material, preparación del material antes de la irradiación y condiciones ambientales bajo las cuales se produce la irradiación entre otros.

Dosimetría y aplicaciones de la radiación

El uso de la radiación se ha venido incrementando en la ciencia y la tecnología y varía desde los productos que se irradian (alimentos, cosméticos, medicamentos, desechables y herbolarios) para consumo humano hasta la esterilización de materiales para su uso en la medicina pasando por la aplicación de la radiación a la eliminación de tumores cancerosos en los seres vivos y eliminación de lesiones (Gamma Knife: Cirugía Cerebral sin Bisturí) [36].

La dosimetría abarca instrumentos, métodos de medición y principios físico-químicos para determinar las interacciones de la radiación con la materia. Su objetivo final es determinar la "dosis absorbida" por materiales y personas. La dosimetría resulta vital en la radioterapia, protección radiológica y tecnologías de tratamiento por irradiación a los materiales, aunque las dosis típicas y los requisitos de precisión difieren de una a otra. La termoluminiscencia ha demostrado su eficacia en su aplicación a la dosimetría personal, industrial, médica, en arqueología (D. Tenorio 2002) [37] para el fechamiento geológico y arqueológico (González P.R 1999 [38]. , etc.; es una prometedora herramienta de la investigación en ramas de la ciencia, tecnología e industria. Se estudia su aplicación y se desarrollan nuevas sustancias dosimétricas para neutrones y altas dosis de radiación, utilizables en procesos industriales y en centrales nucleares.

Definición de la dosis absorbida

En 1938 Gray y Read [39] propusieron usar el concepto de 'energía absorbida por unidad de masa' como una medida del efecto de la radiación ionizante, dando lugar al concepto de dosis absorbida [40]. La dosis absorbida se define como la energía absorbida por unidad de masa en un lugar específico del material irradiado y su unidad de medida es el gray (Gy) que es igual a un joule por kilogramo (J/kg) [41].



TERMOLUMINISCENCIA

LUMINISCENCIA

La luminiscencia ha sido estudiada por los científicos, en un artículo registrado ante la Royal Society el 28 de octubre de 1663, Robert Boyle relata las observaciones que realizó la noche anterior acerca del resplandor de un diamante en la oscuridad. Este fue el primer reporte de la termoluminiscencia (TL), la cual se presenta en muchos minerales y su intensidad varía en función de la composición de cada uno. Es hasta principios de los años 40 en donde, con la llegada del tubo fotomultiplicador (TFM), la TL fue considerada como la principal herramienta para la identificación de minerales para usos geológicos, siendo por lo tanto el estudio del fenómeno, de interés en Física y Química. Después, a principios de los años 50, este método se usó para dosimetría de la radiación ionizante [42].

Cuando un sólido cristalino se expone a radiación ionizante, se producen electrones libres y consecuentemente 'agujeros'. Estos portadores de carga o entes móviles migran por el cristal hasta quedar atrapados en las imperfecciones, dando lugar a la formación de 'centros de color'. Estos centros son configuraciones electrónicas originadas por defectos de la red cristalina, cuyos niveles de energía producen bandas de absorción óptica en longitudes de onda a las que el cristal es normalmente transparente; la posibilidad de absorber luz hace que el cristal se coloree, la desexcitación de estos centros puede tener lugar mediante disipación no radiactiva de su exceso de energía (luminiscencia).

La luminiscencia recibe nombre de acuerdo al tipo de energía que se proporciona a los centros luminiscentes para desexcitarlos. Si esta energía se suministra por medio de radiación de frecuencia óptica, al fenómeno se le llama radio fotoluminiscencia (RPL) y si la desexcitación se logra con energía térmica, se le conoce como termoluminiscencia (TL).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TERMOLUMINISCENCIA

Dado que este trabajo está relacionado con la dosimetría termoluminiscente explicaremos este proceso.

El estudio de las propiedades termoluminiscentes (TL) de los materiales permite la lectura de materiales que una vez expuestos a radiación, emiten luz al ser calentados; ésta luz se relaciona con la cantidad de radiación recibida; por lo que se les usa como dosímetros en el intervalo de dosis en que su respuesta es lineal. En la figura 44 se muestra un laboratorio de dosimetría termoluminiscente en el cual se realizan las lecturas que en este trabajo se estudian.



Figura 44. Laboratorio de dosimetría termoluminiscente.

El objetivo es estudiar la respuesta TL de estos materiales cuando son expuestos a radiación ionizante, como son las partículas cargadas pesadas y los Rayos X de muy baja energía. La medición de la respuesta y eficiencias de materiales TL permite mejorar los modelos teóricos que explican la relación entre los modos de interacción típicos de las partículas densamente ionizantes y la materia. Las herramientas del estudio son los aceleradores de partículas, fuentes radiactivas de baja intensidad, equipos de Rayos X y los irradiadores de rayos gamma.

Aunque la cuarta parte de los minerales exhiben el fenómeno de termoluminiscencia, sólo algunos son apropiados para la dosimetría [43]. Los materiales más utilizados son los compuestos inorgánicos preparados sintéticamente, a los que se les han incorporado impurezas en forma artificial para que actúen como activadores. Los más usados son el fluoruro de litio (LiF), fluoruro de calcio (CaF₂), borato de litio (Li₂B₄O₇) y sulfato de calcio (CaSO₄). Estos materiales se pueden utilizar en forma de cristales, en polvo o en forma de pastillas; aunque recientemente han sido propuestos algunos óxidos inorgánicos obtenidos por el proceso de solgel (SiO₂, ZrO₂, TiO₂) [44].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La termoluminiscencia (TL) consiste en la emisión de luz al calentar, por debajo de su temperatura de incandescencia, una sustancia cristalina previamente expuesta a un agente excitante (radiaciones ionizantes [46]). Sin embargo, hasta 1950 Daniels [46] se propuso usar el fenómeno físico de causas aún desconocidas consistente en la liberación por medios térmicos de la energía almacenada en un material (la cual había sido inducida por la radiación), para la detección de la radiación ionizante. Esta emisión de luz representa la energía liberada que ha sido retenida en la red cristalina del mineral, y es emitida por los electrones que se encuentran atrapados en los defectos de la red cristalina por efecto de la radiación. Al calentar el material, los electrones atrapados en los defectos son excitados y expulsados de las trampas o defectos de la red para después recombinarse con agujeros emitiendo luz. Esta emisión de la luz se presenta en materiales orgánicos e inorgánicos.

1. *Materiales inorgánicos.* Son el cristal, vidrio, cerámica, etc; en los metales no se presenta este fenómeno. El mecanismo por medio del cual se lleva a cabo el fenómeno de termoluminiscencia (TL) no es del todo conocido, se tiene conocimiento de cristales crecidos en el laboratorio con estricto control y con la adición de las impurezas. Esto se debe a que la respuesta TL es fuertemente dependiente de la mínima variación del contenido de éstas, así como del historial térmico al que son sometidos los materiales, no siendo el caso significativamente para el diamante.
2. *Materiales orgánicos.* Tienen diferente comportamiento ante la radiación, cada muestra debe ser calibrada individualmente en función de su sensibilidad ya que ésta puede ser influenciada por el contenido real de impurezas de cada muestra.

Este fenómeno no se ha llegado a comprender completamente. En todos lo modelos que tratan de explicarlo se acepta la existencia de diferentes mecanismos para describirlo:

- Formación de entes móviles o portadores de energía.
- Centro de recombinación o centro luminiscente de carga (agujero o electrón).
- Centros de color o trampas [47].
- Modelo de bandas.

Formación de entes móviles o portadores de energía

Este modelo supone que en la banda prohibida (BP) (ver figura 45) existen estados excitados de energía que tienen una vida media relativamente grande (estados metaestables) y que son producidos por los defectos de la red cristalina del material, dichos estados pueden funcionar como trampas o centros de color. Al irradiar un cristal los electrones pasan de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) dejando los correspondientes agujeros en la banda de valencia. Esta interacción de la radiación ionizante con el sólido, proporciona la energía suficiente para elevar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
 EN CIENCIAS Y LETRAS
 PALLA DE JUJÓN

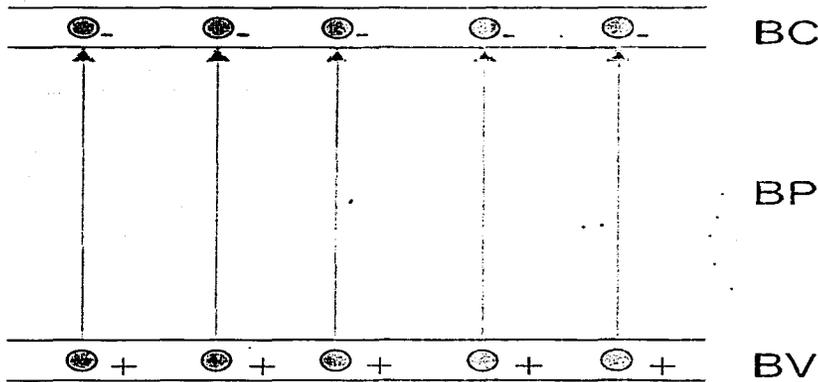


Figura 45. Formación de entes móviles o portadores de carga.

El ente móvil así producido viaja por el cristal hasta que se recombina o es atrapado en niveles metaestables que existen en la banda prohibida (BP). La energía térmica que se proporciona al material al calentarlo después de irradiado, libera al ente móvil que estaba atrapado; este después de viajar por el cristal, se recombina con un centro luminiscente que existe en la banda prohibida, emitiendo un fotón de luz (figura 46). Debido a que el proceso de emisión luminosa implica la desocupación de varias trampas de diferentes energías, el ente móvil es liberado a diferentes temperaturas, lo que da lugar a una curva de termoluminiscencia; diferente para cada material. La luz emitida corresponde a diferentes longitudes de onda, la calidad espectral de la luz emitida (espectro de emisión) es característico de cada material.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

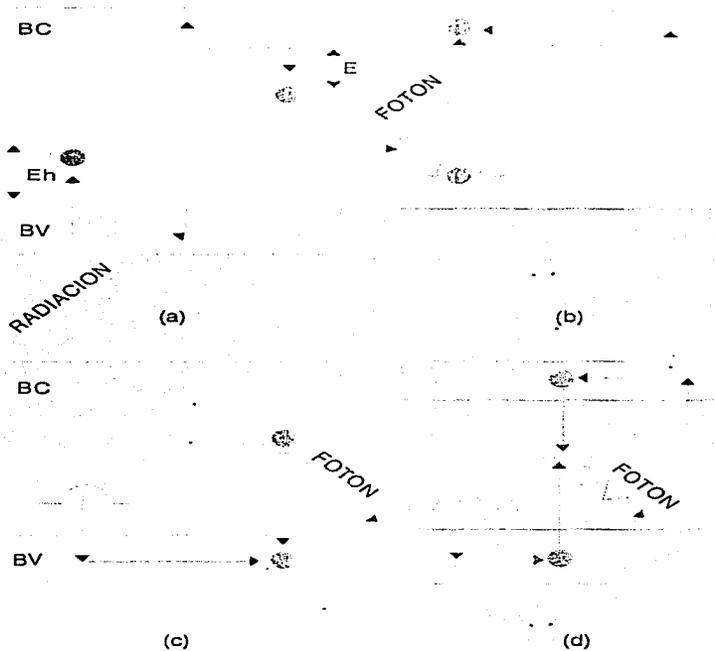


Figura 46. Modelo de bandas de energía. a) Exposición del cristal a la radiación ionizante b), c) y d) Calentamiento del cristal previamente irradiado.

