

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

### Generación de centros de color NV en nanopartículas de diamante para la emisión de estados no clásicos de luz

## TESIS

que para obtener el título de: FÍSICA presenta: EDNA MAGDALENA HERNÁNDEZ GONZÁLEZ

> Tutora: Dra. Marcela Dolores Grether González



2008



Universidad Nacional Autónoma de México



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. Tesis Generación de centros de color NV en nanopartículas de diamante para la emisión de estados no clásicos de luz

Edna Magdalena Hernández González

	110ja a												
1.	Datos del alumno												
	Apellido paterno:	$\operatorname{Hernández}$											
	Apellido materno:	González											
	Nombre(s):	Edna Magdalena											
	Teléfono:	$56\ 03\ 11\ 69$											
	Universidad:	Universidad Nacional Autónoma de México Facultad de Ciencias Física 3-0050214-9											
	Facultad:												
	Carrera:												
	Número de cuenta:												
2.	Datos del tutor												
	Grado:	Dra.											
	Nombre(s):	Marcela Dolores											
	Apellido paterno:	Grether											
	Apellido materno:	González											
3.	Datos del sinodal 1												
	Grado:	Dr.											
	Nombre(s):	Jorge											
	Apellido paterno:	Rickards											
	Apellido materno:	Campbell											
4.	Datos del sinodal 2												
	Grado:	Dra.											
	Nombre(s):	María del Pilar											
	Apellido paterno:	Carreón											
	Apellido materno:	Castro											
5.	Datos del sinodal 3												
	Grado:	M. en C.											
	Nombre(s):	Esbaide											
	Apellido paterno:	Adem											
	Apellido materno:	Chahin											
6.	Datos del sinodal 4												
	Grado:	Dr.											
	Nombre(s):	Salvador											
	Apellido paterno:	Cuevas											
	Apellido materno:	Cardona											
7.	Datos del trabajo escrito:												
	Título:	Generación de centros de color NV en											
		nanopartículas de diamante para la											
		emisión de estados no clásicos de luz											
	Número de páginas:	47 p.											
	Año:	2008											

Hoja de Datos del Jurado



IVERADAD NACIONAL AVTONOMA DE MEXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ Jefe de la División de Estudios Profesionales Facultad de Ciencias Presente

Por este medio hacemos de su conocimiento que hemos revisado el trabajo escrito titulado:

"Generación de centros de color NV en nanopartículas de diamante para la emisión de estados no clásicos de luz"

realizado por Hernández González Edna Magdalena con número de cuenta 3-0050214-9 quien ha decidido titularse mediante la opción de tesis en la licenciatura en Física. Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Propietario

Propietario

Dr. Jorge Rickards Campbell George Rickards Dra. María del Pilar Carreón Castro

Maral Drets

Propietario Dra. Marcela Dolores Grether González Tutora

Suplente M. en C. Esbaide Adem Chahin

Suplente

Esbaide a deur

Dr. Salvador Carlos Cuevas Cardona

Atentamente, "Por MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Ciudad Universitaria, D. F., a 01 de julio de 2008

EL COORDINADOR DEL COMITÉ ACADÉMICO DE LA LICENCIATURA EN FÍSICA

Acicia Zoto Jose Delle TAD F LIENCIAS M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ TAD F LIENCIAS DEPARTAMENTO DE FISICA

Señor sinodal: antes de firmar este documento, solicite al estudiante que le muestre la versión digital de su trabajo y verifique que la misma incluya todas las observaciones y correcciones que usted hizo sobre el mismo.

FACULTAD DE CIENCIAS Secretaría General **División de Estudios Profesionales** 

**Votos Aprobatorios** 

## Agradecimientos

Deseo agradecer a mi tutora la Dra. Marcela Grether por su increible paciencia y guia durante este trabajo, al Dr. Víctor Velázquez por su invitación al proyecto y continuo apoyo y al Dr. Enrique López por sus útiles comentarios y sugerencias.

También quiero agradecer a todos aquellos que trabajaron en este proyecto por su tiempo, enseñanzas y esfuerzo, entre ellos se encuentran: M. en C. Esbaide Adem, Dr. Luis Flores, Dr. José Luis Rubalcaba. Dr. José Luis Maldonado, Dr. José Manuel Hernández, Dr. Jorge Rickards, Dra. María del Pilar Carreón, M. en C. Jaqueline Cañetas.

Quiero dar un reconocimiento especial al Sr. Salvador Ham por la elaboración de los tubos de cuarzo y el sellado de los mismos. Así como a al técnicos Margarito Vásquez Rodriguez por la irradiación de la muestra, caracterización de la mufla y templado de la misma, tambien quiero agradecer al técnico Antonio Ramirez por su apoyo en la construcción de materiales escenciales para la continuación del proyecto.

Quiero dar un especial agradecimiento a mis compañeros Gustavo Armendáriz y Erick Barrios por compartir tantas horas de laboratorio tomando datos y alineando.

Este trabajo se realizó con el apoyo del proyecto a IN117008 de PAPIIT y el proyecto PE102806 de PAPIME.

Finalmente deseo dar mi mayor agradecimiento a mi familia que estuvo durante todo el trayecto dandome ánimos y ayudando de vez en cuando con pequeñas cosas. Principalmente quiero agradecer a mi madre Renata González Zarazúa por su tenacidad, cariño y apoyo constante

# Índice general

1.	. Introducción 1												
2.	Creación del centro NV         2.1. Teoría	<b>5</b> 5 8 15											
3.	Resultados y Análisis3.1. Ionoluminiscencia3.2. Absorción3.3. Fotoluminiscencia3.3.1. Microscopio Confocal	<b>18</b> 18 20 23 24											
4.	Obtención de luz cuántica         4.1. Película Delgada	<b>31</b> 33 34 36 36 37 39											
5.	. Conclusiones 40												
Α.	A. Centros de color reportados 4												

## Capítulo 1

## Introducción

La habilidad de crear, manipular y caracterizar los estados cuánticos se ha convertido en un área importante de la investigación en óptica cuántica experimental, con implicaciones en las áreas tecnológicas como computación cuántica, criptografía y comunicaciones.

El interés por generar fuentes de luz que emitan fotones individuales proviene de la necesidad de generar computadoras cada vez más veloces con procesadores cada vez más pequeños. Mientras más pequeños son los procesadores, comienzan a ser relevantes los efectos cuánticos. Por lo cual la idea de generar una computadora cuántica que utilice y aproveche las leyes de la mecánica cuántica ha estado presente desde hace algunos años.

Por otro lado, la seguridad en criptografía cuántica está basada en la ley de no clonación. Esta ley dice que no se puede duplicar un estado desconocido de un sistema cuántico. Esto permite la construcción de un generador de llaves más seguro que los realizados clásicamante por métodos numéricos, lo que representa una importante aportación a la seguridad en criptografía cuántica y resulta de gran interés desde el punto de vista militar y financiero.

Desde el punto de vista didáctico, este tipo de fuentes son ideales para realizar varios experimentos de óptica cuántica como el experimento de interferencia Taylor y así observar la dualidad onda-partícula de la luz.

En este trabajo se muestran los primeros pasos para generar una fuente de fotones individuales por medio de centros de color NV (Nitrógeno-Vacancia) en diamante.

El primer intento por utilizar fotones individuales lo realizó Taylor [1] en 1909. Él dirigió la luz de una vela, cuya intensidad se encontraba reducida por una serie de vidrios ahumados a una doble rendija. Consideró que al dejar pasar una pequeña cantidad de luz, podría mandar en promedio menos de un fotón a la vez a una doble rendija y observar a pesar de ésto los efectos de interferencia. La vela aunque emita en promedio un fotón a la vez, es una fuente clásica y la probabilidad de que pasen por una rendija más de un fotón es distinta de cero.

Para producir un fotón a la vez se tiene que excitar un sistema cuántico de dos niveles. A un electrón en este sistema, le toma un tiempo finito excitarse, emitir y volver a excitarse antes de emitir un segundo fotón. Una excitación pulsada suficientemente intensa y corta puede generar la emisión de un solo fotón a la vez.

Las características que tiene que cumplir una fuente de un solo fotón para poder ser usada y manipulada con facilidad son:

- Tasa de repetición elevada, es decir un tiempo de vida del estado excitado del dipolo corto.
- Eficiencia cuántica elevada, cada pulso de exitación debe ser transformado por la fuente en fotones individuales.
- Ser estable a temperatura ambiente.
- Emitir un único fotón a la vez.

El principio físico más simple para realizar una fuente de fotones únicos es el de excitar un dipolo con un láser pulsado donde el tiempo de vida de la emisión debe ser largo en comparación con la duración del pulso de excitación y corto en comparación con el lapso de tiempo entre pulsos sucesivos.

El sistema de dos niveles incialmente se encuentra en su estado base, éste es llevado a un estado excitado por el pulso, donde permanecerá un cierto periodo de tiempo (el tiempo de vida del estado excitado). Posteriormente decae a su estado original emitiendo un solo fotón. El sistema permanecerá en su estado base hasta que un nuevo pulso lo excite.

Existen varios sistemas con los cuales podemos construir una fuente de fotones individuales, entre estos sistemas se encuentran:

#### Moléculas orgánicas

Las moléculas orgánicas [2] son buenos candidatos. Sus propiedades químicas son bien conocidas, se pueden preparar fácilmente a baja concentración. Sin embargo, una gran desventaja en este tipo de sistemas es la baja fotoestabilidad. Las moléculas que son ópticamente excitadas, sufren un proceso químico irreversible. Tipicamente una molécula orgánica se degrada después de  $10^9$  emisiones. Por lo cual resultan imprácticas para generar una fuente de fotones individuales. Otra gran desventaja de las moléculas, es que sólo son estables a bajas temperaturas.

