



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES DE LUMINISCENCIA  
TÉRMICAMENTE ESTIMULADA DE  
PELÍCULAS DE DIAMANTE  
SINTÉTICO EXPUESTAS A  
RADIACIÓN GAMMA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICA

PRESENTA:  
ELVIA PÉREZ RAMÍREZ



DIRECTOR DE TESIS:  
DR. EPIFANIO CRUZ ZARAGOZA

2011



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.

## Hoja de datos del jurado

### 1. Datos del alumno

Pérez  
Ramírez  
Elvia  
(01 771) 13 33 864  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
405024180

### 2. Datos del tutor

Doctor  
Epifanio  
Cruz  
Zaragoza

### 3. Datos del Sinodal 1

Doctor  
Hector Octavio  
Murrieta  
Sánchez

### 4. Datos del Sinodal 2

Doctor  
Luis Alberto  
Medina  
Velázquez

5. Datos del Sinodal 3

Doctor  
Enrique  
Camarillo  
García

6. Datos del Sinodal 4

M. en C.  
Patricia Raquel  
Avilés  
Mandujano

7. Datos del Trabajo Escrito

Propiedades de termoluminiscencia térmicamente estimulada de películas de  
diamante sintético expuestas a radiación gamma  
96 páginas  
2011



---

---

# Agradecimientos

---

*Quiero agradecer a todas las personas que me ayudaron para que esta tesis fuera posible, por darme su apoyo, consejos, tiempo, amistad y confianza.*

*A mis padres por apoyarme incondicionalmente en cada etapa de mi vida.*

*A mi novio y amigo, por estar siempre que lo necesito, por escucharme y darme ánimos, pero sobre todo por su amor y dedicación a mi.*

*A mis abuelitos, tíos, primos y amigos por estar para mi en todo momento sin importar tiempo, lugar, ni situación.*

*A mi asesor por guiarme durante el recorrido de mi formación profesional, brindándome además su confianza y amistad.*

*A mis sinodales el Doctor Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dr. Luis Alberto Medina Velázquez, Dr. Enrique Camarillo García del Instituto de Física de la UNAM y a la M. en C. Patricia Raquel Avilés Mandujano de la Facultad de Ciencias de la UNAM, por dedicar su tiempo a la revisión de esta tesis y por sus buenas recomendaciones.*

*También agradezco el apoyo que me brindaron las instituciones de la UNAM para obtener mis resultados, tanto por equipo, instalaciones y tiempo.*

*Al Instituto de Ciencias Nucleares, en especial a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica, por permitirme realizar esta tesis en el área de radia-*

*ciones y sus efectos en el diamante.*

*Al Fís. y Téc. Francisco García Flores por ayudarme a realizar mis irradiaciones cediendo siempre de su tiempo, pero en especial por sus consejos, su amistad y su paciencia.*

*Al Fís. y Téc. Benjamín Leal por apoyarme con mis irradiaciones, por sus enseñanzas y la confianza que me dio.*

*Al Dr. Roberto Sato Berrú, investigador del CCADET por ayudarme con la espectroscopía Raman.*

*Al Q. Iván Puente-Lee de la USAI de la Facultad de Química de la UNAM, por el análisis de microscopía electrónica de barrido y medidas de EDS de la composición de las muestras.*

*Elvia Pérez Ramírez*

*A mi madre con mucho amor y cariño por tu apoyo incondicional, por confiar y creer siempre en mí. Por ser una persona maravillosa y única en todo sentido.*

*A mi padre por ser mi guía, mi apoyo y mi ejemplo.*





---

# Índice general

---

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
1.1. Motivación del trabajo . . . . .	3
1.2. Objetivos . . . . .	4
<b>2. Conceptos básicos</b>	<b>7</b>
2.1. El diamante . . . . .	7
2.1.1. Diamante sintético . . . . .	9
2.2. Teoría de bandas de sólidos . . . . .	13
2.3. Sólidos cristalinos . . . . .	16
2.3.1. Defectos en sólidos cristalinos . . . . .	16
2.4. Termoluminiscencia . . . . .	21
2.5. Transiciones electrónicas . . . . .	23
2.6. Modelos de termoluminiscencia . . . . .	25
2.6.1. Cinética de Primer Orden . . . . .	29
2.6.2. Cinética de Segundo Orden . . . . .	33
2.6.3. Cinética de Orden General . . . . .	35
2.7. Efecto de la razón de dosis . . . . .	37
<b>3. Parte experimental</b>	<b>41</b>
3.1. Caracterización de las muestras . . . . .	41
3.1.1. Espectroscopía Raman . . . . .	42
3.1.2. Micrografías y EDS . . . . .	44
3.2. Equipos utilizados para la irradiación . . . . .	44
3.3. Condiciones experimentales para la medición TL . . . . .	46

---

<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>49</b>
4.1. Análisis de las muestras . . . . .	49
4.2. Respuesta TL en función de la dosis	
52	
4.3. Variación de la razón de dosis . . . . .	59
4.4. Reproducibilidad de lectura . . . . .	62
4.5. Decaimiento de la señal TL . . . . .	63
4.6. Blanqueo térmico . . . . .	66
4.7. Análisis estructural de las curvas de brillo . . . . .	67
4.7.1. Cálculo de los parámetros cinéticos a diferentes razones	
de dosis . . . . .	71
<b>5. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>A. Índice de términos empleados</b>	<b>87</b>
<b>B. Decaimiento por Fading</b>	<b>89</b>

---

# Índice de figuras

---

2.1. a) <i>Diamante</i> . b) <i>Grafito</i> . . . . .	8
2.2. <i>Diagrama de fase del carbono</i> . . . . .	9
2.3. <i>Arriba: desdoblamiento de los niveles energéticos de varios de los átomos hasta formar una banda debido a la existencia de <math>N</math> átomos. Abajo: Niveles energéticos del carbono. El átomo de carbono aislado contiene 6 electrones que ocupan los orbitales <math>1S^2</math>, <math>2S^2</math> y <math>2P^2</math> en parejas. Aquí no se muestra el orbital <math>1S</math>. En <math>X1</math> se encuentran los niveles de un átomo de carbono aislado. Si suponemos que <math>N</math> átomos de carbono se aproximan y la red cristalina se va reduciendo, de manera que las órbitas de los electrones más externos comienzan a solaparse, formando nuevos estado energéticos, a una proximidad tal que los electrones pueden intercambiarse de posición entre los átomos de la red, se formará una banda como en el punto <math>X2</math> donde los <math>N</math> átomos se encuentran interaccionando de manera que forman grafito. Si después de fundirse los orbitales <math>2S</math> y <math>2P</math> seguimos reduciendo la distancia interatómica, estos orbitales se volverán a separar en dos bandas que contienen <math>4N</math> estados posibles, hasta llegar a la distancia que es de equilibrio para formar el diamante en el punto <math>X3</math>.</i> . . . . .	14

- 2.4. *Estructuras de bandas. (A) Aislante: posee una zona que abarca un gran intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. (B) Semiconductor: el intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy pequeño, de modo que si algunos electrones son excitados pueden pasar a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. (C) Conductor típico: la banda de valencia está parcialmente llena, de modo que los electrones pueden excitarse fácilmente a estados energéticos próximos. (D) Conductor: las bandas energéticas permitidas están solapadas. . . . . 15*
- 2.5. *Tipos de transiciones 1)Banda-Banda, 2) y 4)Banda-Centro y 3)Centro-Centro. . . . . 24*
- 2.6. *Modelo simple de dos niveles para termoluminiscencia. Un electrón en la banda de valencia (BV) recibe radiación ionizante ( $h\nu_1$ ) que le cede energía suficiente para ir a la banda de conducción (BC) y de ahí pasa a un nivel metaestable localizado en el gap, el cual es una trampa para electrones (T). Por otro lado, el electrón deja un agujero que se desplaza en la banda de valencia. Cuando el electrón es nuevamente excitado con una energía  $E$ , suficiente para llevarlo a la banda de conducción y de ahí hasta el centro de recombinación (CR), donde se encuentra con un agujero dando lugar a la recombinación de ambos y emitiendo fotones ( $h\nu_2$ ) . . . . . 26*
- 2.7. *Tipos de transiciones posibles. . . . . 27*
- 2.8. *(a)Modelo básico para primer orden (b) Modelo básico para segundo orden. . . . . 29*
- 2.9. *(I)Pico termoluminiscente de primer orden. Al variar  $n$ , los picos de primer orden permanecen en la misma posición. (II)Pico termoluminiscente de segundo orden. Estos picos se desplazan a temperaturas más altas conforme disminuye  $n$  debido a variaciones en  $s'$ . Note que en la cinética de primer orden la curva de brillo decae más rápido que la de segundo orden. . . . . 34*

3.1.	<i>Dispersión Raman-Stokes: debido a un choque inelástico donde el fotón incidente le transfiere energía a la molécula, Rayleigh: debido a un choque elástico entre el fotón incidente y la molécula, Raman Anti-Stokes: debido a un choque inelástico donde la molécula le transfiere energía al fotón incidente. . . . .</i>	43
3.2.	<i>Irradiador Gammacell-200 usado para dosis bajas. b) Irradiador de alberca profunda Gammabeam-651PT usado para dosis altas. . . . .</i>	45
4.1.	<i>Espectro Raman de las muestras utilizadas. La línea negra pasa por 1332, la línea rosa por 1580 y las líneas azules encierran el intervalo de 1360 a 1320 <math>\text{cm}^{-1}</math>. . . . .</i>	50
4.2.	<i>Micrografías realizadas en la USAI, UNAM. Para a) M3 y b) S84. . . . .</i>	51
4.3.	<i>Espectro de energía dispersiva de la muestra M3 sin dopar, realizada en la USAI, UNAM. . . . .</i>	52
4.4.	<i>Espectro de energía dispersiva de la muestra S84 dopada con Nitrógeno, realizada en la USAI, UNAM. . . . .</i>	52
4.5.	<i>Respuesta TL en función de la dosis para M3 sin dopar y S84 dopada con nitrógeno para, a) razón de dosis de 21.5 Gy/min y b) 81.11 Gy/min. . . . .</i>	54
4.6.	<i>Curvas de brillo para a) M3 a 21.5 Gy/min, b) M3 a 81.11 Gy/min, c) S84 a 21.5 Gy/min y d) S84 a 81.11 Gy/min a 81.11 Gy/min. . . . .</i>	55
4.7.	<i>Curvas de brillo para c) M3 y d) S84 a 3.135 Gy/min. . . . .</i>	57
4.8.	<i>Efecto en la razón de dosis para M3 y S84. . . . .</i>	59
4.9.	<i>a) Curvas de brillo para la muestra M3 a 40 Gy, b) S84 a 40 Gy variando la razón de dosis de 0.3325 Gy/min a 40 Gy/min c) Curvas de brillo para M3 a 15Gy, d) S84 a 15 Gy variando la razón de dosis de 0.3325 Gy/min a 14.585 Gy/min . . . . .</i>	60
4.10.	<i>a) Reproducibilidad para ambas muestras con sus respectivos ajustes lineales. b) Curvas de brillo de la reproducibilidad para M3. c) Curvas de brillo de la reproducibilidad de S84. . . . .</i>	62

- 4.11. a) *Decaimiento por fading normalizado para S84 y en el recuadro para M3.* b) *Decaimiento por exposición a luz verde normalizado para la muestra M3 y en el recuadro para S84. En ambas imágenes se muestran los mejores ajustes exponenciales para las muestras, para fading y por exposición a luz verde.* . . . . . 64
- 4.12. *Curvas de brillo de decaimiento por fading para a) M3 y b) S84. Curvas de brillo por decaimiento por exposición a luz verde para c) M3 y d) S84.* . . . . . 65
- 4.13. *Curvas de brillo del blanqueo térmico de 2500 Gy a 81.11 Gy/min, en a) para M3 y en b) para S84. Los cuadros negros indican como va decayendo la respuesta TL [nC], mientras que la línea punteada en cada gráfica marca la temperatura a la cual la respuesta TL ha decaído a la mitad.* . . . . . 68
- 4.14. *Resultados de las curvas Tstop vs Tmax de ambas muestras para a)M3 y b)S84. En la parte inferior, las curvas de brillo para c)M3 y en c)S84 respectivamente.* . . . . . 70
- 4.15. *Deconvoluciones de las curvas hechas a 81.11 Gy/min para a)M3 a 600 Gy, b) S84 a 600Gy, c) M3 a 5000 Gy, d) S84 a 5000 Gy, e) M3 a 10 000 Gy y f) S84 a 10 000Gy.* . . . . . 73
- 4.16. *Deconvolución a 21.5 Gy/min para a) M3 a 600 Gy, b) S84 a 600 Gy, c) S84 a 5000 Gy y d) S84 a 10 000 Gy.* . . . . . 75
- 4.17. *Curvas deconvolucionadas del fading de ambas muestras para M3 a 0.3325 Gy/min a 15 Gy en a) sin exposición y en b) 1h de exposición. Así mismo para S84 a 81.11 Gy/min a 500 Gy en c) sin exposición y en d) 1h de exposición.* . . . . . 77
- 4.18. *Decaimiento por exposición a luz verde para a) M3 sin exposición, b) M3 con 1 h de exposición, c) S84 sin exposición y d) S84 con 1 hora de exposición.* . . . . . 80
- B.1. a) *Decaimiento por fading para S84 y en el recuadro para M3.*  
 b) *Decaimiento por exposición a luz verde para la muestra M3 y en el recuadro para S84. En ambas imágenes se muestran los mejores ajustes exponenciales para las muestras.* . . . . . 90

---

---

# Resumen

---

Esta tesis se presenta para obtener el grado de Física en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.

En el capítulo 1 se expone el objetivo principal de esta tesis: la importancia que presenta actualmente el estudio del diamante sintético, debido a las aplicaciones y al auge que ha tenido en distintas ramas de la ciencia por sus características físicas y químicas únicas.

El capítulo 2 consta de la teoría y conceptos más representativos que son útiles para comprender mejor el fenómeno de termoluminiscencia en materiales cristalinos.

En el capítulo 3 se desarrolla la parte experimental, donde se caracterizan las muestras, se presentan los equipos utilizados y las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo las mediciones.

En el capítulo 4 se realiza el análisis y se discuten los resultados obtenidos.

Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones derivadas del trabajo realizado en esta tesis.





# Introducción

---

## 1.1. Motivación del trabajo

Esta tesis se enfoca al estudio de las películas de diamante sintético de alta calidad, debido a su relevancia cada vez mayor en el desarrollo de aplicaciones dosimétricas a dosis bajas, en diagnóstico y tratamiento clínico; así como aplicaciones a dosis altas en procesos industriales, de esterilización de productos, preservación de alimentos, en reactores nucleares y/o para pruebas de materiales. Esto es debido a ciertas características únicas del diamante, por ejemplo, el número atómico del carbono  $Z=6$  que es aproximado al número atómico efectivo del tejido suave humano ( $Z=7.4$ ), lo que los hace tener absorción semejante pues la absorción de la radiación ionizante está fuertemente relacionado con el número atómico. Normalmente una buena calidad de diamantes se logra creciéndolos mediante la técnica de Depósito de Vapores de sustancias Químicas (CVD, Chemical Vapor Deposition) por su cristalinidad, reproducibilidad y bajo decaimiento térmico de la señal se convierten en potencial dosímetro termoluminiscente para radiación ionizante. Además este tipo de diamantes logran exhibir un comportamiento lineal a relativamente bajos niveles de dosis ( $< 60Gy$ ) y a altas dosis (en este caso de hasta  $700Gy$ ). Entre otras características es resistente al daño por radiación, a la corrosión, al daño químico, a altas temperaturas (temperatura de fusión de  $3700^{\circ}C$ ), es químicamente estable y sensible a la radiación, volviéndose así, un buen candidato para utilizarse también como detector de radiación de fotones, iones pesados, electrones y campos de radiación de protones<sup>[1, 2, 3]</sup>.

Considerando las diversas cualidades del diamante, la motivación principal

del trabajo de esta tesis es estudiar la propiedad termoluminiscente (TL) de muestras una es relativamente pura y la otra está dopada con impurezas de nitrógeno. Para ello, utilizaremos la termoluminiscencia (TL), fenómeno que consiste en la emisión de luz de muestras excitadas con calor y que previamente han sido expuestas a la radiación. El modelo para explicar la TL se basa en la teoría de estado sólido del modelo de bandas. El modelo básico se explica con dos bandas, la de conducción y la de valencia, con su respectiva separación energética, comúnmente llamado gap, lugar donde se introducen niveles metaestables debido a las impurezas que contiene el cristal; estos niveles se conocen como trampas para electrones y centros de recombinación, también se considera la competencia entre los estados energéticos posibles de los portadores de carga y el concepto de trampas térmicamente desconectadas<sup>[4, 5, 6, 7, 8, 9]</sup> que juegan un papel importante en las propiedades termoluminiscentes (TL) de los fósforos<sup>[7, 8]</sup> y con lo que se van creando modelos cada vez más complejos con el objetivo de explicar todas las observaciones experimentales de la mejor manera posible.

Debido a que algunos de estos niveles son generados por defectos atómicos, también se toma en cuenta la teoría de defectos en materiales aislantes y semiconductores. Se ha observado que el rendimiento TL depende de la concentración y dopaje de materiales durante el crecimiento de la película<sup>[10]</sup>. Por ejemplo, las bajas concentraciones de nitrógeno pueden mejorar la sensibilidad TL y la respuesta lineal de la curva de dosis<sup>[10]</sup>.

Durante el crecimiento de la película se le asocian diferentes fases del carbono, por lo que algunas de las características de las curvas de brillo se pueden explicar por la distribución no uniforme de carbono amorfo  $sp^2$ , grafito e impurezas de nitrógeno además del diamante<sup>[11]</sup>.

## 1.2. Objetivos

El objetivo de esta tesis es estudiar las propiedades de termoluminiscencia de dos tipos de películas de diamante; una dopada con impurezas de nitrógeno y otra pura, después de exponerlas a radiación gamma de  $^{60}Co$ .

Las muestras fueron crecidas mediante la técnica de MWCVD <sup>1</sup>. Se estudia el efecto de la variación de la razón de dosis (dose rate) y de la dosis sobre la respuesta TL de ambas muestras. Esto permite conocer los intervalos óptimos, mediante una aproximación lineal, en los que las películas son útiles para estimar la dosis de radiación y así determinar cuales son las mejores condiciones para llevar a cabo la dosimetría TL con estas muestras.

Para lograr el objetivo, primero se realizaron los análisis de la espectroscopía Raman de ambas muestras, sus micrografías con un microscopio electrónico de barrido y sus respectivas espectroscopias de energía dispersiva (EDS). Después se expusieron las muestras a radiación gamma y se obtuvieron sus curvas de brillo. Con estas curvas se estudió la región de linealidad para diferentes dosis y la variación de la respuesta TL en función de la razón de dosis. Posteriormente, se llevaron a cabo mediciones de reproducibilidad, del decaimiento de la señal TL por exposición a luz verde y al medio ambiente en oscuridad (conocido como fading) durante ciertos intervalos de tiempo; además se hizo un experimento de blanqueo térmico para comprender mejor la distribución de las trampas, lo cual se verificó mediante la deconvolución de algunas de las curvas de brillo. Para las deconvoluciones se utilizó un programa de cómputo, con el que se pudieron obtener los parámetros cinéticos, como lo son, la energía de activación, factor de frecuencia y orden de la cinética, que nos proporcionan información para intentar comprender y modelar el comportamiento de la respuesta termoluminiscente en las películas de diamante.

---

<sup>1</sup>Siglas en inglés de Depósito de Vapores de sustancias Químicas por Plasma asistido con Microondas.



---

# Conceptos básicos

---

## 2.1. El diamante

El carbono es uno de los elementos de mayor interés en la tabla periódica pues más del 99 % de los compuestos químicos conocidos actualmente lo contienen. Esto es gracias a su estructura electrónica, que le permite formar hasta cuatro enlaces covalentes ya sea con otros elementos o consigo mismo y formar largas cadenas o anillos. A diferencia de los demás elementos, el carbono origina una gran cantidad de compuestos desde los más simples hasta los más complejos.

Actualmente se conocen cuatro formas alotrópicas del carbono: el grafito, el diamante, los fulerenos y los nanotubos. Todos tienen distintas características y propiedades físicas que se deben a las condiciones de formación que determinan la manera en que se arreglan y enlazan los átomos de carbono en sus estructuras.

El diamante, es el material natural con mayor dureza conocido por el hombre. Éste posee características físicas extremas, pues es resistente al daño producido por radiación, al ataque químico, es químicamente inerte, es decir que no reacciona para formar otros compuestos, tiene enlaces de tipo covalente, cada átomo está unido a otros cuatro en una estructura tetraédrica, y con energía entre la banda de valencia y la banda de conducción de 5.5 eV. Además de alta conductividad térmica, posee la propiedad óptica de ser transparente y sobre todo tiene un número atómico bajo  $Z=6$  que se aproxima al número atómico efectivo del tejido suave humano  $Z=7.4$ . El número atómico bajo

representa una ventaja para estudiar el efecto de la radiación, ya sea para dosis altas o bajas, para la determinación de dosis (dosimetría) en el medio ambiente, o en aplicaciones de uso clínico, etc.

El diamante puede ser un material adecuado para la evaluación de dosis, para radiación ionizante (como fotones de alta energía o partículas cargadas) y no ionizante<sup>[10]</sup>. Posee alta sensibilidad TL y reproducibilidad, respuesta lineal a la dosis en amplios rangos y bajo decaimiento térmico, que lo vuelven un material prometedor para dosimetría<sup>[12]</sup>.

La otra forma alotrópica del carbono es el grafito, que es negro, opaco y blando. Cuenta con una estructura en capas con planos de átomos de carbono, que lo hace débil al corte a lo largo de las hojas, ver Figura 2.1. Tiene enlace covalente, uniones entre planos muy débiles y está unido a tres átomos. Aunque también presenta elevada conductividad eléctrica y térmica y resistencia a altas temperaturas<sup>[13]</sup>.

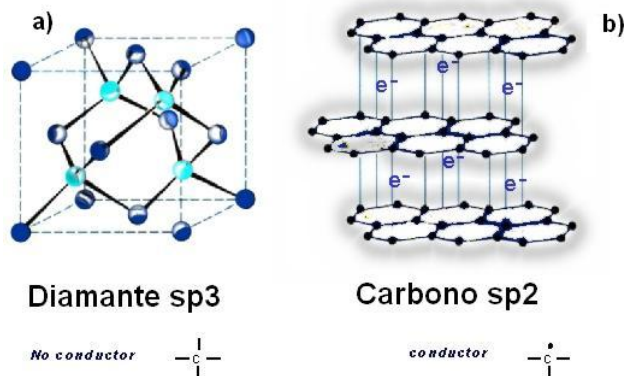


Figura 2.1: a) *Diamante*. b) *Grafito*

Se puede identificar más claramente las características de cada uno con el diagrama de fase del carbono en la Figura 2.2. El color amarillo representa la región de presión y temperatura a la cual se pueden generar películas de diamante crecidas mediante el método de DVQ; la región de color rosa y morada indican regiones donde se sintetiza diamante con el método de alta presión y alta temperatura. En blanco se observa la región de creación natural del diamante; a presiones inferiores, de color anaranjado, está presente la región

del grafito, que es el estado más estable del carbono a presión y temperatura ambiente; finalmente a presiones y temperaturas mayores se encuentra la región del carbono líquido en color azul.

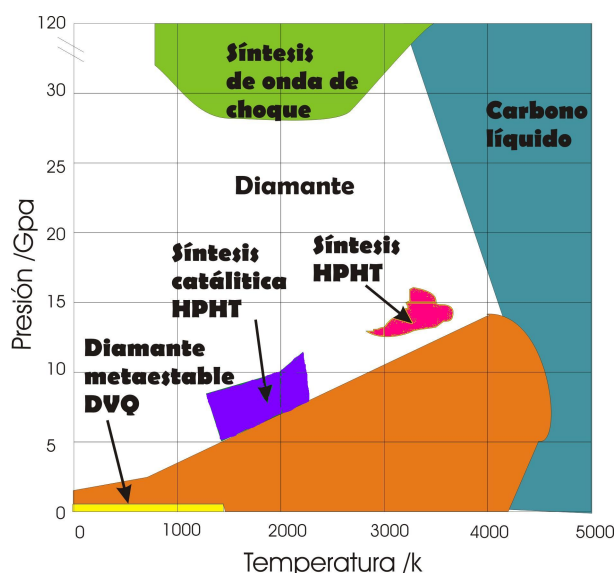


Figura 2.2: Diagrama de fase del carbono.

Debido a las propiedades del diamante útiles para gran cantidad de aplicaciones y a la diferencia de costos entre el diamante y el grafito, los investigadores se dieron a la tarea de sintetizar el diamante.

### 2.1.1. Diamante sintético

El diamante sintético se fabricó por primera vez en 1955.

Para sintetizar el diamante se deben reunir diferentes condiciones experimentales extremas físicas y químicas <sup>[14]</sup>.

El diamante sintético tiene la misma estructura única de átomos de carbono que un diamante natural, por lo que presentan las mismas propiedades ópticas y eléctricas, aunque a veces llegan a ser superiores en diamantes sintéticos debido a la ausencia o baja concentración de impurezas con las que se fabrican <sup>[15]</sup>.



Hay dos métodos principales para producir el diamante sintético. El primero se conoce como HPHT<sup>1</sup>, que es el más ampliamente utilizado por su relativamente bajo costo. Este consiste en prensas de varias toneladas donde se somete el grafito a una presión hidrostática de aproximadamente 14GPa (138000 atm aproximadamente) y a una temperatura de 3000°C para recrear las condiciones que formaron el diamante natural en la Tierra hace millones de años.

El segundo método se conoce como DVQ<sup>2</sup>, que es una técnica de crecimiento de diamante cristalino de películas delgadas depositadas sobre distintos tipos de sustratos. El depósito se hace mediante una reacción bajo condiciones controladas. En este procedimiento, un sustrato se somete a reacciones químicas de gases como metano e hidrógeno, que contienen el material que se va a depositar, en este caso carbono<sup>[13]</sup>. La reacción se lleva a cabo dentro de una cámara con la que se puede conseguir el vacío suficiente para llevar a cabo el depósito, cuenta con una bomba de vacío que reduce los gases ambientales en la cámara. Cabe señalar la necesidad de preparar películas de diamante de alta calidad en México, pues es difícil adquirirlas en el mercado por la baja producción y estudio que se le da actualmente a esta actividad.

Para llevar a cabo la reacción de la técnica de depósito de vapores de sustancias químicas se utiliza un reactor que puede ser de microondas, de plasma por inyección o chorro o de filamento caliente. Estos funcionan bajo determinadas condiciones de presión y temperatura<sup>3</sup>, lo que crea películas de carbono con diferentes características morfológicas, ópticas y electrónicas. Dichas películas contendrán varias de las formas alotrópicas del carbono.

Cuando se emplea un filamento, que generalmente es de tungsteno o tantalio, para generar la energía necesaria que llevará a cabo la reacción, el método se conoce como depósito de vapores de sustancias químicas por filamento caliente (DVQFC). Este alcanza temperaturas de 1000 a 2200 °C, el sustrato es colocado a unos milímetros del filamento en una cámara de vacío. Con

---

<sup>1</sup>Por sus siglas en inglés High-Pressure, High-Temperature, alta presión y alta temperatura.

<sup>2</sup>También llamado depósito de vapores de sustancias químicas ó Chemical Vapor Deposition (CVD).

<sup>3</sup>El reactor suele tener una temperatura de 700 °C y una presiones de 1 a 27 kPa, mientras que el sustrato se mantiene a una temperatura de 726.8 a 1126.8 °C.

este método se obtienen películas de diamante policristalino con una tasa de crecimiento de  $1-10\mu\text{m}h^{-1}$  de espesor. Una de las desventajas de esta técnica es que existe la posibilidad de que la película se contamine debido a las impurezas metálicas presentes en el filamento.