En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, sin embargo pueden tener defectos en su orden regular causados por impurezas o por defectos propios de la red. Existen muchos tipos de defectos de los cuales, los más comunes se deben a la ausencia de un ion negativo, llamada vacancia (ver figura 47). Ésta actúa como una trampa de un electrón debido al déficit local de carga negativa o exceso de carga positiva, atrayendo a un electrón que pase cerca de dicha trampa. Generalmente los electrones que pueden pasar cerca de las trampas y ser atrapados por éstas son aquellos que han sido sacados de su átomo por efectos de la radiación, este proceso incrementa la señal TL.

Tercer CEN
 FALTA DE ORIGEN

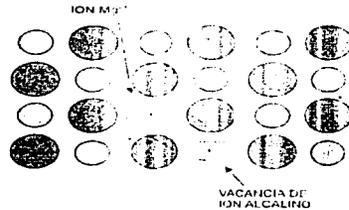
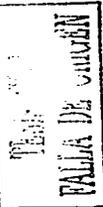


Figura 47. Ion Mg^{2+} atrapado en una vacancia de ion alcalino en LiF.

Una vez que el electrón se encuentra dentro de la trampa, permanece dentro de ella hasta que es expulsado por la vibración de la red. Cuando se incrementa la temperatura estas vibraciones son muy fuertes y la probabilidad de expulsión se incrementa rápidamente en un intervalo corto de temperatura. Un electrón expulsado puede tener diferentes destinos; puede ser atrapado otra vez y expulsado, puede ser atrapado en diferentes tipos de trampas más profundas de donde difícilmente podrá salir con pequeñas vibraciones de la red, o bien puede combinarse con un ion que haya perdido previamente un electrón. Esta recombinación puede ser de dos formas: radiactiva, es decir con emisión de luz o no radiactiva. Estos iones o imperfecciones son lo que se conoce como centros luminiscentes y la luz emitida por éstos se conoce como termoluminiscencia. En su mayoría los centros luminiscentes son un tipo particular de defectos causados por impurezas adicionadas. Los electrones expulsados tienen la posibilidad de encontrar todo tipo de defectos o centros luminiscentes presentes en el cristal. Normalmente la luz emitida es característica del tipo de impureza, así por ejemplo la plata emite luz azul / violeta, el manganeso emite luz naranja, etc.

Existe un tiempo de vida finito para un electrón que ha sido capturado en una trampa. A temperatura ambiente también existe la posibilidad de escape del electrón (desvanecimiento). El tiempo de vida puede ser tan pequeña o tan grande como millones de años [48, 49, 50].

En un cristal hay diferentes tipos de trampas cada una con su temperatura característica, las más profundas requerirán de mayor temperatura para ser desocupadas por los electrones. Para las de menor profundidad el tiempo de vida del electrón dentro de la trampa puede ser de una hora o menos, con un pico TL por debajo de los $100^{\circ}C$. También se han propuesto modelos matemáticos; sin embargo hasta la fecha estos solo sirven para interpretar parcialmente el fenómeno y no existe un modelo representativo, estos suponen que una vez liberado el ente móvil, se puede calcular la probabilidad de encontrarlo en un determinado nivel de energía y que escape. Además supone que una vez liberado el ente móvil, la probabilidad de que vuelva a ser atrapado es muy baja y que la intensidad termoluminiscente es directamente proporcional a la rapidez con la que el ente móvil es liberado de sus trampas durante el calentamiento.



Formación de la curva TL

Una curva TL es normalmente una prolongación continua, aunque en realidad está compuesta de varios picos sobrepuestos (figura 48) [5]. Para un tipo dado de trampas de electrones, la curva TL presenta varios picos que van a depender de la forma en que los electrones fueron atrapados, así por ejemplo, para trampas profundas el grado de vibración térmica de la red cristalina requerida para la liberación de los electrones es mayor que para las trampas poco profundas.

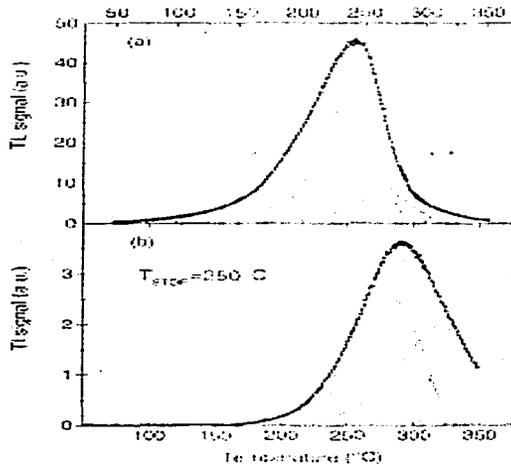


Figura 48. Curvas TL de diamante depositado por CVD después de irradiación beta a 75 mGy a) Sin b) Con tratamiento de precalentamiento de 30s a 250°C [1-2].

El proceso de emisión luminosa durante el calentamiento del cristal implica la desocupación de las trampas en éste, por lo que la probabilidad de desocupación de las trampas a temperaturas bajas es despreciable, ya que los portadores de carga no tienen la energía cinética suficiente para escapar del pozo de potencial, por lo tanto a medida que aumenta la temperatura la probabilidad de desocupación de las trampas es mayor. Durante cierto intervalo de temperatura, una fracción de los portadores de carga liberados se dirige hacia los centros de recombinación haciendo que disminuya la población de portadores de carga atrapados, por lo que la intensidad de luz emitida alcanza un máximo dando origen a un patrón de luminiscencia en función de la temperatura llamado curva TL. Es común que un cristal tenga más de un tipo de trampas, por lo que este proceso se repite para cada grupo de ellas, dando lugar a varios puntos de máxima intensidad de emisión luminosa en la curva TL, los cuales se conocen comúnmente como picos TL. En la ilustración se muestran algunas curvas TL

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

del diamante. Cada pico está caracterizado por la temperatura a la cual se presenta la máxima intensidad de la emisión, por la energía de activación o profundidad de la trampa (E) y por el factor preexponencial o factor de frecuencia (s).

Desvanecimiento de la señal TL

Los minerales una vez excitados no permanecen en tal estado, sino que tienden a perder cierta cantidad de información TL con el transcurso del tiempo, sin que haya necesidad de aplicarles algún tipo de energía. A la información perdida de esta forma se le conoce como desvanecimiento TL (fading), es característico de cada material y está relacionado con el tiempo de vida media de los picos TL, [53] en la figura 49 se muestran dos curvas típicas de decaimiento de la señal TL para diamante depositado por CVD.

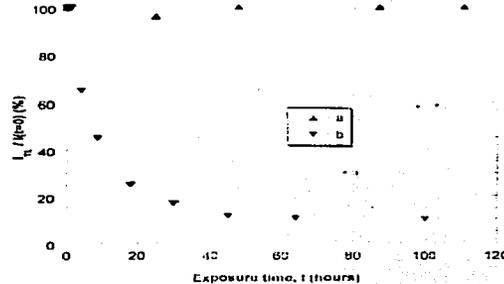


Figura 49. Gráfica de decaimiento para diamante sintético. [54]

La figura 49 muestra la gráfica de decaimiento de diamante depositado por el proceso de CVD después de irradiación de Rayos X a 1.8 Gy. En a) Después de almacenarse a 300K en la oscuridad(+); b) después de la exposición al ambiente del laboratorio.

Respuesta TL en función de la dosis

La respuesta TL de cualquier mineral que presente este fenómeno, comprende por lo general cuatro regiones: supralineal, lineal, sublineal y de saturación [55], como se muestra en la figura 50.

- a) Región lineal. En esta parte se realizan las mediciones con la máxima precisión. Para fines prácticos, se recomienda utilizar la región lineal de respuesta TL del material en cuestión.
- b) Región de supralinealidad. La sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis pero también se puede observar a bajas dosis, como ocurre en los minerales de las muestras arqueológicas [56]. El origen de éste fenómeno aún no está bien determinado y puede ser diferente según el material considerado. Si bien la sensibilidad del material es mayor en la zona de supralinealidad, la precisión de las mediciones es menor a la que se obtiene en la zona lineal. Esto se debe a la necesidad de introducir algún factor de corrección, el cual genera

TESIS CON
 FALTA DE VALORACION

errores suplementarios y que varían considerablemente con la transferencia lineal de energía de la radiación [57, 58].

- c) *Región de sublinealidad. Representa la inversión de la sensibilidad, ésta antecede a la zona saturación, donde todas las trampas están ocupadas.*
- d) *Región de saturación. Presenta coloración de los cristales y ocurre la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la radiación. Generalmente los materiales que se han irradiado hasta los niveles de saturación son dañados irreversiblemente en la mayoría de sus propiedades TL [57].*

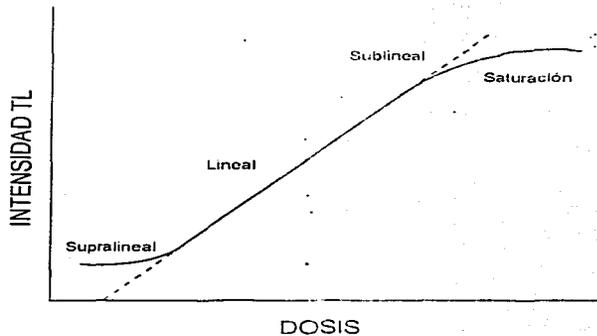


Figura 50. Respuesta TL en función de la dosis

A manera de ejemplo se muestra la figura 51 que indica la relación dosis-síñal TL para tres diferentes muestras, en ellas se observan características de la teoría anterior.



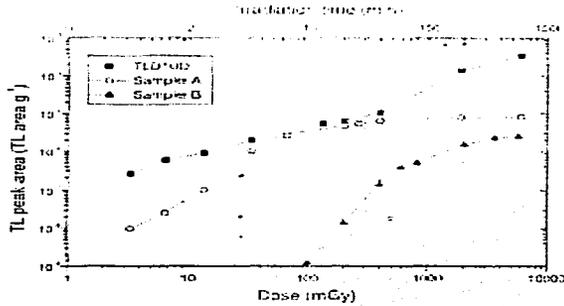


Figura 51. Curva de dosis-respuesta TL para muestras de diamante depositado por CVD (muestras A y B) y una muestra de LiF TLD100 (E. Vittone, C. et al).