#### Semiconductores

Otros sistemas que también han sido estudiados son los puntos cuánticos de semiconductores InAs [3], los cuales presentan buenas características a bajas temperaturas del orden de 4 K. Son fotoestables y el tiempo de vida del estado excitado es de algunos nanosegundos. Cada desexcitación de un par electrón agujero emite un fotón. Generalmente cuando se excita un punto cuántico se inyectan varios pares como los antes mencionados dentro de éste, pero cada par emite un fotón en una longitud de onda distinta, por lo cual al utilizar un filtraje espectral podemos aislar la excitación de un solo par y por lo tanto obtener un solo fotón a la vez. Es una enorme desventaja que sólo sean estables a bajas temeraturas.

Existe otra familia de semiconductores los cuales se pueden manipular a temperatura ambiente, los nanocristales de CdSe [4], pero el tiempo de vida del estado excitado va de algunos minutos a algunas horas.

#### Centros de color

Los centros de color NV en diamante son excelentes candidatos, ya que son fotoestables a temperatura ambiente y su tiempo de vida es corto (11.6 ns), lo cual nos permite tener una tasa de repetición elevada, su eficiencia cuántica es de aproximadamente uno garantizando la emisión de un fotón por pulso de excitación. El centro NV se encuentra fijo en la matriz cristalina, ésto nos permite manejarlo con facilidad, además el espectro de absorción se encuentra completamente separado del espectro de emisión, lo cual nos permite separar la luz de excitación de la luz obtenida de la fluorescencia de la muestra fácilmente.

En la literatura podemos encontrar varios esfuerzos realizados con anterioridad por varios grupos para realizar centros de color con este tipo de fuentes [5, 6, 7]. Por la razones mencionadas anteriormente este trabajo está enfocado a la construcción de centros de color NV.

En este primer capítulo se explican brevemente las características deseables de una fuente de fotones individuales, se mencionan varios sistemas que pueden ser utilizados con este fin así como sus ventajas y desventajas.

En el segundo capítulo se mencionan algunas características del diamante y el método experimental que utilizamos para generar los centros de color en el polvo de diamante.

En el tercer capítulo se muestran los resultados obtenidos al analizar la muestra por medio de ionoluminiscencia y de fluorescencia, para caracterizar la muestra y determinar si se han creado o no los centros de color NV.

En el cuarto capítulo se enseñan los pasos necesarios para completar el proyecto, entre los que se encuentran: seleccionar el tamaño de las partículas de diamante, crear una película delgada que contenga una pequeña cantidad de nanopartículas dispersas por el sustrato y comprobar que se ha construido una fuente de fotones individuales.

En el quinto capítulo se muestran las conclusiones.

## Capítulo 2

## Creación del centro NV

### 2.1. Teoría

Los centros de color NV en diamante son los candidatos ideales para generar una fuente de fotones individuales debido a: la alta fotoestabilidad que presentan a temperatura ambiente, el tiempo de vida corto del estado excitado, la gran separación entre las longitudes de onda de excitación y de emisión y su eficiencia cuántica cercana a uno.

Un centro de color NV consta de un átomo de nitrógeno en sustitución acoplado a una vacancia dentro de una red cristalina. En este caso la red cristalina esta formada por átomos de carbono en la estructura del diamante.

Antes de comenzar a hablar sobre las características típicas en un centro de color NV y la forma de construirlos, revisemos algunas características del diamante.

### 2.1.1. Diamante

El diamante es uno de los materiales más duros en la naturaleza. Sus átomos se unen por medio de enlaces covalentes. Está formado por átomos de carbono en una red cristalina cúbica centrada en las caras, fcc (faced centered cubic). La base que lo conforma tiene dos átomos. Si tomamos como ejes principales las aristas perpendiculares del cubo, un átomo se encuentra en un punto de la red y otro está colocado en la dirección (1/4, 1/4, 1/4) con respecto al primero, ver figura 2.1.

El diamante es utilizado como abrasivo o pulidor en la industria del vidrio, ya que éste es químicamente inerte y muy resistente a medios extremos. En



Figura 2.1: Estructura cristalina del diamante, donde a, b y c son los ejes principales.

condiciones normales no sufre ninguna alteración. A temperaturas superiores a los 850°C y bajas presiones se transforma en grafito . Poseé una buena conductividad térmica y es utilizado como contacto térmico en la industria de los circuitos integrados. Algunos diamantes azules son semiconductores, en contraste con todos los demás que son excelentes aislantes.

El diamante existe en forma natural y sintética Existen dos técnicas para sintétizar el diamante. La primera es transformar el grafito en diamante al someterlo a altas presiones  $(50 \times 10^8 Pa)$  y temperaturas (2000°C) generado así monocristales de buena calidad y de gran tamaño. La otra técnica consiste en depositar el carbono con la ayuda de un plasma sobre un sustrato. Esta técnica se llama CVD (Chemical Vapor Deposition), permite controlar con alta precisión la formación del cristal y fabricar películas de diamante de algunos nanómetros de espesor. A diferencia del primer método, el diamante generado suele ser policristalino. Con esta última técnica podemos dosificar la cantidad de impurezas que vamos a añadir en el cristal.

Las impurezas presentes en el cristal de diamante pueden ser ópticamente activas, es decir fluorescen, es por esto que se les llama centros de color. En el diamante existen más de 100 defectos ópticamente activos, de los cuales sólo una pequeña parte ha sido estudiada.

#### CAPÍTULO 2. CREACIÓN DEL CENTRO NV

El diamante exhibe una alta dispersión de la luz visible. Tiene un índice de refracción muy elevado  $n_{d1} = 2.4257$  para una longitud de onda de  $\lambda_1 = 533.8$  nm y de  $n_{d2} = 2.405$  para  $\lambda = 700$  nm, lo cual permite que la reflexión interna total ocurra con facilidad [5]. El coeficiente de reflexión o reflectancia R del diamante para una onda electromagnética de  $\lambda = 700$  nm con incidencia normal a la superficie es de:

$$R = \left(\frac{n_d - n_a}{n_d + n_a}\right)^2 = 0.17$$
(2.1)

donde  $n_d$  es el índice de refracción del diamante y  $n_a$  es el índice de refracción del aire  $(n_a \approx 1)$ , ésto limita la eficiencia de colección considerablemente. Al utilizar partículas de diamante cuya dimensión sea menor en orden de magnitud que el orden de la longitud de onda a la cual fluoresce el centro de color que se desea manejar, se puede minimizar este problema. Para los centros NV las partículas de diamante deben medir del orden de unos cuantos nanómetros. Un centro de color NV en una nanopartícula de diamante se puede considerar como una fuente puntual que emite en el aire y no dentro de la nanopartícula.

#### Clasificación del diamante

El diamante se clasifica en diferentes tipos según las propiedades de absorción óptica y paramagnética que generan las impurezas en el diamante.

**Diamante tipo I** Corresponde a los diamantes en los cuales la absorción óptica y paramagnética se debe principalmente a impurezas de nitrógeno en el material. Este grupo se clasifica en dos subgrupos Ia y Ib.

En la subcategoría Ia se ubican los diamantes cuya absorción óptica y paramagnética se debe a más de un átomo de nitrógeno. En este caso los átomos de nitrógeno suelen presentarse en forma de agregados. La mayoría de los diamantes naturales se encuentran en esta categoría.

En la subcategoría Ib se encuentran los diamantes que contienen de manera predominante átomos de nitrógeno en sustitución. La mayoría de los diamantes sintéticos y algunos diamantes naturales pertenecen a esta subcategoría. Una característica común de los diamantes Ib es la presencia de centros de color NV [8], por esta razón son buenos candidatos para generar una fuente de fotones individuales. Para realizar este trabajo adquirimos diamante tipo Ib a la compañía Van Moppes.



Figura 2.2: Centro de color Nitrógeno-Vacancia en la estructura del diamante.

**Diamante tipo II** En esta categoría se hallan todos los diamantes cuyos defectos no son mayoritariamente de nitrógeno. La concentración de nitrógeno en el diamante es de aproximadamente  $10^{17}$  átomos/ $cm^3$ . Se divide en dos subcategorías el tipo IIa y el tipo IIb.

En la subgategoría IIa se localizan aquellos diamantes cuya absorción se debe principalmente a deformaciones elásticas y dislocaciones dentro de la estructura cristalina, por lo cual son básicamente transparentes.

Los diamantes en los cuales su absorción óptica se debe a impurezas de bromo e hidrógeno pertenecen a la subcategoría IIb. Estos diamantes son comunmente utilizados como semiconductores.

### 2.1.2. Centro de color NV

El centro de color NV se forma cuando un nitrógeno en substitución dentro de la red cristalina del diamante  $({}^{14}N)$  se encuentra acoplado a una vacancia localizada a  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  del primero, ver figura 2.2.

Este defecto en la red cristalina del diamante tiene una simetría<sup>1</sup>  $C_{3V}$ , mientras que la simetría<sup>2</sup> del diamante puro es  $O_h^7$ .

El espectro de absorción de los centros de color NV [8] consta de una banda acha que va desde 500 hasta 640 nm, cuyo máximo se encuentra en

 $<sup>^1\</sup>rm El$  cristal es simétrico al rotarlo  $120^\circ$  con respecto a el eje principal y existen 3 planos de simetría verticales a éste.

 $<sup>^2 {\</sup>rm El}$ cristal es altamente simétrico. Contiene las siguientes simetrías:  $3C_4,\,4C_3,\,6C_2,\,9\sigma,$ i,  $3S_4$ 



Figura 2.3: Diagrama esquemático donde se muestra un ciclo de excitación óptica y emisión de un centro de color NV.  ${}^{3}A$  y  ${}^{3}E$  son tripletes de espin, mientras que  ${}^{1}A$  es un estado de un singulete de espin metaestable.