A diferencia del diamante natural o de los cristales de diamante sintetizados por el método de alta presión y alta temperatura, las películas de diamante crecidas mediante CVD depositadas a baja presión son policristalinas, con una alta concentración de impurezas y defectos cristalinos que pueden degradar la calidad de las propiedades ópticas y electrónicas de la película<sup>[16]</sup>.

Este tipo de contaminación por impurezas puede ser eliminado si se utiliza el método de radiofrecuencias (DVQRF) o microondas (DVQMO), que tienen condiciones de funcionamiento similares al anterior y varía en la forma en que se genera la energía pues se da una descarga en la que ésta se transfiere por medio de colisiones entre los componentes del gas precursor. Con un reactor de microondas se pueden producir películas de diamante policristalino con una tasa de crecimiento de  $10\mu\text{m}h^{-1}$ .

El espesor de la película obtenida mediante CVD depende del método y tiempo de crecimiento, puede ir de  $0.1$  a  $1000\mu\text{m}h^{-1}$ . Aunque varía dependiendo de los gases empleados, la presión y la temperatura a la cual se llevan a cabo el proceso.

Para la síntesis del diamante la mezcla gaseosa utilizada es de metano  $\text{CH}_4$  en hidrógeno,  $\text{H}_2$ . Cuando la mezcla se calienta se generan distintos reactivos, radicales libres, iones, etc., que se mueven por difusión y convección a lo largo del reactor. Con estos se generan reacciones químicas que pueden ser favorables o no para la formación de la película, si los reactivos llegan a condensarse interaccionando con la superficie del sustrato, serán adsorbidos comenzando así el crecimiento de la película si no regresarán nuevamente al gas hasta que tengan lugar las condiciones para ser depositados en el sustrato y, como se espera, generen la película de diamante.

El hidrógeno atómico es muy importante pues impide la formación de macromoléculas y fases indeseables del carbono reduciendo la formación de grafito en la superficie del sustrato, también actúa como fragmentador de hidrocar-

buros y crea radicales libres  $\text{CH}_3$  que se adhieren muy bien a la superficie del sustrato.

El sustrato tiene que ser seleccionado de acuerdo a las características del reactor, por ejemplo, debe tener un punto de fusión mayor a la temperatura del reactor y un coeficiente de expansión térmica comparable al del diamante para evitar defectos de deformación o rompimiento de la película. También debe formar una capa de carburos que actúe como adherente de la película y algo muy importante es que no debe ser soluble ni reactivo al carbono, pues no queremos que se mezcle con el sustrato sino que solo se adhiera a su superficie. Por lo tanto, se ha escogido al silicio como material para crecimiento de películas delgadas de diamante. El silicio ha resultado adecuado ya que posee un punto de fusión de  $1413^\circ\text{C}$  y tiene bajo coeficiente de expansión térmica,  $\alpha = 2,61 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  a temperatura ambiente.

El mecanismo y variables como la presión, temperatura, concentración de reactivos y cantidad de impurezas que se dan durante el crecimiento de las películas de diamante es muy importante pues determinan las características importantes para las aplicaciones potenciales que pueda tener. El objetivo principal es encontrar las condiciones óptimas para producir cada vez más películas con mayor proporción de diamante sobre grafito, buena respuesta TL y con alto nivel de reproducibilidad.

Por ejemplo, se ha observado<sup>[16]</sup> que dichas características de las películas decrecen conforme se aumenta la concentración de metano y se disminuye la temperatura del sustrato.

Hoy en día el diamante artificial que se fabrica tiene aplicaciones ópticas, mecánicas, microelectrónicas e industriales, como en circuitería, dispositivos semiconductores, como abrasivo, esmerilado, material de corte, para joyería y también para dosimetría; por lo que los productos obtenidos tienen menor costo y la misma calidad que con diamantes naturales.

## 2.2. Teoría de bandas de sólidos

La energía de los electrones de los átomos está cuantizada. La solución a la ecuación de Schrödinger es la que determina los niveles de energía permitidos. En un átomo aislado, los niveles energéticos se encuentran, en general, separados entre sí, pero cuando existen varios átomos próximos sus niveles cambian ligeramente debido a la influencia que ejercen los otros átomos que lo rodean. Ver Figura 2.3 arriba<sup>[17]</sup>.

Entonces si tenemos reunidos  $N$  átomos idénticos, los niveles energéticos de cada átomo se perturbarán generando un traslape de orbitales. Pero  $N$  puede ser un número muy grande, del orden de  $10^{23}$ , así el solapamiento de un gran número de orbitales atómicos conduce a un conjunto de orbitales moleculares con energías muy próximas dando lugar a lo que se conoce como banda, estos niveles de energía son casi continuos. Las bandas pueden estar muy separadas en su energía, muy próximas e incluso solaparse dependiendo del átomo y tipo de enlace.

La banda de valencia se forma por los electrones más cercanos y ligados al núcleo. Los electrones de niveles de energía donde su atracción con el núcleo es débil, forman la banda de conducción.

La ocupación de estas bandas está dada por la función de distribución de estados<sup>[18]</sup>:

$$N(E) = Z(E) * f(E) \quad (2.1)$$

donde:

$Z(E)$  = densidad de estados permitidos

$f(E)$  = función de distribución de Fermi-Dirac con  $f(E) = \left[ 1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{kT}\right) \right]^{-1}$

donde  $E_f$  es el nivel de Fermi.

Es así como hacemos una distinción entre tres tipos de materiales, dada por la diferencia de energía entre el último estado ocupado y el primer estado vacío, lo que conocemos como banda prohibida. Estos materiales son conductores, aislantes o semiconductores. Ver Figura 2.4<sup>[17]</sup>.

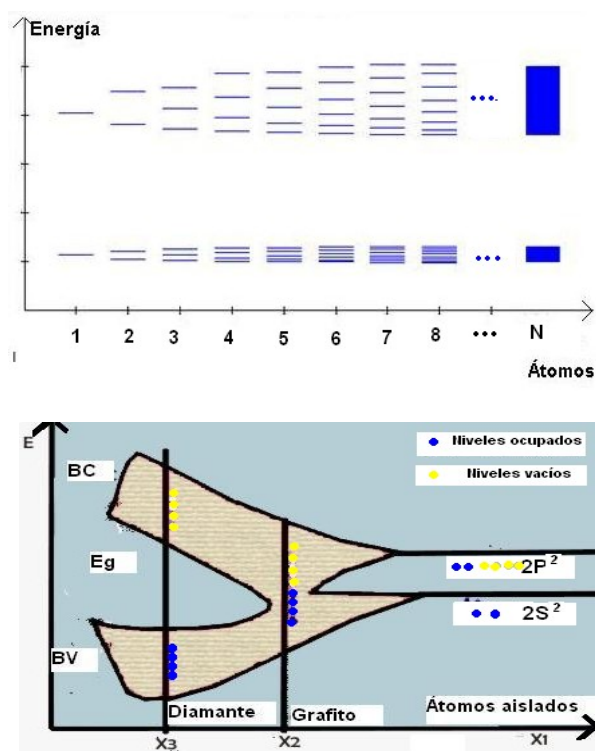


Figura 2.3: Arriba: desdoblamiento de los niveles energéticos de varios de los átomos hasta formar una banda debido a la existencia de  $N$  átomos. Abajo: Niveles energéticos del carbono. El átomo de carbono aislado contiene 6 electrones que ocupan los orbitales  $1S^2$ ,  $2S^2$  y  $2P^2$  en parejas. Aquí no se muestra el orbital  $1S$ . En  $X_1$  se encuentran los niveles de un átomo de carbono aislado. Si suponemos que  $N$  átomos de carbono se aproximan y la red cristalina se va reduciendo, de manera que las órbitas de los electrones más externos comienzan a solaparse, formando nuevos estado energéticos, a una proximidad tal que los electrones pueden intercambiarse de posición entre los átomos de la red, se formará una banda como en el punto  $X_2$  donde los  $N$  átomos se encuentran interaccionando de manera que forman grafito. Si después de fundirse los orbitales  $2S$  y  $2P$  seguimos reduciendo la distancia interatómica, estos orbitales se volverán a separar en dos bandas que contienen  $4N$  estados posibles, hasta llegar a la distancia que es de equilibrio para formar el diamante en el punto  $X_3$ .

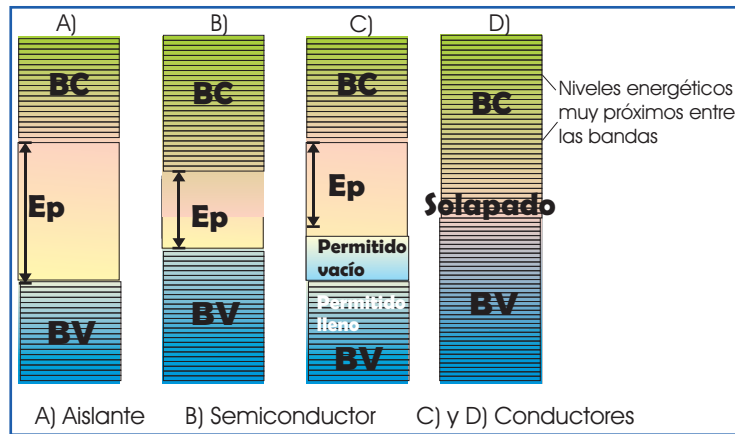


Figura 2.4: *Estructuras de bandas.* (A) *Aislante:* posee una zona que abarca un gran intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción. (B) *Semiconductor:* el intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy pequeño, de modo que si algunos electrones son excitados pueden pasar a la banda de conducción, dejando huecos en la banda de valencia. (C) *Conductor típico:* la banda de valencia está parcialmente llena, de modo que los electrones pueden excitarse fácilmente a estados energéticos próximos. (D) *Conductor:* las bandas energéticas permitidas están solapadas.

Si la banda de valencia está parcialmente llena, los electrones pueden ser elevados fácilmente a un estado energético superior si se les cede energía suficiente para moverse, entonces este es un buen material conductor. Por otro lado, si la banda de valencia está llena y existe una banda grande de energía prohibida (gap) entre ella y la siguiente banda disponible, será difícil lograr excitar a los electrones para que vayan al siguiente nivel energético, así que el material será aislante.

Para otros materiales, el intervalo de energía prohibida entre la banda de valencia y la de conducción vacía es muy pequeño. Entonces para una temperatura  $T=0$  no hay electrones en la banda de conducción y el material es aislante. Pero a temperatura ambiente existe un número apreciable de electrones en la banda de conducción debido a la excitación térmica. Estos son los semiconductores intrínsecos. Cuando sus características eléctricas están

determinadas por los átomos de impurezas, decimos que es un semiconductor extrínseco.

## 2.3. Sólidos cristalinos

Los sólidos pueden ser clasificados de acuerdo a su configuración atómica en amorfos (no cristalinos) o cristalinos. Los primeros no tienen una estructura ordenada. Por otra parte, en los materiales cristalinos los átomos, iones o moléculas están ordenados en disposiciones regulares bien definidas en las tres dimensiones, una vez que se ha definido la temperatura, aunque existen sólidos que pueden cristalizar en dos o más sistemas cristalinos. Cuando un material se forma por varios sistemas cristalinos orientados de distinta manera se dice que es policristalino.

El orden de los cristales es consecuencia directa de la interacción de los átomos que lo conforman. La distancia entre dos átomos vecinos está determinada por el equilibrio entre las fuerzas de atracción y de repulsión.

### 2.3.1. Defectos en sólidos cristalinos

Cuando hablamos de cristales, se tiene la idea de que son puros y perfectos, sin embargo se ha descubierto que existen una gran cantidad de defectos en ellos como los puntuales, lineales, bidimensionales y volumétricos que se explican más adelante.

Consideramos como defecto a cualquier alteración con respecto a la estructura ordenada del cristal, incluyendo los que le son inherentes como las vacancias, átomos sustitucionales o átomos intersticiales y aquellos defectos que pueden ser implantados o alojados en la red cristalina como impurezas extrínsecas al crecer el cristal o durante el proceso experimental<sup>[19]</sup>.

El estudio de estos defectos es importante pues la incorporación de impurezas en un material modifica su estructura electrónica lo que puede dar lugar a niveles de energía permitidos dentro de la brecha de energía prohibida, y la presencia de este tipo de imperfecciones es necesaria para el proceso de

termoluminiscencia en muchos materiales pues frecuentemente se relacionan con la respuesta TL.

Los niveles de energía asociados a los defectos en la termoluminiscencia, pueden actuar como trampas o centros de recombinación. Una trampa es un estado de energía metaestable en el que la probabilidad de atrapamiento de portadores de carga (electrones o huecos) es mayor que la probabilidad de recombinación de cargas. Si la probabilidad de recombinación de cargas es mayor que la de atrapamiento, entonces se conoce como centro de recombinación.

La probabilidad de que una carga atrapada en una trampa sea liberada térmicamente varía exponencialmente como  $\exp\frac{-E}{kT}$ , donde E es la energía de activación (en el diagrama de bandas se representa como la profundidad de las trampas dentro del gap), T la temperatura absoluta y k la constante de Boltzman. Para una temperatura fija, las trampas se encuentran en el extremo superior (trampas para electrones) e inferior (trampas para agujeros) de la banda prohibida, en tanto que los centros de recombinación se localizan en la parte central de esta misma banda. La energía de Fermi divide los centros para electrones de los centros para agujeros.

Dentro de los defectos puntuales que nos interesan están las vacancias, átomos intersticiales y átomos sustitucionales.

Para facilitar el estudio de los defectos se presentan algunos de los principales en la Tabla 2.1.

Los defectos puntuales aparecen en mayor o menor medida en los cristales, demostrando esto con leyes de la termodinámica que convergen a la siguiente ecuación<sup>[22]</sup>:

$$\log\left(\frac{N}{n}\right) = \frac{\epsilon}{kT} \quad (2.2)$$

Donde

$\epsilon$ =la energía necesaria para generar una vacancia en la red

$n$ = el número de vacancias



$N$  = número de átomos por unidad de volumen

$k$  = constante de Boltzman

$T$  = temperatura absoluta

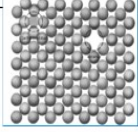
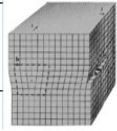
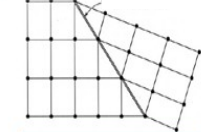
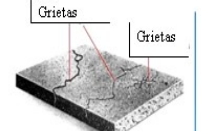
TIPO DE DEFECTO	CARACTERÍSTICAS	EJEMPLO	IMAGEN
Puntual	Asociados con una o dos posiciones atómicas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vacancias<sup>1</sup></li> <li>• Átomos intersticiales<sup>2</sup></li> <li>• Sustitucionales<sup>3</sup></li> </ul>	
Lineal	Son defectos unidimensionales.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dislocaciones<sup>4</sup></li> </ul>	
Bidimensional	Límite entre dos regiones con diferentes estructuras cristalinas o diferentes orientaciones cristalográficas.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contorno de grano<sup>5</sup></li> <li>• Interfaces<sup>6</sup></li> <li>• Superficies libres<sup>7</sup></li> <li>• Límites de macla<sup>8</sup></li> </ul>	
Volumétrico	Ocurren durante la solidificación, por tratamientos inadecuados, tratamientos térmicos, esfuerzo, etc.	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Poros</li> <li>• Grietas</li> <li>• Inclusiones</li> </ul>	

Tabla 2.1: Tipos de defectos.

<sup>1</sup> Ausencia de un átomo en la red cristalina, éstos se forman durante la solidificación o como resultado de vibraciones atómicas.

<sup>2</sup> Átomos que ocupan un intersticio en la estructura cristalina distorsionándola a su alrededor.

<sup>3</sup> Cuando un átomo o ión es sustituido por otro distinto al que conforma la red del cristal.

<sup>4</sup> Aparición de nuevas filas de elementos cuando en el plano anterior no existían. No pueden terminar en el interior de un cristal. Su magnitud y dirección de distorsión de la red se expresa en términos del vector de Burguer.

<sup>5</sup> Límite entre dos cristales sólidos de la misma fase.

<sup>6</sup> Límite entre dos fases diferentes.

<sup>7</sup> Superficie entre el cristal y el medio que lo rodea.

<sup>8</sup> Tipo de límite de grano que separa dos regiones con simetría tipo espejo. Ocurren durante la solidificación, deformación plástica, recristalización y crecimiento de grano.

Así se concluye que para cierto cristal dado a una temperatura  $T$  se tendrá un cierto número de vacancias cuando el cristal está en equilibrio, al elevar la temperatura habrá mayor número de vacancias, y mejor aún, no existe el cristal perfecto en la naturaleza.

Estas vacancias dan lugar al movimiento de átomos, pues éstos se van desplazando a través del cristal por medio de estos huecos. Pero dichos desplazamientos se dan en posiciones normales de la red o a través de posiciones intersticiales, todo depende de la energía que tengan en cierta posición que a su vez depende de la estructura del cristal y de su empaquetamiento. Normalmente las energías en posiciones intersticiales son más altas que en posiciones normales, así como con el empaquetamiento compacto.

Cuando el ión intersticial es diferente de los que constituyen el cristal, se le conoce como impureza atómica y puede ser sustitucional o intersticial, esto depende del radio atómico de la impureza.

Las vacancias se comportan como cargas puntuales que tienen signo contrario al ión que se saca. Sin embargo, el cristal permanecerá siempre eléctricamente neutro.

Para poblar el cristal con defectos, éste se somete a diversas influencias como deformación o bombardeo con flujo de partículas; en realidad existen varios modos para obligar al cristal a alojar defectos. Al elevar la temperatura del cristal y posteriormente enfriarlo rápidamente los defectos puntuales intrínsecos incrementan. La radiación también puede hacer que la densidad de estos defectos aumente, por ejemplo, con neutrones de altas energías, electrones, partículas alfa, rayos gamma o rayos X. Aunque dependiendo de la energía y el tipo de radiación a la que se exponga a las muestras se puede dañar su estructura alterando sus propiedades.

La concentración de vacancias puede ser determinada por el estudio del movimiento de los iones. Si aplicamos un campo eléctrico a un cristal, los iones y los electrones se moverán. Cuando la conductividad eléctrica se realiza a través de iones se llama conductividad iónica y es una herramienta indispensable para estudiar las propiedades de los defectos cristalinos. Por ejemplo, en algunos cristales iónicos a temperaturas no muy altas se encuen-

tra que es directamente proporcional el número de impurezas introducidas en el cristal a la conductividad iónica.

Otro tipo de defecto puede ser un excitón, que es un electrón que después de absorber un fotón no se independiza de la banda llena, de la que ha salido, sino que sigue ligado a ella a través del agujero que ha dejado atrás, ambos se atraen siguiendo la ley de Coulomb. La energía de amarre del excitón es del orden de 1 eV. Estos excitones pueden moverse a través de la red<sup>[22]</sup>. El tiempo de formación de un excitón es de 1 ns y se recombina en un tiempo del orden de  $8\mu\text{s}$ <sup>[23]</sup>.

Las pequeñas cantidades de impurezas (aproximadamente una parte por millón) inducen un color al diamante, por ejemplo: es azul con boro y amarillo con nitrógeno. En esta tesis nos interesan las impurezas de los átomos de nitrógeno que son generalmente las impurezas dominantes del diamante. Esto debido a que la estructura cristalina del diamante es extremadamente rígida, solo puede ser contaminada por pocos tipos de impurezas, entre las cuales está el boro y el nitrógeno.

Por otro lado, el tipo y la cantidad de impurezas conduce a la clasificación de los diamantes, dentro de los cuales encontramos, entre otros, los siguientes<sup>[24, 25]</sup>:

*Ia*: en estos se encuentran las películas de diamante de alta calidad sin dopar crecidas mediante CVD con un contenido de nitrógeno menor a  $10^{18}\text{cm}^{-3}$ .

*Ib*: este tipo de diamante contiene átomos sustitucionales de nitrógeno como defecto dominante. El nitrógeno está presente como un centro donador sustitucional aislado. Al irradiar este tipo de diamantes se producen muy pocos intersticiales individuales.

Se cree que la irradiación del diamante con gammas produce complejos vacancias-intersticios, V-I, en lugar de defectos individuales V e I. Dichos complejos V-I están cargados negativamente y se disocian durante el calentamiento.

En la Tabla 2.2 se presenta las concentraciones de defectos observados en ambos tipos de diamante irradiados con  $^{60}\text{Co}$  con  $10^{19}$  fotones/cm<sup>2</sup> o con

$2 \times 10^{18}$  *electrones/cm<sup>2</sup>* a 3 MeV<sup>[24]</sup>.

Tipo de diamante	Irradiación	I (ppm)	V <sub>0</sub> (ppm)	V- (ppm)
lb	Electrones	4	<0.1	16
lb	Gammas	0.03	<0.001	0.16
IIa	Electrones	3	12	<0.1
IIa	Gammas	<0.003	0.004	<0.001

Tabla 2.2: Concentraciones de defectos observados en diamantes irradiados con  $^{60}\text{Co}$  con  $10^{19}$  fotones/cm<sup>2</sup> o con  $2 \times 10^{18}$  *electrones/cm<sup>2</sup>* a 3 MeV.

Es importante conocer la pureza del diamante para conocer su estabilidad frente a la radiación gamma, por ejemplo, el daño producido en diamante puro es 40 veces menor que en el diamante que contiene nitrógeno como impureza<sup>[24]</sup>.

## 2.4. Termoluminiscencia

El fenómeno de luminiscencia es aquél en el cual hay emisión de luz de un aislante o semiconductor debido a que ha absorbido energía de una fuente externa<sup>[26]</sup>. Cuando se absorbe energía de una fuente de radiación ionizante se excitan los electrones y los agujeros libres, que posteriormente son atrapados en defectos dentro del material. Si después de la excitación se estimula al material de manera que absorba energía se genera la liberación de los portadores de carga de un signo que se pueden recombinar con los portadores de signo opuesto. Si esta recombinación es radiativa, se genera la luminiscencia.

La luminiscencia se clasifica en dos formas de acuerdo al tiempo de vida media de los electrones. Éste es el tiempo que los electrones quedan atrapados en estados metaestables debido a que el sistema ha sido excitado al absorber energía y se calcula con la ecuación (2.3).

$$\tau = s^{-1} \exp(E/kT) \quad (2.3)$$

donde

$E$  = energía de activación

$k$  = constante de Boltzman

$T$  = temperatura

$s$  = factor de frecuencia termodinámicamente hablando, pero en termoluminiscencia se le conoce como frecuencia de intento de escape y representa el número de veces por segundo que un electrón ligado, interactúa con la red de fonones antes de ser liberado. De acuerdo con Chen<sup>[68]</sup> puede tomar valores dentro del rango de  $10^5$  a  $10^{13} s^{-1}$ .

Así clasificamos el fenómeno de luminiscencia en:

1. Fluorescencia: donde el tiempo de vida media es menor a  $10^{-8}$  segundos.
2. Fosforescencia: el tiempo de vida media es mayor a  $10^{-8}$  segundos, que es el tiempo promedio que un átomo tarda en irradiar en la región visible del espectro. Entonces la emisión luminiscente es retrasada por una cantidad gobernada por el tiempo medio que permanecen atrapados los electrones.

La fosforescencia se divide a su vez en: periodos cortos considerados hasta  $10^{-4}$  segundos y en periodos largos, que pueden llegar a ser de hasta miles de años. Los materiales fosforescentes o fósforos, pueden presentar luminiscencia en estado puro o algunos otros cuando se les agregan impurezas<sup>[22]</sup>.

La luminiscencia se renombra de acuerdo al tipo de energía que se utiliza para excitar al sistema, por ejemplo:

- Quimioluminiscencia: la excitación se da por medio de reacciones químicas.
- Fotoluminiscencia: utiliza fotones, es decir luz, generalmente es UV.
- Electroluminiscencia: estimula por medio de energía eléctrica.
- Termoluminiscencia: la estimulación se da con energía térmica.

La termoluminiscencia (TL) es la que vamos a estudiar en este trabajo. En ella el tiempo de vida media de los electrones puede variar desde minutos hasta la edad de la Tierra y por tanto lo más que hemos podido observar.

La termoluminiscencia consta básicamente de dos etapas:

**IRRADIACIÓN:** esta etapa es cuando se aplica sobre el sistema radiación ionizante a temperatura constante  $T_0$ , lo que genera que se exciten los portadores de carga debido a que han absorbido energía, y pasen del estado base a otros niveles energéticos metaestables. Cuando esto sucede se producen pares electrón-hueco, defectos y a veces daños en el material.

**CALENTAMIENTO Y MEDICIÓN TL:** durante esta etapa el material es expuesto a una temperatura variable, en intervalos pequeños, hasta alcanzar una temperatura máxima, en nuestro caso el intervalo fue de 2 en 2 °C hasta llegar a 400°C. Es debido a que existe la estimulación térmica que el sistema excitado puede regresar a su estado base, en esta etapa es cuando puede existir la emisión de fotones. Por la energía térmica cedida, los portadores de carga son liberados de las trampas para después recombinarse electrones con huecos y emitir luz.

Esta última etapa se lleva a cabo con un lector dosimétrico de termoluminiscencia (TLD) que mide la intensidad de la luz emitida por la muestra. Este lector se conecta a una computadora a la que se le envían los datos y genera una curva formada por varios picos al tiempo que se va aumentando la temperatura de manera lineal. La curva es conocida como *curva de brillo* y nos provee de información para inferir las características de la muestra, pues con ella se calculan los valores de varios parámetros asociados con el proceso de transferencia de cargas, como: la profundidad de las trampas, el factor de frecuencia, la sección transversal, así como la densidad de trampas y centros de recombinación.

## 2.5. Transiciones electrónicas

Durante el fenómeno de luminiscencia se pueden llevar a cabo tres tipos de transiciones, Figura 2.5:

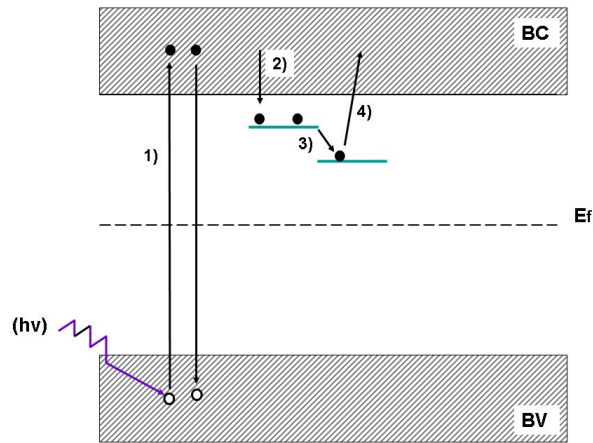


Figura 2.5: Tipos de transiciones 1) Banda-Banda, 2) y 4) Banda-Centro y 3) Centro-Centro.

**BANDA-BANDA:** cuando un electrón que se encuentra en la banda de valencia absorbe energía suficiente para ir a la banda de conducción donde puede moverse libremente y posteriormente regresa a la banda de valencia, aquí se recombina con un hueco.

**BANDA-CENTRO:** los electrones que se encuentren en la banda de conducción pueden decaer en un centro (trampa para electrones) donde quedarán atrapados hasta que absorban energía suficiente para volver a la banda de conducción.

**CENTRO-CENTRO:** estas transiciones no involucran la banda de conducción ni la de valencia. Un electrón atrapado en una trampa puede recombinarse con un hueco atrapado en otro nivel energético siempre y cuando ambos niveles sean del mismo átomo.

Las transiciones centro - centro y banda - banda se conocen como transiciones directas y tienen tiempos de vida menores. Las transiciones banda - centro también son llamadas transiciones indirectas; es importante notar que la energía disipada aquí es menor que en transiciones directas.

Dichas transiciones pueden ser radiativas si la recombinación produce emisión de fotones o no radiativas si hay emisión de fonones. Por lo que no toda recombinación resulta en la emisión de luz.

## 2.6. Modelos de termoluminiscencia

Los primeros tratamientos teóricos de la luminiscencia están basados en el modelo de bandas que llegó a ser bastante aceptable para explicar la teoría cinética de la fosforescencia y la termoluminiscencia. Los modelos fueron desarrollado por Garlick & Wilkins, 1945; Randall & Willkins, 1945 y Garlick & Gibson, 1948 <sup>[27]</sup>.