Cinética del fenómeno

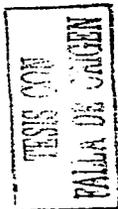
El proceso físico que da lugar a la emisión termoluminiscente (TL) de un sólido, está relacionado con el movimiento de portadores de carga (electrones y agujeros) entre diferentes estados de energía debidos a las imperfecciones en la red cristalina del sólido. El estudio de la cinética del proceso TL implica la investigación de las transiciones electrón-agujero entre estados de energía relacionados con las diferentes imperfecciones (impurezas y defectos), durante la irradiación de la muestra y el proceso de lectura.

Los fenómenos relativos a la excitación TL y al proceso de lectura se describen con referencia a las transiciones de electrones y agujeros entre la banda de valencia y la de conducción del material TL y los estados localizados de los centros de atrapamiento y recombinación. La descripción de estos procesos se lleva a cabo mediante parámetros relacionados con las imperfecciones, tales como:

- E = Energía de activación o profundidad de trampa
- p = Probabilidades de recombinación
- s = Factor de frecuencia o factor preexponencial

Estos parámetros determinan el tipo de cinética que se puede esperar; por ejemplo, linealidad de la respuesta TL en función de la dosis, dependencia de la rapidez de dosis durante la irradiación y primero, segundo orden o cualquier otro tipo de cinética durante la lectura (Azorín J. Et al). Asumiendo trampas para electrones y centros de recombinación para agujeros, y suponiendo que a una temperatura constante (T) se tienen n electrones excitados, existen dos mecanismos de transición radiactiva posibles:

1. Cinética de primer orden. La recombinación es el proceso dominante sobre el reatrapamiento, existe una probabilidad constante de que el número de electrones excitados disminuya; entonces, si:



p = Probabilidad de que un portador de carga escape de su trampa

n = Concentración de portadores de carga retenidos en las trampas (cm^{-3})

t = Tiempo (s)

Se tiene:

$$p = \frac{-dn/dt}{n} \quad \text{o sea} \quad \frac{dn}{n} = -pdt \quad \text{Ecuación 1}$$

Es decir, n decae exponencialmente de la forma:

$$n = n_0 e^{-pt} \quad \text{Ecuación 2}$$

n_0 = Concentración inicial de portadores de carga retenidos en las trampas

La intensidad de la TL (I) está relacionada con la razón de cambio de la concentración de electrones en sus estados excitados, porque es la recombinación de los electrones la que provoca la emisión de luz. Además la eficiencia en la emisión de luz es menor que la unidad; queda entonces:

$$I = -c \frac{dn}{dt} \quad \text{donde} \quad c < 1 \quad \text{Ecuación 3}$$

c = Eficiencia en la emisión de luz

Entonces I también decae en forma exponencial; por lo que tomando $c=1$, para simplificar se tiene:

$$I = n_0 p e^{-pt} \quad \text{Ecuación 4}$$

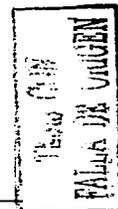
Para condiciones iniciales $I = I_0$ en $t=0$, se tiene que $I_0 = n_0 p$, entonces para una cinética de primer orden se tiene que la intensidad TL es:

$$I = I_0 e^{-pt} \quad \text{Ecuación 5}$$

2. Cinética de segundo orden: En este caso la probabilidad de recombinación es proporcional al número de centros disponibles y se supone que existe un fuerte reatrapamiento.

$$p = -\frac{\left(\frac{dn}{dt}\right)}{n^2} \quad \text{o} \quad \frac{dn}{n^2} = -pdt \quad \text{Ecuación 6}$$

Por lo tanto, n decae en forma hiperbólica



$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 p t} \quad \text{Ecuación 7}$$

La ecuación de decaimiento de la luminiscencia está dada entonces por:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c p n^2 \quad \text{Ecuación 8}$$

Tomando las condiciones iniciales $I = I_0$ para n_0 y $c = 1$ se obtiene:

$$I = \frac{I_0}{(1 + a t)^2} \quad \text{donde} \quad a = (I_0 p)^{1/2} \quad \text{Ecuación 9}$$

La distribución estadística de los electrones atrapados en estados metaestables se puede considerar como una distribución en equilibrio; es decir, como una distribución de Boltzmann. Por tanto, la probabilidad p , de que un portador de carga escape de la trampa está dado por:

$$p = s \cdot e^{-E/kT} \quad \text{Ecuación 10}$$

donde:

s = Factor de frecuencia ($\text{cm}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$)

E = Energía de activación (eV)

T = Temperatura (K)

k = Constante de Boltzmann

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$

la rapidez de liberación de los electrones es:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad \text{es decir} \quad \frac{dn}{dt} = -n s e^{-E/kT} \quad \text{Ecuación 11}$$

La intensidad termoluminiscente I es proporcional a la rapidez de recombinación radiativa, es decir:

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c s n e^{-E/kT} \quad \text{Ecuación 12}$$

de (12) se tiene:

$$\frac{dn}{n} = -s e^{-E/kT} dt \quad \text{Ecuación 13}$$

Si se eleva la temperatura de obtención de la señal TL a una velocidad lineal, β , se tiene:

$$T = T_0 + \beta t \quad \circ \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad \text{Ecuación 14}$$

β = Velocidad de calentamiento (K/s)

Despejando dt y sustituyendo en la ecuación (17) e integrando, se tiene:

$$\ln \frac{n}{n_0} = \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT \quad \text{Ecuación 15}$$

$$n = n_0 \exp\left[-\int_{T_0}^T \frac{s}{\beta} e^{-E/kT} dT\right] \quad \text{Ecuación 16}$$

Esta expresión representa la variación de la densidad de portadores de carga atrapados en función de la temperatura. Si se sustituye en la ecuación (16) se obtiene una representación de la curva TL para un nivel único de atrapamiento (un pico en la curva TL).

$$I = cn_0 s e^{(-E/kT)} \left[\exp\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{(-E/kT)} dT\right) \right] \quad \text{Ecuación 17}$$

Deconvolución:

Se han propuesto diferentes métodos de análisis de las curvas TL para la determinación de la energía de activación en este fenómeno (60,61) sin embargo, la mayoría se basan en la presencia de un solo pico para su análisis, asunto difícil dada la variedad de trampas con diferente energía, presentes en la mayoría de los sólidos cristalinos.

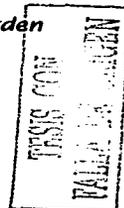
La deconvolución, es un método general que permite el ajuste de una curva compleja, como la suma de componentes elementales. Este método puede aplicarse en particular a curvas TL de varios picos.

Para este estudio Chen [62], nos muestra una ecuación para una cinética de orden general de la siguiente forma:

$$I(T) = \frac{s^* n_0^b \exp\left(-\frac{e}{kT}\right)}{\left[1 + \frac{s^* (b-1) n_0^{(b-1)}}{q} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{e}{ku}\right) du\right]^{\frac{b}{(b-1)}}} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$s^* = s n_0^{1-b}$$

donde:



$I(T)$ = Intensidad luminiscente

T_0 = Temperatura inicial en Kelvin

T = Temperatura en kelvin (variable independiente)

k = Constante de Boltzmann

q = Rapidez de calentamiento en kelvin/segundo

Los parámetros a determinar son:

s^* = Factor preexponencial ($\text{cm}^{3(b-1)}/\text{segundo}$)

b = Orden cinético

E = Energía de activación (eV)

TESIS CON
VALIA DE CUBEN

FASE EXPERIMENTAL

INTRODUCCIÓN

Tal y como se mencionó en el Capítulo 1, el diamante tiene características extraordinarias que dan un sinfín de aplicaciones, entre las que destaca su posible aplicación como sensores de radiación ionizante. Asimismo, se menciona que actualmente se conocen varios métodos de síntesis para la obtención del diamante. En este capítulo se describe el método de síntesis utilizado para la obtención del diamante, así como su preparación final para aplicarse como sensor de radiación ionizante; cabe mencionar que en este caso se eligió el método de combustión de flama para la síntesis debido a que es posible obtener cantidades importantes en menor tiempo y sobre todo, las características finales del material son reproducibles. Posteriormente se investigaron las propiedades termoluminiscentes del diamante depositado.

En este capítulo también se menciona la metodología que se siguió para la irradiación de las muestras y el proceso de lectura de la señal termoluminiscente inducida por la radiación en el material. Es importante mencionar que antes de preparar las muestras para su irradiación, éstas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopia Raman a fin de confirmar que el material obtenido fuera diamante.

El análisis de la propiedad del termoluminiscente del diamante busca principalmente la aplicación como material dosimétrico, aprovechando el hecho de que este material es muy resistente a los factores ambientales y que se caracteriza por sus excelentes propiedades mecánicas (dureza, modulo elástico, incompresibilidad) conductividad térmica y transparencia óptica por mencionar algunas, por lo que sus aplicaciones en la industria son variadas.



DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Los procedimientos realizados durante la experimentación permiten analizar la influencia de luz de UV y de la radiación gamma en las propiedades de TL de diamante. Esta investigación se basa en el estudio de muestras de diamante sintético en forma de pastillas formadas por la adición de PTFE.

Para caracterizar un material termoluminiscente para su uso en aplicaciones dosimétricas, es necesario conocer varias propiedades tales como:

Características de respuesta TL como función de la dosis.
Energía de dependencia.
Estabilidad de la señal TL como función del tiempo.
Repetitividad de la respuesta TL bajo dosis de irradiación fijas.
Comportamiento de la curva de desvanecimiento (fading).

En vista de estas características se reportan los siguientes procedimientos para determinar si el material es o no factible de uso en dosimetría.

PREPARACION DEL SUSTRATO

El sustrato usado para la deposición fue de molibdeno con un área de 1x1 centímetros el cual fue pulido con lija de carburo de silicio de 600 mesh para incrementar la densidad de nucleación, posteriormente se limpió con un baño de ultrasonido usando agua destilada.

La temperatura del sustrato para lograr la deposición del diamante fue de 700°C con variaciones no mayores de 30°C durante cortos intervalos de tiempo (no más de un minuto). Ésta se reguló a través del flujo de agua circulante en la parte superior del soporte al cual se le acondicionó un termopar por medio de un barrenado en el fondo del sustrato (ver figura 52). La temperatura del sustrato se estimó por medio de un pirómetro óptico, bajo observación SEM no se descubrieron residuos de carburo de silicio sobre la superficie del molibdeno.