570 nm. Se observa además un pico en 637 nm (Línea de cero fonón).

Al excitar el centro de color con 532 o 543 nm a bajas temperaturas se observa una línea de resonancia óptica angosta en 637 nm (Línea de cero fonón) seguida por una banda ancha cuyo máximo se encuentra en 690 nm. A temperatura ambiente estos rasgos se siguen observando, pero la línea de cero fonón es mucho más tenue, ya que al aumentar la energía térmica, se aumenta la excitación de electrones en la estructura y la probabilidad de obtener una línea cero fonon disminuye [5].

La línea de cero fonón ha sido ampliamente estudiada. G. Davies y M. F. Hamer [9] estudiaron los dobletes de espin que se generan al aplicar tensiones uniaxiales a lo largo de diferentes ejes de la estructura cristalina. Concluyeron que la transición de la línea de cero fonón se debe a una transición orbital A-E en una simetría triangular. Loubser y van Wick [10] obtuvieron señales de un triplete de espin polarizado (S=1) al estudiar la resonancia electronica de espin del centro de color NV cuando éste es excitado ópticamente.

De los estudios de G. Davies y M. F. Hamer y de Loubser y van Wyck se concluye que la línea de cero fonón se obtiene de una transición entre un triplete base de espin de simetría  ${}^{3}A$  y un triplete en un estado excitado  ${}^{3}E$ . El estado  ${}^{1}A$  se encuentra presente, pero la transición  ${}^{3}E - {}^{1}A$  no es opticamente radiativa, ver figura 2.3.

El centro de color NV debe tener un número par de electrones para que se cumpla que el espin total orbital sea entero (S = 1). El sistema nitrógeno-

vacancia neutro consta de cinco electrones activos (2 del nitrógeno y 3 de los carbonos adyacentes a la vacancia). Es probable que otro átomo de nitrógeno en sustitución le ceda el electrón que falta a la vacancia. [11]. Si no hay un átomo en la red cristalina que le done un electrón a la vacancia, se forma el centro de color  $NV^0$  el cual presenta una línea cero fonon en 575 nm. El espin electrónico total en este caso es S = 1/2. La evidencia más contundente de que ambos picos (575 y 637 nm) pertenecen a diferentes configuraciones electrónicas del mismo sistema NV la encontró Y. Mita al irradiar diamante con altas dosis de neutrones [8]. Al aumentar la dosis de irradiación de la muestra se encuentra un cambio drástico en el espectro de absorción, el pico de 637 nm decrece y aumenta el pico en 575 nm. Ésto sucede ya que al irradiar el diamante se baja el nivel de Fermi y en consecuencia cambia la carga del defecto.

Para generar el centro de color NV es necesario irradiar el diamante con partículas altamante energéticas con el fin de crear vacancias y posteriormente se recoce el material a temperaturas mayores a los 800°C para acoplar las vacancias a los nitrógenos en sustitución inmersos en la red.

#### Irradiación

El diamante es un material altamente resistente a diferentes tipos de radiación. Por esta razón es considerado un semiconductor ideal para detectores en ambientes altamente radioactivos, como en el colisionador de hadrones en el CERN. La respuesta que tiene el material al daño radioactivo ha sido ampliamente estudiada [12, 13, 14, 15]. Se ha demostrado que el diamante soporta dosis de radiación mayores que el silicio. Sin embargo estos experimentos estan enfocados en detectar defectos en las propiedades electrónicas del diamante y no en su estructura.

Otros estudios enfocados en las alteraciones en la estructura del diamante, muestran que al irradiarlo con partículas altamente energéticas, se producen vacancias y otros defectos puntuales que se pueden detectar con espectroscopía óptica y RPE (Radiación Paramagnética Electrónica) [16, 17].

El átomo de carbono que conforma el diamante será desplazado si después de la colisión, éste tiene energía mayor a la energía de desplazamiento  $E_d$ . La energía de desplazamiento del diamante, ha sido reportada con valores entre 30 y 40 eV [18].

Las partículas usadas generalmente para crear vacancias son: neutrones, rayos gamma y electrones. Veamos con un poco más detalle estos procesos. **Electrones** En varios experimentos se han observado vacancias y defectos intersticiales después de irradiar el material con electrones de 1 a 2 MeV.

Si un electrón de masa m y energía E choca con un átomo de masa M, la energía máxima con la cual los átomos pueden ser desplazados, esta dado por la fórmula [19]:

$$E_{max} = \frac{2ME(E+2mc^2)}{(m+M)^2c^2 + 2ME}$$
(2.2)

Como el valor de la energía de desplazamiento varía entre 30 y 40 eV, la energía mínima de los electrones con los cuales se puede dañar el diamante varía entre 145 y 186 eV.

La sección eficaz de desplazamiento al irradiar con electrones para energías mayores a 1 MeV casí no varía, como se muestra en la figura 2.4. Sin embargo los electrones pierden enegía al penetrar en el material, debido a la ionización que producen en éste y a la radiación Bremsstrahlung [19, 20].

Se puede calcular aproximadamente cuantas vacancias se generan en un cristal de 1  $\mu m^3$  al irradiar con las partículas mencionadas anteriormente, conociendo la energía de las partículas y el flujo de éstas que llega a la muestra.

En  $1\mu m^3$  tenemos  $1.76 \times 10^{11}$  átomos, ya que la densidad del diamante es de  $\rho = 3.51g/cm^3$ , por lo cual un cristal de  $1\mu m^3$  tiene una masa de  $3.5 \times 10^{-12}$  gr.

En el Instituto de Física de la UNAM, se cuenta con un acelerador Van de Graaff de electrones. Los electrones que acelera alcanzan una energía de 1.4 MeV.

Para un haz de electrones de 1.4 MeV la sección eficaz de desplazamiento es de aproximadamente  $\sigma_d = 15$   $barn = 15 \times 10^{-23} cm^2$ , como se muestra en la figura 2.4. Si suponemos que el electrón al cruzar 1  $\mu m$  de material pierde muy poca energía, la sección eficaz de desplazamiento en todo el cristal es de  $(15 \times 10^{-23} cm^2) \cdot (1.76 \times 10^{11}) = 2.64 \times 10^{-12} cm^2$  El flujo de electrones en el acelerador Van de Graaff es de  $1.25 \times 10^{13} \frac{electrones}{s \cdot cm^2}$ . Multiplicando el flujo de elctrones por la sección eficaz de desplazamiento en todo el cristal, obtenemos que 33.2 electrones producen vacancias. Por lo cual tendremos 33 vacancias en un segundo [22].

Estos cálculos nos indican que con el acelerador Van de Graaff del IFU-NAM sí podemos generar vacancias en diamante.

Como los cálculos anteriores solo nos dan una estimación de las vacancias





en cada partícula, se espera que con dosis un poco mayores a las mencionadas anteriormente, se logre este objetivo.

**Neutrones** Los mecanismos por los cuales se producen vacancias en el diamante, son los mismos que los descritos al inicio de esta sección. En esta ocasión también se debe considerar el caso en el cual un átomo que ha sido desplazado por una partícula, tiene energía suficiente como para desplazar a otro átomo de su ubicación en la red cristalina. Esto generamente sucede con partículas pesadas (neutrones, protones o partículas alfa), que transfieren una gran cantidad de momento al átomo.

Desde 1963 se han producido vancancias en diamante [23] y al menos desde 1995 se han producido centros NV irradiando con neutrones [8], sin embargo se ha mostrado experimentalmente que los neutrones en bajas dosis ( $< 10^{-19}$  neutrones/ $cm^2$ ) producen vacancias en el diamante y crean pequeñas regiones de carbón desordenado. A grandes dosis ( $> 10^{-19}$  neutrones/ $cm^2$ ) los átomos pierden su estructura cristalina, el material se vuelve amorfo [24].

En este proyecto, se va a trabajar con cristales muy pequeños  $(10^{-6}m)$ por lo cual al irradiarlo con neutrones, la producción de regiones de carbono desordenado, podría modificar las funciones de onda vibracionales del centro NV, impidiendo la obtención de los resultados deseados.

**Rayos Gamma** La sección eficaz de desplazamiento al interactuar rayos gamma de energías menores a 15 MeV es muy pequeña. Sin embargo los rayos gamma interaccionan con el material por medio de tres mecanismos: efecto fotoeléctrico, efecto Compton y producción de pares.

En el caso del efecto fotoeléctrico, los electrones producidos, tiene muy poca energía como para provocar un daño en el cristal.

El efecto Compton ocurre cuando un rayo gamma es desviado un ángulo  $\theta$  al interaccionar con los electrones de valencia del material. La energía máxima que adquieren los electrones es de:

$$E_{max} = \frac{2E_{\gamma}^2}{mc^2 + 2E_{\gamma}} \tag{2.3}$$

donde  $E_{\gamma}$  es la energía del fotón y m es la masa en reposo del electrón.

La energía de un rayo gamma de 100 keV puede ser suficiente para impulsar electrones que desplacen a los átomos de carbono en la estructura del diamante.



Figura 2.5: Gráfica que muestra la sección eficaz de interacción de los rayos gamma para las diferentes procesos: efecto fotoeléctrico, efecto Compton, producción de pares [19]

Si la energía del fotón es mayor a dos veces la energía de la masa en reposo del electrón, entonces se puede producir un par positrón-electrón. Si la energía del rayo gamma es mayor a 1.8 MeV, los electrones y positrones producidos pueden crear defectos en la estructura cristalina del diamante. Si el electrón interacciona con otro positrón generando un rayo gamma, este último, no tendrá energía suficiente como para seguir dañando al material.