Uno de dichos modelos se conoce como Modelo Simple y para explicar la termoluminiscencia propone la existencia de transiciones de energía de un estado a otro tanto para electrones como para agujeros, es decir, la existencia de centros para electrones y centros para agujeros. Los primeros se encuentran ubicados en la parte superior, entre la banda de conducción y el nivel de Fermi; los centros para agujeros se encuentran en la parte inferior entre la energía de Fermi y la banda de valencia (Figura 2.6). Ambos, se dividen a su vez en trampas y en centros de recombinación. Las trampas se encuentran localizadas hacia los bordes de manera que su energía de activación es  $E < D_e$ . Los centros de recombinación se encuentran localizados hacia la mitad del gap, con  $E > D_a$ . Donde  $D_e$  (para electrones) y  $D_a$  representan la demarcación entre las trampas y los centros de recombinación respectivamente, siendo aquel valor de profundidad en el que trampas y centros de recombinación tienen la misma probabilidad de ocurrir. Esto depende en gran medida de la temperatura, así como del material y del tratamiento que se le haya dado con anterioridad.



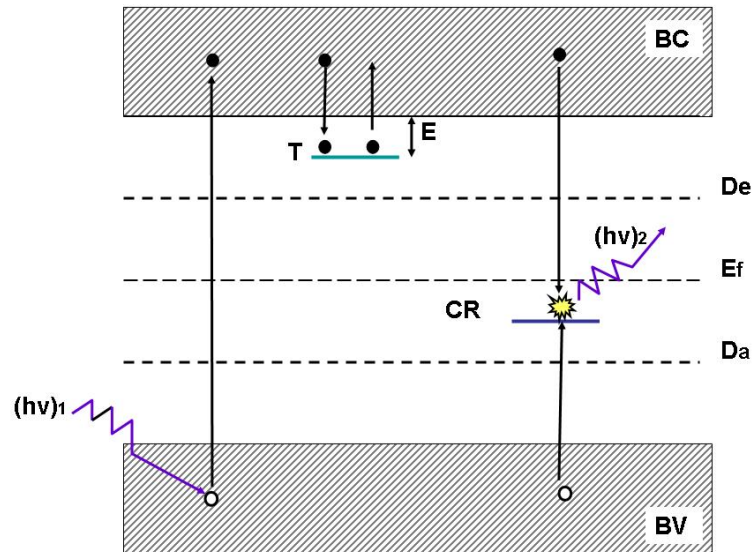


Figura 2.6: *Modelo simple de dos niveles para termoluminiscencia. Un electrón en la banda de valencia (BV) recibe radiación ionizante ( $h\nu_1$ ) que le cede energía suficiente para ir a la banda de conducción (BC) y de ahí pasa a un nivel metaestable localizado en el gap, el cual es una trampa para electrones (T). Por otro lado, el electrón deja un agujero que se desplaza en la banda de valencia. Cuando el electrón es nuevamente excitado con una energía  $E$ , suficiente para llevarlo a la banda de conducción y de ahí hasta el centro de recombinación (CR), donde se encuentra con un agujero dando lugar a la recombinación de ambos y emitiendo fotones ( $h\nu_2$ )*

Dentro de las transiciones probables del modelo encontramos las de la Figura 2.7:

- (a) Transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción.
- (b) De la banda de conducción a una trampa.
- (c) De una trampa a la banda de conducción.
- (d) De la banda de valencia a una trampa.
- (e) De la banda de valencia a un centro de recombinación.
- (f) Del centro de recombinación a la banda de valencia.
- (g) De la banda de conducción a un centro de recombinación.
- (h) De la banda de conducción a la banda de valencia.

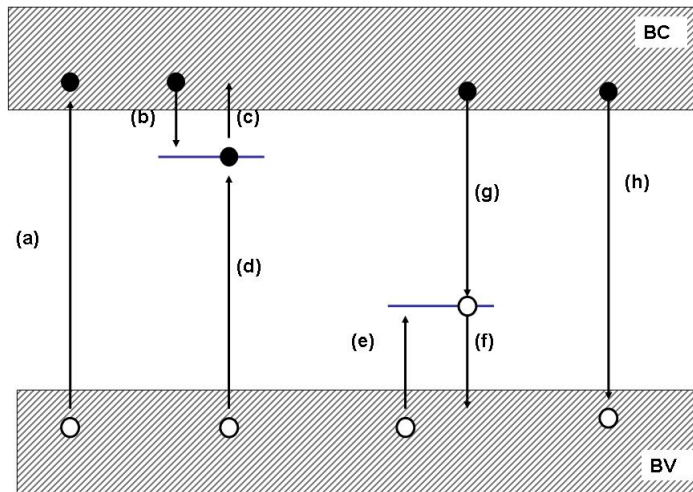


Figura 2.7: *Tipos de transiciones posibles.*

Para explicar mejor las observaciones experimentales existen modelos más complejos que consideran suposiciones como la existencia de transiciones centro - centro. Estas no involucran a la banda de valencia ni a la de conducción, pues no se incrementa su concentración de portadores de carga por lo que no hay cambio en la conductividad del material.

En el modelo simple, la luminiscencia es generada cuando se dan las recombinaciones radiativas entre un electrón y un agujero; los agujeros deben ser atrapados primero en los centros, después el electrón baja hasta ellos desde la banda de conducción. Pero puede ocurrir que la recombinación sea no radiativa y que la energía se disipe en forma de calor antes de que la luminiscencia tenga lugar.

Para conocer la densidad de trampas ocupadas ( $n$ ) al tiempo  $t$ , se considera la probabilidad de las transacciones radiativas y no radiativas:  $n = P_r / (P_r + P_{nr})$ . Donde  $n$  tiene una estrecha relación con los rangos de temperatura, pues la eficiencia de la luminiscencia permanece constante por arriba de una temperatura crítica, a temperaturas más altas la eficiencia decrece rápidamente. Además, la recombinación depende de la densidad de porta-

dores de carga, de la temperatura y de la concentración de sitios de recombinación<sup>[18]</sup>.

Existe una población igual de electrones libres y de agujeros, pues se crean en pares y aniquilan en pares. Una vez que el sistema ha sido excitado, se puede hacer que regrese a su estado de equilibrio si elevamos rápidamente su temperatura, pues al hacer que la temperatura se incremente, son liberados los electrones que estaban atrapados en las trampas y es más probable que se de la recombinación radiativa. Conforme las trampas son vaciadas la intensidad disminuye y así mismo la cantidad de agujeros.

Cuando ocurre la termoluminiscencia durante el proceso de calentamiento, los electrones pueden ser liberados de las trampas a la banda de conducción antes de la recombinación y por tanto puede existir un cambio en la conductividad durante la estimulación térmica. Así, la medición simultánea de la TL y de la conductividad térmicamente estimulada exhiben curvas con la misma forma en general, pero el máximo no ocurre a la misma temperatura por lo que hay ciertas diferencias en sus termogramas que no coinciden del todo en su forma.

Para explicar estas diferencias hay modelos más complejos que introducen un nuevo nivel de energía conocido como *trampa térmicamente desconectada*, la cual definimos como  $M$  y puede ser llenada con electrones durante la irradiación, sin embargo, tiene una profundidad de trampa,  $E$ , más grande que un nivel de atrapamiento  $N$ , como ya lo conocíamos, tal que cuando el espécimen es calentado solamente son liberados los electrones que están en las trampas menos profundas y los que están en las más profundas no son afectados, por eso se dice que están térmicamente desconectados. Pero es difícil de probar su existencia en una situación real.

Podemos concluir que la probabilidad de que un electrón se libere de una trampa depende de su energía de activación  $E$  y de la temperatura  $T$ ; que el intervalo de temperaturas en el que aparece un pico en la curva de brillo está relacionado con la profundidad de la trampa que lo generó; que la energía de la luz emitida es la diferencia entre la energía del estado excitado y la energía del estado base. Finalmente para describir la termoluminiscencia se requiere al menos de dos niveles energéticos distintos.

### 2.6.1. Cinética de Primer Orden

El proceso de vaciado de trampas durante el calentamiento puede ser explicado con la ayuda de varios modelos para termoluminiscencia, el más estudiado es el modelo simple que consta de tres órdenes de cinética.

Para comprender los mecanismos que generan la termoluminiscencia nos basamos principalmente en la teoría de bandas. Empezaremos con el modelo más sencillo, el cual considera a la banda de conducción y a la banda de valencia separadas por el gap que es un estado energético donde supuestamente no están permitidas las transiciones. Este modelo considera estados metaestables en el gap para poder explicar la termoluminiscencia, esto debido a las impurezas presentes en el material, Figura 2.8.

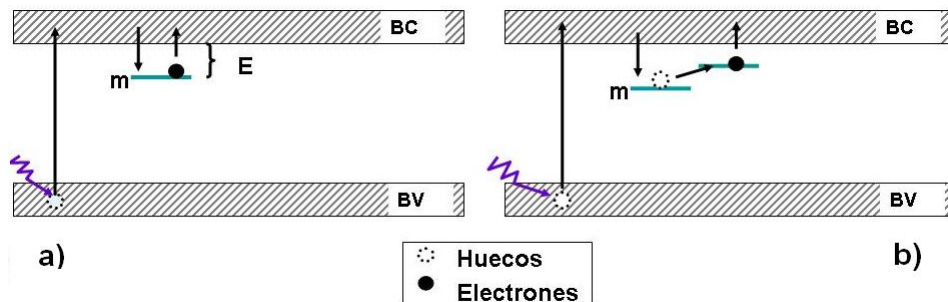


Figura 2.8: (a) Modelo básico para primer orden (b) Modelo básico para segundo orden.

En la Figura 2.8 a), vemos que cuando un electrón es excitado, en este caso con radiación ionizante, se mueve de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), de donde decae a un estado metaestable (m) y permanecerá ahí hasta ser calentado para regresar a su estado base. En el diagrama  $E$  es la energía que requiere el electrón para ir del estado metaestable a la banda de conducción.

La probabilidad por unidad de tiempo para un electrón de escapar de una trampa, se define como:

$$P = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) = \frac{1}{\tau} \quad (2.4)$$

Esta también es una ecuación de Arrhenius, que en química indica la velocidad una reacción con respecto a la temperatura o un proceso térmicamente activado.

Así pues la rapidez de des-atrapamiento de acuerdo a la ecuación anterior está dada como:

$$-\frac{dn}{dt} \approx nP \quad (2.5)$$

$$-\frac{dn}{dt} = ns \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) = \frac{n(t)}{\tau} \quad (2.6)$$

Donde  $n$  es la densidad de trampas ocupadas al tiempo  $t$ .

Reescribiendo para resolver la ecuación diferencial:

$$\frac{dn}{n} = -\frac{dt}{\tau}$$

$$\int \frac{dn}{n} = \int -\frac{dt}{\tau}$$

$$\ln(n) = -\frac{t}{\tau} + t_0$$

$$n = \exp^{-\frac{t}{\tau} + t_0}$$

$$n(t) = n_0 \exp^{-\frac{t}{\tau}}$$

Sustituyendo el valor de  $\tau$  :

$$n(t) = n_0 \exp\left(-ts \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)\right) \quad (2.7)$$

Suponiendo  $n_0$  la concentración inicial de trampas al tiempo  $t=0$ .

Como hay un cambio constante de temperatura  $\frac{dT}{dt} = \beta$  y procediendo a integrar suponiendo  $T=T_0$  y  $n=n_0$  al tiempo  $t=t_0$  entonces:

$$t = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T dT$$

Sustituyendo escribimos la ecuación (2.7) como:

$$n(t) = n_0 \exp \left[ -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \frac{-E}{kT} dT \right] \quad (2.8)$$

Si en este caso suponemos que la probabilidad de que los electrones vayan de  $m$  a la  $BC$  es mayor que la probabilidad de que regresen a  $m$ , es decir  $P(BC) \gg P(m)$ , entonces las transiciones  $BC-BV$  están gobernadas por las transiciones  $m-BC$  y por ende suponemos que la intensidad de la termoluminiscencia es proporcional a la cantidad de electrones atrapados, y el número de electrones atrapados es igual que el número de centros de recombinación:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n(t)}{\tau}$$

Y como:

$$I = \frac{n_0 \exp^{-t/\tau}}{\tau} \quad (2.9)$$

Entonces de acuerdo a (2.8) y a (2.9):

$$I(T) = sn_0 \exp^{(-E/kT)} \exp \left( -\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp^{(-E/kT')} dT' \right) \quad (2.10)$$

Esta expresión, considerada ecuación de cinética de primer orden fue propuesta por Randall y Wilkins<sup>[27]</sup>. Y considera que la intensidad (I) es la de electrones atrapados en un solo nivel de atrapamiento. Resolviendo la integral se tiene:

$$\int_{T_i}^T \exp(-E/kT') dT' = \frac{kT^2}{E} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Por lo que la ecuación (2.10) se convierte en:

$$I(T) = sn_0 \exp^{-\frac{E}{kT}} \exp\left[-\frac{skT^2}{E\beta} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] \quad (2.12)$$

Para la cual el máximo de  $\frac{dI}{dT} = 0$ , está dado como:

$$\frac{E\beta}{kT_{max}^2} = s \exp^{-\frac{E}{kT_{max}}} \quad (2.13)$$

De donde encontramos el valor de  $s$ :

$$s = \frac{E\beta}{kT_{max}^2} \exp^{\frac{E}{kT_{max}}} \quad (2.14)$$

Si sustituimos (2.13) en (2.12):

$$I_{max} = \frac{n_0 E \beta}{kT_{max}^2} \exp\left[-\left(1 - \frac{2kT_{max}}{E}\right)\right] \quad (2.15)$$

O bien

$$\frac{n_0 E \beta}{kT_{max}^2} = I_{max} \exp\left(1 - \frac{2kT_{max}}{E}\right) \quad (2.16)$$

También si sustituimos (2.14) en (2.12), y realizando el álgebra necesaria llegamos a:

$$I(T) = \frac{n_0 E \beta}{kT_{max}^2} \exp\left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_{max}}{T_{max}}\right)\right] \exp\left\{-\frac{T^2}{T_{max}^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T - T_{max}}{T_{max}}\right)\right]\right\} \quad (2.17)$$

Y sustituimos (2.16) en (2.17) para obtener una expresión final de la forma<sup>[68]</sup>  
 $I = I(I_{max}, E, T_{max}, T)$  :

$$I(T) = I_{max} \exp \left[ 1 + \frac{E}{kT} \frac{T - T_{max}}{T_{max}} - \frac{T^2}{T_{max}^2} \left( 1 - \frac{2kT_{max}}{E} \right) \exp \left( \frac{E}{kT} \frac{T - T_{max}}{T_{max}} \right) - \frac{2kT_{max}}{E} \right] \quad (2.18)$$

En la ecuación (2.10) la intensidad está en función de cuatro parámetros:  $I = I(n_0, s, E, T)$ , en esta última expresión la intensidad está en función de dos parámetros:  $I = I(I_{max}, E, T_{max}, T)$ , lo que representa una gran ventaja, pues  $I_{max}$  y  $T_{max}$  se obtienen del pico máximo de la curva de brillo<sup>[68]</sup>.

### 2.6.2. Cinética de Segundo Orden

Si se considera la existencia de más de un estado metaestable, la probabilidad de que los electrones vayan de un estado metaestable  $m$  a otro, es decir, que exista re-atrapamiento, y que la probabilidad de que los portadores de carga se des-atrapen y re-atrapen sea la misma, Figura 2.8 b), entonces la expresión que describe al modelo está dada como:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n}{N} \frac{n}{\tau} \quad (2.19)$$

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 s' \exp \frac{-E}{kT} \quad (2.20)$$

donde

$N$  = concentración de trampas

$n$  = número de trampas ocupadas

$m$  = concentración de centros desocupados

$s' = s/N$ , llamado el factor pre- exponencial

Resolviendo la ecuación anterior y recordando la razón de calentamiento lineal  $\frac{dT}{dt} = \beta$  se obtiene:

$$\frac{dn}{n^2} = -\frac{1}{N\tau} dt$$

$$\int_{n_0}^n -\frac{dn}{n^2} = -\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp^{-E/kT} dT$$



$$n = \frac{n_0 N \tau}{n_0 t + N \tau} = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0 t}{N \tau}}$$

Y sustituyendo el valor de  $\tau$  :

$$n(t) = n_0 \left[ 1 + n_0 \left( \frac{s'}{\beta} \right) \int_{T_0}^T \exp^{-\frac{E}{kT}} dT \right]^{-1} \quad (2.21)$$

Finalmente para obtener la intensidad se sustituye el valor anterior en (2.20):

$$I = \frac{s' n_0^2 \exp^{-\frac{E}{kT}}}{\left[ 1 + n_0 \frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp^{-\frac{E}{kT'}} dT' \right]^2} \quad (2.22)$$

Esta expresión es la ecuación de la cinética de segundo orden, propuesta por Garlick y Gibson<sup>[28]</sup>, donde la probabilidad de re-atrapamiento no es despreciable.

En la Figura 2.9 se presenta el ejemplo de picos de primer y segundo orden<sup>[6]</sup>.

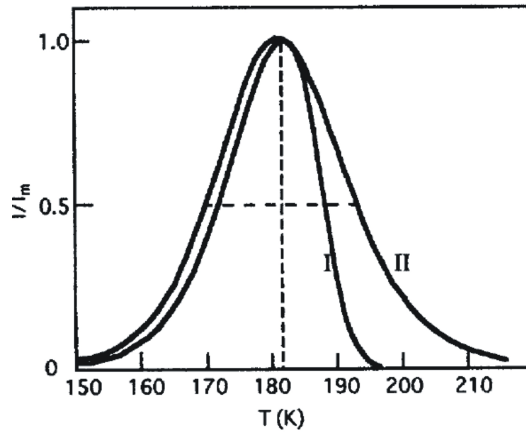


Figura 2.9: (I) Pico termoluminiscente de primer orden. Al variar  $n$ , los picos de primer orden permanecen en la misma posición. (II) Pico termoluminiscente de segundo orden. Estos picos se desplazan a temperaturas más altas conforme disminuye  $n$  debido a variaciones en  $s'$ . Note que en la cinética de primer orden la curva de brillo decae más rápido que la de segundo orden.

### 2.6.3. Cinética de Orden General

En una curva de brillo experimental se encuentran varias curvas de primer o segundo orden que se traslapan. A su vez, cada una de estas curvas son generadas por distintas distribuciones de trampas.

Se observan dos casos diferentes, el primero es cuando la probabilidad de reatrapamiento es nula (cinética de primer orden) y el segundo cuando las probabilidades de reatrapamiento y recombinación son comparables (cinética de segundo orden). Pero experimentalmente, la cinética de primer y segundo orden no son suficientes para abarcar todos los casos de TL pues las curvas de brillo pudieran presentar características entre las curvas de primer y las de segundo orden, por lo que se fue necesario introducir una cinética intermedia a lo que se le ha denominado cinética de orden general y cuya solución puede ser obtenida mediante integración numérica.

La ecuación de la cinética de orden general, propuesta por May y Partridge<sup>[29]</sup>, parte de la siguiente relación de aproximación:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s'n^b \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.23)$$

donde:

$E$  = la energía de activación de las trampas

$s'$  = factor pre-exponencial

$b$  = el orden de la cinética

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = la temperatura en grados Kelvin

Para darle una mejor interpretación física y para describir la relación de los electrones con sus trampas, la ecuación anterior fue modificada por Rasheedy de la siguiente manera:

$$I = -\frac{dn}{dt} = s \frac{n^b}{N^{b-1}} \exp^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.24)$$

Donde se introduce un nuevo término  $N$  que es la concentración de trampas. Además cabe notar que las unidades han cambiado pues en la ecuación (2.23)

$s' = [cm^{3(b-1)}s^{-1}]$  pero como  $N = [cm^{-3}]$  entonces en la ecuación (2.24) las unidades de  $s'$  ahora son  $s = [s^{-1}]$ .

De la ecuación (2.24), Rasheedy deriva la siguiente<sup>[30]</sup>:

$$I = \frac{n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N^{b-1} \left[1 + \frac{s^{(b-1)}(n_0/N)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{b/(b-1)}} \quad (2.25)$$

donde:

$n_0$  = concentración inicial de los electrones en las trampas

$\beta$  = velocidad de calentamiento

Sin embargo, conocer la relación  $\frac{n_0}{N}$  es complicado, por lo que algunos autores<sup>[31]</sup> introducen en lugar del factor de frecuencia  $s$  el factor pre-exponencial  $s^b = s\left(\frac{n_0}{N}\right)^{b-1}$ , esto se justifica pues el factor pre-exponencial influencia la forma de la curva TL pues no es constante sino que depende de la dosis absorbida, explicando la dinámica del proceso TL en cada una de las curvas. Haciendo esto la ecuación (2.25) se reescribe como:

$$I = \frac{n_0 s^b \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\left[1 + \left\{\frac{s^{b(b-1)}}{\beta}\right\} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^{b/b-1}} \quad (2.26)$$

Vemos que al sustituir  $b=2$  la ecuación se reduce a la ecuación de la cinética de segundo orden. Aunque no es válida para  $b=1$  pero puede reducirse a la ecuación (2.6) cuando  $b \rightarrow 0$ .

Con ayuda de la siguiente aproximación y utilizando los primeros términos de la expansión:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \cong T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{kT}{E}\right)^n (-1)^{n-1} n! \quad (2.27)$$

Podemos calcular los parámetros cinéticos obteniendo el máximo de la ecuación (2.26):

$$\frac{E\beta}{kT_{max}^2} = s^b \exp\left(-\frac{E}{kT_{max}}\right) \left[1 + (b-1) \frac{2kT_{max}}{E}\right] \quad (2.28)$$

La solución numérica a la ecuación diferencial (2.26) puede describir la emisión TL de las curvas de brillo en función de parámetros, tales como la temperatura, lo que puede confirmar la posible existencia de una cinética de orden general. En esta tesis las curvas de brillo se suponen que describen una recombinación compleja para formar las curvas de brillo, por lo que fue necesario utilizar una deconvolución numérica, asumiendo el modelo de cinética de orden general.

## 2.7. Efecto de la razón de dosis

Aunque pareciera que la dosis aplicada a una muestra expuesta a una fuente radiactiva es una variable independiente, definida solamente por las circunstancias físicas de la irradiación de la muestra, como el tipo de partículas emitidas durante el decaimiento radiactivo, la energía que llevan estos emisores o la actividad de la fuente, no siempre resulta ser del todo cierto. Definimos los efectos en la razón de dosis <sup>4</sup> en los casos en los que la aplicación de una dosis dada, usando diferentes razones de dosis resulta en intensidades TL diferentes<sup>[32]</sup>.

Muchos materiales muestran independencia TL a la razón de dosis en un amplio intervalo por lo que varios investigadores del campo de dosimetría TL suponen que la respuesta termoluminiscente es independiente de la razón de dosis<sup>[33, 34]</sup>, por ejemplo el LiF presenta este comportamiento. Sin embargo, se han encontrado materiales que sí presentan variaciones en la respuesta TL cuando se varía la razón de dosis<sup>[35]</sup>, tal es el caso de varios cuarzos.

Cabe señalar que los procesos más complejos involucran tráfico de los portadores de carga entre las trampas y los centros de recombinación, tanto en la fase de excitación por irradiación como en la de calentamiento. Por lo que no hay razones para creer que la respuesta TL depende solamente de la dosis total<sup>[8]</sup>.

---

<sup>4</sup>En inglés dose rate. La razón de dosis se define como  $RD = \frac{dD}{dt}$ , con D = dosis y t = tiempo.

McKeever y Chen han demostrado que existen intervalos en los que la respuesta TL, para algunas dosis totales y valores de parámetros cinéticos, presenta una dependencia importante con la razón de dosis. En el trabajo de McKeever et al.<sup>[36]</sup> demuestran que si se utiliza el modelo de una trampa y un centro de recombinación, y se considera que la recombinación de los portadores de carga ocurre durante la excitación, así como durante el tiempo de relajación que hay después del periodo de excitación pero antes del calentamiento de la muestra, entonces habrá dependencia de la razón de dosis con el llenado de la trampa. Chen et al.<sup>[37]</sup> muestran que si se consideran modelos de una trampa y dos centros de recombinación, o un centro y dos trampas, se pueden predecir diferentes dependencias de la razón de dosis para una misma muestra.

En la Tabla 2.3 se presenta el resumen experimental de algunos materiales cristalinos y su dependencia con la razón de dosis obtenida por varios autores. Como puede apreciarse, para algunos materiales como LiF y cuarzos hay resultados que muestran dependencia a la razón de dosis solamente en ciertos intervalos, sin embargo pareciera ser que el origen e impurezas del material son fuentes importantes para que sean independientes ó dependientes de la razón de dosis, y posiblemente el tipo o energía de la radiación utilizada.

#	Año	Autor	Material	Fuente de radiación	Dosis	Intervalo de razón de dosis	Dependencia de razón de dosis
1	1964	Karzmark et al. [38]	LiF	Electrones (15 Mv)	no se da	$5 \cdot 10^2$ a $1.5 \cdot 10^4$ rad/s	Independiente
				Rayos X (15 Mv)	no se da	$2 \cdot 10^4$ a $2 \cdot 10^8$ rad/s	Independiente
2	1966	Tochilin y Goldstein [39]	LiF	Rayos X (1MV)	350 rad/pulso	$5 \cdot 10^3$ a $2 \cdot 10^{11}$ rad/s	Independiente
3	1976	Hsu y Weng [40]	CaSO <sub>4</sub> :Dy LiF	60Co	50 mrad	0.055 a 0.09 rad/min	Independiente
				60Co	50 mrad	0.09 a 0.2 rad/min	Dependiente
						0.2 a 0.9 rad/min	Independiente
						0.9 a 2 rad/min	Dependiente
				2 a 12.3 rad/min	Independiente		
4	1977	Szabo [41]	CaSO <sub>4</sub> :Dy	60Co	50 mrad	0.05 a 10 mrad/min	Independiente
5	1978	Groom et al. [42]	Cuarzos naturales de Brasil	60Co	1 a 75 krad	$10^2$ a $10^5$ rad/h	Independiente
				60Co	2 a 75 krad	$>10^5$ rad/h	Dependiente
6	1979	Huxtable [43]	Cuarzos de cerámica	90Sr	65 y 140 rad	9.7 a 97 rad/min	Independiente
7	1980	Bowman [44]	CaF <sub>2</sub>	60Co	~300 rad	1.85 rad/h a 290 rad/min	Independiente
8	1980	Valladas y Ferreira [45]	Varios tipos de cuarzos naturales	60Co	3.2 krad	240 a 900 rad/min	Dependiente
				60Co	3.2 krad	241 a 900 rad/min	Dependiente
				60Co	3.2 krad	242 a 900 rad/min	Independiente
9	1994	Hoban et al. [46]	Detector de diamante	Fotones a 6MV	0.079 a 0.386 mGy	0.98 a 4.77 Gy/min	Dependiente
10	1997	Laub et al. [47]	Detector de diamante	Rayos X	5Gy	0.1 y 7 Gy/min	Dependiente
11	1998	Zhu et al. [48]	PbWO <sub>4</sub> PbWO <sub>4</sub>	60Co		1- $10^4$ rad/h	Dependiente
				60Co	20 Mrad	480 rad/h	Independiente
12	1998	Urbina et al. [49]	Calcitas de Alemania (59microm)	90Sr/90Y y 60Co	0.5, 1, 2, 4, 5, 10, 20, 30 kGy	0.1470 Gy/s y 0.308 Gy/s.	Dependiente
13	2000	Mostafavi et al. [50]	Clusters de CdS	60Co	0.6kGy	0.5 a 7.4 kGy/h	Dependiente
14	2000	Soika et al. [51]	Cuarzos puros Polvo de cuarzo (99% SiO <sub>2</sub> ) Cuarzos de arena (96% SiO <sub>2</sub> )	60Co	1 y 5 kGy	0.0025 - 0.060 Gy/s	Dependiente
				60Co	0.2, 1 y 5 kGy	0.0025 - 0.060 Gy/s	Dependiente
				60Co	0.2 kGy	0.0025 - 0.060 Gy/s	Independiente
15	2001	Hashimoto et al. [52]	Feldespatos alcalinos	Rayos X	0.3 y 3.5 kGy	272-750 Gy/min	Dependiente
16	2001	Cruz et al. [53]	KCl/KBr:Pb <sup>2+</sup> KCl/KBr:Pb <sup>2+</sup>	60Co	no se da	12.88 kGy/h	Independiente
				60Co		<3.22 kGy/h	Dependiente
17	2003	Remita et al. [54]	Clusters de Au III y Pd II	60Co	2 a 8 kGy	6kGy/ h y 7.9 MGy/h	Dependiente
18	2006	Boch et al. [55]	Transistores de unión bipolar (SiO <sub>2</sub> )	60Co	20 y 30 krad	$10^{-3}$ a $10^2$ rad/seg	Dependiente
19	2007	Semenov et al. [56]	Cristales de centelleo PbWO <sub>4</sub>	137Cs	1 a 6 krad	2 y 20 rad/h	Dependiente
20	2007	Gastélum et al. [57]	Películas de diamante MWCVD.	60Co	0.05 a 10 kGy	2.4, 3.1, 5.94, 13.1, 20.67, 43.4 y 81.11 Gy/min	Dependiente
21	2008	Gastélum et al. [58]	Películas de diamante HFCVD.	60Co	50 a 600 Gy	2.4-81.11 Gy/min	Dependiente

Tabla 2.3: Efecto de la razón de dosis en algunos materiales cristalinos.