CRECIMIENTO DE PELÍCULA

El diamante utilizado se obtuvo depositando una mezcla de O_2 , H_2 , y C_2 y se caracterizó por espectroscopia Raman y por microscopía electrónica (SEM) para observar las fases y morfología presentada. La figura 52 muestra el diagrama del proceso de crecimiento del diamante bajo el proceso de combustión de flama.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

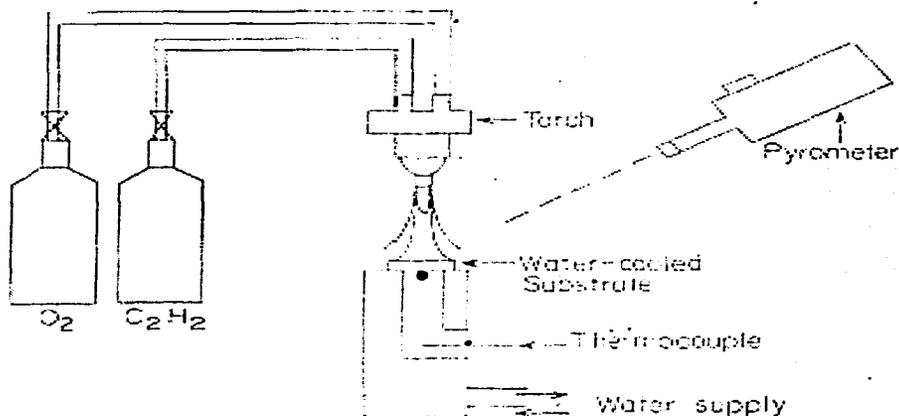


Figura 52. Diagrama del arreglo experimental usado para la deposición de diamante [63].

El método requerido para esta deposición aparentemente simple, consiste en un equipo de soldadura para oxiacetileno comercial y un sustrato enfriado por agua como el que se observa en la figura, dispositivo similar al informado por el Ravi et al., 1990. La relación de la mezcla para la formación de la flama es de $R=O_2/C_2H_2=0.9$, logrando obtener una deposición de diamante policristalino con tamaño de grano de $20\mu m$ para un tiempo de deposición de una hora. La posición de la flama fue perpendicular a la superficie del sustrato a una distancia de 1 cm del mismo.

Este método de crecimiento de cristales de diamante permite la deposición en algunas decenas de micras por hora [64], no es difícil encontrar en la película una gran cantidad de defectos en su estructura, pero éstos favorecen la respuesta termoluminiscente del material. La contaminación por grafito durante el proceso de crecimiento se debe tomar en cuenta, pues aún en pequeñas cantidades puede modificar la conductividad eléctrica del material, afectando la respuesta termoluminiscente. El diamante obtenido tiene propiedades deseables para la detección de la radiación.

CARACTERÍSTICAS DEL PÓLVO DE DIAMANTE

En este estudio se usó Espectroscopia Raman para analizar la composición de la deposición, esta técnica permite distinguir entre el carbono, grafito y diamante (Huong, 1991). El espectro Raman fue obtenido con espectrómetro Nicolet Raman 910 de 0.6W YVO₄:Nd con un rayo de emisión láser de 1064 nm de longitud de onda. El diamante y sus características de superficie fueron caracterizadas mediante microscopia electrónica

TESIS CON
 ASESORIA
 CALIDAD DE CALIDAD

(SEM) por medio de un aparato JEOL modelo JSM-5200 en el modo del electrón secundario a 25 keV.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA IRRADIACIÓN

Una vez depositado el diamante sobre el sustrato éste se retiró por un procedimiento de raspado para con el polvo así obtenido elaborar una mezcla de diamante sintético con teflón. Para elaborar las pastillas se usaron una prensa hidráulica marca DIC y una matriz de nylamid para obtener pastillas de 0.5cm de diámetro y 1mm de espesor.

Las pastillas fueron elaboradas mediante una mezcla homogénea de PTFE + polvo de diamante en una relación de 1:2. Finalmente se sinterizaron en un horno de temperatura ambiente hasta 400°C en incrementos de temperatura escalonados para darles forma y consistencia. La matriz se maquinó en un torno automático y se le proporcionaron la forma y dimensiones requeridas para el pastillaje.

IRRADIACIÓN

Para este estudio se usan pastillas de diamante previamente preparadas para estudiar el comportamiento TL bajo radiación ultravioleta y gamma para enseguida poder determinar si el material ha de ser considerado como material dosimétrico.

Irradiación con UV

La luz emitida por los tubos de luz negra es semejante a la proveniente de la luz solar. Para excitar las pastillas de diamante con radiación Ultra Violeta se utilizó una luz UV proveniente de una lámpara operando a 20W, la cual suministra un haz de luz de longitud de onda centrada en 240nm.

La irradiación con luz ultravioleta se efectúa en un cuarto oscuro para evitar la caída de la señal TL del material. Los datos obtenidos se procesan en una computadora para lograr las curvas de brillo de las muestras a diferentes dosis de irradiación UV

Las gráficas correspondientes para diferentes tiempos de exposición se muestran en las figuras que se muestran en el capítulo de resultados.

Irradiación con gammas

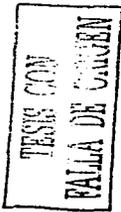
Para la excitación de las pastillas de diamante se utilizó radiación gama de una fuente de ⁶⁰Co Modelo Vickrad 2000 marca Vickers con razón de dosis de 0.59 Gy/min, instalado en el ININ. La dosis de la radiación se varió con el tiempo de exposición a la radiación, cubriendo un intervalo de 0.1 a 60 Gy.

LECTURA DE LAS MUESTRAS

Los datos obtenidos se procesan en una computadora para lograr las curvas de brillo de cada una de las muestras a diferentes dosis de radiación UV o gamma.

Lectura de UV

Una vez realizada la irradiación se tomó la lectura inmediatamente después en el mismo cuarto oscuro y a temperatura ambiente, esto en un lector termoluminiscente HARSHAW modelo 4000 acoplado a una computadora.



Lectura de gammas

Las lecturas se tomaron después de 10 minutos de la irradiación con gammas. Debido a la alta sensibilidad del diamante a la radiación UV (Apátiga et al., 1997), los datos se leyeron en un cuarto oscuro iluminado con luz roja y fueron almacenadas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado en los tiempos de espera para la toma de lecturas para el fading. Se utilizaron las mismas muestras para todas las lecturas TL.

La señal TL de las muestras irradiadas se tomaron en un analizador termoluminiscente acoplado a una microcomputadora. La integración de la señal se consideró entre 150 y 350 °C, con una razón de calentamiento de 10°C/s. Las lecturas se obtuvieron en una atmósfera de N seco, para obtener un ambiente inerte en la planchuela portamuestras.

Las curvas de desaparición del resplandor fueron tomadas irradiando las muestras con 10 Gy y después se tomaron las lecturas en valores espaciados desde una hora después de la irradiación hasta 360 horas antes de la toma de medidas TL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la muestra

La zona de deposición fue de forma circular, de aproximadamente 5 milímetros de diámetro, se encontró diamante de buena calidad cerca del centro del sustrato empleado, más específicamente encima de la región del sustrato en donde se encuentra la flama interna rica en acetileno. Para poder caracterizar la muestra se raspó el material adherido al sustrato, se realizó la caracterización y posteriormente se mezcló con teflón para elaborar las pastillas para por último realizar los estudios correspondientes.

Imagen SEM

La figura 53 muestra la imagen SEM del diamante obtenido por este medio, ésta muestra la superposición de cristales de aproximadamente $20\mu\text{m}$ obtenidos mediante la deposición realizada durante una hora.



Figura 53. Imagen SEM obtenida de la superficie de deposición.

Espectro Raman

La figura 54 muestra el espectro Raman de la muestra obtenida con un máximo de pico de 1331 cm^{-1} característica de la fase de diamante. El ancho de banda es de 4.8 cm^{-1} lo que indica un alto contenido de diamante en la muestra (Huong, 1991).

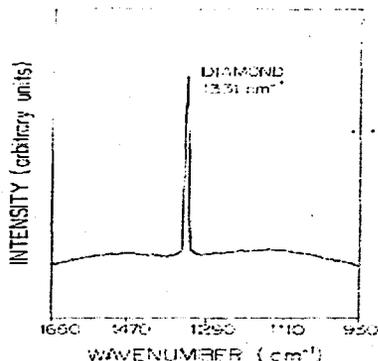


Figura 54. Espectro Raman de la muestra de diamante.

Se obtuvo una buena calidad de diamante en el centro de la deposición sobre el sustrato empleado, específicamente la región del sustrato que intercepta el cono de la flama rica en acetileno. La zona de deposición fue circular de aproximadamente 5 milímetros de diámetro.

Considerando las pruebas a las que se somete el material se puede concluir que el material obtenido corresponde a diamante y se procede a su estudio como material dosimétrico.

Patillas obtenidas

Para efectuar la experimentación se realizó la mezcla diamante + PTFE logrando formar diez pastillas de las cuales se seleccionaron cuatro y de éstas se muestran los pesos correspondientes a cada una de ellas en la tabla 4 por tener forma y consistencia adecuadas; éstas reportaron 0.5 cm de diámetro y aproximadamente un milímetro de espesor.

Tabla 4. Peso de las muestras.

MUESTRA	PESO (mg)
WA	9.88
WB	17.72
WC	17.44
WD	15.30

Resultados UV

Crecimiento de la señal TL en función de la dosis

En la figura 55 se ilustra el comportamiento TL en función del tiempo de exposición dado en segundos para valores de 10, 15, 30, 75 y 150 segundos de irradiación con UV.

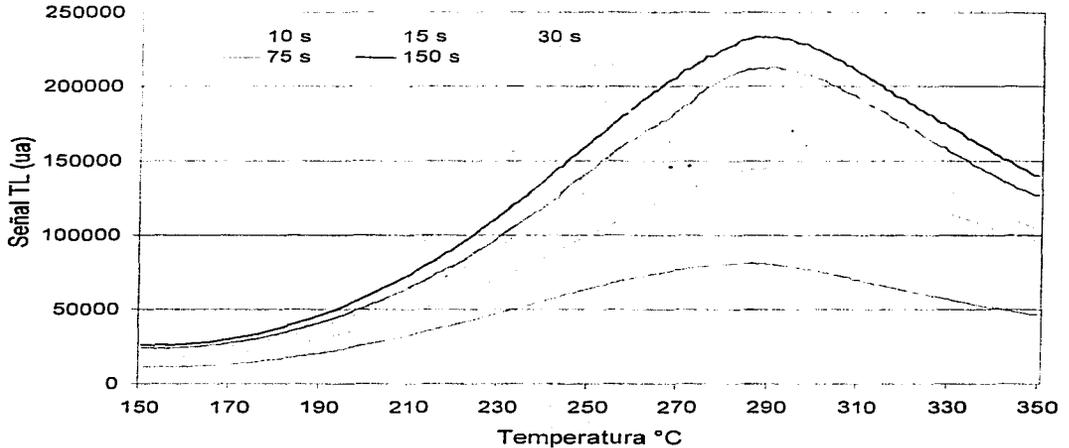


Figura 55. Señal TL inducida por la exposición a la radiación UV en el diamante sintético.