La sección eficaz de interacción de los rayos gamma con el diamante para distintas energías de los fotones, se puede observar en la figura 2.5.

El Instituto de Ciencias Nucleares alberga un irradiador Gammabeam 651-PT que emite rayos gamma de 2 MeV con una actividad aproximada de 73 500 curies. De lo cual se deduce que en la cámara de irradiación se generan alrededor de  $5.4 \times 10^{15}$  fotones/s.

La sección eficaz de desplazamiento al irradiar con fotones de 2MeV debe ser ligeramente menor a  $\sigma_d = 0.5$   $barn = 5 \times 10^{-25} cm^2$  como se observa en la figura 2.5. En el caso de que todos los átomos en el cristal tengan la misma sección eficaz, es decir, que los rayos gamma no pierdan energía a la penetrar un micrómetro en el diamante, la sección eficaz en todo el cristal es de  $(5 \times 10^{-25} cm^2) \cdot (1.76 \times 10^{11}) = 7.05 \times 10^{-14} cm^2$ . Para poder generar alrededor de 33 vacancias en un segundo, se necesita una dosis de  $3.8 \times 10^{14} \frac{fotones}{s \cdot cm^2}$ .

La geometría de la cámara no permite que exista un punto en el cual se pueda alcanzar estas dosis de irradiación, por lo cual se descartó esta opción. Se procedió irradiando con electrones de 1.4 MeV.

Para generar la fuente de fotones individuales es necesario señalar la importancia de producir pocas vacancias en cada nanopartícula de diamante, de forma que se obtengan entre uno y dos centros de color por nanopartícula. Ésto con el fin de poder aislar un centro de color. Se decidió trabajar con electrones, ya que éstos no alteran las propiedades cristalográficas del diamante y producen pocas vacancias por nanopartícula, pero suficientes para generar los centros de color NV.

#### Recocido

Al irradiar el diamante con electrones altamente energéticos, creamos vacancias, sin embargo estas se pueden formar en cualquier parte de la red cristalina. Para que éstas se acoplen con el nitrógeno y formen un centro NV es necesario calentar el diamante a temperaturas mayores a 800°. A estas temperaturas las vacancias se mueven por la red cristalina[9, 11]. Como el centro de color NV presenta una energía menor que el nitrógeno solo [8], al dejar enfriar lentamente el cristal tiende a su estado de máxima estabilidad, formando así los centros NV.

### 2.2. Procedimiento experimental

Se adquirió polvo de diamante MDA de la compañía (Element Six, De Beers), que no estaba caracterizado. Posteriormente se utilizó polvo de diamante de la compañia Van Moppes, la cual nos aseguró que el diamante Syndia SYP 0-0.05 es tipo Ib.

Se observó el tamaño de las partículas del diamante Syndia con el microscopio electrónico de barrido 5200 del Instituto de Física de la UNAM<sup>3</sup>; encontramos que la longitud de las partículas de diamante es menor a 30  $\mu$ m,

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Esto se realizo con el apoyo de la M.en C. Jacqueline Cañetas



Figura 2.6: Imágenes tomadas por el microscopio electrónico del Instituto de Física de la UNAM del diamante Syp0-0.5. En estas imágenes se observa que el tamaño de las partículas de diamante no excede los 30  $\mu$ m de largo. Además se observa una amplia concentración de partículas de dimensión menor a los 0.5  $\mu$ m

aunque la dimensión de la mayor parte de los granos es menor a 0.5  $\mu$  m. Ver figura 2.6.

Para irradiar el diamante se prepararon bolsitas de plástico con 0.2 gr. de diamante inmerso en una atmósfera dopada de  $N_2$ .

Se construyo una caja de faraday con las especificaciones necesarias para insertar pequeños tambores metálicos, con el fin de colocar la muestra en el centro del haz de electrones, ver figura 2.7.

Las bolsitas se colocaron en un tambor metálico de aproximadamente 2 cm de diámetro.

El diamante se irradió por distintos periodos de tiempo (1, 5, 10, 20 y 60 min) con electrones de 1.4 MeV con una afluencia de  $7.5 \times 10^{14}$  electrones/s<sup>4</sup>.

Se colocó el polvo de diamante ya irradiado en tubos de cuarzo y se sellaron los tubos al vacío (entre 10 y 50 mTorrs) para que no se contamine la muestra <sup>5</sup>. Posteriormente se calientan los tubos con el material a  $850^{\circ}C$ 

 $<sup>^4\</sup>mathrm{La}$ irradiación se realizó con el apoyo de la M. en C. Esbaide Adem y de los técnico académico Margarito Vásquez en el Van de Graaff de 2.2 MeV localizado en el Instituto de Física.

 $<sup>^5 \</sup>rm El$ sellado de los tubos se realizo en el Instituto de Nucleares con la ayuda del técnico académico Salvador Ham Lizardi



Figura 2.7: Fotos de la caja de Faraday y el tambor que se utilizó para irradiar el polvo de diamante. En el inciso a) se muestra la caja de Faraday instalada en el acelerador. En el inciso b) se presenta un tambor de 2 cm de diametro. En el inciso c) se observa el diamante colocado en el tambor y éste insertado en la caja de Faraday

por dos horas y se deja enfriar lentamente<sup>6</sup>.

Una vez irradiado y recocido el diamante, se analiza por fotoluminiscencia e ionoluminiscencia para encontrar los espectros de absorción y de emisión. El estudio de estos espectros nos permite caracterizar las partículas de diamante tratado y comprobar si se han generado centros de color y de qué tipo son. Este trabajo se describe en el siguiente capítulo.

 $<sup>^6{\</sup>rm El}$ diamante se enfría dentro de la mufla, tardándose al<br/>rededor de siete horas en llegar a temperatura ambiente siguiendo la curva descrita por la ley de enfri<br/>amiento de Newton.

## Capítulo 3

## Resultados y Análisis

Una vez que tenemos el polvo de diamante irradiado y templado, éste se analiza por fotoluminiscencia e ionoluminiscencia Los espectros de emisión de los centros NV obtenidos por fotoluminiscencia son ampliamente conocidos [6, 8, 25, 26], de esta forma, el análisis de los espectros de emisión de nuestras muestras nos permite identificar la formación de centros de color NV en el diamante después de haberlo sometido al proceso descrito en el capítulo anterior.

En la tabla A.1 se muestra la emisión de algunos de los centros de color de diferentes tipos de diamante, que se han encontrado reportados en la literatura.

Los primeros espectros obtenidos por ionoluminiscencia se muestran a continuación, estos nos sirven de referencia para observar los efectos de la irradiación y el recocido sobre la muestra.

### 3.1. Ionoluminiscencia

Ionoluminiscencia es la emisión no térmica, de ondas electromagnéticas inducidas por el bombardeo con un haz de partículas cargadas altamente energéticas.

La técnica de ionoluminiscencia ha sido utilizada para detectar defectos o impurezas dentro de distintos materiales [27, 28, 29]. La ionoluminiscencia actúa como una huella digital para elementos o defectos dentro de cada material, permitiendo diferenciarlos. Actualmente esta técnica es comúnmente utilizada para distinguir entre materiales naturales y sintéticos. Cuando los iones emitidos chocan con el material a examinar, se provoca que los electrones se muevan a algun estado de la banda prohibida debido a las impurezas o defectos estructurales del material. Al desexcitarse los electrones producen fotones en todo el espectro.

Los espectros obtenidos por ionoluminiscencia son muy diferentes a los obtenidos por otras técnicas como fotoluminiscencia, ya que la ionoluminiscencia usa más energía que otras técnicas de luminiscencia, por lo cual los electrones excitados pueden alcanzar niveles de energía más elevados. Esta es la razón por la que no siempre las emisiones obtenidas por ionoluminiscencia se pueden relacionar con los datos obtenidos por otras técnicas y viceversa.

El espectro obtenido por esta técnica nos da información sobre la valencia de los átomos y su lugar en la red cristalina. También nos da información sobre la presencia de impurezas y defectos en la red cristalina.

Para crear los espectros por ionoluminiscencia utilizamos el Tandem Peletrón modelo 9SDH-2 localizado en el Instituo de Física. La ionoluminiscencia se realizó en una cámara obscura. Las muestras fueron colocadas en frente del haz de protones, el cual tiene una energía aproximada de 3 MeV. Se colocaron dos fibras a 30 grados del haz con el fin de colectar la luz proveniente de la muestra. Éstas envían la señal recibida a dos espectrómetros Ocean Optics USB2000, permitiendo así tomar todo el espectro, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano.

Se compararon los espectros de ionoluminiscencia de varias muestras sometidas a diferentes tiempos de irradiación (5, 10 y 20 min) y un testigo, la mitad de ellas se recocieron a  $850^{\circ}$  C por dos horas, la otra mitad no fue recocida.

Encontramos que los diamantes MDA y Syndia presentan las mismas curvas por ionoluminiscencia.

El testigo y las muestras sin recocer no presentaron ionoluminiscencia, sin embargo las muestras que fueron recocidas muestran una curva bastante ancha con tres picos (818, 900 y 926 nm). No se observa ningún pico en 575 y 637 nm que son las líneas de cero fonón obtenidas por fotoluminiscencia de los centros NV. Ésto se debe a que la ionoluminiscencia que se genera debido a los centros NV es muy baja en comparación con la ionoluminiscencia de otros defectos en la red cristalina.

Es claro que al irradiar la muestra con electrones altamente energéticos estamos modificando la muestra, ya que al aumentar el tiempo de irradiación, la intensidad de los espectros aumenta, como se muestra en la figura 3.1.