---

# Parte experimental

---

## 3.1. Caracterización de las muestras

El trabajo experimental se realizó bajo condiciones similares para dos muestras de película de diamante con características diferentes, las cuales fueron donadas a la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica de la UNAM. Las muestras se nombraron M3 y S84 para diferenciarlas entre sí, cada una presenta las siguientes características:

S84: es una película de diamante preparada por MPACVD<sup>1</sup> en un reactor de acero inoxidable. La película fue crecida sobre un sustrato de silicio (001) durante 15 horas usando una mezcla de gases con 9% CH<sub>4</sub> y 1.25% de CO<sub>2</sub>, seguido por 15 horas de crecimiento con la misma composición de la mezcla a la que se le adicionaron [750ppm] de nitrógeno al gas precursor. El espesor de la película fue de 10 $\mu$ m.

M3: es una película de diamante crecida bajo la misma técnica y condiciones descritas arriba solo que el tiempo de crecimiento fue de 107 horas, esto sin agregar ningún tipo de impureza. La muestra obtenida fue de 53 $\mu$ m de espesor.

---

<sup>1</sup>MPACVD es el método de depósito de vapores de sustancias químicas por plasma asistido con microondas también conocido como microwave plasma-assisted chemical vapor deposition, por su significado en inglés



### 3.1.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica para realizar la caracterización de materiales<sup>[59]</sup>. Nos permite obtener información química e identificar materiales orgánicos e inorgánicos, gracias a que cada tipo de material tiene una frecuencia vibracional característica de su estructura atómica y de la naturaleza de sus enlaces.

El análisis por Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al hacerle incidir un haz de luz monocromática. Al incidir los fotones sobre la molécula puede darse la dispersión de alguna de las siguientes dos formas: **(a)** por medio de un *choque elástico*, en el que la frecuencia del fotón incidente es igual a la frecuencia del fotón dispersado o bien, **(b)** por medio de un *choque inelástico*, en el que debido a que hay transferencia de energía, la frecuencia del fotón incidente es diferente a la frecuencia del fotón dispersado. Cabe aclarar que solamente es dispersado un fotón de cada  $10^{11}$  incidentes.

Cuando se da el caso del inciso (a), el fenómeno se conoce como *Dispersión Rayleigh*. Pero cuando se presenta el fenómeno del inciso (b) se llama *Dispersión Raman*.

Lo que sucede es que el fotón incidente lleva a la molécula a una energía vibracional o rotacional que abandona rápidamente para pasar a una energía de niveles permitidos emitiendo así un fotón.

En la dispersión Raman, una pequeña porción de la luz se dispersa inelásticamente (experimenta cambios en la frecuencia de la luz incidente) y no altera la superficie de la muestra, es no destructiva. Pero además pueden presentarse los siguientes casos:

I.-La frecuencia del fotón dispersado es menor a la frecuencia del fotón incidente, es decir, el fotón le transfiere energía a la molécula, a este fenómeno se le llama Raman-Stokes.

II.-La frecuencia del fotón dispersado es mayor a la frecuencia del fotón incidente, es decir, la molécula le transfiere energía al fotón, esto significa que

antes del choque la molécula no estaba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y luego de la colisión pasa a este estado fundamental. Dicho fenómeno se conoce como Raman Anti-Stokes, Figura 3.1.

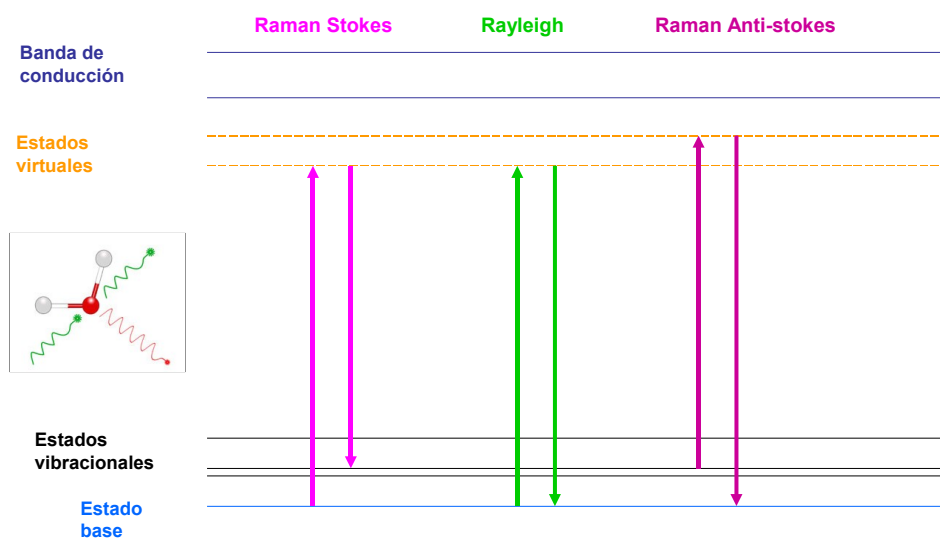


Figura 3.1: *Dispersión Raman-Stokes: debido a un choque inelástico donde el fotón incidente le transfiere energía a la molécula, Rayleigh: debido a un choque elástico entre el fotón incidente y la molécula, Raman Anti-Stokes: debido a un choque inelástico donde la molécula le transfiere energía al fotón incidente.*

De acuerdo a la Ley de distribución de Maxwell-Boltzman, a temperatura ambiente el 99% de las partículas están en estados vibracionales de menor energía, es decir,  $P(\text{Raman} - \text{Stokes}) > P(\text{RamanAnti} - \text{Stokes})$  y la intensidad de Raman-Stokes es cien veces mayor que Raman Anti-Stokes, por ello casi siempre se mide el Raman-Stokes.

Para la caracterización de la muestras, se obtuvieron espectros Raman en un equipo Omega XR Dispersive Raman Spectrometer que tiene un detector CCD. La fuente de excitación fue un láser de neodimio (Nd:YVO4) de

aproximadamente 5 mW y 532 nm. El equipo pertenece al CCADET, UNAM.

### 3.1.2. Micrografías y EDS

Las muestras se analizaron en el Laboratorio USAI<sup>2</sup> de la Facultad de Química de la UNAM, con el Microscopio Electrónico de Barrido<sup>3</sup> JEOL/JSM modelo 5900-LV equipado con un detector EDS<sup>4</sup> Oxford ISIS (Si-Li). Este tiene una energía de resolución de 133 eV a 5.9 keV y el área del detector es de  $10\text{mm}^2$ . Las micrografías se obtuvieron sobre una región seleccionada y se determinaron los elementos presentes de las muestras de diamante.

## 3.2. Equipos utilizados para la irradiación

Las muestras fueron expuestas a radiación gamma de  $^{60}\text{Co}$  en el irradiador Gammacell-200, marca MDS Nordion, para lograr dosis bajas (0.5 Gy a 80 Gy). Este irradiador consta de 20 fuentes de  $^{60}\text{Co}$  ubicadas dentro de un cilindro de plomo que rodean un émbolo que se desplaza hacia arriba dejando libre una cavidad donde se colocan las muestras que se desean irradiar, en esta posición reciben una dosis homogénea. El irradiador tenía una razón de dosis de 0.3325 Gy/min al momento de realizar las irradiaciones (5-junio-2011). Por la naturaleza del irradiador esta razón de dosis solo varía de razón de dosis debido al decaimiento de sus fuentes y la dosis total de irradiación depende del tiempo de exposición a las fuentes, ver Figura 3.2, a).

También se utilizó el irradiador de alberca profunda Gammabeam 651PT, con el que se lograron dosis bajas y altas (25 Gy a 40 kGy). Este irradiador gamma panorámico es capaz de alcanzar dosis relativamente bajas (del orden de decenas de Gy) y altas (de varios kGy) en áreas grandes, y también se le utiliza para servicio comercial. Consta de 18 fuentes de  $^{60}\text{Co}$  ubicadas en 9 módulos con una distribución semi-triangular dentro de una alberca, éstas solo ascienden cuando se les indica externamente. Las muestras se colocaron en la pared de la sección A, ver Figura 3.2 b), donde se exponen cierto tiempo

---

<sup>2</sup>Unidad de Servicios Analíticos para la Investigación

<sup>3</sup>SEM, Scanning Electron Microscope por sus siglas en inglés.

<sup>4</sup>Energy Dispersive Spectroscopy ó Espectroscopía de Energía Dispersiva

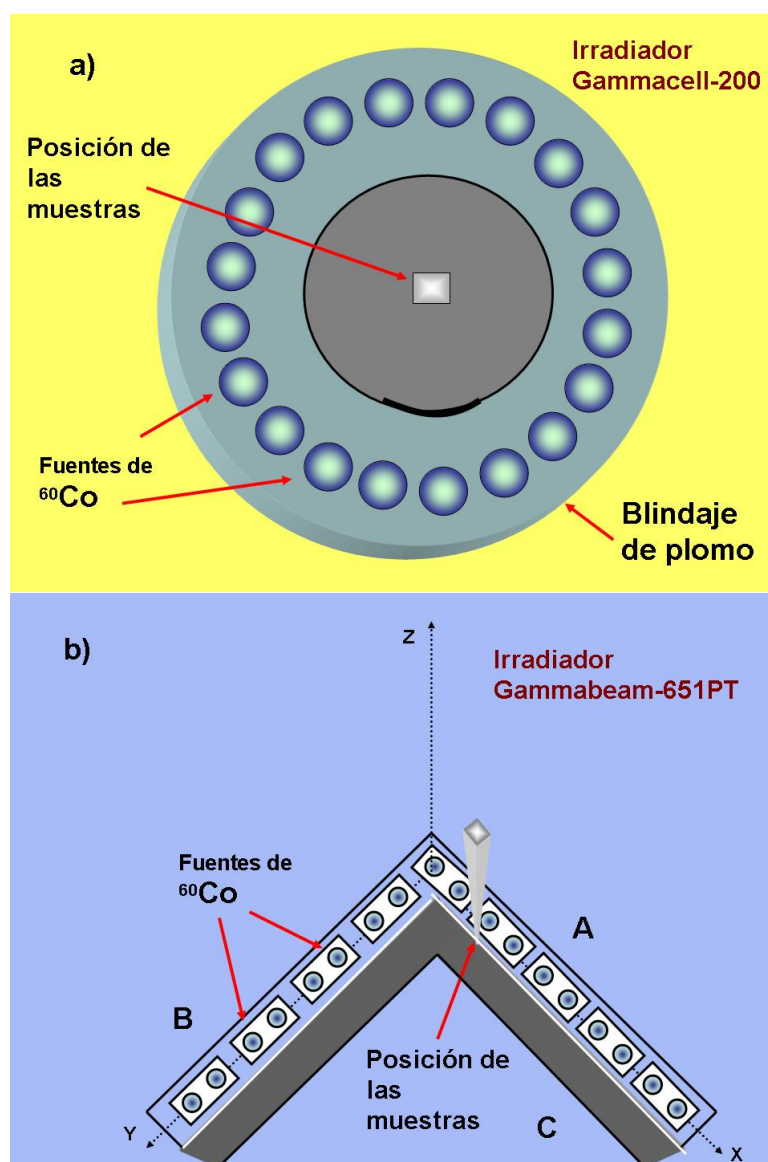


Figura 3.2: Irradiador Gammacell-200 usado para dosis bajas. b) Irradiador de alberca profunda Gammabeam-651PT usado para dosis altas.

para lograr la dosis deseada. Las razones de dosis se alcanzan colocando las muestras a una altura determinada, que determina la distancia a las fuentes, en nuestro caso se colocaron a una altura de 87.17cm para lograr una razón de dosis de 21.5 Gy/min y de 66.6 cm para una razón de dosis de 81.11 Gy/min al 23 de marzo de 2010.

La dosimetría para selección del sitio de irradiación y razones de dosis fueron determinadas mediante el dosímetro de Fricke<sup>[61]</sup>. Los valores de razón de dosis fueron ajustados cada mes calculando el factor de corrección del decaimiento gamma para  $^{60}\text{Co}$  y mediante una ecuación que depende del cuadrado de la distancia de las fuentes. Los irradiadores están instalados con sus blindajes correspondientes en la Unidad de Irradiación y Seguridad Radiológica del Instituto de Ciencias Nucleares UNAM.

El isótopo  $^{60}\text{Co}$  emite fotones a 1.17 y 1.33 MeV que son capaces de ionizar o producir daño en la red cristalina de las películas de diamante debido a los electrones dispersados por efecto Compton que tienen un promedio de energía de 0.5 MeV. La energía mínima para desplazar un átomo de carbono en red del diamante es de aproximadamente 0.2 MeV<sup>[24]</sup>.

### **3.3. Condiciones experimentales para la medición TL**

Posterior a la irradiación se llevaron a cabo las mediciones de termoluminiscencia (TL), para la cual se empleó el lector Harshaw modelo TLD 3500. Las muestras se depositaron en una plancheta de acero inoxidable cuya cámara se llena con nitrógeno de alta pureza para desplazar impurezas del ambiente y evitar señales espurias que pudieran confundir las emisiones TL. El equipo se conectó a una computadora para obtener los datos experimentales que generan las curvas de brillo. La velocidad de calentamiento de las muestras indicado al equipo TLD fue de 2°C/s hasta alcanzar la temperatura de 400°C. El equipo TLD-3500 está instalado en el ICN, UNAM. De estas mediciones se obtienen los datos para generar las curvas de brillo que también serán analizadas.

Durante las mediciones se utilizaron dos razones de dosis diferentes, de 21.5 y 81.11 Gy/min, con el objeto de conocer la respuesta TL que presenta ante dicho cambio. Así mismo se estudió la respuesta TL al variar la dosis en intervalos desde 0.5Gy hasta 40 000Gy.

Como que se desea que los materiales dosimétricos termoluminiscentes pre-

senten respuesta TL reproducible cuando las mediciones se llevan a cabo en las mismas condiciones, se realizaron 17 mediciones de reproducibilidad a 400 Gy con razón de dosis de 81.11 Gy/min, para ambas muestras.

Para complementar la caracterización de las muestras se realizaron mediciones de decaimiento por fading, decaimiento por exposición a luz a verde y blanqueo térmico cuya metodología se explica a continuación.

Para obtener el fading se dejan las muestras en obscuridad y a temperatura ambiente durante ciertos intervalos de tiempo, en este caso fueron de 1,2,4,8,12,17 horas, 1,2,3,5,7,13 y 56 días. Se espera que las intensidades de las muestras disminuyan progresivamente. Con esto se verifica la estabilidad de la muestra a temperatura ambiente, pues muchas veces los portadores de carga son sensibles a escapar de las trampas a dicha temperatura, lo que genera variación en la respuesta TL.

En las mediciones del blanqueo óptico y efecto de estabilidad de señales TL por el efecto de luz verde se utilizó un láser de neodimio (Nd:YVO4) 532 nm acondicionado en el laboratorio. Las muestras fueron expuestas a temperatura ambiente, al láser verde en intervalos de 1,2,5,10,20,40,60,90 y 180 minutos, después de ser irradiadas, con lo que se presenta variaciones en la respuesta TL de las muestras, lo que indica que dicha longitud de onda afecta en el proceso de recombinación, estos resultados se explican mejor en el Capítulo 4.

Finalmente para obtener el blanqueo térmico de las señales TL se utilizó una mufla modelo Thermo Scientific tipo FB1315M, donde se calentaron por tres minutos las muestras después de irradiarlas en intervalos de 25°C de 50 a 300°C. La dosis de irradiación fue de 2500 Gy a 81.11Gy/min.

Es importante que las mediciones siempre se realicen bajo las mismas condiciones para efectos de reproducibilidad. Una de estas condiciones es la cantidad de trampas iniciales de las muestras. Sabemos que a cierta temperatura se tiene una cantidad específica de trampas dependiendo del material del que estamos hablando, pero la variación de la temperatura al transcurrir el día, la cantidad de luz que recibe la muestra y demás factores pueden modificar esta cantidad de trampas, lo cual se verá reflejado en la intensidad de la señal TL. Por ello antes de cada irradiación y en base a mediciones experimentales

previas, se le dio un tratamiento térmico a cada muestra, primero se calentó a 400°C durante 3 minutos en la mufla cerrada y posteriormente se colocó la muestra sobre una placa metálica fría. El propósito de este pre-calentamiento es vaciar las trampas que pudieran generar picos o señales que no son debidos a nuestra irradiación sino a la interacción de los portadores de carga con una fuente externa de excitación, lo que podría generar variaciones en las mediciones de la respuesta TL.

# Resultados y discusión

---

A continuación se presentan los resultados de las mediciones realizadas. Primero se analizan las dos muestras de manera individual y se comparan ambas bajo condiciones experimentales iguales. Cabe recordar que aun cuando las dos son de diamante sintético, la muestra M3 es casi pura en contraste con la muestra S84 que está dopada con nitrógeno.

Además de medir el efecto de la dosis sobre las muestras, se considera la importancia del efecto que tiene la razón de dosis en la respuesta TL de las películas de diamante. Este efecto resulta importante a la hora de realizar mediciones que requieren gran precisión pues se ha observado que el variar la razón de dosis genera una respuesta TL diferente en algunos materiales, aun cuando la dosis total de irradiación es la misma. Estos resultados son importantes sobre todo cuando los materiales pueden tener aplicaciones dosimétricas médicas, como es este caso, donde el no detectar esas variaciones llega a generar daños, por ejemplo, en el ADN de los organismos irradiados cuando la energía depositada sobrepasa un cierto valor límite, aunque la dosis total sea baja<sup>[62]</sup>.

## 4.1. Análisis de las muestras

Los espectros Raman de las muestras se presentan en la Figura 4.1. Los picos agudos en el espectro Raman se deben a la presencia de material de alta calidad cristalina y el ensanchamiento de los picos se debe a la competencia entre las diferentes composiciones en el material y nos indica la existencia



de material amorfo presente en la muestra. Las películas de mejor calidad presentan un pico Raman agudo que coincide con el pico en  $1332\text{ cm}^{-1}$  del diamante natural<sup>[16]</sup>.

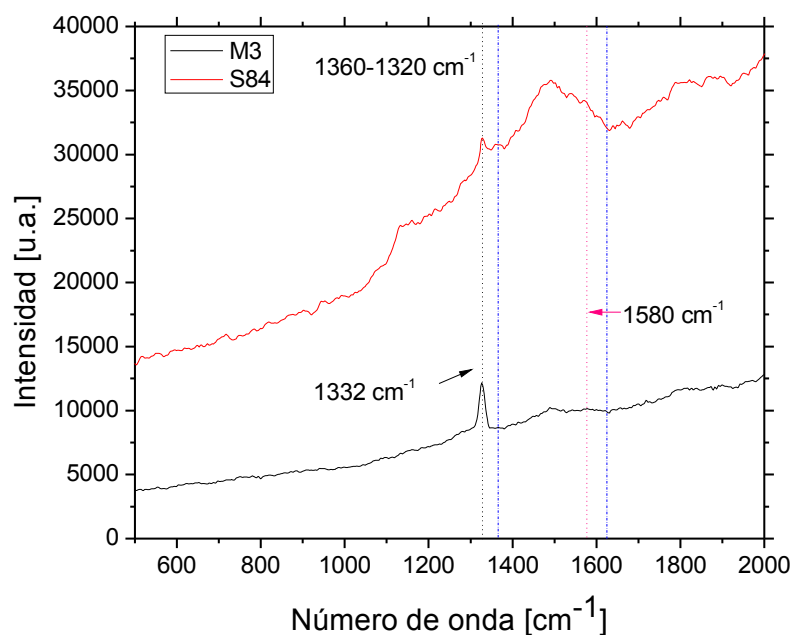


Figura 4.1: *Espectro Raman de las muestras utilizadas. La línea negra pasa por  $1332$ , la línea rosa por  $1580$  y las líneas azules encierran el intervalo de  $1360$  a  $1320\text{ cm}^{-1}$ .*

Para M3 se tiene un pico en  $1332\text{ cm}^{-1}$  que se atribuye a la presencia de diamante.

Por otro lado, la muestra S84 que está dopada con nitrógeno, tiene morfología diferente a M3, el pico característico del diamante a  $1332\text{ cm}^{-1}$  está presente, pero se ve traslapado con un hombro amplio que va de  $1360$  a  $1620\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, lo que indica la presencia de gran cantidad de grafito pues abarca la banda correspondiente al grafito ordenado, conocida como banda G en  $1580\text{ cm}^{-1}$ , se aproxima a la banda correspondiente al grafito desordenado, conocida como banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$  y se observa un pico en aproximadamente  $1130\text{ cm}^{-1}$  donde se encuentra la región del carbono amorfo (enlace  $sp^2$ )<sup>[60]</sup>. Para S84 hubo gran formación de grafito sobre la cantidad de diamante presente, por lo que puede esperarse que ambas muestras presenten

características termoluminiscentes diferentes; como la intensidad y probable desplazamiento de picos termoluminiscentes<sup>[58]</sup>.

Posteriormente se realizó el análisis SEM de las películas de diamante con el que se observan diferencias en la morfología de ambas muestras y variación en la estructura microcristalina, Figura 4.2. También se analizó cualitativamente la composición química de la superficie de las películas de diamante usando EDS, de donde se observa que la muestra M3 está compuesta por carbono y oxígeno, ver Figura 4.3; mientras que la muestra S84 se compone de carbono, oxígeno, silicio y sodio, ver Figura 4.4. Por lo tanto M3 es una muestra más pura que S84.

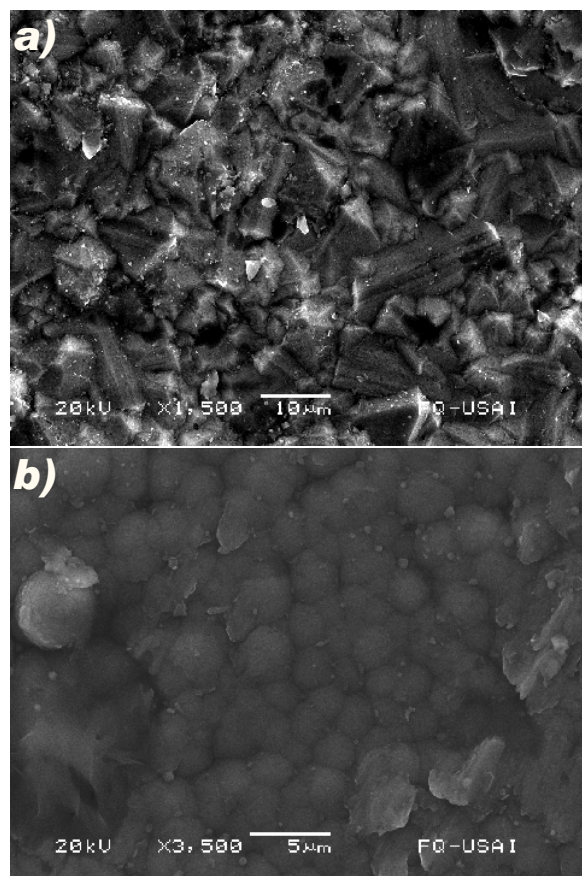


Figura 4.2: Micrografías realizadas en la USAI, UNAM. Para a) M3 y b) S84.

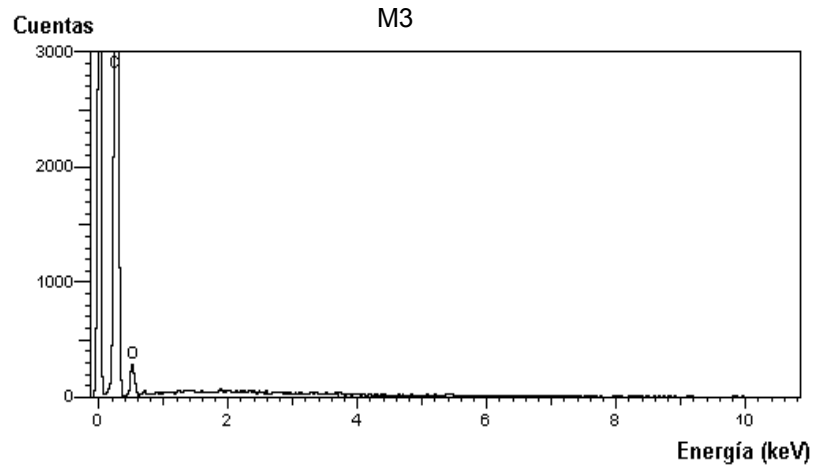


Figura 4.3: *Espectro de energía dispersiva de la muestra M3 sin dopar, realizada en la USAI, UNAM.*

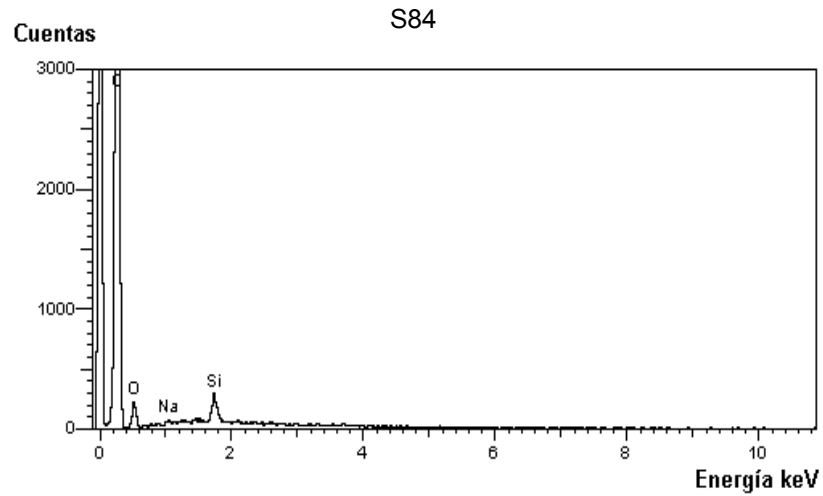


Figura 4.4: *Espectro de energía dispersiva de la muestra S84 dopada con Nitrógeno, realizada en la USAI, UNAM.*

## 4.2. Respuesta TL en función de la dosis

La dependencia de la intensidad TL en función de la dosis de irradiación aplicada es muy importante, sobre todo para aplicaciones de dosimetría TL.

Esta dependencia se estudia con la región de linealidad en las curvas donde se grafica la dosis y su respuestas TL correspondientes, también se buscan los efectos de supra y superlinealidad en la curva, así como la región de saturación.