La exposición a la luz ultravioleta provocó un espectro TL con un máximo de pico a una temperatura alrededor de los 289°C para todas las irradiaciones. Las curvas de desvanecimiento presentan bases muy amplias, esto indica la presencia de varios niveles de trampa. La señal de emisión TL consiste en una curva de crecimiento ensanchada que comienza a incrementarse a partir de una temperatura de 180°C, hasta lograr un máximo de pico en 289°C para diferentes tiempos de exposición a la irradiación del diamante. Los picos crecen de forma proporcional con respecto a la dosis de irradiación.

Después de algún tiempo de exposición a la irradiación UV la señal TL proporcionada por las muestras se estabilizó en el límite de saturación para 60 segundos de exposición. Esto puede ser visualizado en la gráfica mostrado de la figura 56, donde se gráfica el área bajo la curva en función del tiempo de exposición.



Figura 56. Tiempo de exposición-Señal TL para irradiación UV

Se pueden observar con claridad las regiones lineal y la tendencia a la zona de saturación, lo que indica que este material tiene una sensibilidad que varía de 5 a 60 segundos de exposición, para tiempos mayores se llega a la región de saturación como se observa en la figura.

Deconvolución

Debido a que la curva TL muestra un alto grado de ensanchamiento y en base a los reportes de algunos autores [65], se supuso que dicha curva está constituida por una suma de varias curvas (gaussianas), por lo que se procedió a realizar la deconvolución.

En la figura 57 se presenta dicha deconvolución para la muestra expuesta 5 segundos, se indican los máximos de temperatura para los picos 1, 2, 3 y 4 consecutivamente con valores para la radiación UV, y en la que se puede observar la presencia de 4 curvas cuyos máximos están localizados en 228.50°C, 250.83°C, 285.14°C, 342.12°C y en donde las curvas más intensas se localizan a altas temperaturas. En la figura 58 se presenta la deconvolución para una muestra expuesta 15 segundos, apreciándose un comportamiento similar. En la Tabla 6 se presentan los parámetros (temperatura máxima y área bajo la curva) asociados a cada curva obtenida de la deconvolución.

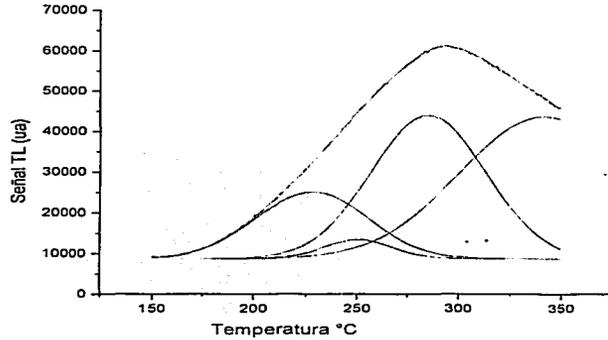


Figura 57. Deconvolución para 5 segundos de irradiación UV.

El coeficiente de correlación para los datos obtenidos es $R^2 = 0.99995$ para la muestra irradiada por 5 segundos a irradiación UV.

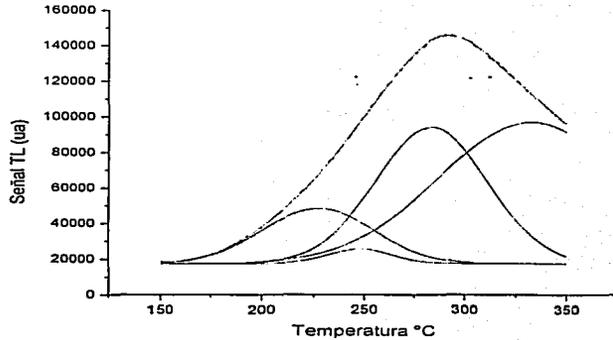


Figura 58. Deconvolución para 15 segundos de irradiación con UV.

El coeficiente de correlación para la muestra irradiada durante 15 segundos con UV es $R^2=0.99996$.

Tabla 5. Máximos de temperatura y áreas bajo la curva para deconvoluciones UV

Tiempo de exposición (s)	Curva 1		Curva 2		Curva 3		Curva 4	
	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área
5	228.50	1119724	250	202339	285.11	2472829	342.12	3598804
10	212.39	755842	246.36	1211620	282.97	2002027	320.16	5008982
15	227.60	2112217	248.13	326490	283.15	5313932	332.56	9078845
30	231.50	3429355	257.76	2450280	288.38	5252877	331.59	8376150
45	221.96	1244777	243.76	325822.56	281.58	3596227	308.67	14202758
60	268.04	9753126	279.11	843754	300.55	295260	328.40	10804818

En la tabla 5 se encuentra una temperatura máxima promedio de 232, 254, 287 y 326°C para las curvas 1, 2, 3 y 4 respectivamente. Estas temperaturas permiten observar un comportamiento homogéneo en la deconvolución (vea figura 59).

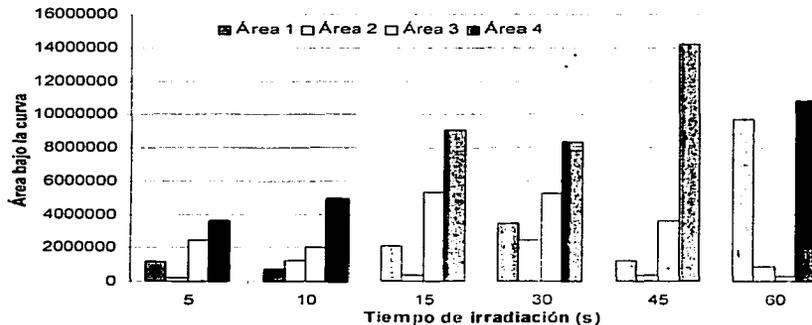


Figura 59. Tiempos de exposición a la irradiación UV y áreas bajo la curva.

El área 1 corresponde a temperaturas alrededor de los 238 grados centígrados, las áreas 3 y 4 corresponden a temperaturas de 284 y 316 grados centígrados y corresponden a las trampas más profundas.

*Resultados gamma***Crecimiento de la señal TL en función de la dosis**

Como se puede observar en la figura 60, la radiación gamma induce una señal termoluminiscente en el diamante sintetizado por el proceso de combustión de flama, la intensidad se ve incrementada en razón con la dosis recibida. Esta señal de emisión consiste en una curva de crecimiento ensanchada que comienza a incrementarse a partir de una temperatura de 175 °C, hasta lograr un máximo en 259 °C para dosis de 10, 15 y 20 Gy, en tanto que para dosis de 30, 45 y 60 Gy el máximo se localiza en 292°C; es decir, aparece un desplazamiento a la derecha. Furetta et. al. reportan una curva similar con el máximo ubicado en alrededor de 252 °C, E. Vittonne et. al reportan un máximo localizado en alrededor de los 245 °C para diamante irradiado con radiación beta. En tanto que Apátiga et. al. reportan una curva de crecimiento, para radiación alfa tan ensanchada como las obtenidas en este trabajo, sin embargo en este caso el centro del pico está desplazado a mayores temperaturas. Es importante mencionar que en todos los trabajos aquí mencionados las condiciones de lectura de la señal TL, principalmente velocidad de calentamiento, fueron diferentes, y en algunos casos el tipo de radiación.

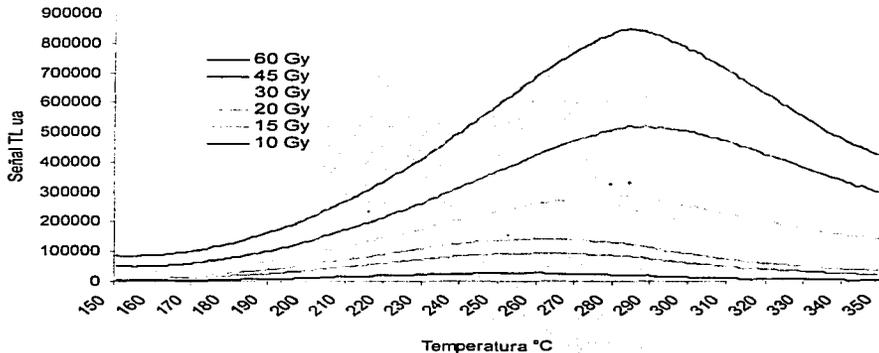


Figura 60. Señal TL inducida por la radiación gamma en el diamante sintético.

La figura 60 muestra que para el intervalo de irradiación de 10 Gy hasta 60 Gy que todos los picos crecen proporcionalmente con la dosis. Un comportamiento similar se ha encontrado en diamante a granel (Avila et al., 1994).

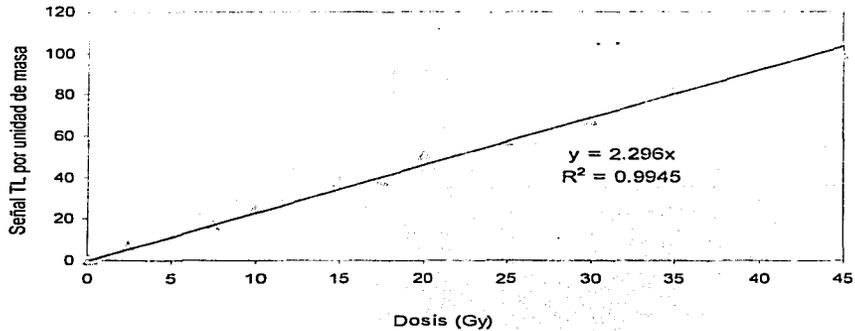


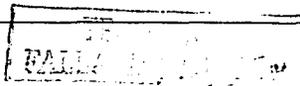
Figura 61. Dosis-Señal TL por unidad de masa para irradiación gamma.

La figura 61 muestra la razón de crecimiento de la señal TL inducida por la radiación gamma en las muestras de diamante sintético. Se observa claramente la región lineal que indica que este material tiene un amplio rango de sensibilidad que varía de 0.1 a 45 Gy. Refiriéndose a la irradiación con gammas se encuentra que la señal TL para el diamante crece de forma proporcional al tiempo de exposición, se puede observar claramente la región lineal y cierta una tendencia a la zona de saturación, lo que indica que este material tiene un amplio rango de sensibilidad que varía de 0.1 a 45 Gy. Según los datos obtenidos la región de saturación comienza a partir de los 60 Gy de irradiación, a dosis mayores se comienza a dañar el material y se pierde la sensibilidad del mismo a la radiación.

En la Tabla 6 se presenta de manera tabular la integral del área bajo la curva por unidad de masa (en mg) de la curva TL inducida por la radiación gamma, en ésta se puede apreciar un incremento de la intensidad con la dosis. Para este caso se presenta por unidad de masa, debido a que se observó variación en el tamaño de las pastillas.

Tabla 6. Área bajo la curva TL por unidad de masa de las muestras de diamante irradiadas.