Por otro lado de este análisis se encuentra que al irradiar la muestra



Figura 3.1: Espectro de emisión por ionoluminiscencia del diamante a) MDA después de ser radiado por dos horas y recocido a 850°C b) Syndia después de ser radiado 0, 5, 10 y 20 min y recocido por 2hr. a 850°C por dos horas. El espectro se obtuvo en el acelerador Pelletrón del Instituto de Física, con el apoyo del Dr. Jose Luis Ruvalcaba.

con electrones altamente energéticos, estamos generando vacancias o defectos intesticiales, los cuales parecen no presentar ionoluminiscencia por sí solos. Al recocer el diamante y acoplarse las vacancias a otras impurezas dentro del diamante se observa una curva clara de ionoluminiscencia, esto es un indicio de que se han generado defectos en la red cristalina del diamante al irradiarlo y recocerlo.

### 3.2. Absorción

El análisis del espectro de absorción nos indica la longitud de onda con la cual excitar la muestra para obtener los espectros de fluorescencia. En el capítulo anterior se mencionó que el espectro de absorción de los centros  $NV^-$  consta de una banda ancha con máximo en 570nm seguido de un pico más angosto en 637 nm.

En un inicio intentamos calcular el espectro de absorbancia tomando los datos de la transmitancia al hacer incidir luz blanca sobre el polvo de diamante inmerso en pvp al 1 % en isopropanol y capturando la información con un espectrómetro Ocean Optics HR4000, ver figura 3.2 a). Una vez obtenida la transmitancia porcentual (T %), la absorbancia se puede calcular con la fórmula:

$$A = 2 - \log T \% \tag{3.1}$$

donde A es la absorbancia.

Analizamos el diamante antes y después de ser irradiado y recocido por dos horas. No obtuvimos una estructura del espectro de absorción, debido a que no pudimos separar los efectos de esparcimiento y difracción de los de la absorbancia sin embargo en todos los espectros tomados, hubo una concordancia en que el povo irradiado y recocido absorbe mucha más luz que el polvo sin irradiar.

Pensando en aumentar la eficiencia de detección, se trató de obtener el espectro de absorción al hacer incidir luz blanca sobre el polvo y colectando la luz que refleja el diamante. Para esto se uso una fibra que tiene acoplado un divisor de haz, de forma que el cincuenta porciento de la luz reflejada es enviada a un monocromador Acton Reaserch, SpectraPro 500 y posteriormente a un fotodiodo de avalancha (APD - Avalanch Photodiode Detector) Perkin Elmer SPCM-AQ4C, ver figura 3.2 b). Los datos obtenidos utilizando este dispositivo tampoco fueron concluyentes. La eficiencia de colección utilizando este método resultó muy pobre.

Se decidió continuar con el espectrómetro Varian Cary 5000 localizado en el Instituto de Física, ya que con este sistema podemos obtener una mayor resolución y como este sistema está automatizado nos permite tomar los espectros con mayor rapidez eliminando la posibilidad de que los centros de color se blanqueen al ser excitados por mucho tiempo.

Se obtuvo el espectro de absorción del diamante Syndia para diferentes tiempos de irradiación (5, 10 y 20 min) y recocido por dos horas<sup>1</sup>. Conectamos una fibra al espectrómetro, de forma de que la luz de la lámpara pasara por la fibra e incidiera sobre el polvo de diamante, se capturó la fluorescencia con la misma fibra, obteniendo así la reflectancia porcentual R % del material. De los datos obtenidos no pudimos obtener una curva de absorción definida, sin embargo se observa claramente que en el rango entre 500 y 700 nm mientras más tiempo se irradie el material, mayor será la absorción.

 $<sup>^1\</sup>mathrm{Esto}$ se realizó con el apoyo del Dr. José Manuel Hernández



Figura 3.2: Dispositivos construidos en la facultad de ciencias para obtener el espectro de absorción del diamante. a) Usamos un espectrómetro Ocean Optics HR4000, b) se utilizó una fibra acoplada a un divisor de haz y un fotodiodo de avalancha (APD) Perkin Elmer SPCM-AQ4C.



Figura 3.3: Dispositivos experimentales para obtener la fluorescencia de las nanopartículas de diamante. a) se realizó en el CIO con un láser pulsado Nd-YAG acoplado a un sistema sintonizable OPO b) se realizó en la Facultad de Ciencias con un láser continuo HeNe

### 3.3. Fotoluminiscencia

Como se mencionó en el capítulo anterior, el espectro de emisión de los centros de color  $NV^-$  al ser excitados con una longitud de onda de 532 o 543 nm consta de una línea de resonancia óptica angosta en 637 nm (Línea de cero fonón) seguida por una banda ancha cuyo máximo se encuentra en 690 nm. Los centros  $NV^0$  presentan características similares a los centro  $NV^-$  con la diferencia de que la línea de cero fonón se encuentra en 575 nm.

Inicialmente intentamos tomar el espectro de fotoluminiscencia en el CIO con el apoyo del Dr. Jose Luis Maldonado. Utilizamos un láser pulsado de Nd-YAG acoplado a un sistema sintonizable OPO (optical parametric oscillator) que emitía pulsos de 8 ns con una frecuencia de 10 Hz. El haz se hizo incidir sobre una celda de cuarzo de 1mm de espesor. La luz emitida por la muestra se pasó por un monocromador Mackton research, Spectra Pro 500 y detectamos con un tubo fotomultiplicador Hamamatsu, ver figura 3.3 a). Excitamos con diferentes longitudes de onda (532, 543 y 570 nm). Sin embargo, los datos obtenidos no fueron concluyentes.

Deducimos que la fluorescencia de la muestra era muy débil como para ser detectada con el equipo utilizado.

Posteriormente montamos un dispositivo similar en el taller de Optica Avanzada en la Facultad de Ciencias, utilizando en vez de un tubo fotomulplicador cuya eficiencia cuántica es del 10 % un detector de fotodiodo de avalancha (APD), el cual presenta una eficiencia cuántica de detección del 60 %. Con este dispositivo tampoco se observó fluorescencia. Finalmente utilizamos un microscopio confocal, ya que la fluorescencia continuaba siendo muy débil para ser detectada con el dispositivo mostrado en la figura 3.3 b).

### 3.3.1. Microscopio Confocal

Con el fin de obtener una mejor eficiencia de colección y una menor dispersión de la luz analizamos las muestras en un microscopio confocal.

El término confocal se refiere a la condición donde dos lentes enfocan en un mismo punto. La diferencia óptica principal entre un microscopio confocal y un microscopio convencional es la presencia de diafragmas, que permiten que solo la luz del plano focal alcance el detector. La luz que no esta en foco es removida por un diafragma. Esto permite que se produzcan imágenes con una resolución y claridad excepcional [30, 31].

La microscopía confocal fué introducida por Marvin Minsky en 1957 [5]. El microscopio confocal consiste básicamente en que la luz proveniente de una fuente puntual se hace incidir por un divisor hacia un objetivo de microscopio, el cual enfoca la luz sobre la muestra a estudiar. La luz reflejada por la muestra y la fluorescencia de ésta es colectada por el mismo objetivo y luego es filtrada por un diafragma de diámetro pequeño, que sirve como filtro espacial. Es decir, elimina toda la información que no esta enfocada, permitiendo así obtener una imágen mucho más nítida. Un detector colocado después del filtro espacial registra la intensidad luminosa. Así al barrer sistemáticamente la muestra, podemos reconstruir punto por punto el objeto de observación, ver figura 3.4.

La microscopía confocal posee varias ventajas sobre la microscopía convencional. Primero la microscopía confocal produce imágenes de mejor resolución, eliminando la luz fuera de foco. Los microscopios confocales también tienen un mayor nivel de sensibilidad comparado con los microscopios convencionales, dada la alta sesibilidad de los detectores y la habilidad de acumular imágenes capturadas en distintos momentos. Otra ventaja clave es la habilidad de producir reconstrucciones 3D.

El microscopio confocal (Olympus FV1000) en el cual se analizaron las muestras, se localiza en el Instituto de Fisiología Celular<sup>2</sup>. Inicialmente inten-

 $<sup>^{2}</sup>$ Los analisis realizados con el microscopio confocal, se realizaron con la ayuda de la Dra. Araceli Patrón y el Lic. Gabriel Orozco Mayuela



Figura 3.4: Esquema básico de un microscopio confocal.

tamos obtener la fluorescencia de una partícula de diamante, sin obtener un resultado positivo. La partículas de diamante son muy pequeñas, al encontrarse inmersas en isopropanol presentan movimiento browniano constante, impidiendo el enfoque de una sola partícula. Al enfocar y excitar un grupo de partículas obtuvimos claras curvas de fluorescencia, aunque estas entraban y salían del foco constantemente por lo general se tenía la misma cantidad de partículas.

El diamante se excitó con un láser de 488 nm, con el fin de obtener datos cercanos a los mostrados en la literatura, ver tabla A.1 y con un láser de 543 nm, ya que esta longitud es la más cercana al máximo de absorción de los centros NV (570 nm).

Se buscó la fluorescencia del diamante MDA después de ser irradiado por dos horas y recocido a 850°C. Éste muestra picos de emisión en 494 nm al excitar con un láser de 405 nm y al excitar con un láser de 543 nm se observó un pico en 580 nm, el cual es característico del diamante tipo IIa [32], como se puede ver en la figura 3.5. Sin embargo no se observó nungún pico en 575 o 632 nm, lo cual es usual en diamantes tipo II. Por estas razones el diamante MDA se puede clasificar como diamante tipo IIa.