Se graficó la respuesta TL en función de la dosis, utilizando razones de dosis distintas que fueron seleccionadas porque se buscaban valores donde el efecto que causa la variación de la razón de dosis fuera notorio, por ello consideramos una razón de dosis baja (a 3.135 Gy/min, fijada por el irradiador Gammacell-200 al momento de realizar las mediciones), una intermedia (21.5 Gy/min) y una alta (81.11 Gy/min), éstas últimas se seleccionaron por ser múltiplos y por que la posición que ocupan en el irradiador Gammabeam-651PT facilita la irradiación de las muestras.

Los resultados de estas gráficas muestran una marcada diferencia entre las intensidades de ambas muestras, presentando hasta de 400 veces mayor intensidad la muestra libre de nitrógeno, llamada M3, esto independientemente de la razón de dosis. Ello puede deberse a que hay menor cantidad de grafito formado en la muestra y a la mayor distribución de regiones policristalinas del diamante.

La Figura 4.5 a), muestra que el intervalo de linealidad de M3, a razón de dosis de 21.5 Gy/min se presenta de 25 a 100 Gy, para S84 el intervalo de linealidad va de 50 a 100 Gy. La muestra S84 presenta una región de respuesta de saturación menos marcada, con tendencia a seguir creciendo al aumentar la dosis, pero la muestra pura M3 se satura aproximadamente desde 400Gy a razón de dosis de 21.5 Gy/min y desde 700 Gy a razón de dosis de 81.11Gy/min.

También se observa un aumento en el intervalo de linealidad de la respuesta TL al elevar la razón de dosis de 21.5 Gy/min a 81.11 Gy/min. Para M3 el intervalo va de 90 a 600 Gy y para S84 de 90 a 700Gy aproximadamente, Figura 4.5 b). Nuevamente hay saturación y mayor intensidad en M3.

Al observar las curvas de brillo de M3 a dos razones de dosis diferentes, 21.5 Gy/min y 81.11 Gy/min, ambos conjuntos de curvas presentan el pico de mayor intensidad aproximadamente en 244 °C. Cabe hacer notar que la ten-

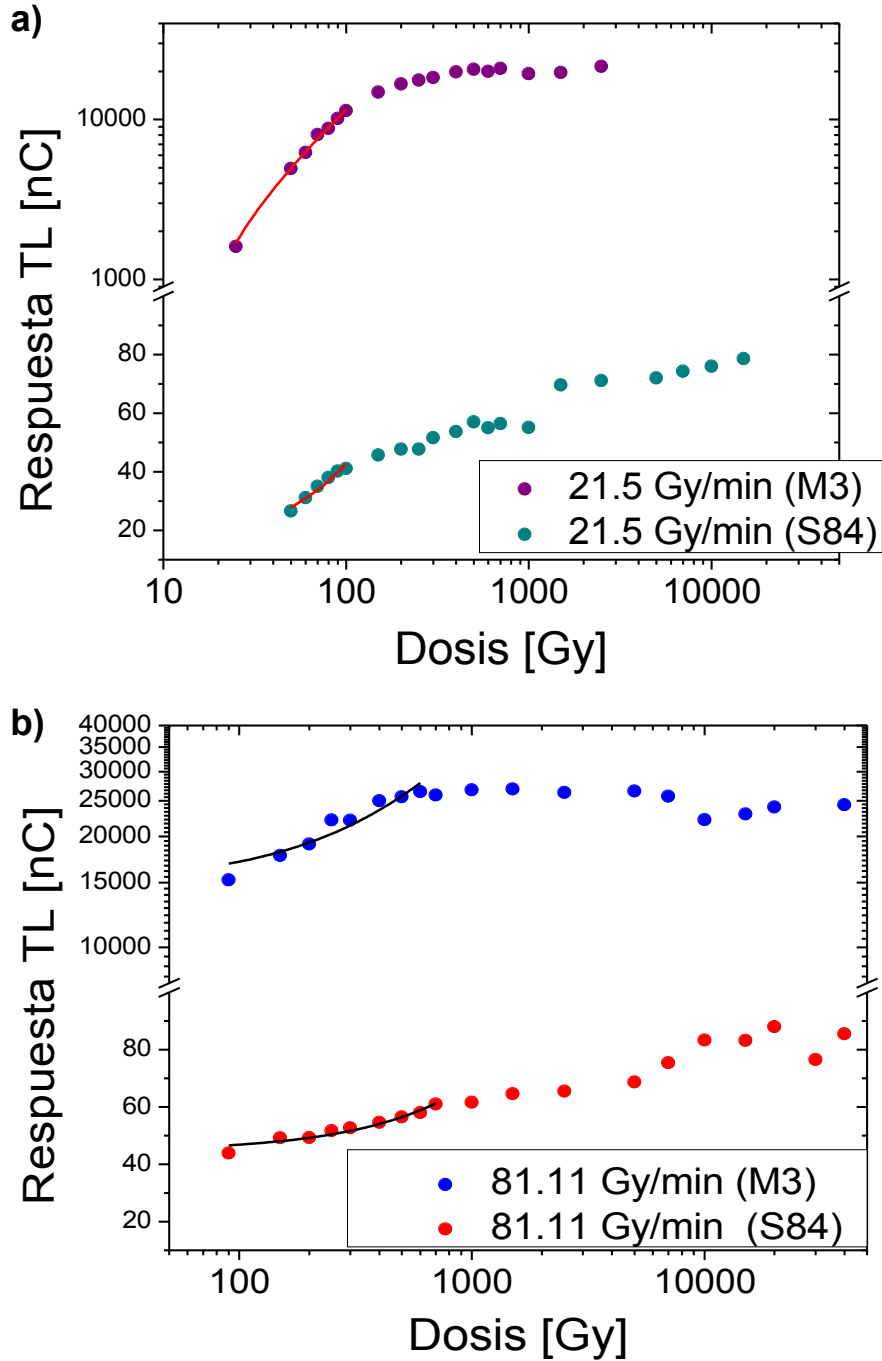


Figura 4.5: Respuesta TL en función de la dosis para M3 sin dopar y S84 dopada con nitrógeno para, a) razón de dosis de 21.5 Gy/min y b) 81.11 Gy/min.

dencia de dichos picos es permanecer a esa temperatura independientemente de la dosis total aplicada. Figura 4.6 a) y b).

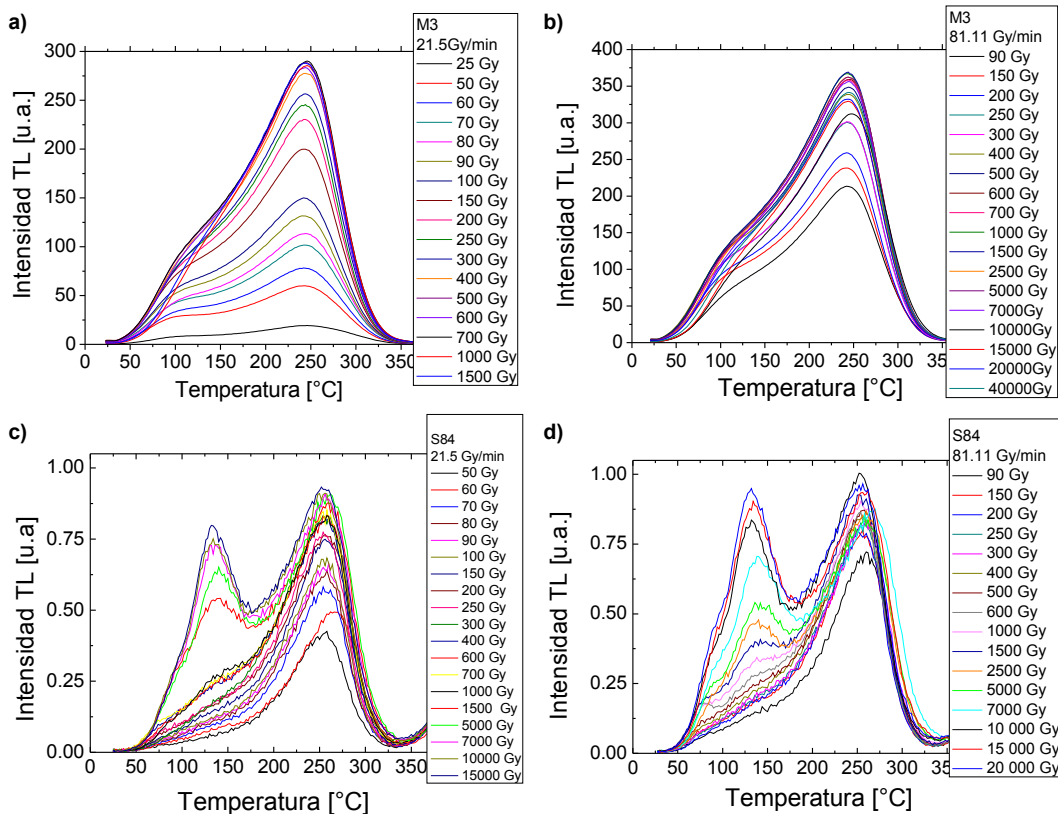


Figura 4.6: Curvas de brillo para a) M3 a 21.5 Gy/min, b) M3 a 81.11 Gy/min, c) S84 a 21.5 Gy/min y d) S84 a 81.11 Gy/min a 81.11 Gy/min.

La muestra S84 también fue irradiada a las mismas razones de dosis que M3, Figura 4.6 c) y d). A razón de dosis de 21.5 Gy/min se presentan dos picos intensos, el primero comienza a formarse lentamente y cuando se alcanza una dosis total de 1500 Gy en adelante, lo que parecía un hombro ancho se define a partir de esa dosis como un pico en 136°C. El segundo pico se encuentra en 256°C es más intenso y está presente desde dosis más bajas, aunque su intensidad va aumentando conforme se aumenta la dosis, y se mantiene el máximo siempre en la misma temperatura.

Para una razón de dosis mayor de 81.11 Gy/min el primer pico de S84 localizado a una temperatura de 132°C, comienza a verse más definido a partir

de 1000 Gy, a diferencia de la razón de dosis menor (21.11 Gy/min). A 81.11 Gy/min el segundo pico TL de S84, en 256 °C se sigue manteniendo en la misma temperatura independientemente de la dosis, pero esta vez las curvas de brillo muestran saturación más rápida que con razón de dosis de 21.5 Gy/min. Aquí ambos picos a dosis muy altas alcanzan prácticamente la misma intensidad. Este último comportamiento se debe probablemente al agotamiento de trampas disponibles que permiten el aumento de los picos termoluminiscentes, es decir, llegan a saturarse.

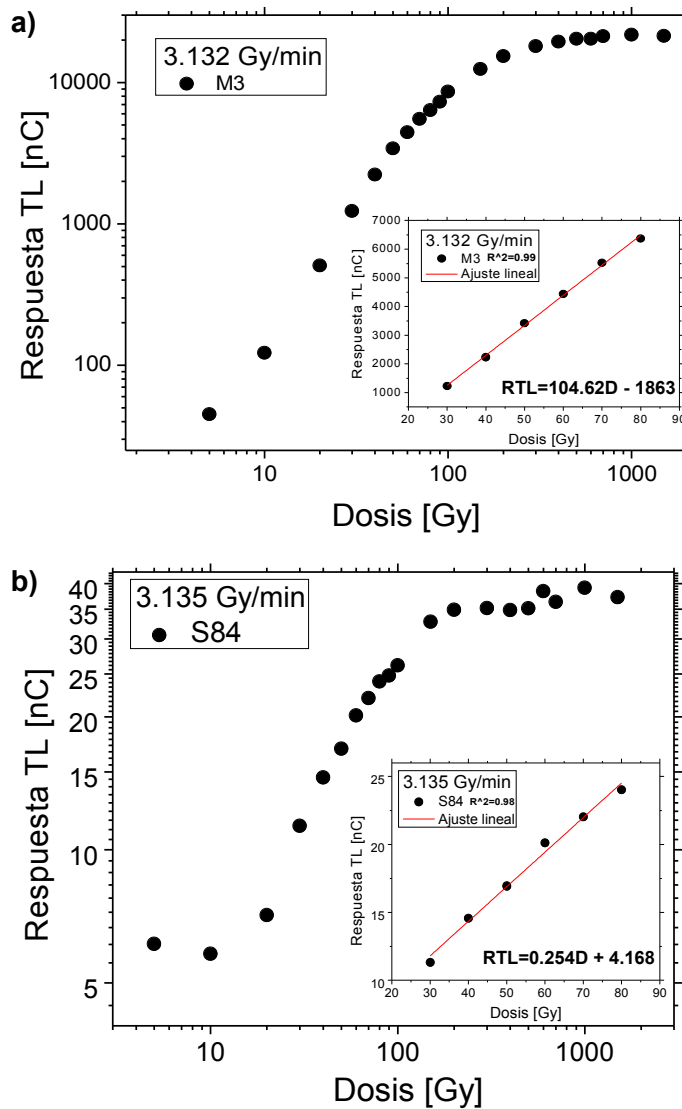


Figura 4.7: Respuesta TL a 3.135 Gy/min en función de la dosis (5 Gy a 1500 Gy) para a) M3 y b) S84.

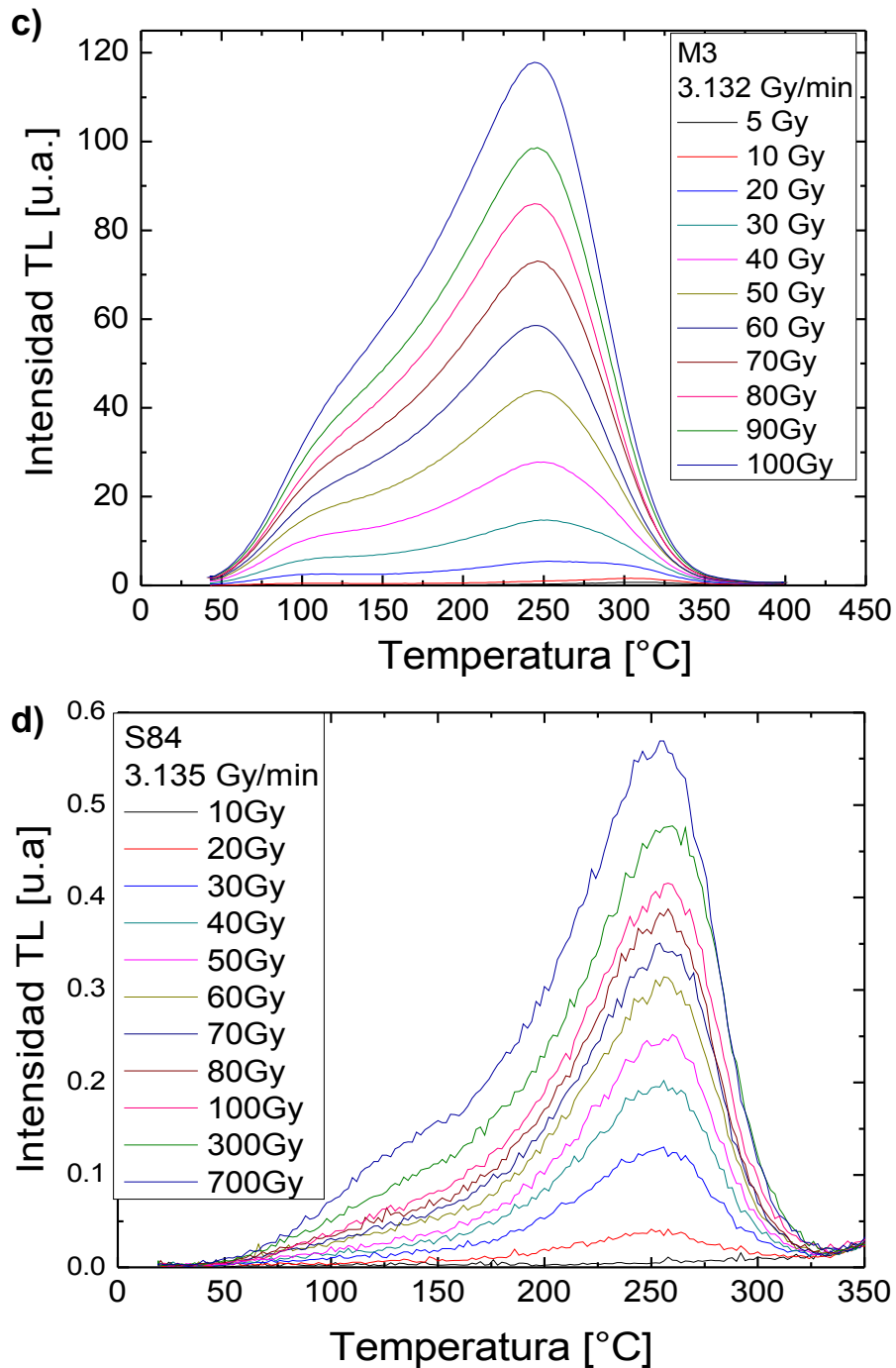


Figura 4.7: Curvas de brillo para c) M3 y d) S84 a 3.135 Gy/min.



A razón de dosis de 81.11 Gy/min, la intensidad de las curvas de brillo es más alta que a 21.5 Gy/min para ambas muestras. La muestra dopada con nitrógeno S84 presenta dos picos TL, aunque el principal en 256 °C está a mayor temperatura que el pico principal de la muestra sin dopar M3, ubicado en 244°C.

Se realizó el análisis TL con una razón de dosis baja. Ambas muestras fueron expuestas al irradiador Gamacell-200 con una razón de dosis de 3.132 Gy/min. La muestra M3, sin dopar, tiene una región lineal en un intervalo de 30 a 80 Gy antes de que comience a saturarse, tiene un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,99$ . Para S84 el intervalo de linealidad también es de 30 a 80 Gy, con  $R^2 = 0,98$ . Las respectivas gráficas y ajustes se presentan en la Figura 4.7 a) M3 y b) S84.

También se presentan sus respectivas curvas de brillo en la Figura 4.7 c) M3 y d) S84. Para la muestra M3 se observa un pico principal en 250°C, el cual se mantiene en la misma temperatura independientemente de la dosis total, sin embargo, hay un claro crecimiento de intensidad TL al aumentar la dosis, esto debido a que se logra que mayor población de defectos como electrones libres vayan poblando las trampas disponibles conforme la ionización aumenta, con lo que la intensidad TL debiera ser proporcional con la dosis cedida. Así mismo el pico se va definiendo más, pues a dosis bajas tiene un hombro ancho hacia regiones de temperaturas menores en la curva de brillo.

Para S84 el pico principal se localiza a 254°C con un aumento gradual de la intensidad TL al aumentar la dosis. Sin embargo, al comparar ambas muestras se observa que las intensidades TL son mayores para M3 que para S84, aún a la misma razón de dosis y dosis definidas. Se puede decir que la muestra S84 dopada con nitrógeno no mejora la respuesta TL, sino más bien, la impureza induce a la disminución de la intensidad TL en concordancia con los resultados reportados en el artículo de Nam y colaboradores<sup>[63]</sup>, donde se propone que el nitrógeno actúa como un centro de recombinación no radiativo, además de que afecta la cantidad de trampas formadas durante la síntesis del diamante. También parecen intervenir otros factores en la respuesta TL como la cantidad de carbono amorfo y grafito presentes en las muestras. De acuerdo con las micrografías vemos que la muestra que tiene más estructura de diamante que de grafito presenta mejor respuesta TL (M3). Para consi-

derar que se ha generado una buena película de diamante con aplicaciones dosimétricas ésta debe tener mayor cantidad de diamante que otro elemento, señal TL reproducible, estable en su respuesta TL (poco fading) y ser independiente de la razón de dosis.

### 4.3. Variación de la razón de dosis

Para estudiar sistemáticamente el efecto de la razón de dosis en la respuesta TL, se irradiaron las muestras a razones de dosis de: 0.3325, 3.99, 5.091, 6.252, 8.049, 11.352, 14.585, 17.5, 21.5 y 40 Gy/min. Para M3 se fijaron las dosis totales de 15, 20, 40 y 90 Gy y para S84 las dosis fueron de 40 y 90 Gy.

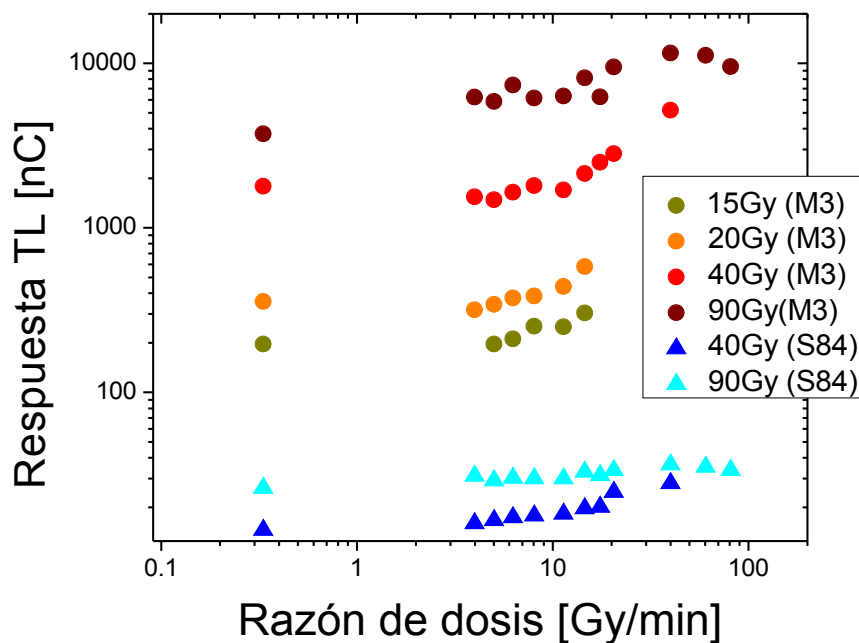


Figura 4.8: Efecto en la razón de dosis para M3 y S84.

Nuevamente la muestra sin dopar M3 presenta respuestas TL más altas que la S84 dopada con nitrógeno, independientemente de la razón de dosis. Por ejemplo, si comparamos ambas a 40 y 90 Gy, expuestas a las mismas razones

de dosis, la respuesta TL de M3 es hasta 300 veces mayor que la de S84.

En general, se presenta una ligera tendencia de aumento de la respuesta TL al aumentar la razón de dosis. En ambas muestras se presenta un efecto evidente en la intensidad TL con la razón de dosis. Esto es de suma importancia en dosimetría aplicada, sobre todo en situaciones donde la dosis total es precisa y el dosímetro no debe depender de las razones de dosis.

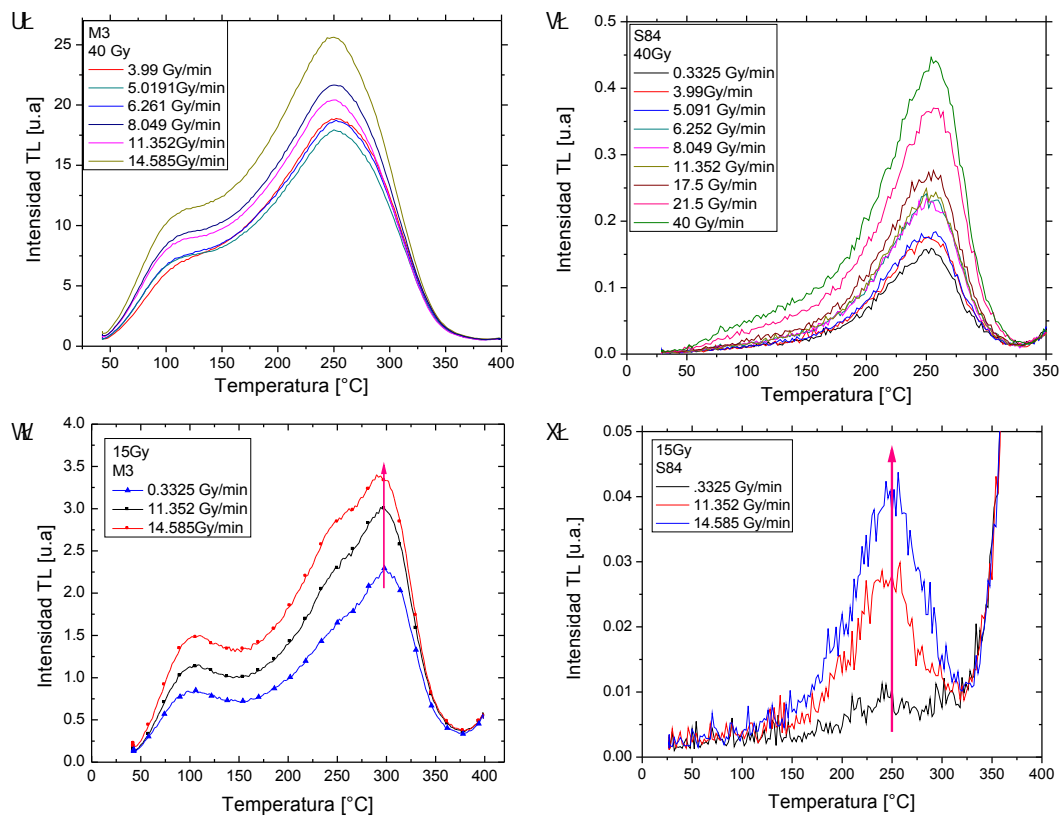


Figura 4.9: a) Curvas de brillo para la muestra M3 a 40 Gy, b) S84 a 40 Gy variando la razón de dosis de 0.3325 Gy/min a 40 Gy/min c) Curvas de brillo para M3 a 15Gy, d) S84 a 15 Gy variando la razón de dosis de 0.3325 Gy/min a 14.585 Gy/min

En la Figura 4.9 incisos a) y b), se presentan las curvas de brillo de las muestras M3 y S84 respectivamente, que fueron irradiadas a 40 Gy. Estas curvas preservan su forma y solo hay variaciones en su intensidad. La curva de

11.352 Gy/min de la muestra M3 tiene un área que aumentó 8.9 % (150.925 unidades arbitrarias, u.a.) respecto al área de la curva de 3.99 Gy/min. Para la curva correspondiente a S84, el incremento de área fue de 25.93 % (2.9455 u.a.) para la curva de 11.352 Gy/min respecto a la de 3.99 Gy/min.

La parte inferior de la Figura 4.9 incisos c) y d), se expone la variación de la razón de dosis con una dosis fija de 15Gy, los resultados mostraron para M3 una diferencia de 17.4 % (103.29 u.a.), entre las áreas de las curvas de 14.585 Gy/min respecto a la de 11.352 Gy/min. Para esta misma muestra el pico de mayor intensidad (3.355 u.a.) aparece en 296°C, que es el de mayor razón de dosis 14.585 Gy/min.

Para la muestra S84 irradiada a 15 Gy, la diferencia entre las áreas es de 4.63 % (0.41 u.a.) para las curvas de 14.585 Gy/min respecto a la de 11.352 Gy/min. El pico de 14.585 Gy/min que es el de mayor intensidad de la muestra (0.0408 u.a.) está presente en 250°C aproximadamente. Es decir a menor temperatura pero con mayor intensidad que la muestra pura M3.

Al irradiar las muestras a 40 Gy, la muestra dopada con nitrógeno S84, exhibe una variación mayor del área de la curva de brillo al variar la razón de dosis. A 15 Gy, ocurre lo contrario, pues la muestra sin dopar, M3, es la que presenta mayor variación del área por efecto de la razón de dosis.

El mismo efecto de la razón de dosis se observó en ambas muestras, la respuesta TL aumenta al aumentar la razón de dosis, pero la estructura de la curva de brillo se sigue manteniendo igual.

El efecto de la razón de dosis puede estar relacionado con la competencia entre los mecanismos de llenado y vaciado de trampas a lo largo del proceso de recombinación<sup>[49]</sup>, por el cambio en la tasa de energía depositada y a la competencia entre el proceso de recombinación y el proceso de reatrapamiento durante la irradiación<sup>[11]</sup>. Esto se ha observado en materiales dosimétricos tales como CaSO<sub>4</sub> : Dy y en LiF: Mg, Ti<sup>[64]</sup>. Sin embargo, todavía no es del todo claro la explicación del comportamiento de la respuesta TL provocado por la razón de dosis.