Dosis (Gy)	Intensidad TL por unidad de masa	Dosis (Gy)	Intensidad TL por unidad de masa
0.1	0.3 ± 0.02	15.0	28.40 ± 7.99
0.2	0.2 ± 0.01	20.0	38.02 ± 9.03
0.5	0.74 ± 0.58	25.0	46.01 ± 2.43
1.0	2.18 ± 0.96	30.0	53.60 ± 2.71



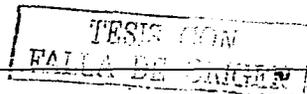
Dosis (Gy)	Intensidad TL por unidad de masa	Dosis (Gy)	Intensidad TL por unidad de masa
2.5	6.92 ± 1.78	35.0	65.05 ± 2.88
5.0	8.09 ± 2.99	45.0	80.28 ± 3.88
7.5	12.04 ± 3.44	60.0	87.77 ± 8.94
10.0	18.25 ± 5.15		

Debido a que las curvas están muy ensanchadas se procedió a la deconvolución tal y como se realizó para las muestras expuestas con UV. En los gráficos siguientes se indican los máximos de pico para deconvolución a 5 picos que indican la presencia de cinco diferentes tipos de trampas. Es importante observar que en este caso la deconvolución produjo cinco curvas a diferencia de las cuatro encontradas en el caso de las irradiaciones con UV.

Deconvolución

Debido a que la curva TL muestra un alto grado de ensanchamiento y en base a los reportes de algunos autores (C. Furetta et al), se supuso que dicha curva está constituida por una suma de varias curvas (gaussianas), por lo que se procedió a realizar la deconvolución.

En la figura 62 se presenta dicha deconvolución para la muestra expuesta a una irradiación de rayos gamma de 10 Gy, se indican los máximos de temperatura para los picos 1, 2, 3, 4 y 5 consecutivamente con valores para la irradiación de la muestra a gammas, y en la que se puede observar la presencia de 5 curvas cuyos máximos están localizados en 201.4°C, 234.9°C, 260.6°C, 283.7°C y 296.4°C y en donde nuevamente las curvas más intensas se localizan a altas temperaturas. En la figura 63 se presenta la deconvolución para una muestra expuesta 15 Gy con gammas, apreciándose un comportamiento similar. En la Tabla 8 se presentan los parámetros (temperatura máxima y área bajo la curva) asociados a cada curva obtenida de la deconvolución.



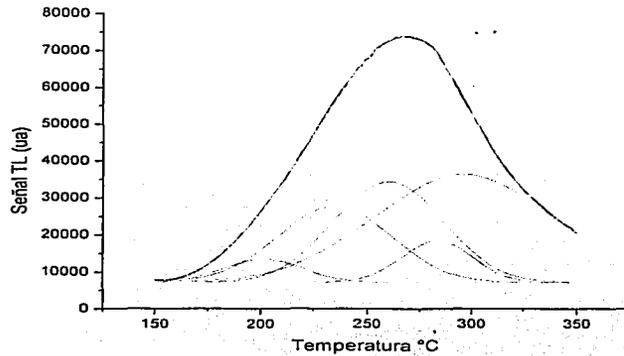


Figura 62. Deconvolución para dosis de 10 Gy con gammas.

El coeficiente de correlación para la muestra irradiada con 10Gy es $R^2 = 0.99991$.

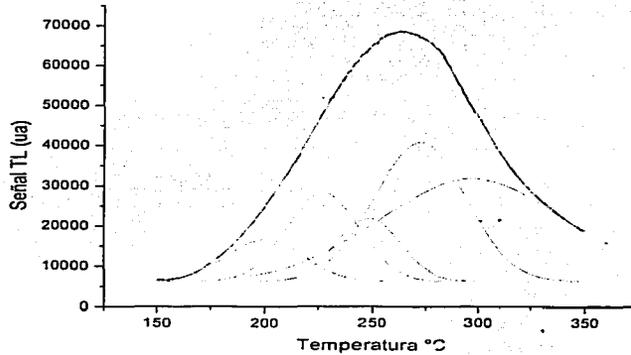


Figura 63. Deconvolución para irradiación a 15 Gy con gammas.

El coeficiente de correlación para la muestra irradiada a 15 Gy es $R^2 = 0.99991$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se nota en la deconvolución hay una región plana antes de la curva TL que indica la ausencia de trampas, en las curvas obtenidas de la deconvolución se presentan cinco máximos, a semejanza de los que se reportan para irradiación con beta's E. Borchì y otros autores [66]. El hecho de que se presente una curva sin terminar en el extremo derecho hace suponer que pudieran existir otros picos que pudieran sugerir la presencia de otras trampas. Se indica la dominancia en una temperatura alrededor de los 296°C, en promedio muy cercana a la irradiación con beta's reportada por E. Borchì et al.

Tabla 7. Máximos de temperatura y áreas bajo la curva para irradiación con gammas.

Tiempo de exposición (s)	Curva 1		Curva 2		Curva 3		Curva 4		Curva 5	
	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área	Temperatura máxima °C	Área
10	201.4	303193	234.9	1391655	260.6	1782077	283.7	486965	296.4	3124013
15	200.3	464418	227.2	929092	248.4	583845	296.9	2764638	272.5	1870287
20	222.3	1494364	265.9	4199221	284.5	853733	307.1	1504771	337.6	4789577
45	243.5	4901351	251.7	406050	282.4	6803674	310.8	5162636	345.4	8901390
60	213.4	2337613	249.6	5217352	282.4	7340877.3	53963E19	2.1653E21	309.7	13470578

Estabilidad de la señal

Respecto de la estabilidad de señal, en la figura 64 se presentan las curvas TL para una muestra irradiada a una misma dosis de 30 Gy, leída desde una hora hasta 192 horas después de la irradiación. En ésta se puede apreciar una disminución de la intensidad conforme avanza el tiempo de toma de la lectura. La señal TL consiste en una curva ensanchada que comienza a crecer a una temperatura de 175 °C, alcanzando un máximo en alrededor de 285 °C.

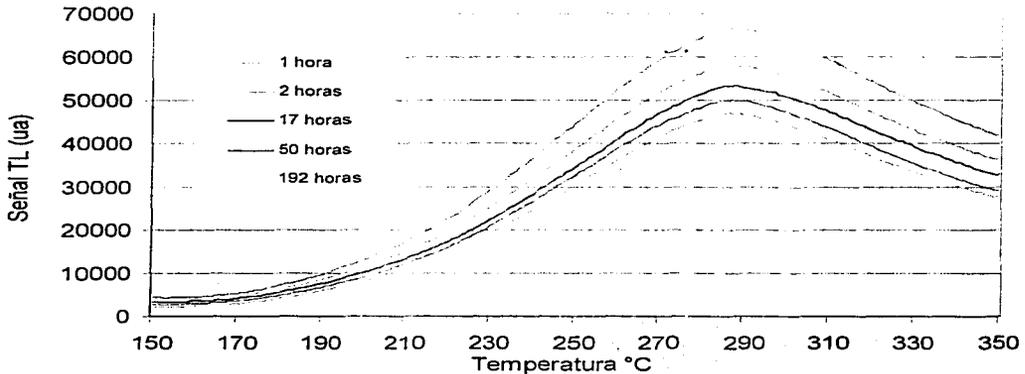


Figura 64. Desvanecimiento de la señal en el tiempo, a 1, 2, 17, 50 y 192 horas después de la irradiación (dosis de 30Gy).

Este comportamiento es importante dado que este material pudiera ser considerado para aplicaciones en dosimetría.

Desvanecimiento de la señal

El desvanecimiento se debe al desatrapamiento de portadores y su posterior recombinación a temperatura ambiente. La figura 65 muestra la gráfica de desvanecimiento de la señal TL para irradiación de diamante con gammas, en ella se observan características propias del material. Este gráfico indica una disminución de la señal termoluminiscente de aproximadamente 65% para un tiempo de 192 horas, mientras que solamente en las primeras 3 horas se produce una disminución de la señal de alrededor 28%, pérdida muy significativa.

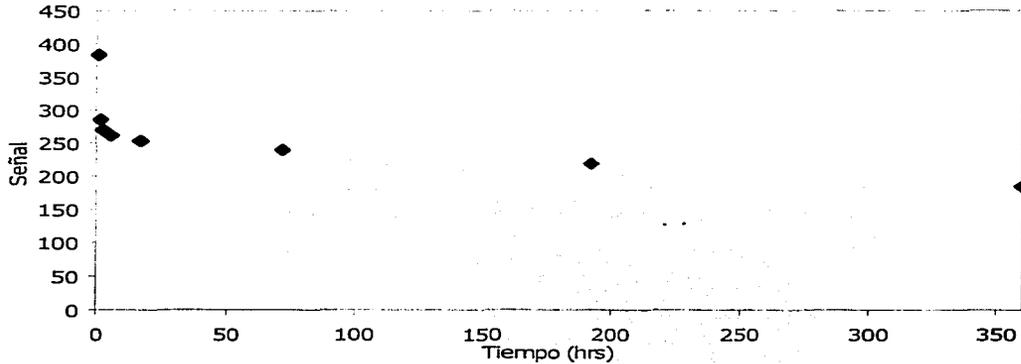


Figura 65. Curva de desvanecimiento para dosis de irradiación de 10 Gy con rayos gamma.

El fading ocurre a temperatura ambiente debido a los electrones atrapados en trampas poco profundas, estos electrones son muy inestables. El rango de temperatura alta para la liberación de electrones garantiza la profundidad de trampa.

CONCLUSIONES

Las características peculiares del diamante depositado por el método de combustión de flama pueden resumirse como se menciona a continuación.

Todas las muestras presentaron un comportamiento similar bajo las mismas características de irradiación pudiendo notarse la repetitividad de información. En ambos casos, tanto para irradiación con UV y con gammas se presentó una pérdida considerable de información con la característica de tener un comportamiento uniforme, lo que sugiere que se puede emplear un modelo matemático que pudiera predecir el comportamiento del material y aplicarse dentro de la medición de dosis de radiación para su aplicación en dosimetría. La determinación de la dosis absorbida usando el diamante como detector termoluminiscente se basa en la medición de la intensidad de luz emitida por la muestra, usualmente se utiliza un rango de temperaturas de 170 a 350 grados C.

Es importante mencionar el hecho de que se realizara el estudio con las muestras en forma de pastillas, ya que la manipulación es fácil, además de que se requieren cantidades mínimas de muestra para su preparación, lo que permite disminuir considerablemente los costos en caso de que en algún momento pudiera utilizarse como material dosimétrico. La respuesta TL tiene una linealidad bien definida de 10 a 50 segundos de exposición a radiación UV, tiempo demasiado corto que hace tender hacia la zona de saturación no permitiendo que se puedan tomar lecturas fiables en periodos prolongados de tiempo.