Posteriormente se analizó el diamante Syndia, después de ser irradiado por dos horas y recocido a 850° C por dos horas y se comparó con el espectro de emisión del Syndia sin irradiar. Se obtuvieron los espectros de emisión mostrados en la figura 3.6.

En los espectros se observa un pico en 494 nm que se ha observado con



Figura 3.5: Espectros de emisión del diamante MDA después de ser irradiado con una dosis de  $1.25 \times 10^{13} \frac{electrones}{s \cdot cm^2}$  por dos horas y recocido a 850°C por dos horas. En el inciso a) se excitó con un láser continuo de 405 nm, b) se excitó con un láser de 488 nm c) y d) la excitación se realizó con un láser de 543 nm.



Figura 3.6: Del inciso a) al d) se presentan los espectros del diamante Syndia sin irradiar, los incisos e) a g) se presentan los espectros del diamante Syndia irradiado con una dosis de  $1.25 \times 10^{13} \frac{electrones}{s \cdot cm^2}$  por dos horas y recocido a 850°C por dos horas. En el inciso a) y e) se excitó con un láser de 488 nm, en los incisos b), c), d), f) y g) se excitó con un láser de 543 nm.

anterioridad en varios tipos de diamante Sin embargo no se sabe su origen.

En ninguna muestra se observa alguna curva con las características propias de los centros de color NV. Sin embargo se observan otros picos muy débiles de fluorescencia alrededor de los 700 nm en la muestra irradiada, que no aparecen en la muestra testigo, que quizá provengan de las vacancias generadas en el diamante. Para confirmarlo, sería necesario analizar esta región antes de recocer el diamante.

Al irradiar con un láser de HeNe de 543 nm el diamante Syndia tratado se ven dos picos uno en 551 nm y otro muy intenso y bien definido en 667 nm que no se encuentra en el diamante sin irradiar. Estos picos no se han reportado con anterioridad. No son característicos de los centros de color ya estudiados en diamante [32, 33, 34]. Se presenta un pico en 673 nm que no pudimos localizar en la muestra irradiada, ya que el ruido que genera el pico en 667 nm es muy intenso, si después de irradiar aún existe tal emisión se ha de haber perdido en el ruido, ver figura 3.7. Este pico tampoco ha sido reportado con anterioridad. Es interesante para un futuro trabajo, analizar estos resultados y obtener la estadística de fotones del pico 667 nm.

Los resultados anteriores se han repetido al menos tres veces lo cual nos da una certeza en los datos obtenidos.

Los datos mostrados en las figuras 3.1 y 3.6 confirman que hemos generado centros de color al irradiar y templar la muestra, nos indican de que estamos generando vacancias al irradiar con electrones, pero nos dicen poco sobre la naturaleza del diamante Syndia. Lo único que se puede concluir con respecto a este aspecto, es que el Syndia no es diamante tipo Ia o Ib, ya que no se presentan los razgos característicos de estos.

El nitrógeno en sustitución únicamente fluoresce en el visible si está acompañado de una vacancia, es por esta razón que no podemos determinar si el diamante Syndia contiene, nitrógeno en sustitución por los metodos utilizados en este trabajo, aunque nuestros resultados sugieren que el porcentaje de dopaje es menor al  $10^{17}$  átomos/ $cm^3$ , razón por la cual no podemos observar la fluorescencia de los centros NV después de tratar el material. Cabe mencionar que centros de color NV se han reportado en diamantes tipo Ia incluso antes de realizar el proceso de irradiación y recocido [35].

El análisis por espectroscopía infrarroja (IR) [34] es un método por el cual se puede clasificar posteriormente el diamante Syndia.

En un trabajo futuro se puede irradiar el diamante MDA con iones de Nitrógeno  $(N^{2+})$  usando el Peletrón y recocer el material a 900°. C por tres horas [36] con el fin de obtener los centros de color NV.



Figura 3.7: Repetición del pico en 667 nm y en 673 nm mostrados en la figura 3.6 donde se muestra claramente que al irradiar el diamante el pico en 673 se pierde en el ruido, a) y c) diamante Syndia sin irradiar, b) y d diamante Syndia irradiado por 2 horas y recocido por 2 horas. En el inciso c) se reescalo la gráfica de tal forma que c) y d) se encontraran en la misma escala.

Con el fin de determinar si el centro de color responsable del pico en 667 nm puede ser utilizado como una fuente de fotones individuales es necesario dispersar las partículas, para poder enfocar un solo centro de color a la vez, construir un dispositivo basado en un microscopio confocal, para aumentar la eficiencia cuántica de colección y realizar el experimento de Hanbury Brown and Twiss para determinar si se ha conseguido la disociación de fotones. Estas técnicas se explican con mayor detalle en el siguiente capítulo.

## Capítulo 4

## Obtención de luz cuántica

Una vez que se han creado los centros de color NV, es necesario disgregar las nanopartículas de diamante con el fin de poder enfocar una sola partícula a la vez y así detectar las características cuánticas del sistema. Con este fin, se crean películas delgadas del diamante inmerso en Polivinil Pirrolidona (PVP) al 1% en isopropanol.

La fluorescencia de la fuente de fotones individuales, se detecta por medio de un dispositivo basado en un microscópio confocal, el cual al ser acoplado al dispositivo del experimento de Hambury-Brown [37] el cual nos permite determinar si se ha construido una fuente de fotones individuales.

### 4.1. Película Delgada

Para poder obtener una fuente de fotones individuales, es necesario enfocar sólo un centro de color NV. Las nanopartículas de diamante se encuentran en cúmulos debido a la fuerza de Van der Waals que se presenta en todos los cristales independientemente de su naturaleza y se observa generalmente en partículas pequeñas [38]. Otra razón por la cual se podrían forman los cúmulos es que alrededor de cada nanopartícula de diamante exista una monocapa de carbón que genere una adherencia química.

Suponiendo que cada nanopartícula de diamante contiene un centro de color es necesario disgregar las nanopartículas de diamante.

Para eliminar la monocapa de carbono sumergimos el polvo en  $HNO_3$ (ácido nítrico) por una hora. Introducimos las nanopartículas de diamante en una matriz polimérica de PVP al 1% en propanol. Sonificamos el coloide



Figura 4.1: Distribución de las nanopartículas de diamante después de formar una película delgada por spin coating, sobre un sustrato de silicio.

por treinta minutos, para dispersar las nanopartículas y estabilizarlas en un estado coloidal.

Antes de generar la película, se centrifuga el coloide a 11000 rpm por 30 minutos, lo cual permite separar las nanopartículas que tengan un tamaño  $d \leq 90 \pm 30$  nm. Estas partículas cumplen con la condición  $d \ll \lambda/n$ , donde n es el índice de refracción, lo que permite que actúen como fuentes puntuales y poseen en promedio 8 centros de color NV [6].

Posteriormente se construye una película delgada del diamante inmerso en el polímero sobre un sustrato de silicio por spin coating, a 300 rpm. Durante este proceso, el isopropanol se evapora quedando así una película de diamante inmerso en la matríz polimérica del PVP.

Se observó la distribución de las partículas de diamante en un microscópio de fuerza atómica con el apoyo del Dr. Luis Flores en la Facultad de Ciencias, obteniendo todavía algunos cúmulos, pero en general se muestra una distribución satisfactoria de las nanopartículas, ver figura 4.1.

Finalmente las partículas de diamante se encuentran dispersas sobre un sustrato el cual se puede manejar con facilidad.



Figura 4.2: Dispositivo basado en un microscópio confocal, el objetivo de microscópio es de inmersión de aceite con un aumento de  $G = 100 \mu m$  y una apertura numérica de AN = 1.3. Estas imágenes se obtuvieron con un microscopio de fuerza atómica en el taller de materiales en la Facultad de Ciencias.

### 4.2. Construcción de un microscopio confocal

La etapa siguiente consiste en la detección de la fluorescencia de un centro de color. Dado que la fluorescencia de un centro de color es muy tenue, resulta apropiado construir un dispositivo basado en un microscopio confocal acoplado a un APD para aumentar al máximo la eficiencia de detección.

Con el material que hay en el Taller de Óptica Avanzada de la Facultad de Ciencias de la UNAM, se puede construir un sistema basado en un microscopio confocal como el que se muestra en la figura 4.2.

Con el fin de colectar la mayor cantidad de luz de la muestra y excitar un volumen muy pequeño, es conveniente utilizar un objetivo de microscopio con una apertura numérica grande (AN = 1.3). La apertura numérica se define como:

$$AN = n \operatorname{sen} i \tag{4.1}$$

donde n es el índice de refracción del medio en el cual se encuentra la lente. En el laboratorio contamos con un objetivo de microscopio de inmersión en aceite con una apertura numérica de 1.3. El índice de refracción del aceite es n = 1.518. por lo cual el semiángulo de incidencia máxima es  $i = 58,91^{\circ}$ . Sí las nanopartículas a estudiar emiten en cualquier dirección, con la apertura que tenemos detectaremos aproximadamente 5/12 de la fluorescencia total.

El objetivo de microscopio solo permitirá que se enfoque la luz de excitación en una región limitada por la difracción. La luz de excitación que proviene de un láser tiene una distribución gaussiana, suponiendo que ésta llene completamente la pupila de la lente, el diámetro del disco de Airy esta dado por [5]:

$$2w_0 \approx \frac{2}{3} \cdot 2 \cdot 1.122 \frac{\lambda}{AN} \tag{4.2}$$

para una longitud de onda de excitación 543.5 nanómetros y una apertura de 1.3,  $2w_0 \approx 680$  nm.