## 4.4. Reproducibilidad de lectura

Dado a que un material dosimétrico termoluminiscente debe tener la propiedad deseable que su respuesta TL sea reproducible bajo las mismas condiciones experimentales, las películas de diamante se irradiaron a la dosis de 400 Gy con una razón de dosis de 81.11 Gy/min.

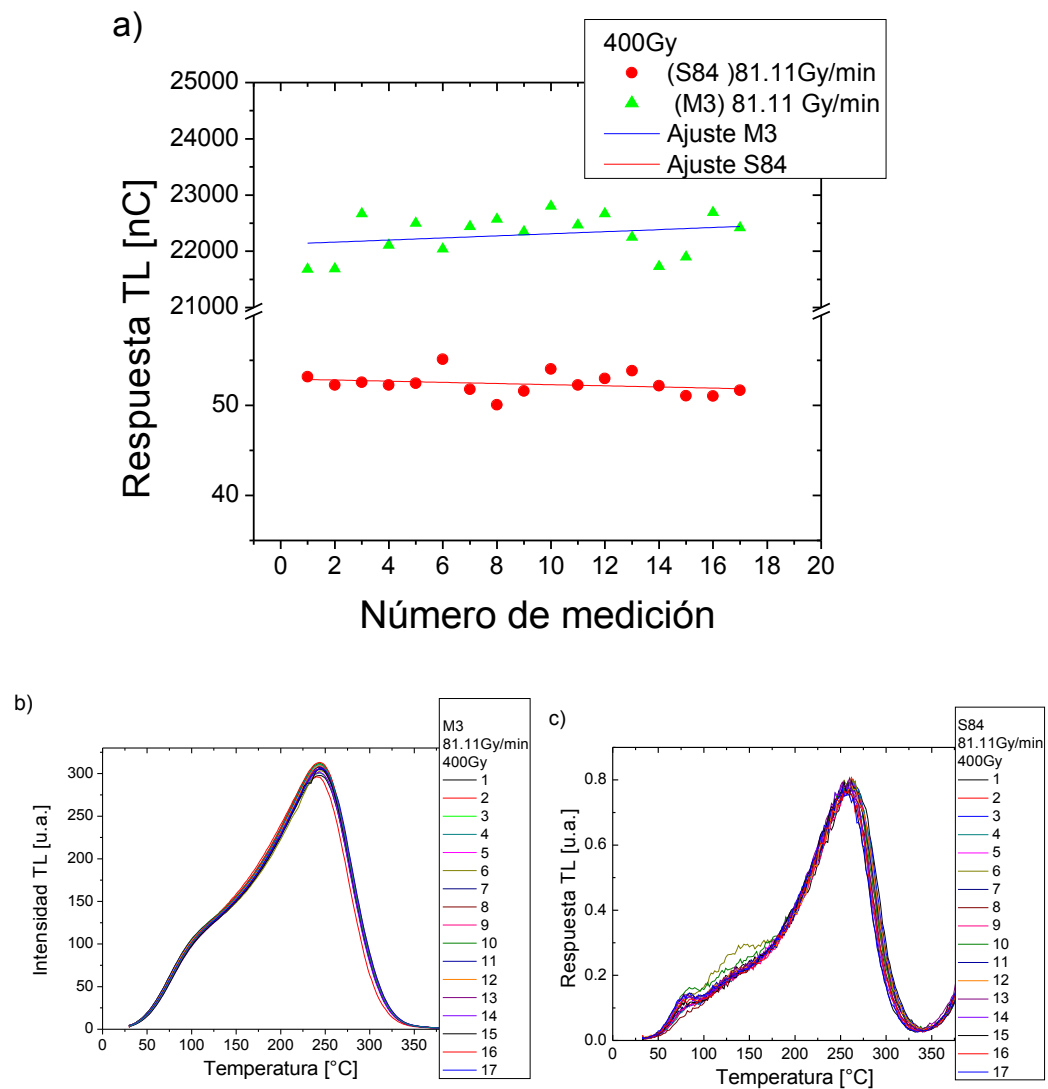


Figura 4.10: a) *Reproducibilidad para ambas muestras con sus respectivos ajustes lineales.* b) *Curvas de brillo de la reproducibilidad para M3.* c) *Curvas de brillo de la reproducibilidad de S84.*

La muestra M3 tiene una respuesta TL promedio de  $22292,9 \pm 89,9$ , desviación estándar respecto a la media de 1.6 % y coeficiente de determinación  $R^2 = 0,001$ , ver Figura 4.10. La muestra S84 presenta una respuesta TL promedio de  $52,3 \pm 0,3$ , una desviación estándar respecto a la media de 2.3 % y coeficiente de determinación de  $R^2 = 0,007$ . Es común que exista pérdida de señal TL para algunos fósforos entre la irradiación y la lectura de la señal TL debido a procesos de recombinación a temperatura ambiente<sup>[65]</sup>.

## 4.5. Decaimiento de la señal TL

Existen distintos factores que pueden afectar el decaimiento de la señal TL, como son la temperatura, la luz y los antecedentes de irradiación de la muestra. La pérdida de la señal TL también puede ocurrir a temperatura ambiente, debido a que existe la probabilidad de que los portadores de carga escapen de sus estados atrapados y con ello disminuya la intensidad de las emisiones TL. Esta es una característica importante de evaluar al momento de caracterizar materiales que pueden ser utilizados con fines dosimétricos.

Se estudió la pérdida de la intensidad luminosa realizando dos experimentos: decaimiento por fading y decaimiento por exposición a luz verde (532nm). El decaimiento por fading consiste en dejar que la señal TL decaiga a temperatura ambiente posterior a la irradiación, dejando la muestra en un lugar oscuro por ciertos intervalos de tiempo antes de medir su intensidad TL<sup>[66]</sup>. Por su parte, el decaimiento por exposición a luz verde consiste en exponer la muestra, después de la irradiación, a una cierta longitud de onda y a distintos intervalos de tiempo, en nuestro caso se usó una longitud de onda de 532 nm. Esta longitud de onda estimula los centros Vacancia-Nitrógeno (NV)<sup>[67]</sup>, mediante la absorción de energía, resultando en la fotodespoblación del centro. Se pueden observar los cambios que ocurren en las curvas de brillo después de la estimulación óptica para obtener las relaciones entre las trampas TL y los centros activados ópticamente<sup>[68]</sup>.

La Figura 4.11 a), presenta el decaimiento por fading, los valores de Respuesta TL han sido normalizados<sup>1</sup>. La muestra M3 fue irradiada a 15 Gy

---

<sup>1</sup>Las curvas sin normalizar se encuentran en el Apéndice B de esta tesis.

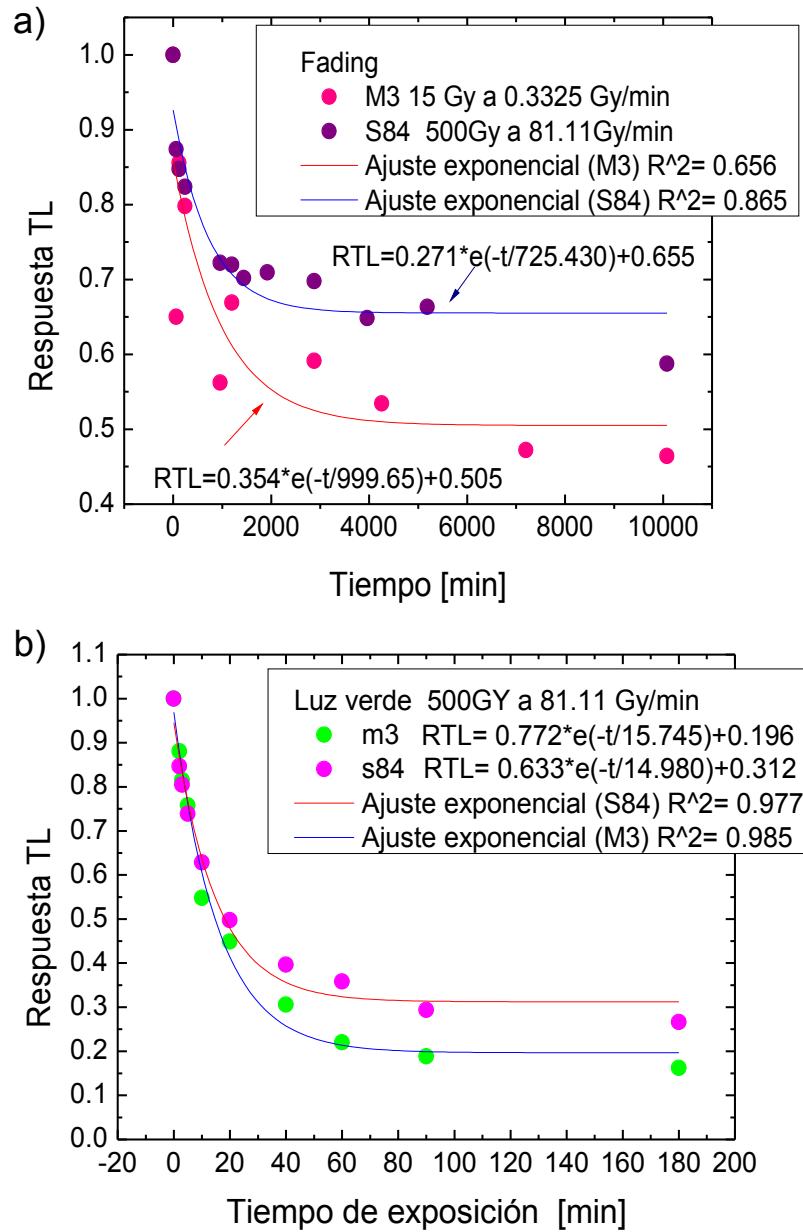


Figura 4.11: a) Decaimiento por fading normalizado para S84 y en el recuadro para M3. b) Decaimiento por exposición a luz verde normalizado para la muestra M3 y en el recuadro para S84. En ambas imágenes se muestran los mejores ajustes exponenciales para las muestras, para fading y por exposición a luz verde.

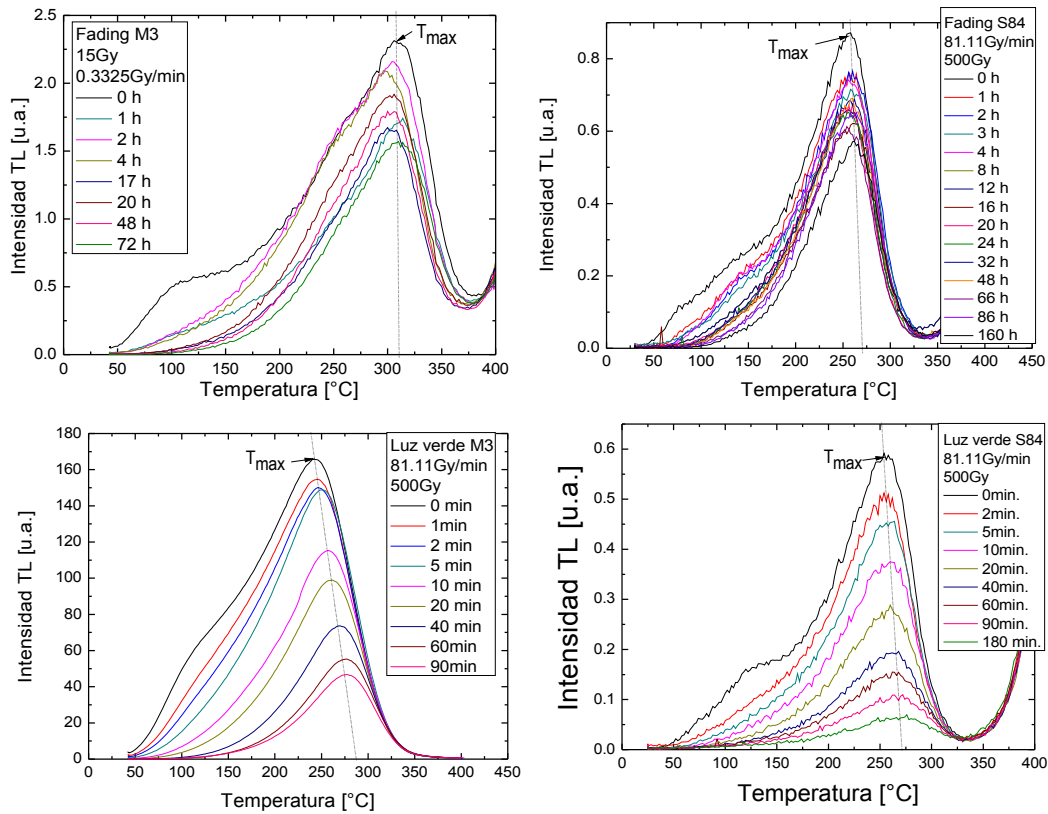


Figura 4.12: Curvas de brillo de decaimiento por fading para a) M3 y b) S84. Curvas de brillo por decaimiento por exposición a luz verde para c) M3 y d) S84.

con razón de dosis de 0.3325 Gy/min, el decaimiento de la señal es de 40.8 % en aproximadamente 2 días (48 h). La señal TL de la muestra dopada con nitrógeno, S84, decae 30.3 % también en un periodo de 2 días.

De acuerdo con el comportamiento del fading de las muestras de la película de diamante, es posible que las impurezas de nitrógeno retardan el efecto de recombinación pues son térmicamente muy estables. El fading de la señal también puede estar influenciada por la estabilidad de los centros de recombinación en el sólido.

El decaimiento es mucho más rápido cuando se utilizó luz verde que debido al fading como se observa en la normalización en la Figura 4.11 b). Cuando se expone a luz verde, M3 alcanza un decaimiento de 55.13 % en 20 minutos



exposición, por su parte S84 presenta un decaimiento basado en los datos experimentales de 50.2% en el mismo intervalo de tiempo. Las ecuaciones que aproximan estos decaimientos son de la forma:

$$Y = A \exp^{\frac{-x}{b}} + c$$

Con a, b, c = constantes

Las respectivas curvas de brillo del fading para las muestras M3 y S84 se presentan en la Figura 4.12.

## 4.6. Blanqueo térmico

Como las curvas de brillo en ambas muestras presentan una estructura compleja, es decir, solo se observan dos o tres posibles picos TL, se llevó a cabo el blanqueo térmico. Esta es una forma de conocer los posibles picos que puede contener la envolvente TL de la muestra y además puede indicar el posible decaimiento del fading que es más lento. El blanqueo térmico ayuda a investigar la distribución probable de las trampas en este tipo de sólido.

El blanqueo térmico se llevó a cabo utilizando incrementos de 25°C sobre el intervalo de temperatura de 50 a 300°C. En la Figura 4.13, se presenta a 0°C una señal muy intensa, a 50°C la señal ya ha decaído y si continuamos con el tratamiento térmico hasta aproximadamente una temperatura de 175°C, la señal ha disminuido la mitad de la intensidad TL de 450 a 225 u.a. para la muestra M3 y de 0.8 a 0.4 u.a. para la S84 a una temperatura de 200°C.

Con el tratamiento térmico también se logra una curva más definida, pues se elimina el hombro creado por trampas poco profundas en ambas muestras. En M3 el hombro que está a una temperatura de aproximadamente 100°C es eliminado al calentar hasta 150°C dejando un pico mejor definido. Para la muestra S84 se observan dos hombros, el primero a 75°C que prácticamente desaparece al calentar la muestra hasta 75°C, sin embargo, existe un segundo hombro más ancho el cual desaparece cuando se calienta la muestra a 175°C con lo que se obtiene una curva más limpia. Aparentemente las impurezas del

nitrógeno en la muestra ayudaron en la formación de picos que se encuentran a temperaturas bajas en la curva de brillo.

Ambas muestras tienen picos máximos TL muy anchos y poco simétricos, lo que nos lleva a pensar que no son curvas de primer orden, así mismo al aumentar la dosis de irradiación no se ve un claro desplazamiento del pico máximo ( $T_{max}$ ) hacia temperaturas menores en sus respectivas curvas de brillo lo que significa que tampoco son de segundo orden. Por tanto podemos suponer que las curvas de brillo de las muestras son en realidad la suma o el traslape de varios picos, es decir, involucran más de una distribución de trampas. Como las curvas de brillo son muy anchas, lo que indica que tienen una estructura compleja, se requiere determinar la distribución de picos que hay debajo de dicha curva. Este tipo de estructuras complejas se estudia con el modelo de Cinética de Orden General. Con este modelo se obtuvieron los parámetros cinéticos de las deconvoluciones realizadas a las curvas de brillo para 600Gy a razones de dosis de 21.5 Gy/min y 81.11 Gy/min, así como las deconvoluciones de curvas obtenidas para ambas muestras tanto para fading como para exposición a luz verde por 0 horas y por 1 hora.

## 4.7. Análisis estructural de las curvas de brillo

Como hemos mencionado, las curvas de brillo de ambas muestras, tienen una forma compleja, lo cual ocurre frecuentemente en materiales usados para dosimetría. Existen varios métodos para realizar el análisis de la estructura de las curvas de brillo, estos son teóricos o experimentales y nos permiten obtener los llamados parámetros cinéticos de dichas curvas. Tales como el método de levantamiento inicial (initial rise), el método basado en la temperatura máxima, método de medición de áreas, método basado en tasas de calentamiento, método de decaimiento isotérmico, métodos basados en la forma de la curva de brillo etc<sup>[70]</sup>. En esta tesis se utilizó el método de la deconvolución computarizada de las curvas de brillo para obtener los parámetros cinéticos. Para utilizarlo se requiere conocer un conjunto de valores iniciales para lo cual se usó el método de initial rise con el que se obtienen valores aproximados de la energía de activación. El resto de valores se ajustaron pro-

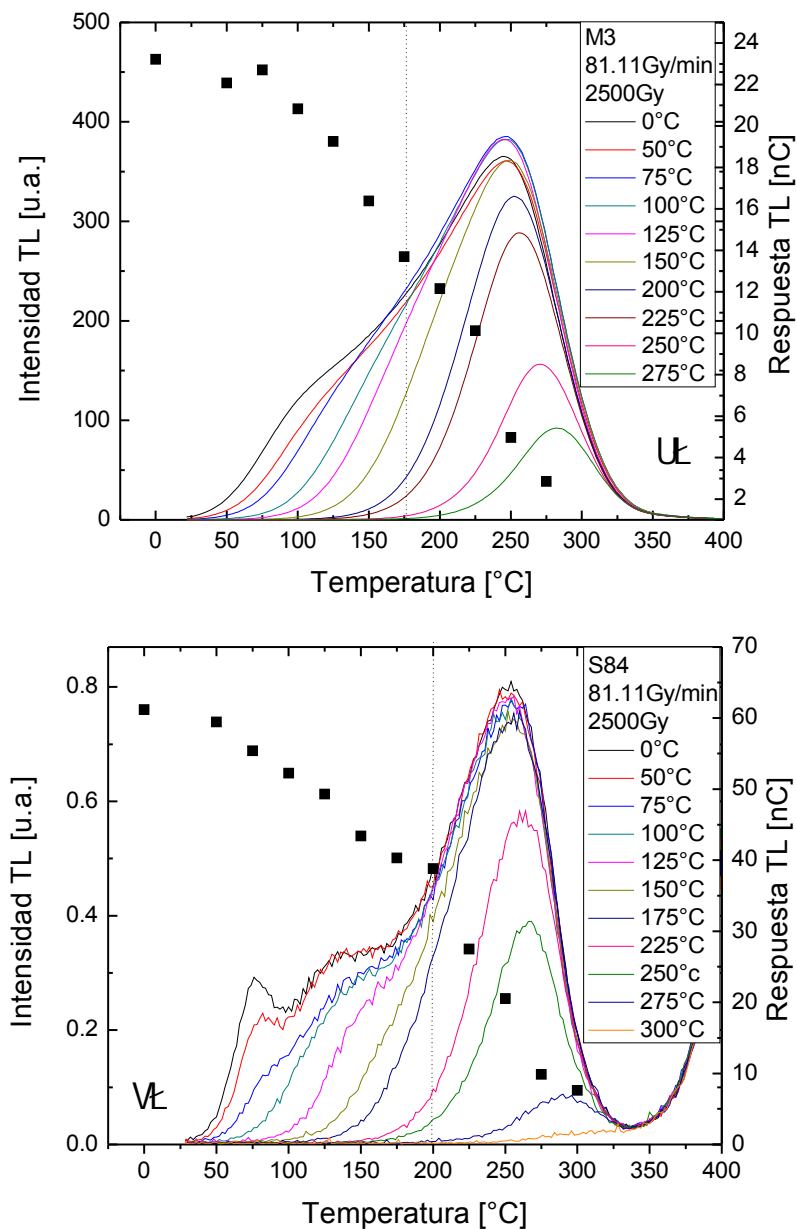


Figura 4.13: Curvas de brillo del blanqueo térmico de 2500 Gy a 81.11 Gy/min, en a) para M3 y en b) para S84. Los cuadros negros indican como va decayendo la respuesta TL [nC], mientras que la línea punteada en cada gráfica marca la temperatura a la cual la respuesta TL ha decaído a la mitad.

porcionando valores físicamente probables al programa, de tal manera que la curva de brillo calculada igualara a la curva de brillo experimental tanto como fuera posible, antes de realizar la deconvolución<sup>[71]</sup>.

Para llevar a cabo las deconvoluciones se debe dar un estimado del número de picos TL en las curvas de brillo, para hacerlo se utilizó el método  $T_M - T_{stop}$ <sup>[72]</sup> que también ayuda a dar mayor precisión de la posición de los máximos TL.

El método  $T_M - T_{stop}$  se llevó a cabo siguiendo estos pasos:

1. Se irradió la muestra a 1500Gy con razón de dosis de 81.11 Gy/min.
2. Se calentó la muestra parcialmente hasta una temperatura denominada  $T_{stop}$ .
3. Se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.
4. Se recalienta hasta 400°C con lector dosimétrico de termoluminiscencia, donde obtenemos el valor de la temperatura donde se encuentra el pico a estudiar de la curva de brillo. Esta temperatura se denomina  $T_M$ .
5. Se repiten los pasos, variando el paso 2 en intervalos de 5°C para S84 y de 4°C para M3 desde una temperatura de 30°C.
6. Finalmente se hace la gráfica de  $T_M - T_{stop}$  de la que se puede obtener la distribución de picos de la curva de brillo envolvente.

Los resultados obtenidos se muestran en las gráficas de la Figura 4.14 donde también se presentan las curvas de brillo a 1500 Gy.

La muestra M3 se aproximó con 4 picos TL. La curva de  $T_M - T_{stop}$  presenta básicamente tres picos, el primero a 130°C, otro a 140°C y el último a 250°C, pero por la forma de la curva es muy probable que exista por lo menos, un pico más en el intervalo de 160 a 250°C, así mismo, puede que existan más picos que no son visibles con este método.

La muestra S84 presenta tres picos en 139, 150 y 258 °C, pero nuevamente por la forma de la curva  $T_M - T_{stop}$  es probable encontrar otro pico en el intervalo de 160 a 258 °C, con lo cual se tendría una mejor definición de la curva de brillo. Por la forma de la curva de brillo de 1500 Gy se observa

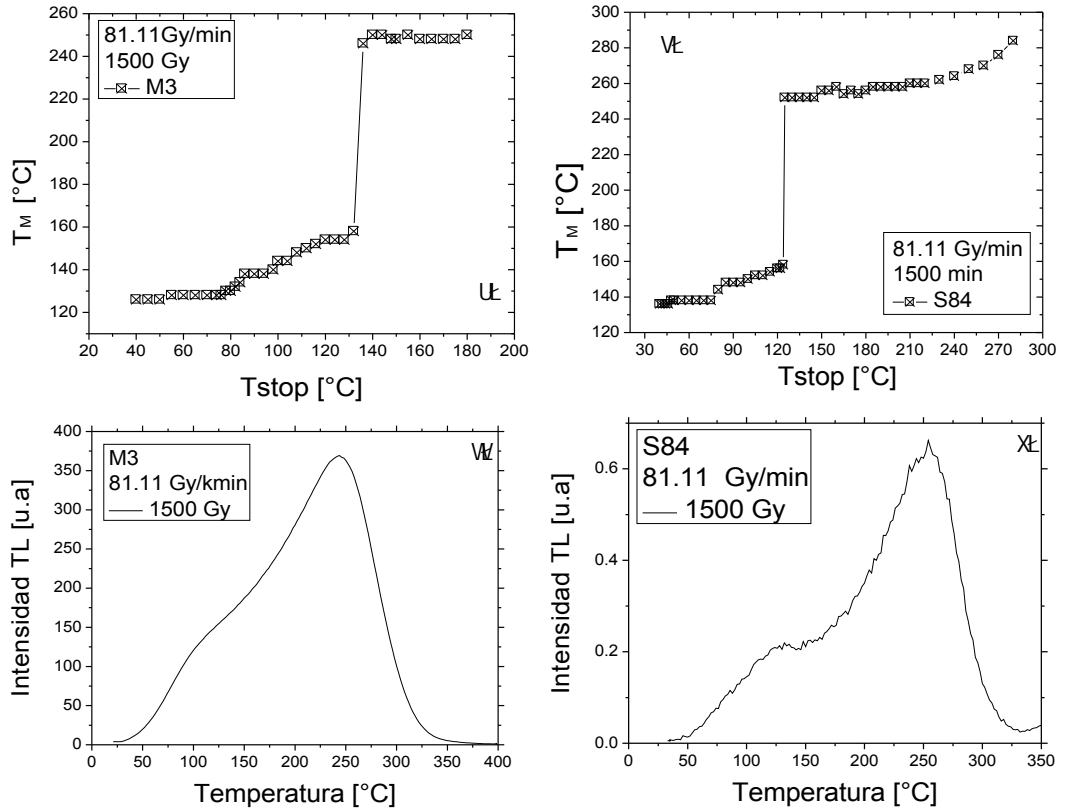


Figura 4.14: Resultados de las curvas  $T_{stop}$  vs  $T_{max}$  de ambas muestras para a) M3 y b) S84. En la parte inferior, las curvas de brillo para c) M3 y en d) S84 respectivamente.

claramente otro pico en aproximadamente 80°C que no es visible en la curva  $T_M - T_{stop}$  correspondiente por efectos del experimento en sí que no permite visualizar picos a temperatura más baja. Así pues, S84 puede contener en sus curvas de brillo mínimo 4 picos.

### 4.7.1. Cálculo de los parámetros cinéticos a diferentes razones de dosis

Dado que la energía de activación, el factor de frecuencia, el valor del orden de la cinética y la razón<sup>2</sup>  $n_0/N$ , son parámetros cinéticos que dan información acerca de las muestras, se calcularon sus valores mediante la deconvolución de las curvas de brillo. Las deconvoluciones se hicieron con un programa en Mathcad 14® que minimiza la relación entre la curva teórica y la experimental<sup>[73]</sup>, devolviendo el valor de las variables que resuelven los sistemas de las ecuaciones definidas.

El programa de computación se basa en la solución de (2.25) que es la ecuación del modelo de Cinética de Orden General (GOK - General Order Kinetic), una función de interpolación entre la de ecuación de cinética de primer y de segundo orden, que considera la fracción de trampas ocupadas al incluir la razón  $\frac{n_0}{N}$ .

El criterio de aceptación de los cálculos que se conoce como FOM (Figure Of Merit) se calcula con la siguiente expresión<sup>[74]</sup>:

$$FOM = \sum_{i=1}^n \frac{|I_{exp}(T_i) - I_{fit}(T_i)|}{A} 100$$

donde  $n$  = número de puntos experimentales,

$I_{exp}(T)$  = intensidad de la curva de brillo experimental,

$I_{fit}(T)$  = intensidad de la curva de brillo ajustada,

$A$  = el área bajo la curva experimental.

Un valor de FOM por debajo del 5% se considera un ajuste aceptable<sup>[75]</sup>.