En la tabla 6 se presentan los parámetros obtenidos después de la deconvolución referidos a la irradiación con UV por 5, 10, 15, 30, 45 y 60 segundos. Se puede notar que el área de los picos está dada en función del tiempo de exposición a la radiación y también que las temperaturas máximas para los picos 1, 2, 3 y 4 son semejantes para diferentes tiempos de exposición y además que el área correspondiente a la curva cuatro es dominante, esto significa que esta trampa acumula la mayor cantidad de energía y que es la que define el comportamiento de la curva. Conforme la dosis se incrementa se

puede ver como se llena más la trampa cuatro hasta los 45 segundos de irradiación y posteriormente a los 60 segundos varía el comportamiento de ésta, como se puede notar en los valores obtenidos.

Para la irradiación con gammas se presenta una excelente sensibilidad para dosis de irradiación que van de 0.1 a 45 Gy de radiación, rango mucho muy amplio que permite tomar lecturas dentro del rango de las radiaciones usadas en terapia para los seres humanos y los animales

También se ve que la intensidad de la respuesta TL sigue un comportamiento lineal con respecto a la dosis, para la radiación UV en un intervalo de 10 a 50 segundos de exposición y para la radiación con gammas en el intervalo de 0.1 a 45 Gy, esto indica que puede utilizarse este material para la detección de gammas en estos intervalos de radiación.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la radiación gamma produce una señal termoluminiscente con un máximo para radiaciones de 10, 15 y 25 Gy en la temperatura de 260°C, para radiaciones de 30 y 45 Gy se produce un máximo para una temperatura máxima de 283°C. Para una dosis correspondiente a 60 Gy se presenta un máximo de pico a los 301°C, esto indica un comportamiento singular de este material, ya que puede comportarse aparentemente de forma diferente a intervalos de irradiación distintos. Se recomienda repetir la experimentación bajo las mismas condiciones para confirmar y verificar que bajo las mismas condiciones presenta el mismo comportamiento.

La señal TL obtenida determina la cinética que se puede esperar, en este caso es característica singular del material la linealidad de respuesta TL que presenta y la dependencia de la rapidez de dosis durante la radiación. La estructura de los picos indica una distribución continua de las trampas. La región de baja temperatura se prolonga de forma considerable hasta los 180°C aproximadamente para llegar a los máximos de pico, esto indica la profundidad de las trampas dentro de la estructura cristalina del diamante, característica que permite una buena estabilidad térmica de la información.

La respuesta TL depende de ciertas imperfecciones de la celosía, y de las impurezas del diamante depositado, aspereza, homogeneidad y calidad, se recomienda una revisión en los contenidos de impurezas en las muestras depositadas, Furetta et. al. presentan una curva con un máximo de pico a los 525 grados centígrados, temperatura desplazada probablemente por la adición de boro a la muestra y por la forma de síntesis del diamante entre otros aspectos. En lo que se refiere a la posición del máximo de pico en el espectro Raman, amplitud correspondiente a intensidad media y también a sus características morfológicas dependen fuertemente de la técnica de la deposición.

Para su uso en dosimetría la existencia de bandas de TL a temperaturas relativamente altas, superiores a la temperatura ambiente indican la existencia de trampas muy estables a la vez que se puede observar un fuerte desvanecimiento de la señal con el transcurso del tiempo.

Desvanecimiento de la señal TL

Mediante el borrado de información de trampas superficiales o poco profundas calentando el material hasta los 180-190°C podría guardar la información de la radiación en las trampas más profundas. Sólo las trampas lo bastante profundas podrían proporcionar la estabilidad suficiente de almacenamiento que a su vez no permitiera el desvanecimiento de la señal por almacenamiento prolongado en condiciones ambientales o temperaturas ligeramente mayores.

Particularmente es necesario comentar que el electrón fotoestimulado puede reatraparse en trampas menos profundas o más profundas, en este caso se ve claramente que los electrones quedan atrapados en trampas menos profundas provocando una rápida caída de información.

La otra desventaja es la alta sensibilidad a la luz UV del diamante, pues ésta provoca cambios considerables que alteran la lectura de la señal termoluminiscente, ésta sugiere que este material tenga la necesidad de mantenerse en un cuarto oscuro durante la irradiación y lectura. Su sensibilidad a la radiación UV impacta considerablemente los valores de la señal TL, pues provoca una variación en la respuesta.

Perspectivas

Aunque este material muestra con facilidad una respuesta lineal en función de la dosis de radiación UV y radiación gamma, no es recomendable por el momento para su uso en dosimetría termoluminiscente, al menos hasta que se pudiese encontrar la forma de fijar la información para que ésta no se pierda como puede observarse en la figura, esto podría omitirse si se llegara a encontrar un modelo matemático que pudiera predecir con certeza el desvanecimiento de la señal con el transcurso del tiempo y que éste permitiera poder utilizar el material con certeza. Esta desventaja podría llegar a disminuirse por la adición de algún tipo de impureza (dopado) en concentración adecuada para favorecer la generación de defectos o mediante algún otro procedimiento no considerado por el momento.

Sería recomendable variar la razón de enfriamiento y la razón de calentamiento durante la lectura TL para observar el comportamiento de las curvas así obtenidas; de la misma manera podría buscarse ampliar el rango de temperaturas de calentamiento en un rango hasta los 450 grados centígrados para ver el comportamiento de la curva TL, ya que su forma sugiere algún comportamiento a la derecha de la misma.

Hasta ahora, el crecimiento por este método de deposición y los volúmenes de impureza óptimos con respecto a sus propiedades de TL no han sido detallados y podría ser una buena sugerencia de investigación, ya que actualmente hay muy poca información disponible.

Como material dosimétrico

Para determinar si un material es útil para la medición de la radiación se requiere que se pueda determinar fácilmente la cantidad de radiación absorbida, su respuesta termoluminiscente lineal en función de la dosis de radiación, el decaimiento de la señal, no debe experimentar efectos debidos a los cambios de temperatura, luz ambiental, manejo entre otros factores que alteran la lectura de la señal termoluminiscente.

El diamante sintético, elaborado por el método de combustión de flama, por ser económico en su elaboración es muy prometedor en su uso en el campo de la dosimetría. Los parámetros fundamentales que califican este nuevo material son la reproducibilidad de señal, su linealidad en la respuesta TL, su respuesta clara en los rangos apropiados para la radioterapia.

La sencillez de preparación y bajo costo de los detectores termoluminiscentes de diamante proveen una amplia ventaja de los detectores comerciales conocidos, por este motivo se hace necesario incrementar los estudios del desvanecimiento de la respuesta TL para este material, considerando el efecto de agentes tales como temperatura, luz, efectos mecánicos, efectos del medio ambiente y manejo de las muestras antes y después de la irradiación, de esta manera, las mediciones pueden mejorarse evitando cualquier decaimiento anómalo en la respuesta de la señal TL.

La dosimetría TL en el laboratorio necesita desarrollar las herramientas y procedimientos que habilitan la irradiación, lectura y manejo en la oscuridad con la finalidad de que los resultados sean confiables.

Actualmente existe una cantidad importante de trabajos que reportan el comportamiento termoluminiscente del diamante expuesto a diversos campos de radiación ionizante (A.J. Whitehead et al, L.M. Apatiga et al)[67, 68, 69] y no ionizante, por ello se hace necesario ampliar el estudio del mismo para reunir información que proporcione información más amplia que nos de una idea más clara del comportamiento de este material en diferentes entornos.

Es recomendable profundizar los estudios, analizando principalmente la influencia de los métodos de síntesis, sensibilidad y homogeneidad del material, así como la estabilidad de la señal. Con respecto a los parámetros cinéticos que dominan el fenómeno, ya algunos investigadores han reportado sus resultados al respecto, por ejemplo Furetta, et. al. realizaron la deconvolución reportando 4 picos con sus respectivos parámetros cinéticos para muestras irradiadas con rayos gamma (C. Furetta et al), en tanto que Bogani et. al. reportaron una deconvolución con cinco picos para muestras irradiadas con rayos beta. Con este estudio se observa que existe una influencia importante de la radiación, condiciones de lectura, forma de síntesis de diamante y contenido de impurezas en la estructura cristalina del mismo.

El diamante tiene un comportamiento bien definido, este tiende a estabilizarse a pesar de la caída de información, esta característica podría permitir aplicar algún factor de corrección que podría permitir la obtención de lecturas fidedignas, sin embargo se puede ver que su desvanecimiento es considerable comparado con otros materiales dosimétricos tales como el TLD100.

El método de síntesis por combustión de flama es muy flexible para esta aplicación específica y es muy prometedor en lo futuro para su aplicación en la dosimetría termoluminiscente.

Los materiales dosimétricos preparados para lectura en la región UV, tienen gran importancia en la actualidad debido a los efectos biológicos dañinos de la luz solar ultravioleta vinculados a la disminución de la capa de ozono estratosférico. Su estudio se reclama debido a su incidencia en la salud humana, buscando mejores y más eficientes

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

detectores y dosímetros de radiación ultravioleta especialmente la componente solar UVB (280-315 nm) que daña los tejidos de la piel humana y a la UVC (230-270 nm) que afecta la capa de ozono en la atmósfera terrestre.

En la figura 66 se presentan las curvas TL para una sola muestra sometida a diferentes dosis variando el tiempo de exposición UV en 10, 15, 30, 75 y 150 segundos de exposición cada vez. Las curvas resultantes permiten observar los máximos de pico alrededor de los 289°C, el incremento en los máximos de pico indica que la señal crece de manera proporcional al tiempo de exposición y no presenta desplazamientos en las temperaturas encontradas en los máximos de pico.

El diamante irradiado con luz UV emite luz visible después de calentarse en temperaturas que varían de 150 a 350°C, la intensidad luminosa es proporcional a la dosis absorbida, esto se puede observar en la figura 66 en donde se encuentra que los máximos de pico crecen proporcionalmente a la dosis irradiada.

La exposición a la luz UV provocó un espectro TL con un máximo de pico a una temperatura alrededor de los 289°C para todas las irradiaciones. Después de algún tiempo de exposición a la radiación UV la señal TL proporcionada por las muestras se estabilizó en el límite de saturación para 45 segundos de exposición.

La señal de emisión TL consiste en una curva de crecimiento ensanchada que comienza a incrementarse a partir de una temperatura de 180 °C, hasta lograr un máximo de pico en 289 °C para diferentes dosis de exposición del diamante irradiado con radiación UV, En tanto que Apátiga et. al. reportan una curva de crecimiento, para radiación UV como las obtenidas en este trabajo, sin embargo en este caso el centro del pico está desplazado a mayores temperaturas.

En el caso de las muestras irradiadas, las curvas TL del diamante depositado exhiben una base de pico ancha en donde se presenta el máximo de pico lo que indica la presencia de varios niveles de trampa debajo de la banda de la conducción (ver figuras 66 y 71).