La longitud de Rayleigh (Rayleigh range) [39] esta dada por la fórmula:

$$z = \frac{2\pi w_0^2}{\lambda} \approx 1.33 \mu m \tag{4.3}$$

Con los cálculos anteriores, se deduce que la zona de excitación es un cilindro de  $0.68\mu m$  de diámetro con un altura de  $1.33\mu m$ 

La separación entre las nanopartículas en la película delgada varía entre 1 y 5  $\mu$  m, por lo cual la apertura numérica del objetivo de microscopio es suficiente como para excitar solamente una nanopartícula a la vez.

Para construir este dispositivo, solo nos hace falta un sistema de posicionamiento automatizado que tenga una resolución de unas cuantas micras, para poder controlar el enfoque sobre la muestra.

### 4.2.1. Alineación del microscopio confocal.

Para alinear el microscopio, primero es necesario confirmar que el láser y el objetivo de microscopio al ser colocados formen un ángulo de noventa grados.

Esto se puede conseguir colocando el objetivo enfrente del láser como se muestra en la figura 4.3. Por interferencia, la luz al reflejarse entre las dos



Figura 4.3: Colocación del objetivo de microscopio y el láser para asegurar un ángulo de 90° entre estos dos elementos en un montaje posterior.



Figura 4.4: Dibujo esqumático de la colocación del láser, el objetivo de microscopio y el divisor de haz.

superficies de la lente, debe formar un reflejo sobre la cubierta del láser en forma de círculos concentricos cuyo centro debe encontrar en la salida del láser.

Una vez hecho ésto se retira el objetivo de microscopio y se coloca el divisor de haz. Cuando el ángulo entre el haz incidente y la superficie de incidencia es mayor a 90° parte de la luz que llega a las caras del cubo se refleja, por lo cual el cubo estará alineado con respecto al láser cuando no se observe este reflejo. Con este proceso se alinean dos de los tres ejes de rotación del divisor. El tercer eje de rotación se alinea después de colocar el objetivo de microscópio como se muestra en la figura 4.4. Estos elementos se encuentran alineados cuando el punto que reflejan las caras del cubo sobre la mesa coincide con el centro de los círculos concéntricos que se forman por el reflejo de las lentes del objetivo de microscópio.

Posteriormente se coloca el espejo, se comprueba que el reflejo del espejo

sea paralelo a la mesa con ayuda de una pantalla o un iris. A continuación se alinea el monocromador, lentes, el detector, en ese orden y después se coloca el agujero (pinhole), el pinhole con el que se cuenta en el laboratorio es de  $0.25 \mu m$ .

Terminado este proceso, se puede asegurar que el equipo esta alineado y se puede comprobar observando la fluorescencia de la rodamina o alguna sustancia que fluoresca con la longitud de excitación, que en este caso es de 543.5 nm.

### 4.3. Experimento Hanbury-Brown and Twiss

Una vez construidas la fuentes e implementado el sistema de detección, es necesario comprobar que se ha construido una fuente de fotones indivuduales, para lo cual se utiliza la función de autocorrelación de segundo orden, la cual nos permite distinguir entre diferentes distribuciones del número de fotones.

La técnica para distinguir entre diferentes distribuciones del número de fotones emitidos por una fuente la generaron Hanbury Brown y Twiss en 1950. [37] La idea básica es colocar dos detectores a la misma distancia de un divisor de haz, con los cuales se mide el retraso en las coincidencias. Un detector registra un fotón al tiempo t y el otro al tiempo  $t+\tau$ . Si  $\tau$  es menor que el tiempo de coherencia, la información sobre la estadística de la luz que llega al divisor de haz puede ser determinada.

### 4.3.1. Función de autocorrelación clásica

El promedio de la función de intensidad solo depende de t si se consideran solo campos electromagnéticos estacionarios. Si el promedio de intensidades de cada detector es  $\langle I(t) \rangle$ , entonces la probabilidad de obtener una coincidencia con un retraso  $\tau$  es:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau)\rangle}{\langle I(t)\rangle^2} = \frac{\langle E^*(t)E^*(t+\tau)E(t+\tau)E(t)\rangle}{\langle E^*(t)E(t)\rangle^2}$$
(4.4)

A la ecuación anterior se le conoce como la función de autocorrelación de segundo orden.

La función de autocorrelación de segundo orden para una fuente que contiene un gran número de átomos que radían independientemente es:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2\tau/t_0} \tag{4.5}$$

Esta relación sirve para todo tipo de fuentes caóticas. La función de distribución de fotones en este caso es Lorentziana.

#### 4.3.2. Función de autocorrelación cuántica

El campo eléctrico lo podemos escribir como:

$$\hat{E}(x) = \hat{E}^{(+)}(x) + \hat{E}^{(-)}(x)$$
(4.6)

Donde  $\hat{E}^{(-)}(x)$  es el conjugado hermitiano de  $\hat{E}^{(+)}(x)$ . Entonces dada una posición la función de autocorrelación de segundo orden es:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{E}^{(-)}(t)\hat{E}^{(-)}(t+\tau)\hat{E}^{(+)}(t+\tau)\hat{E}^{(+)}(t)\rangle}{\langle \hat{E}^{(-)}(t)\hat{E}^{(+)}(t)\rangle\langle \hat{E}^{(-)}(t+\tau)\hat{E}^{(+)}(t+\tau)\rangle}$$
(4.7)

Para una onda plana monomodal el campo cuantizado que se propaga con el vector **k**, es  $\hat{E}^{(+)}(x) = i K \hat{a} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$  por lo cual:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \hat{a}^{\dagger} \hat{a}^{\dagger} \hat{a} \hat{a} \rangle}{\langle \hat{a}^{\dagger} \hat{a} \rangle^2} = \frac{\langle \hat{n}(\hat{n}-1) \rangle}{\langle \hat{n} \rangle^2}$$
(4.8)

Con lo cual vemos que la función autocorrelación de segundo orden es independiente de $\tau$ 

#### Luz coherente

Para un campo multimodal con un estado coherente  $|\alpha\rangle$  se puede demostrar que  $g^{(2)}(\tau) = 1$  para cualquier  $\tau$ . De aquí vemos que la distribución de los fotones para una fuente coherente es poissoniana.

Tenemos amontonamiento de fotones.

#### Fuente de fotones individuales

Cuando  $g^{(2)}(0) < g^{(2)}(\tau)$  tenemos el caso opuesto al amontonamiento de fotones, tenemos una disociación de fotones. La probabilidad de tener dos fotones simultáneos a la vez es nula. Este es el caso de una fuente de fotones individuales. La función de autocorrelación para un emisor de fotones únicos es:

$$g^{(2)} = 1 - \exp\left(-(r+\gamma)\tau\right) < 1 \tag{4.9}$$



Figura 4.5: Función de autocorrelación de segundo orden para diferentes fuentes.

donde r es la taza de bombe<br/>o y $\gamma^{-1}$  es la tiempo de vida del estado excitado.

Para diferentes fuentes se obtiene una estadística distinta, ésto nos permite determinar si hemos construido una fuente cuántica.

### 4.4. Resumen

Para determinar si hemos generado una fuente de fotones individuales, es necesario disgregar las nanopartículas de diamante, generar una película delgada en la cual podamos enfocar una nanopartícula a la vez, construir un dispositivo basado en un microscopio confocal con el cual podamos detectar la fluorescencia de los centros de color y acoplarlo a un dispositivo Hambury-Brown and Twist, y así poder obtener la función de autocorrelación de segundo orden. De esta forma se puede asegurar que se cuenta con una fuente de fotones individuales.

## Capítulo 5

## Conclusiones

En este trabajo se dieron los primeros pasos para generar una fuente de fotones individuales.

Se encontró la fluorescencia e ionoluminiscencia en nanopartículas de diamante después de haberlo irradiado con electrones altamente energéticos (1.4 MeV) y posteriormente recocer a 850° C.

Al analizar el diamante por ionoluminiscencia encontramos que al irradiar la muestra con electrones altamente energéticos, se generan vacancias o defectos intesticiales, los cuales parecen no presentar ionoluminiscencia por sí solos. Al recocer el diamante y acoplarse las vacancias a otras impurezas dentro del diamante se observa una curva clara de ionoluminiscencia, esto es un indicio de que se han generado defectos en la red cristalina del diamante al irradiarlo y recocerlo.

Al analizar el diamante Syndia por fotoluminiscencia encontramos un pico bastante intenso en 667 nm al excitar con 543 nm. Este pico de emisión no ha sido reportado en la literatura y no corresponde a los centros NV reportados. Determinar el origen de éste centro de color y obtener la función de autocorrelación de segundo orden de la emisión de este pico, para así ver si se puede construir una fuente de fotones individuales con esta emisión, es el objetivo de un trabajo futuro.

La ionoluminiscencia y fotoluminiscencia son herramientos muy poderosas enfocadas a la caracterización de materiales, es por estos dos métodos que descubrimos que el diamante MDA pertenece al tipo IIa y encontramos que el Sydia no es diamante tipo Ia o Ib, ya que no presenta los razgos característicos de estos, sin embargo los resultados obtenidos abren las puertas a futuras investigaciones. Un microscopio confocal nos permite observar la fluorescencia de una muestra cuya intensidad sea muy débil y que por otros métodos no se puede obtener.

## Apéndice A

## Centros de color reportados

A continuación se muestra una tabla con todos los centros de color que encontré en la bibliografía que se han reportado hasta el momento. Se indica la longitud de onda de emisión, la longitud de onda de excitación, el nombre con el cual se les identifica en la literatura, el tipo de defecto que lo ocasiona, el tipo de diamante en el cual se presenta, como generarlo y como destruirlo.