### Deconvoluciones

Se realizaron las respectivas deconvoluciones a las curvas de brillo con dosis de 600, 5000 y 10 000 Gy a dos razones de dosis diferentes a 81.11Gy/min en Figura 4.15 y a 21.5 Gy/min en Figura 4.16. Con ellas se obtuvieron sus

---

<sup>2</sup>Donde  $n_0$  es la concentración de electrones al tiempo  $t = t_0$  y a temperatura inicial  $T = T_0$  y  $N$  es la concentración de trampas disponibles para electrones.

respectivos parámetros cinéticos, para 81.11 Gy/min en la Tabla 4.1 y 4.2 para 21.5 Gy/min en la Tabla 4.3 y 4.4 respectivamente.

Las curvas de brillo de la muestra M3 se deconvolucionaron con 5 picos con un FOM máximo de 1.5 % para la dosis de 600 Gy; para esta dosis los picos se encuentran a temperaturas de 82, 116, 164, 216 y 258°C, para dosis más grandes los picos presentan un pequeño desplazamiento a temperaturas mayores.

Las curvas de S84 se deconvolucionaron con 4 picos, como predice el método Tstop, esto hace que el FOM aumente en las curvas de 600 Gy hasta un 3.0 % . Los picos de esta deconvolución se encuentran a temperaturas de 80, 130, 204 y 258°C. Si comparamos estos picos con los picos predichos por el método Tstop vemos que pudieran ser concordantes: el cuarto pico a 258°C es el mismo para ambos métodos, el pico de 204°C presente en la deconvolución es el que se propone con el método Tstop que se encuentra en el intervalo del salto de la gráfica 4.14 b) entre 160 y 258°C, el pico de 130°C de la deconvolución podría estar ligeramente desplazado y ser el de 139 °C del método Tstop y al mismo tiempo, este pico estaría traslapado con el de 80°C predicho en la deconvolución.

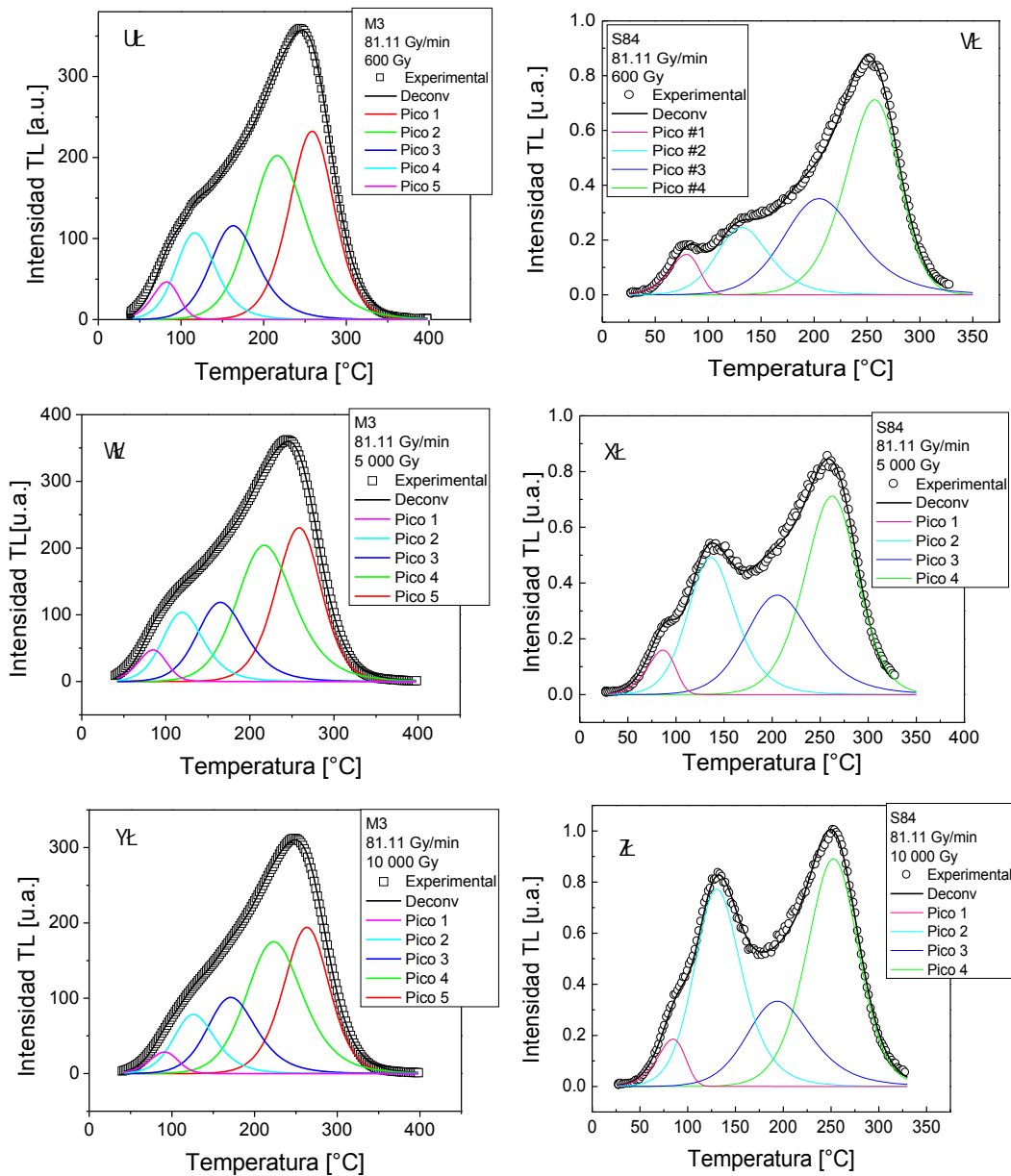


Figura 4.15: Deconvoluciones de las curvas hechas a 81.11 Gy/min para a) M3 a 600 Gy, b) S84 a 600 Gy, c) M3 a 5000 Gy, d) S84 a 5000 Gy, e) M3 a 10 000 Gy y f) S84 a 10 000 Gy.



Dosis	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
600 Gy	Pico 1	82	0.76	$9.1 \times 10^{10}$	1.3	$7.1 \times 10^{-4}$	1.5%
	Pico 2	116	0.75	$2.2 \times 10^{11}$	2.0	$2.5 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	164	0.78	$3.2 \times 10^{10}$	2.0	$2.7 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	216	0.81	$2.3 \times 10^9$	1.9	$5.6 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	258	1.11	$3.9 \times 10^9$	1.6	0.59	
5000 Gy	Pico 1	84	0.75	$8.0 \times 10^{10}$	1.4	$7.4 \times 10^{-4}$	1.4%
	Pico 2	120	0.75	$2.1 \times 10^{11}$	2.0	$2.4 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	164	0.78	$2.9 \times 10^{10}$	2.0	$2.7 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	218	0.81	$2.3 \times 10^9$	1.9	$5.6 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	258	1.11	$3.8 \times 10^9$	1.6	0.59	
10000 Gy	Pico 1	92	0.76	$7.3 \times 10^{10}$	1.4	$4.2 \times 10^{-4}$	1.1%
	Pico 2	126	0.76	$2.0 \times 10^{11}$	2.0	$1.8 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	172	0.79	$2.8 \times 10^{10}$	2.0	$2.3 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	222	0.83	$2.0 \times 10^9$	1.9	$4.9 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	264	1.11	$3.3 \times 10^9$	1.6	0.51	

Tabla 4.1: Valores de los parámetros cinéticos obtenidos de la muestra M3 a 81.11 Gy/min a 600, 5000 y 10 000 Gy.

Dosis	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
600 Gy	Pico #1	80	0.78	$3.7 \times 10^{10}$	1.1	$2.7 \times 10^{-4}$	3.0%
	Pico #2	130	0.79	$6.6 \times 10^{11}$	2.0	$8.2 \times 10^{-4}$	
	Pico #3	204	0.78	$4.5 \times 10^9$	2.0	$1.65 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	258	1.06	$1.1 \times 10^9$	1.3	0.59	
5 000 Gy	Pico #1	86	0.78	$3.0 \times 10^{10}$	1.1	$3.0 \times 10^{-4}$	2.8%
	Pico #2	136	0.79	$4.1 \times 10^{11}$	2.0	$1.64 \times 10^{-3}$	
	Pico #3	206	0.78	$6.5 \times 10^9$	2.0	$1.65 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	262	1.06	$1.4 \times 10^9$	1.5	0.64	
10 000 Gy	Pico #1	84	0.78	$2.4 \times 10^{10}$	1.1	$3.5 \times 10^{-4}$	2.6%
	Pico #2	130	0.79	$2.5 \times 10^{11}$	2.0	$2.55 \times 10^{-3}$	
	Pico #3	194	0.78	$8.0 \times 10^9$	2.0	$1.5 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	252	1.06	$1.3 \times 10^9$	1.5	0.79	

Tabla 4.2: Valores de los parámetros cinéticos obtenidos de la muestra S84 a 81.11 Gy/min a 600, 5000 y 10 000 Gy.

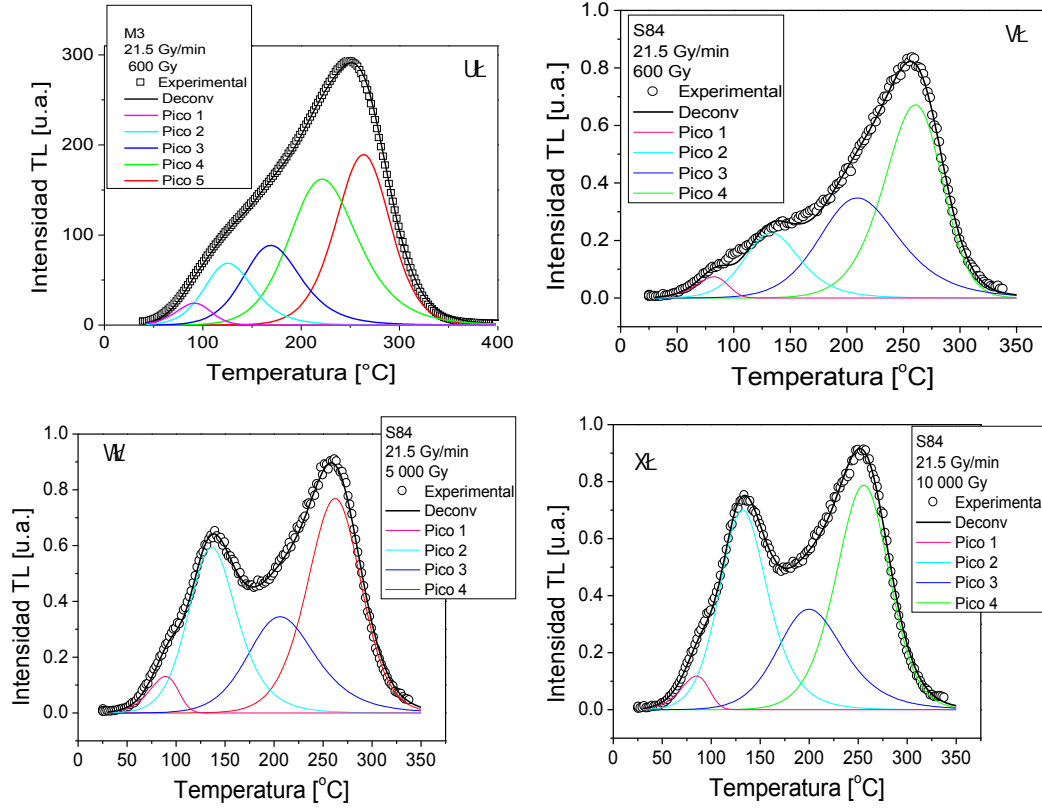


Figura 4.16: Deconvolución a 21.5 Gy/min para a) M3 a 600 Gy, b) S84 a 600 Gy, c) S84 a 5000 Gy y d) S84 a 10 000 Gy.

Dosis	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
600 Gy	Pico 1	92	0.74	$5.7 \times 10^{10}$	1.4	$3.5 \times 10^{-4}$	1.2%
	Pico 2	126	0.76	$2.1 \times 10^{11}$	2.0	$1.7 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	168	0.78	$3.1 \times 10^{10}$	2.0	$2.1 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	222	0.81	$2.3 \times 10^9$	1.9	$4.6 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	264	1.11	$3.5 \times 10^9$	1.6	0.49	

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos obtenidos de la muestra M3 a 21.5 Gy/min a 600 Gy.

Dosis	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
600 Gy	Pico #1	80	0.78	$4.5 \times 10^{10}$	1.1	$1.35 \times 10^{-4}$	3.2%
	Pico #2	134	0.79	$8.5 \times 10^{11}$	2.0	$7.5 \times 10^{-4}$	
	Pico #3	210	0.78	$4.5 \times 10^9$	2.0	$1.65 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	262	1.06	$1.1 \times 10^9$	1.3	0.56	
5 000 Gy	Pico #1	90	0.78	$2.5 \times 10^{10}$	1.1	$2.5 \times 10^{-4}$	2.1%
	Pico #2	136	0.80	$3.4 \times 10^{11}$	2.0	$1.98 \times 10^{-3}$	
	Pico #3	206	0.78	$6.5 \times 10^9$	2.0	$1.6 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	262	1.08	$1.4 \times 10^9$	1.5	0.69	
10 000 Gy	Pico #1	84	0.78	$3.5 \times 10^{10}$	1.1	$2.2 \times 10^{-4}$	2.2%
	Pico #2	132	0.80	$3.5 \times 10^{11}$	2.0	$2.3 \times 10^{-3}$	
	Pico #3	200	0.78	$8.0 \times 10^9$	2.0	$1.6 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	258	1.06	$1.3 \times 10^9$	1.5	0.70	

Tabla 4.4: Parámetros cinéticos obtenidos de la muestra S84 a 21.5 Gy/min a 600, 5000 y 10 000 Gy.

### Deconvolución de curvas de brillo obtenidas por fading

Las deconvoluciones también se realizaron para las curvas de brillo obtenidas del decaimiento por fading, Figura 4.17. Con ellas se pretende conocer el valor de los parámetros cinéticos con objeto de saber cuales varían al exponer la muestra a temperatura ambiente en ciertos intervalos de tiempo.

Así, M3 se aproximó con 5 picos cuya intensidad se ve disminuida aún con decaimiento de una hora. Para el caso de S84 la mejor aproximación fue con 4 picos. Sus respectivos parámetros cinéticos se presentan en la Tabla 4.5 para M3 y en la Tabla 4.6 para S84.

En el decaimiento por fading se encontró para la muestra M3 energías de activación con valores desde 0.76 hasta 1.11 eV. Para S84 la energía de activación varía de 0.78 a 1.06 eV. Estos valores de  $E$  junto con los del orden de la cinética  $b$  se mantienen independientemente del fading de una hora. Por otro lado, los valores del factor de frecuencia  $s$  y la concentración inicial de portadores de trampas ( $n_0/N$ ) cambian con el fading de una hora en ambas muestras.

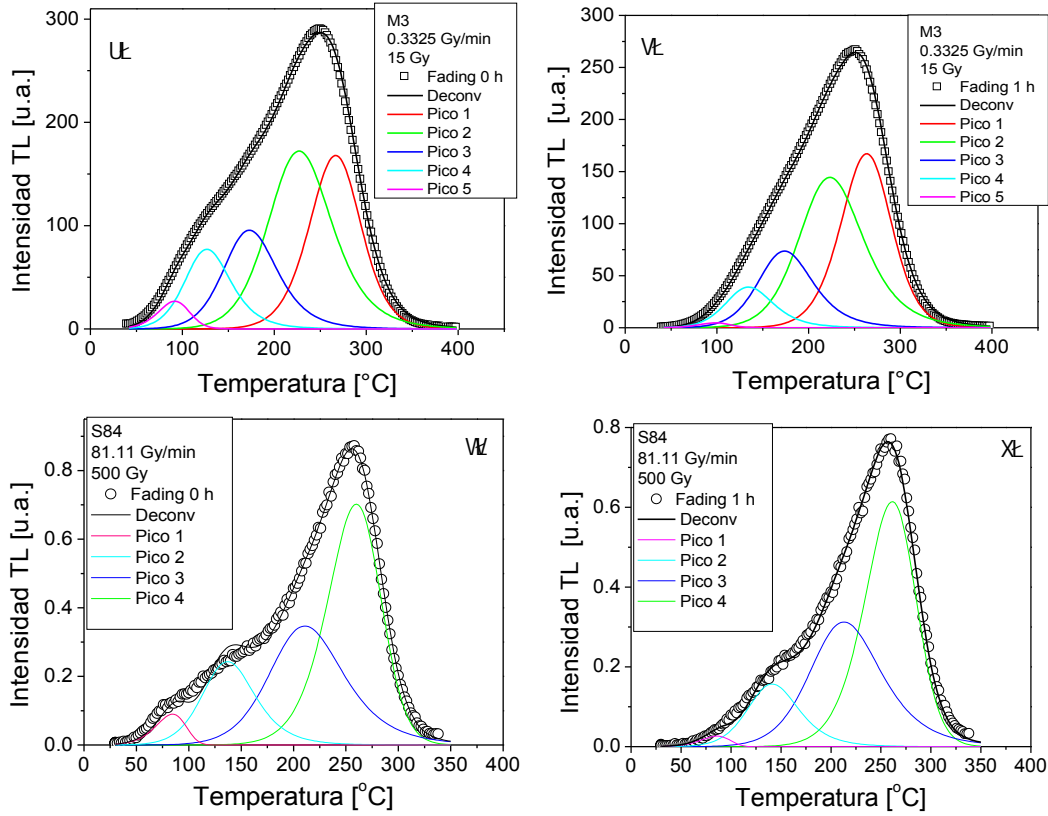


Figura 4.17: Curvas deconvolucionadas del fading de ambas muestras para M3 a 0.3325 Gy/min a 15 Gy en a) sin exposición y en b) 1h de exposición. Así mismo para S84 a 81.11 Gy/min a 500 Gy en c) sin exposición y en d) 1h de exposición.

Fading	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
0 h	Pico 1	92	0.76	$7.2 \times 10^{10}$	1.4	$3.8 \times 10^{-4}$	1.4%
	Pico 2	126	0.76	$2.1 \times 10^{11}$	2.0	$1.7 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	172	0.79	$2.3 \times 10^{10}$	1.9	$2.2 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	226	0.82	$1.3 \times 10^9$	1.9	$4.9 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	266	1.11	$3.1 \times 10^9$	1.6	0.45	
1 h	Pico 1	98	0.77	$6.0 \times 10^{10}$	1.3	$7.4 \times 10^{-5}$	1.2%
	Pico 2	134	0.76	$2.2 \times 10^{11}$	2.0	$9.2 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	174	0.79	$2.9 \times 10^{11}$	2.0	$1.8 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	224	0.81	$2.2 \times 10^9$	1.9	$4.3 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	264	1.11	$3.5 \times 10^9$	1.6	0.42	

Tabla 4.5: Valores de los parámetros cinéticos del fading de M3.

Fading	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
0 h	Pico #1	84	0.78	$3.7 \times 10^{10}$	1.1	$1.67 \times 10^{-5}$	3.6%
	Pico #2	136	0.79	$6.6 \times 10^{11}$	2.0	$8.2 \times 10^{-4}$	
	Pico #3	212	0.78	$4.5 \times 10^9$	2.0	$1.65 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	260	1.06	$1.34 \times 10^9$	1.3	0.58	
1 h	Pico #1	86	0.78	$3.7 \times 10^{10}$	1.1	$5.5 \times 10^{-5}$	3.4%
	Pico #2	140	0.79	$7.8 \times 10^{11}$	2.0	$5.4 \times 10^{-4}$	
	Pico #3	212	0.78	$4.5 \times 10^9$	2.0	$1.5 \times 10^{-3}$	
	Pico #4	262	1.06	$1.3 \times 10^9$	1.3	0.51	

Tabla 4.6: Valores de los parámetros cinéticos del fading de S84.

Los materiales dosimétricos ideales no debieran presentar un fading alto a temperatura ambiente, pues se busca que el material sea estable. En el caso de nuestras películas de diamante hay una pérdida de señal TL de 34.9% en una hora para la muestra M3 y de 12.6% para S84 en el mismo periodo de tiempo. Este comportamiento se debe a que las mediciones fueron hechas incluyendo los picos 1 y 2, que están a temperaturas bajas, y que son muy inestables térmicamente comparados con los picos 3, 4 y 5 a temperaturas altas, que en general son mucho más estables, Figura 4.17. Se pueden reducir estos porcentajes dando a las muestras un tratamiento de blanqueo térmico u óptico después de irradiarlas, para eliminar los picos que están a temperaturas bajas y trabajar solamente con los picos más estables de temperaturas altas y así mejorar los valores obtenidos.

### Deconvolución de las curvas TL obtenidas con luz verde

Las impurezas de vacancias de nitrógeno son sensibles a recombinarse en presencia de luz verde (532nm). Las muestras fueron expuestas a luz verde después de ser irradiadas y sus deconvoluciones respectivas se presentan en la Figura 4.18. Es importante notar que con una hora de exposición a luz verde, las curvas de brillo complejas de ambas muestras se han transformado en curvas de brillo más definidas, formadas por los picos más estables que son los que se encuentran a temperaturas altas. Para M3 son los picos 3, 4 y 5 y para S84 los picos 3 y 4 principalmente. Con las deconvoluciones se

pretende verificar cuales de los parámetros cinéticos cambian su valor debido a la exposición a luz verde.

Las curvas de brillo de la muestra M3 se deconvolucionaron con 5 picos para 0 horas de exposición. Sin embargo, el decaimiento después de una hora fue tal que solo fueron necesarios 3 picos para su deconvolución, sobreviviendo solo aquellos que están a temperaturas altas, estos presentan desplazamiento a temperaturas más altas después de 1 h de exposición a la luz. La intensidad de la curva expuesta a luz verde durante 1 hora disminuyó 77.9%. La energía de activación  $E$  y el orden de cinética  $b$  son valores que se mantienen casi iguales a 0 y 1 h de exposición, Tabla 4.7.

La muestra dopada S84, se ajustó con 4 picos de tipo gaussiano tanto para 0 horas como para 1 hora. La intensidad de la curva expuesta a luz verde durante 1 hora disminuyó 64.1%. Nuevamente la energía de activación y el orden de la cinética son casi los mismos para ambas horas analizadas, Tabla 4.8. Los picos que conforman la envolvente alcanzaron valores de orden de cinética  $b$  de mínimo 1.1 (pico 1) y máximo de 2.0 (picos 2 y 3).

Si comparamos el decaimiento de la señal por exposición a luz verde en un intervalo de 1 hora, con el de exposición al medio ambiente en el mismo intervalo de tiempo, vemos que el decaimiento por exposición a luz verde es mayor. Esto se debe a que durante la exposición a luz verde se libera mayor número de portadores de carga que durante la exposición al medio ambiente, lo que hace que el número de recombinaciones durante el calentamiento disminuya y por tanto lo haga la señal TL.

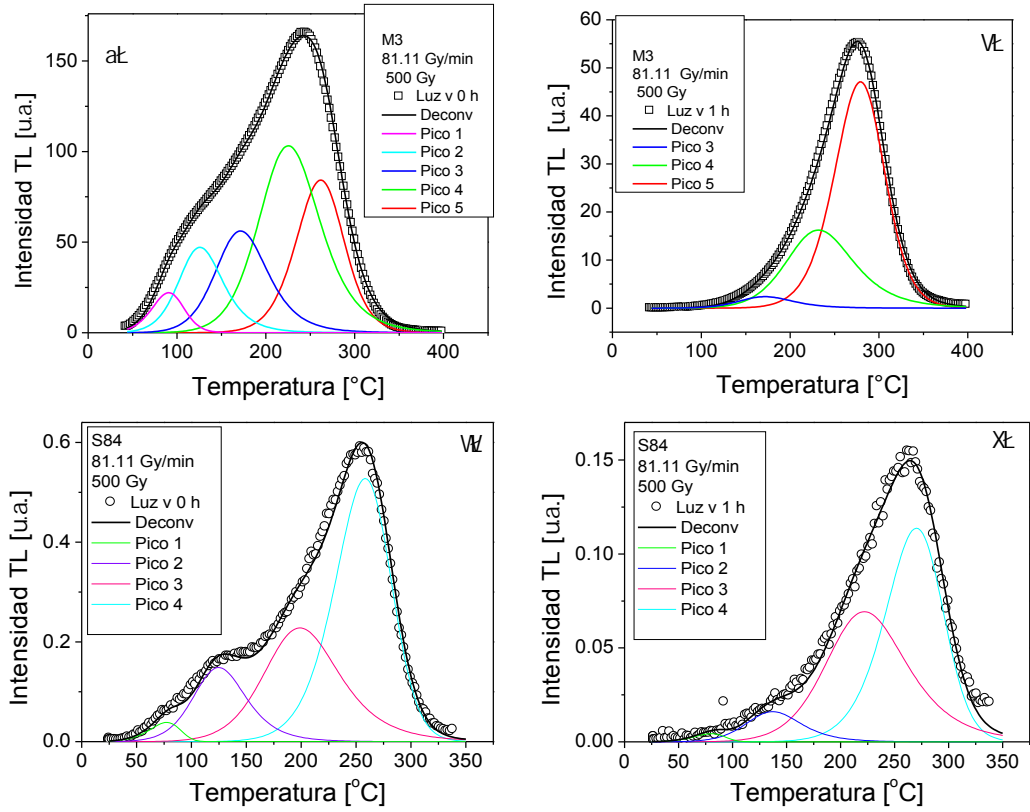


Figura 4.18: Decaimiento por exposición a luz verde para a) M3 sin exposición, b) M3 con 1 h de exposición, c) S84 sin exposición y d) S84 con 1 hora de exposición.

Luz verde	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
<i>0 h</i>	Pico 1	90	0.73	$6.9 \times 10^{10}$	1.4	$3.7 \times 10^{-4}$	1.5%
	Pico 2	126	0.75	$2.9 \times 10^{11}$	2.0	$1.2 \times 10^{-3}$	
	Pico 3	172	0.78	$3.4 \times 10^{10}$	2.0	$1.5 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	226	0.82	$2.6 \times 10^9$	1.9	$3.0 \times 10^{-3}$	
	Pico 5	262	1.11	$7.1 \times 10^9$	1.6	0.18	
<i>1 h</i>	Pico 1	-	-	-	-	-	1.7%
	Pico 2	-	-	-	-	-	
	Pico 3	172	0.75	$4.0 \times 10^{11}$	2.0	$7.0 \times 10^{-5}$	
	Pico 4	232	0.78	$8.0 \times 10^9$	2.0	$4.9 \times 10^{-4}$	
	Pico 5	280	1.11	$3.6 \times 10^9$	1.5	0.12	

Tabla 4.7: Valores de los parámetros cinéticos de la exposición a luz verde de *M3*.

Luz verde	Picos	$T_{max}$ [°C]	$E$ [eV]	$s$ [s <sup>-1</sup> ]	$b$	$n_0/N$	FOM
<i>0 h</i>	Pico 1	78	0.78	$4.5 \times 10^{10}$	1.1	$7.0 \times 10^{-5}$	3.2%
	Pico 2	124	0.79	$1.6 \times 10^{12}$	2.0	$4.8 \times 10^{-4}$	
	Pico 3	200	0.78	$8.5 \times 10^9$	2.0	$1.05 \times 10^{-3}$	
	Pico 4	258	1.06	$1.05 \times 10^9$	1.3	0.44	
<i>1 h</i>	Pico 1	80	0.78	$4.5 \times 10^{10}$	1.1	$8.0 \times 10^{-6}$	5.0%
	Pico 2	138	0.80	$6.5 \times 10^{12}$	2.0	$5.5 \times 10^{-5}$	
	Pico 3	222	0.78	$9.5 \times 10^9$	2.0	$3.5 \times 10^{-4}$	
	Pico 4	270	1.06	$9.5 \times 10^8$	1.3	$9.9 \times 10^{-2}$	

Tabla 4.8: Valores de los parámetros cinéticos de la exposición a luz verde de *S84*.





## Conclusiones

---

El diamante es un material que tiene características físicas y químicas que lo hacen único, como su número atómico ( $Z=6$ ) que se aproxima al número atómico efectivo del tejido suave humano ( $Z=7.4$ ), por lo que puede ser utilizado como un material adecuado para dosimetría o para detección de radiación ionizante.