TESIS CON
FALLA DE ... EN

REFERENCIAS

- [1] B. V. Derianguin; D. V. Fedoséev. *Los diamantes son preparados por los químicos*. Ed. Mir Moscú. Trad. al español 1983. p 38.
- [2] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F and Smalley, R.E., *Nature* 1985, 318, 162.
- [3] Kratschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., and Huffman, D.R., *Nature* 1990, 347, 354.
- [4] Iijima, S., *Nature* 1991, 354, 56.
- [5] Ajayan, P.M. and Iijima, S., *Nature* 1992, 358, 23.
- [6] <http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/andrews/nanotubes-buckyballs.html>
- [7] <http://www.ch.ic.ac.uk/motm/>
- [8] J.E. Field, *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press, London, 1992.
- [9] http://www.chem.ox.ac.uk/icl/heyes/structure_of_solids/Scans/Diamond.JPG
- [10] <http://www.bris.ac.uk/Depts/Chemistry/MOTM/diamond/cphased.gif>
- [11] *Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology*, Spear and Dismukes, Wiley, NY, 1994.
- [12] Ebbesen, T.W. and Ajayan, P.M., *Nature* 1992, 358, 20.
- [13] <http://www.chm.bris.ac.uk/lectures/Diamondtalk/elevels.htm>
- [14] <http://www.chm.bris.ac.uk/lectures/Diamondtalk/bachmann.htm>
- [15] <http://www.chm.bris.ac.uk/lectures/Diamondtalk/betascission.htm>
- [16] Bohr-Ran Huang, Chia-Haur Wu, Keng-Yuan Yang. "Polycrystalline diamond films for X-ray lithography mask", *Materials Science and Engineering B75* 61-67 (2000).
- [17] <http://www.chm.bris.ac.uk/lectures/Diamondtalk/raman.gif>
- [18] <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/image/nucleini.gif>
- [19] J.J. Schermer, F.K. de Theije, "Nitrogen addition during flame deposition of diamond: a study of nitrogen-enhanced growth, texturing and luminescence", *Diamond and Related Materials* 8 (1999) 2127-2139.

-
- [20] <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/image/pdiam.gif>
- [21] <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/image/cvdtop.gif>
- [22] <http://www.chm.bris.ac.uk/pt/diamond/image/cvdcs1.gif>
- [23] R.T. Rozbicki, V.K. Sarin. "technique for large area deposition of diamond via combustion flame synthesis". *Thin Solid Films* 332 (1998) 87-92.
- [24] Paul W. May. *CVD Diamond - a new Technology for the Future?*. School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, Bristol BS8 1TS, U.K. *Endeavour Magazine* 19(3), (1995) pp101-106. (Elsevier, 1995).
- [25] Y. Hirose, N. Kondo, *Program and Book of Abstracts, Japan Applied Physics Spring Meeting, 1988*, p. 434.
- [26] Y. Matsui, A. Yuuki, M. Sahara and Y. Hirose, "Flame Structure and diamond Growth Mechanism of Acetylene Torch" *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 (9) 1718-1724 (1989).
- [27] J.A. Freitas, U. Strom, K. Doverspike, CM. Marks and K.A. Snail, "Optical Evidence of reductiona Radiative Defects in Diamond Films Grown by Acetylene-Oxygen Flames". *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 42 139-144 (1992).
- [28] A.G. Gaydon, H.G. Wolfhard. "Flames: Their Structure, Radiation, and Temperature, 4th", Chapman and Hall, London, 1979.
- [29] K.A. Snail, R.G. Vardiman, J.P. Estrera, et al., *J. Appl. Phys.* 74(1993) 7561.
- [30] T. Le Huu, M. Schmitt, D. Paulmier. "Combustion Flame synthesis: a promising technique to obtain diamond single crystal". *Thin Solid Films* 355-356 (1999) 122-126.
- [31] D. Molina. Estudio de las propiedades termoluminiscentes de lavas de diferentes orígenes. *Memorias V Conferencia internacional. XV Congreso Nacional. Dosimetría del estado sólido.* (2002) 213.
- [32] W. Adam et al., *Review of the development of diamond radiation sensors*, *Nucl. Instrum. Meth. A* 434 (1999) 131.
- [33] C. M. Buttar. A study of radiotherapy dosimeters based on diamond grown by chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials* 9 (2000) 965-969.
- [34] C. Manfredotti, P. Polesello, M. Truccato, E. Vottone, A. Lo Giudice, F. Fizzotti. *CVD Diamond Detectors*. *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research A* 410 (1998) 96-99.
- [35] http://itzamna.uam.mx/vera/IMIV/fis_rad2/sld010.htm
- [36] <http://www.sanjavier.com.mx/gamma.html>
- [37] D. Tenorio. Análisis de piezas arqueológicas con técnicas nucleares. *Memorias V conferencia internacional. XV Congreso Nacional. Dosimetría del Estado Sólido* (2002) 221.

- [38] *González, P. R. Fechamiento geológico y arqueológico por termoluminiscencia. Tesis doctoral, UAM-Iztapalapa. 1999.*
- [39] *Gray, L. H. and Read, J., (1977) Measurements of the ionizing radiation effects. Nature, 144, 439 (1977). (1939). In Boag, J.W. Method of Absorbed-dose Measurements Procc. Int. Conf. On Biomedical Dosimetry.*
- [40] *ICRU Recommendations of the International Commission on Radiological Units, Copenhagen, 1953. (1974). in Radiology 56, 177.*
- [41] *Greening, J. R. (1967). Radiation Quantities and Units Procc. Int. Sch. Phys. Enrico Fermi, 66,49-53.*
- [42] *Daniels, F. Thermoluminescence and related Properties of Crystals. Presented at the Symp. on Chem. and Phys. of Radiat. Dosimetry, 1950. Technical Command, Army Chemical Center, Maryland.*
- [43] *Azorín, N.J. (1979). Termoluminiscencia del SiO_2 , del $(\text{Al}_2(\text{F,OH})_2)_n$, SiO_2 y del Na_2O , Al_2O_3 , 6SiO_2 para la dosimetría de la radiación ionizante. Tesis Fac. Ciencias UNAM.*
- [44] *Mendoza Ayala, D. Síntesis y caracterización de sistemas dosimétricos preparados via solgel. C. U. Querétaro, Qro. Junio de 2002, p 35.*
- [45] *Nambi, K.S.V. (1975). Discovery of TL, Health Phys. 28, 482.*
- [46] *Daniels, F. (1953) TL Final Report USAEC Contract AT (11-1)-178.*
- [47] *Azorín J. Luminescence Dosimetry. Theory and Applications (Edit. Técnico-Científicas, México, D.F.), 1990.*
- [48] *Aitken M.J. Thermoluminescence Dating. London Academic Press 1985.*
- [49] *González P., Chung H., Azorín J., Schaaf P. and Ramírez A. Thermoluminescence Dating of a Pottery Sample From Edzná-Campeche in México. Nucl. Sci. J. 35(4) 280-284 (1998).*
- [50] *González P., Azorín J., Schaaf P., Ramírez A. Assessing the Potential of Thermoluminescence Dating of Pre-Conquest Ceramics from Calixtlahuaca, Mexico. Rad. Prot. Dosim. 84(1/4) 483-487 (1999).*
- [51] *E. Vittone. Thermoluminescence in CVD diamond films: application to radiation dosimetry. Diamond and Related Materials 8 p 1236. (1999).*
- [52] *E. Vittone, C. Manfredotti, F. Fizzotti, A. Lo Giudece, P. Polesello, V. Ralchenko. "Thermoluminescence en CVD diamond films: application to radiation dosimetry". Diamond and Related Materials 1236. (1999).*
- [53] *Oberhofer M. and Scharman A. "Applied TL Dosimetry". ECSC, EEC, EAEC, Brussels and Luxemburg (1981).*
- [54] *M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Briand, J.E. Butler. "Performance of CVD diamond as a thermoluminescent dosemeter". Diamond and Related Materials 9 (2000) 1013-1016.*

- [55] Chen R. And Fogel G. "Supralinearity in Thermoluminescence Revisited". *Radiat Prot. Dosim.* 47(1/4), 23-26 (1993).
- [56] Gonzalez P., Chung H., Azorín J., Schaaf P. and Ramirez A. "Thermoluminescence Dating of a Pottery Sample From Edzná-Campeche in México". *Nucl. Sci. J.* 35(4) 280-284 (1998).
- [57] González P.R. "Optimización de la Preparación y Estudio de las Propiedades Termoluminiscentes del LiF: Mg, Cu, P para Dosimetría de la Radiación Ionizante". Tesis maestría, FQUNAM, agosto (1995).
- [58] Azorín J. "Luminescence Dosimetry. Theory and Applications". Edit. Técnico-Científicas; México, D.F., (1990).
- [59] Cameron J.R., Suntharalingam N. Wilson R.S. and Watanabe S. "Supralinearity of Thermoluminescent Phosphors". *Proc. 2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg.* (1968).
- [60] Urbach E. Luminescence of Alkali Halides. *Sber. Akad. Wiss. Wien. Abt. IIa* 139, 363, (1930).
- [61] Hoogenstraaten, W. Electron Traps in Zinc Sulphide Phosphors. *Philips Res. Rept.* 13, 515, (1958).
- [62] Chen R. Kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks In: *Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry* (Ed. Y. S. Horowitz, CRC Press, Boca Raton), 1984.
- [63] L.M. Apatiga, J.I. Golzarri, J. Mumford, F. Alba, V.M. Castaño. "Thermoluminescence of diamond films induced by beta radiation". *Radiation Physics and Chemistry* 54 (1999) 223-228.
- [64] R.W. Bormett, S. A. Asher, R. E. Witowski, W.D. Partlow, R. Lizewski and F. Pettit, "Ultraviolet Raman Spectroscopy Characterizes Chemical Vapor Deposition Diamond Film Growth and oxidation", *J. Appl. Phys.*, 77 [11] 5916-23 (1995).
- [65] C. Furetta, G. Kitis, C. H. Kuo. "Kinetics parameters of CVD diamond by computerized glow-curve deconvolution (CGCD)". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 160 (2000) 65-72.
- [66] E. Borchì, M. Bruzzi, C. Leroy and S. Sciortino. "Thermoluminescence analysis of β - and γ -irradiated chemical vapour deposited diamond films". *J. Phys.* 31 (1998) 609-616.
- [67] F. Bogani, E. Borchì, M. Bruzzi, C. Leroy, S. Sciortino. A Comparative Study of the Thermoluminescence Response to Beta Irradiation of CVD Diamond and LiF Dosimeters. *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research A* 388 (1997) 427-430.
- [68] J. Hassard, J.M. Liu, R. Mongkolnavin, D. Colling. CVD Diamond Film for Neutron Counting. *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research A* 416 (1998) 539-542.
- [69] J. Ahn, B. Gan, Q. Zhang, Rusli, F. Yoon, V. Ligatchev, S.G. Wang, Q.F. Huang, K. Chew, R. Melendez and M. Barboza-Flores. Application of CVD Diamond Films for UV Thermoluminescence Dosimeter. *International Journal of Modern Physics B*, Vol.16, Nos.6-7 (2002) 1003-1007.