		·	r																				
Referencia	[33]	[33]	[32, 33]	[32, 33]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32]	[32, 33]	[32]	[6, 32, 33]	[33]	[33]	[32, 33]	[32]	[33]
Excitación (nm)			488		488	488	488	488	488	488	488	488	488	488	488	488, 532	488	488, 514, 532			488	488	
Destrudio por			Rec(1400° C)	$\operatorname{Rec}(450^\circ\ \mathrm{C})$		${ m Rec}(250^\circ~{ m C})$								${ m Rec}(380^\circ~{ m C})$			${ m Rec}(525^\circ~{ m C})$	$\operatorname{Rec}(1500^{\circ} \mathrm{C})$			$ m Rec(650^\circ~C)$		
Explicación		B acoplado a una vacancia adicional	A acoplado a dos vacancias (sin carga)		Centro Nitrógeno-Carbono intesticial		Relacionado con impurezas de boro	Relacionado con el centro H3	Centro Nitrógeno-Carbono intesticial	Relacionado con el centro H3	Relacionado con el centro H3	Centro Nitrógeno-Carbono intesticial	Relacionado con el centro H3		Centro Nitrógeno-Carbono intesticial	Centro NV sin carga	Cuatro nitrógenos	Centro NV cargado negativamente	Relacionado al centro NV	Relacionado al centro NV	Vacancia neutra	Vacancia	A unido a una vacancia negativa
Diamante tipo	Ia, Ib, IIa	Ia	Ia	Ia, IIa	Ia, Ib	Пa	Пр	Ia	Ia, Ib	Ia	Ia	Ia, Ib	Ia	Па	Ia, Ib	Ia, Ib	Па	Ia, Ib	Ia	Ia	Ia, Ib, IIa, IIb	Ia, Ib, IIa, IIb	
Causado por	Rad + (Rec), AP- AT	$\substack{\mathrm{Rad} + \mathrm{Rec} \ (600^{\circ} \mathrm{C} +) \\ +) $	$\begin{array}{l} {\rm Rad + Rec (500^{\circ} \ C} \\ {\rm +), \ APAT \end{array}$	${ m Rad}+({ m Rec})$	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	Rad bajas energías	$\begin{array}{l} \operatorname{Rad} + \operatorname{Rec} (500^{\circ} \text{ C} \\ +), \text{ APAT} \end{array}$	Rad bajas energías	$\begin{array}{l} {\rm Rad + Rec} (550^{\circ} \ {\rm C} \\ {\rm +), \ APAT} \end{array}$	$\operatorname{Rad} + \operatorname{Rec}$	${ m Rad}+{ m Rec}$	Rad	Rad	$\begin{array}{c} {\rm Rad+Rec(1400^{\circ}\ C}\\ +),  {\rm APAT(2000^{\circ})}\\ {\rm C}) \end{array}$
Nombre		H4	H3	3H												$NV^0$		-AN			GR1	GR1	H2
Emisión (nm)	494	496.2	503.2	503.4	526.3	532.7	533.5	540.8	542.6	543.8	544.9	547	552.5	556.6	562.5	575	580	637	659	680	741.2	745	986.3

APÉNDICE A. CENTROS DE COLOR REPORTADOS

longitudes de onda que van desde 488 a 532 nm. En la segunda columna se muestran los centros de color asociados a la excitación encontrada. El centro de color A consta de dos átomos de nitrógeno fuertemente unidos sustituyendo a un átomo de carbono. El centro de color B se cree que consta de cuatro átomos de Tabla A.1: Emisión de algunos de los centros de color en diferentes tipos de diamante al excitarlos con nitrógeno rodeando a una vacancia. Rad=Radiación con partículas altamente energéticas, Rec=Recocido, APAT = altas presiones y altas temperaturas.

43

## Bibliografía

- Geoffrey Ingram Taylor. Interference fringes with feeble light. Proc. Camb. Philos. Soc., 15:114-115, 1909.
- [2] Frank Diedrich and Hebert Walther. Nonclasical radiation of a single stored ion. *Phys. Rev*, 58:203-206, 1987.
- [3] J. M. Gérard and B. Gayral. Inas quantum dots: artificial atoms for solid-state cavity-quantum electrodynamics. *Physica. E*, 9:131–139, 2001.
- [4] P. Michler, A. Imamog, M. D. Mason, P. J. Carson, G. F. Strouse, and S. K. Buratto. Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature. *Nature*, 406:968–970, 2000.
- [5] Alexios Beveratos. Réalisation expérimentale d'une source de photons uniques par fluorescence de centres colorés dans le diamant: Application à la cryptographie quantique. PhD thesis, Université Paris XI, 2002.
- [6] A. Beveratos, S.Kühn, R. Brouri, R. Gacoin, J.-P. Poizat, and P. Grangier. Room temperature stable single-photon source. *The European Physical Journal D*, 18:191–196, 2002.
- [7] V. Jaques, E. Wu, T. Toury, F. Treussart, A. Aspect, P. Grangier, and J.-F. Roch. Single-photon wavefornt-splitting interference. *The European Physical Journal D*, 35:561–565, 2005.
- [8] Y. Mita. Change of absorption spectra in type ib diamond with heavy neutron irradiation. *Phys. Rev. B*, 53:11356, 1996.
- [9] G.Davies and M.F. Hamer. Optical studies of the 1.945 ev vibronic band in diamond. Proc. R. Soc. London A, 348:285-298, 1976.

- [10] J HN Loubser and J A van Wyk. Electron spin resonance in the study of diamond. *Rep. Prog. Phys.*, 41:1201–1248, 1978.
- [11] N. B. Manson, J.P. Harrison, and M. J. Sellars. Nitrogen-vacancy center in diamond: Model of the electronic structure and associated dynamics. *Phys. Rev B*, 74:47–55, 2006.
- [12] C. Bauer et al. Radiation hardness studies of cvd diamond detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 367:207-211, 1995.
- [13] C. Bauer et al. Recent results on chemical-vapor-deposited diamond microstrip detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 380:183–185, 1996.
- [14] D. Husson et al. Neutron irradiation of cvd diamond samples for tracking detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 388: 421-426, 1997.
- [15] William Trischuk. Semiconductor trackers for future particle physics detectors. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 419:251-258, 1998.
- [16] V. A.Nadolinny et al. Epr spectra of separated pairs of substitutional nitrogen atoms in diamond with a high concentration of nitrogen. *Physical Review B*, 60:5392-5403, 1999.
- [17] D. A. Redman, S. Brawn, R.H. Sands, and S. C. Rand. Spin dynamics and electronic states of n-v centers in diamond by ipr and four wavemixing spectroscopy. *Physical Review Letters*, 67:3420–3423, 1991.
- [18] D.W. Palmer. Properties and Growth of Diamond. Gordon Davies, 1994. 143 pp.
- [19] B. Campbell and A. Mainwood. Radiation damage of diamond by electron and gamma irradiation. *Phys. Stat. Sol.*, 181:99–107, 2000.
- [20] Paul A. Tipler. Física Moderna. Reverte S.A., 1980. 451-454 pp.
- [21] Gráfica proporcionada por el Dr. Jorge Ricards del Instituto de Física, UNAM.

- [22] Cálculo proporcionado por el Dr. Jorge Ricards del Instituto de Física, UNAM.
- [23] E. A. Faulkner, E. W. J. Mitchell, and P. W. Whippey. Electron spin resonance in neutron-irradiated diamond. *Nature*, 198:981 – 982, 1963.
- [24] Donald T. Morelli, Thomas A. Perryand, and John W. Farmer. Phonon scattering in lightly neutron-irradiated diamond. *Physical Review B*, 47: 131 – 139, 1993.
- [25] F. Jelezko and J. Wrachtrup. Single defect centres in diamond: A review. *Physica status solidi a*, 203:3207–3225, 2006.
- [26] F. Treussart, V. Jacques, E. Wu, T. Gacoin, P. Grangier, and J.-F. Roch. Photoluminescence of single colour defects in 50 nm diamond nanocrystals. Preprint submitted by Physica B. 14 pages, 2005.
- [27] H. Calvo del Castillo, J. L. Ruvalcaba, and T. Calderón. Some new trends in the ionoluminescence of materials. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 387:869–878, 2006.
- [28] A. Lo Giudice et. al. Micro-il and micro-pixe studies of rich diamond meteorites at legnaro nuclear microprobe. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 210:429–433, 2003.
- [29] C. Manfredotti et. al. Ionoluminiscence in cvd diamond and in cubic boron nitride. *Diamond and related materials*, 10:568–573, 2001.
- [30] Nikon MicroscopyU http://www.microscopyu.com/articles/confocal/.
- [31] Sylvette Chasserot-Golaz. Introduction à la microscopie confocale. Unité CNRS UPR 2356, 1995.
- [32] J. W. Steeds et. al. Creation and mobility of self-interstitials in diamond by use of a transmission electron microscope and their subsequent study by photoluminescence microscopy. *Diamond and Related Materials*, 8: 94–100, 1998.
- [33] Gemlab.net. (2002b). Defects produced in natural diamond by color treatments. Retrieved July 18, 2005.

- [34] Gemlab.net. (2002a). Diamond-treatments, synthetic diamonds, diamond simulants and their detection. Retrieved July 18, 2005.
- [35] Christian Kurtsiefer, Sonja Mayer, Patrick Zarda, and Harald Weinfurter. Stable solid-state source of single photons. *Physical Review Let*ters, 85:290-293, 2000.
- [36] T Gaebel et. al. Photochromism in single nitrogen-vacancy defect in diamond. Applied Physics B, 82:243-246, 2006.
- [37] Cristopher Gerry and Peter Knight. Introductory Quantum Optics. Cambridge University Press, 2005.
- [38] Charles Kittel. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, 2005.
- [39] Peter W. Milonni and Joseph H. Eberly. Lasers. John Wiley & Sons, 1988.