Las películas de diamante sintético son una de las formas más utilizadas en dosimetría, sin embargo, los parámetros que se pueden variar durante su crecimiento, tales como el espesor, proporción de los gases mezclados, impurezas, proporción formas del carbono (diamante, grafito ordenado y desordenado), etc., son importantes porque determinan la calidad de la película y de ello depende la respuesta que presenta ante la radiación. En esta tesis se estudió la respuesta termoluminiscente de dos películas de diamante sintético expuestas a radiación gamma.

Los resultados de esta tesis mostraron que la presencia de nitrógeno sustitucional en la película S84 inhibe en gran medida la respuesta TL. La muestra pura M3 presenta respuesta TL hasta 400 veces mayor que la muestra dopada con nitrógeno S84, esto independientemente de la razón de dosis. La intensidad TL es mayor al aumentar la dosis.

Se observó una región de linealidad diferente para cada razón de dosis en ambas muestras. M3 tenía un intervalo de entre 25 a 100 Gy para una razón de dosis de 21.5 Gy/min, mientras que a 81.11 Gy/min el intervalo es de 90 a 600Gy. Así mismo, S84, presenta un intervalo de linealidad a 21.5 Gy/min

de 50 a 100 Gy, mientras que para la razón de dosis de 81.11 Gy/min el intervalo es de 90 a 700Gy.

Se utilizó una cinética de orden general para aproximar la curva de brillo para los experimentos de fading y exposición a luz verde y para diferentes dosis de irradiación (600, 5000 y 10 000 kGy) y razones de dosis (21.5 y 81.11 Gy/min). Se obtuvieron y compararon los parámetros cinéticos<sup>1</sup> de los picos calculados bajo las curvas de brillo (5 picos para M3 y 4 para S84) , donde se observaron energías de activación y orden de cinética iguales para una misma muestra independientemente de la dosis y razón de dosis, indicando que la distribución de trampas casi continua permanece igual para las muestras independientemente de la dosis y razón de dosis. Por otro lado el factor de frecuencia y concentración inicial de electrones en sus trampas presentaron valores del mismo orden independientemente de la dosis y razón de dosis. Entre muestras los valores de los parámetros cinéticos son semejantes, por tratarse del mismo material.

Como ya se mencionó, es muy importante considerar el efecto que causa la razón de dosis, ya que se pueden generar variaciones en la respuesta TL o daños a la muestra. A una dosis fija variando la razón de dosis, la forma de la curva y la temperatura a la que se encuentran los picos máximos se mantienen iguales, pero cambia la respuesta TL. Al aumentar la razón de dosis aumenta la respuesta TL hasta alcanzar la saturación. Es posible que este aumento se deba a la forma en que se llenan las trampas pues se saturan más al irradiar la muestra a razones de dosis altas. También se asocia a la competencia que hay en el proceso de recombinación y reatrapamiento de los portadores de carga.

De las dos muestras estudiadas, la reproducibilidad presenta una desviación estándar respecto a la media de 1.6 % para M3 y de 2.3 % para S84.

Es preferible leer las muestras estudiadas después de la irradiación para evitar el decaimiento de su señal TL por efectos de la temperatura y de la luz que reciben. La muestra M3 decae en dos días 40.8 % y S84 en el mis-

---

<sup>1</sup>Energía de activación ( $E$ ), factor de frecuencia ( $s$ ), orden de cinética ( $b$ ), y la concentración inicial de electrones en sus trampas ( $n_0/N$ ), evaluados por un  $FOM < 5\%$

mo periodo decae 30.2% . Estos porcentajes involucran toda la señal TL. Otros materiales como el TLD-100 presentan un fading que varía apenas un 7% , el TLD-600 y TLD 700 tienen una pérdida global de la señal de 10% en el transcurso de un mes, independientemente del tiempo de exposición a la radiación <sup>[76]</sup>. El LiF:Mg, Ti (TLD -100) encapsulado en PTFE(Teflón) decae 4.4% en un periodo de dos meses<sup>[77]</sup>. Cabe aclarar que estos porcentajes consideran solamente los picos más estables<sup>2</sup>. Por tanto, si utilizamos los resultados del tratamiento térmico para borrar los picos inestables (los de temperaturas bajas) figura 4.13, que son responsables de nuestro 40.8 y 30.2% del decaimiento en 48 h, las muestras M3 y S84 se podrían utilizar para la dosimetría, pues su decaimiento sería más lento. Para las muestras analizadas los picos a temperaturas mayores a 150°C son muy reproducibles. Queda como trabajo posterior el realizar dichas mediciones.

Para un mismo intervalo de tiempo, la exposición a luz verde genera un decaimiento mayor en la respuesta TL que la exposición al medio ambiente en la oscuridad, conocido como fading. El decaimiento de la respuesta TL debido al fading durante hora de la muestra M3, fue de 34.9% y de S84 fue de 12.6% . El decaimiento de la señal debido a la exposición a luz verde en el mismo intervalo de tiempo fue de 77.9% para M3, mientras que para S84 fue de 64.1% .

Se enfatiza la necesidad de trabajos para la caracterización y estudio de películas de diamante que consideren la recombinación de defectos involucrados durante el proceso de irradiación, tales como impureza-vacancia. Así como de trabajos que contemplen condiciones óptimas como concentración de diamante e impurezas de varios tipos, espesor de la película, etc., para el crecimiento de películas de diamante con fines dosimétricos o para ser usado en detección de radiación ionizante por lo que es deseable que sean reproducibles, presenten respuesta TL lineal con la dosis absorbida, independiente de la razón de dosis, sean poco sensibles a la luz y con poco decaimiento de la señal por fading<sup>[26]</sup> .

---

<sup>2</sup>Para considerara los picos más estables de una muestra se le puede hacer un tratamiento térmico antes de leerla. Es importante recordar que el tratamiento térmico que se le da a la muestra antes y/o después de irradiarla puede afectar los resultados obtenidos.



## Índice de términos empleados

---

- Centro de recombinación: estado energético en el que la probabilidad de recombinación con un portador de carga con signo opuesto, es mayor que la probabilidad de la excitación térmica de portadores atrapados.
- Cinética de primer orden: caso en el cual la probabilidad de reatrapamiento es nula.
- Cinética de segundo orden: la probabilidad de reatrapamiento y recombinación son comparables.
- Cinética de orden general: función de interpolación entre cinética de primer y segundo orden.
- Curva de brillo: suma de todos los picos formados conforme se aumenta la temperatura de la muestra. Formados por la recombinación de los electrones al irse liberando de las trampas, lo que va generando intensidades diferentes, llega a un valor máximo y posteriormente disminuye. Así definimos la curva de brillo como la suma de todos los picos formados.
- CVD: depósito de vapores de sustancias Químicas.
- Energía de activación: energía requerida para liberar a un portador de carga atrapado, es decir, la profundidad de la trampa.
- Nivel de demarcación: nivel de energía en el cual la probabilidad de excitación térmica y la probabilidad de recombinación son iguales.

- TL: termoluminiscencia.
- TLD: lector dosimétrico de termoluminiscencia.
- Trampa: estado energético en el que la probabilidad de excitación térmica de un portador de carga es mayor a la probabilidad de recombinación entre cargas.
- Trampas térmicamente desconectadas: son trampas muy profundas (con mayor energía de activación en la banda de energía prohibida) que mantienen atrapada la población de electrones durante el vaciado de las trampas.

## Decaimiento por Fading

---

Se presentan las curvas obtenidas de las mediciones de decaimiento por a) fading y de b) decaimiento por exposición a luz verde. En las cuales se grafica la variación de la respuesta TL debido al tiempo de exposición.

Para el experimento de fading, la muestra M3 se irradió con una dosis de 15 Gy a 0.3325 Gy/min con un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,73$ . Por su parte, la muestra S84 se irradió a 500 Gy con razón de dosis de 81.11Gy/min, esta presenta coeficiente de determinación  $R^2 = 0,86$ .

Para las mediciones de exposición a luz verde, ambas muestras se irradiaron a 500Gy con razón de dosis de 81.11Gy/min. M3 presenta un coeficiente de determinación  $R^2 = 0,98$ ; para la muestra S84 es de  $R^2 = 0,97$ .

Las líneas rojas representan el mejor ajuste exponencial de la muestra S84, así mismo la línea azul para M3.



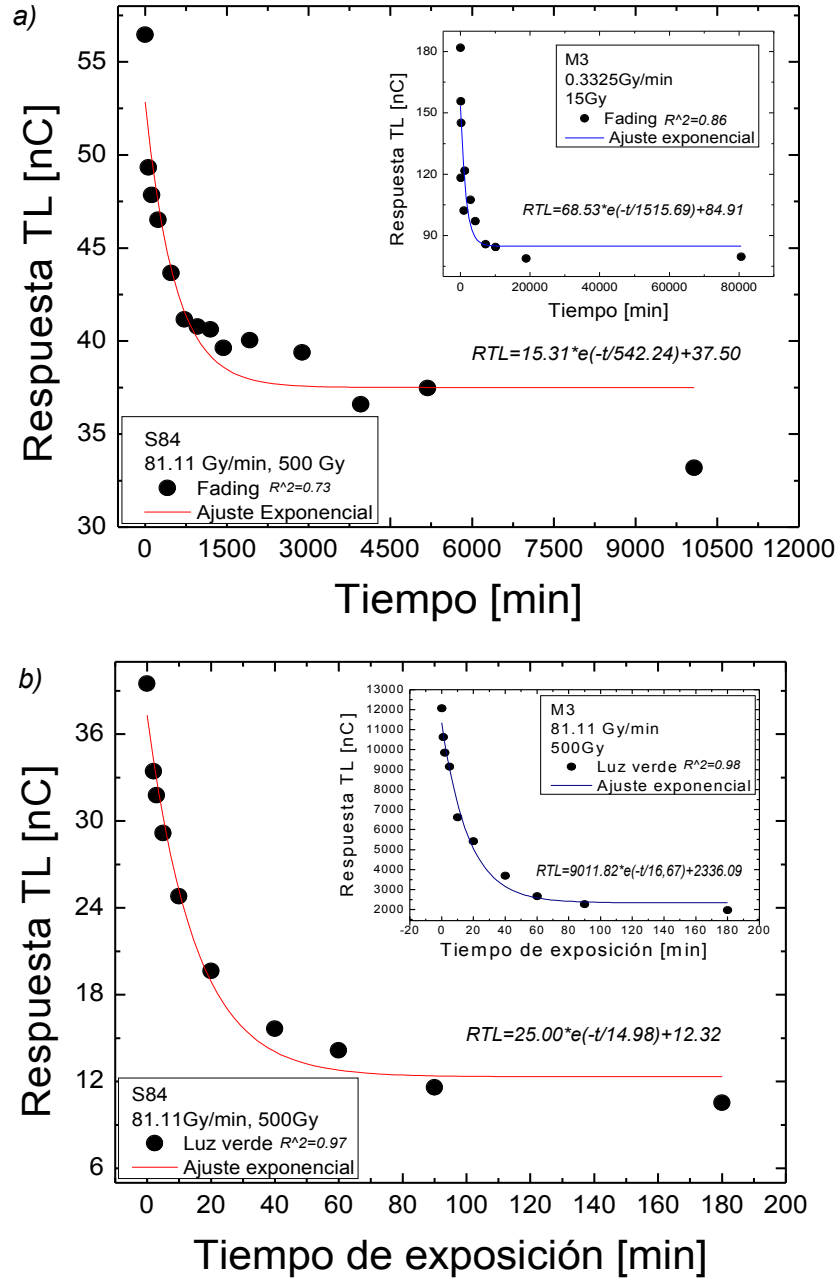


Figura B.1: a) Decaimiento por fading para S84 y en el recuadro para M3. b) Decaimiento por exposición a luz verde para la muestra M3 y en el recuadro para S84. En ambas imágenes se muestran los mejores ajustes exponenciales para las muestras.

---

---

# Bibliografía

---

- [1] Berdermann E., Blasche K., Moritz P., Stelzer H., Voss B., Zeytouni F.; *First applications of CVD-diamond detectors in heavy-ion experiments*; Nuclear Physics B- Proceedings Supplements; Vol. 78, Issue 1-3, pp. 533-539, 1999.
- [2] Khrunov V.S., Martynov S.S., Vatnitsky S.M., Ermakov I.A., Chervjakov A.M., Karlin D.L., Fominych V.I. and Tarbeyev Yu. V.; *Diamond detectors in relative dosimetry of photon, electron and proton radiation fields*; Radiation Protection Dosimetry; Vol. 33, Issue 1-4, pp. 155-157, 1990.
- [3] Rębisz M., Voss B.; *The response of thermally stimulated luminescence in CVD diamonds to heavy charged particles*; Radiation Measurements; Vol. 42, Issue 4-5, pp. 628-631, 2007.
- [4] Chen R., McKeever S.W.S., Durrani S.A.; *Solution of the kinetic equations governing trap filling. Consequences concerning dose dependence and dose rate effects*; Physical Review B1; Vol. 24, Issue 9, pp. 4931-4944, 1981.
- [5] Bowman S.G.E., Chen R.; *Superlinear filling of traps in crystals due to competition during irradiation*; Journal of Luminescence; Vol. 18 y 19, part. 1, pp. 345-348, 1979.
- [6] McKeever S.W.S., Chen R.; *Luminescence models*; Radiation Measurements; Vol. 27, Issue 5-6, pp. 625-661, 1997.

- 
- [7] Kristianpoller N., Chen R., Israeli M.; *Dose dependence of thermoluminescence peaks*; Journal of Physics D: Applied Physics; Vol. 7, pp. 1063-1072, 1974.
- [8] Chen R., Leung P.L.; *A model for dose-rate dependence of thermoluminescence intensity*; Journal of Physics D: Applied Physics; Vol. 33, pp. 846-850, 2000.
- [9] Furetta C., Kitis G.; *Models in thermoluminescence*; Journal of Materials Science; Vol. 39, pp. 2277-2294, 2004.
- [10] Barboza-Flores M, Gastéllum S., Cruz-Zaragoza E., Meléndrez R., Chernov V., Pedroza-Montero M., Favalli A.; *Thermoluminescence properties of undoped and nitrogen-doped CVD diamond exposed to gamma radiation*; Radiation Measurements; Vol. 43, Issue 2-6, pp. 379-382, 2008.
- [11] Cruz-Zaragoza E., Gastéllum S., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M.; *Dose rate effects on the performance of MWCVD diamond films as TL gamma radiation dosimeter*; Physica Status Solidi; Vol. 207, Issue 8, pp. 1944-1948, 2010.
- [12] Gastéllum S., Cruz-Zaragoza E., Favalli A., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M.; *Dose rate effects on the thermoluminescence properties of HFCVD diamonds*; Diamond and Related Materials; Vol. 17, Issue 7-10, pp. 1283-1287, 2008.
- [13] Kalpakjian S., Schmid S. R., Sánchez G., Figueroa U.; *Manufactura, ingeniería y tecnología*; Pearson education, pp. 214-216, 2002.
- [14] Quiroz M.A., Martínez U.A.; *Nanodiamantes*; Ingenierías; Vol. IX, No. 33, 2006.
- [15] Bruton E.; *Diamantes*; Edicions Universitat Barcelona; pp. 13, 1983.
- [16] Rivera W., Devia A., Pérez J.; *Evaluación de calidad por espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica de películas de diamante crecidas por hot filament-CVD*; Revista de la Academia Colombiana de Ciencias; Vol. XXXIII; no. 129, 2009.
- [17] Mosca G., Tipler P.A.; *Física 2 para la ciencia y la tecnología: Física moderna*; Reverté, pp. 1157, 2005.

- 
- [18] McKeer S.W.S.; *Thermoluminescence of Solids*; Cambridge University Press; Capítulos 1,2,3 y pp. 277, 1988.
- [19] Gueguzin Y.E., Gueguzin Ia E., Gueguzin Ja. E.; *El cristal vivo*; Editorial Mir, pp. 114-126; Moscú 1981.
- [20] Henderson B.; *Defects in crystalline solids*; Crane, Russak Company, Inc., New York, pp. 2,3 y 71, 1972.
- [21] Agulló-López F., Catlow C.R.A. and Townsend P. D.; *Point defects in materials*; Academic Press Limited, pp. 5-6, 1988.
- [22] Ruiz C.; *Trampas de luz*; Fondo de cultura económica, pp. 105-115, 1987.
- [23] González V.W., Mancini H.; *Ciencia de los materiales*; Editorial Ariel, pp. 40-46., 2003.
- [24] Iakoubovskii K., Dannefaer S., Stesmans A.; *Evidence for vacancy-interstitial pairs in Ib-type diamond*; Physics Review b; Vol. 71, Issue 23, 2005.
- [25] Iakoubovskii K., Adrienssens G.J., Vohra Y.K.; *Nitrogen incorporation in CVD diamond*; Diamond Related Materials; Vol. 10, Issue 3-7, pp. 485-489, 2001.
- [26] McKeever S.W.S., Moscovitch M., Townsend P.D.; *Thermoluminescence Dosimetry Materials: properties and uses*; Nuclear Technology Publishing, England, 1995.
- [27] Randall J.T. and Wilkins M.H.F.; *Phosphorescence and Electron Traps*; Proceedings of the Royal Society A; Vol. 184, no. 999, pp. 366-389, 1945.
- [28] Garlick G.F.J and Gibson A.F.; *The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors*; Proceedings of the Royal Society A; Vol. 60, no.6, 574, 1948.
- [29] May C.E., Partridge J.A.; *Thermoluminescent kinetics of alpha irradiated alkali halides*; The Journal of Chemical Physics; Vol. 40, Issue 5, 1401, 1964.

- 
- [30] Rasheddy M.S.; *On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak*; Journal of Physics: Condensed Matter; Vol. 5, no. 5, 633, 1993.
- [31] Vejnovic' Z., Pavlovic' M.B., Ristic' D., Davidovic' M.; *On the general-order kinetics of the thermoluminescence glow peak and the calculation of parameters from glow curves*; Journal of Luminescence; Vol. 78, Issue 4, pp. 279-287, 1998.
- [32] Chen R., McKeever S.W.S.; *Theory of thermoluminescence and related phenomena*; World Scientific, pp. 559, 1997.
- [33] Tochilin E., Goldstein N.; *Dose rate and spectral measurements from pulsed X-ray generators*; Health Physics; Vol. 12, pp. 1705-1713, 1964.
- [34] Karzmark C.J., White J., Fowler J.F.; *Lithium fluoride thermoluminescence dosimetry*; Physics in Medicine and Biology; Vol. 9, no. 3, 1964.
- [35] Hsu P.C., Weng P.S.; *In response to glow exposure rate dependence of CaSO<sub>4</sub>:Dy TLDs?*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 147, Issue 2, pp. 453, 1977.
- [36] McKeever S.W.S., Chen R., Groom P.J., Durrani S.A.; *Dose-rate dependence of thermoluminescence response*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 175, Issue 1, pp. 43-44, 1980.
- [37] Chen R., McKeever S.W.S., Durrani S. A.; Eur. Pact. J; Vol. 6, pp. 295, 1982.
- [38] Karzmark C.J., White J. and Fowler J.F.; *Lithium Fluoride Thermoluminescence Dosimetry*; Physics in Medicine and Biology; Vol. 9, no. 3, 273, 1964.
- [39] Tochilin E., Goldstein N.; *Dose Rate and Spectral Measurements from Pulsed X-ray Generators*; Health Physics; Vol. 12, Issue 12, pp. 1705-1713, 1966.
- [40] Hsu P.C., Weng P. S.; *Calibration of thermoluminescent dosimeters for low exposure rates*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 138, Issue 2, pp. 307-309, 1976.

- [41] Szabo P.P.; *Low exposure rate dependence of CaSO<sub>4</sub>: Dy TLDs*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 147, Issue 2, pp. 451-452, 1977.
- [42] Groom P.J., Durrani S.A., Khazal K.A.R., McKeever S.W.S.; *The dose-rate dependence of thermoluminescence and sensitivity in quartz*; European Pact. J. 2, pp. 200-210, 1978.
- [43] Huxtable J.; *Dose rate effects in quartz, some observations*; Ancient TL 9, no. 9, 1979.
- [44] Bowman S.G.E.; Proc. Specialist Seminar on TL Dating, Oxford; European Pact J. (in press), 1980.
- [45] Valladas G., Ferreira J.; Proc. 6th Int. Conf. Sol. St. Dosim.; Toulouse, Nucl. Instrum. Methods 175, 216, 1980.
- [46] Hoban P.W., Heydarian M., Beckham W.A., Beddoe A.H.; *Dose rate dependence of a PTW diamond detector in the dosimetry of a 6 MV photon beam*; Physics in Medicine and Biology; Vol. 39, pp. 1219-1229, 1994.
- [47] Laub W.U., Kaulich T.W., Nüsslin F.; *Energy and dose rate dependence of a diamond detector in the dosimetry of 425 MV photon beams*; Medical Physics; Vol. 24, Issue 4, pp. 535, 1997.
- [48] Zhu R.; *Radiation damage in scintillating crystals*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A; Vol. 413, Issue 2-3, pp. 297-311, 1998.
- [49] Cruz-Zaragoza E., Favalli A., Gastélum S., Fueretta C., Meléndrez R y Barboza-Flores M.; *Thermoluminescence kinetic parameters of microwave chemically vapour-deposited diamond films at different gamma dose rates*; Radiation Effects & Defects in Solids; Vol. 164, No. 4, pp. 211-217, 2009.
- [50] Mostafavi M., Liu Y., Pernot P., Belloni J.; *Dose rate effect on size of CdS clusters induced by irradiation*; Radiation Physics and Chemistry B; Vol. 59, pp. 49-59, 2000.
- [51] Soika C., Delincée H.; *Thermoluminescence analysis for detection of irradiated food-effects of dose rate on the glow curves of quartz*; Vol. 33, Issue 6, pp. 440-443, 2000.

- [52] Hashimoto T., Yamazaki K., Morimoto T., Sakaue H.; *Radiation-induced luminescence color images from some feldspars*; Analytical Sciences; Vol. 17, no. 7, pp. 825, 2001.
- [53] Cruz E., Negrón A., Ramos A., Ramos S., Hernández J., Jaque F. and Murrieta H.; *Gamma coloration of mixed crystals of KCl – KBr doped with Pb<sup>2+</sup>*; Radiation Physics and Chemistry; Vol. 61, pp. 443-444, 2001.
- [54] Remita H., Etcheberry A., Belloni J.; *Dose rate effect on bimetallic gold-palladium cluster structure*; The Journal of Physical Chemistry B; Vol. 107, pp. 31-36, 2003.
- [55] Boch J., Saigné F., Schrimpf R. D., Vaillé J.R., Dusseau L., Lorfvre E.; *Physical model for the low-dose-rate effect in bipolar devices*; IEEE Transactions on Nuclear Science; Vol. 53, no. 6, 2006.
- [56] Semenov P.A., Uzunian A. B., Davidenko A.M., Derevschikova A.A., Goncharenko Y.M., Kachanova V.A., Khodyrev V.Y., et al.; *First study of radiation hardness of lead tungstate crystals at low temperatures*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment; Vol. 582, no. 2, pp. 575-580, 2007.
- [57] Gastélum S., Cruz Zaragoza E., Meléndrez R., Chernov V. and Barboza-Flores M.; *Dose rate effects on the thermoluminescence properties of MWCVD diamond films*; Radiation Effects Defects in Solids; Vol. 162, Issue 7-8, pp. 587-595, 2007.
- [58] Gastélum S., Cruz Zaragoza E., Favalli A., Meléndrez R., Chernov V., Barboza-Flores M.; *Dose rate effects on the thermoluminescence properties of HFCVD diamonds*; Diamond and Related Materials; Vol. 17, Issue 7-10, pp. 1283-1287, 2008.
- [59] Olsen E.D.; *Métodos ópticos de análisis*; Reverté; Capítulo 6, 1990.
- [60] Gastélum S., Cruz-Zaragoza E., Meléndrez R., Chernov V., Barboza Flores M.; *Gamma radiation thermoluminescence performance of HFCVD diamond films*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B; Vol. 248, Issue 1, pp. 103-108, 2006.

- [61] Weaver A.; *Ionizing radiation-induced copolymerization of 2-ethylhexyl acrylate and acrylic acid and ionomer formation*; University of Maryland, College Park; Material Science and Engineering; Vol. 69-02, Section B, pp. 1038, 2007.
- [62] Jiho Min, Chang Woo Lee, Man Bock Gu; *Gamma-radiation dose-rate effects on DNA damage and toxicity in bacterial cells*; Radiation and Environmental Biophysics; Vol. 42, no. 3, pp. 189-192, 2003.
- [63] Nam T.L., Karfunkel U., Keddy R.J. and Every A.G.; *The effects of nitrogen impurity on the radiation detection properties of synthetic diamond*; Radiation Effects and Defects in Solids; Vol. 116, no. 3, pp. 233-252, 1991.
- [64] Pin Chieh HSU, Pao Shan Weng; *Reaffirmation on the low exposure rate dependence of the CaSO<sub>4</sub>:Dy thermoluminescent dosimeter*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 174, Issues 1-2, pp. 73-76, 1980.
- [65] Barboza-Flores M., Gastélum S., Cruz-Zaragoza E., Meléndrez R., Chernov V., Pedroza-Montero M. and Favalli A.; *Thermoluminescence properties of undoped and nitrogen-doped CVD diamond exposed to gamma radiation*; Radiation Measurements; Vol. 43, Issue 2-6, pp. 379-382, 2008.
- [66] Bacci C., Furetta C., Rispoli B.; *Experimental observation on thermoluminescent dosimetry used in environmental monitoring*; Radiation Effects; Vol. 105, Issue 3 - 4, pp. 159-165, 1988.
- [67] Neu E., Arend C., Gross E., Guldner F., Hepp C., Steinmetz D., Zscherpel E., et al.; *Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films*; Applied physics letters; Vol. 98, Issue 24, 2011.
- [68] Furetta C.; *Handbook of thermoluminescence*; World Scientific; pp. 461, 2003.
- [69] Schietinger S., Barth M., Aichele T., Benson O.; *Plasmon-enhanced single photon emission from nanoassembled metal-diamond hybrid structure at room temperature*; Nano Letters; Vol. 9, no. 4, pp. 1694 - 1698, 2009.
- [70] Furetta C., Weng P.S.; *Operational thermoluminescence dosimetry*; World Scientific Publishing; pp. 49-98, 1998.



- [71] Marcazzó J., Prokic´ M., Santiago M., Molina P., Caselli E.; *Analysis of thermoluminescence kinetics of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Tb compounds employing an interactive model*; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B; Vol. 267, Issue 19, pp. 3347-3350, 2009.
- [72] McKeever S.W.S.; *On the Analysis of Complex Thermoluminescence Glow-Curves: Resolution into Individual Peaks*; Physica Status Solidi (a); Vol. 62, Issue 1, pp. 331-340, 1980.
- [73] Pagonis V., Kitis G., Furetta C.; *Practical exercises in thermoluminescence*; Springer, 2006.
- [74] Balian H. G., Eddy N. W.; *Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks*; Nuclear Instruments and Methods; Vol. 145, Issue 2, pp. 389-395, 1977.
- [75] Yossian D.M, Horowitz, Y.S.; *Estimation of gamma dose in neutron dosimetry using peak 4 to peak 5 ration in LiF:Mg,Ti (TLD-100/600)*; Radiation Protection Dosimetry; Vol. 77, Issue 3, pp. 151158, 1998.
- [76] Izak-Biran T., Malchi S., Shamaí Y. and Alfassi Z.B.; *Pre- and post-irradiation fading of LiF:Mg, Ti (TLD-100, TLD-600, TLD-700) using a preheat technique*; Radiation Protection Dosimetry; Vol. 64, Issue 4, pp. 269-274, 1996.
- [77] Squair P.L., Rosado P.H.G., Oliveira P.M.C., Nogueira M. do S. and Silva T.A.; *A method for correcting thermoluminescent signal fading of encapsulated LiF:Mg,Ti detectors in PTFE-Teflon®*; International Nuclear Atlantic Conference, 2007.