

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

“Caracterización de Películas de Diamante por Luminiscencia Ópticamente Estimulada y Termoluminiscencia Previamente Expuestas a Radiación Beta y Ultravioleta”



Que para Obtener el Grado de:

MAESTRÍA EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA**

Presenta:

Sandra Luz Preciado Flores

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

ÍNDICE	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABLAS	vi
OBJETIVOS	vii
RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	1
ASPECTOS TEÓRICOS	4
Diamante: Un excelente material	4
Crecimiento artificial del diamante	6
Antecedentes	6
Método de depósito por vapor químico	7
Depósito por vapor químico por filamento caliente	8
Depósito por vapor químico asistido con plasma por microondas	9
La química de la fase gaseosa en el método DVQ	10
Diamante DVQ	13
Películas de diamante DVQ impurificadas	16
Películas de diamante DVQ dopadas con nitrógeno	18
Radiación electromagnética	22
Isótopos radiactivos	24
Tipos de desintegración	24
Dosimetría	27
Luminiscencia	28
Imperfecciones o defectos en sólidos cristalinos	30
Defectos producidos por radiación ionizante	31
Materiales dosimétricos	33
Termoluminiscencia	33
Órdenes de cinética	36
Cinética de primer orden o Modelo de Randall y Wilkins	36
Cinética de segundo orden	38
Cinética de orden general	39
Luminiscencia Ópticamente Estimulada	41
TL y LOE como técnicas dosimétricas	42
Respuesta a dosis de radiación	43
Fading y estabilidad	44
TL versus LOE	44
El diamante como lector de radiación	45

DESARROLLO EXPERIMENTAL	48
Sistema Risø TL/OSL modelo TL/OSL-DA-15	48
Historia del equipo TL/LOE	48
Equipo de TL/LOE automatizado	49
Equipo HARSHAW 4000 TLD	53
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
Caracterización dosimétrica termoluminiscente de películas de diamante DVQ expuestas a radiación beta	55
Curvas de termoluminiscencia	57
Curvas de termoluminiscencia sin filtro	60
Caracterización dosimétrica de luminiscencia ópticamente estimulada en películas de diamante DVQ expuestas a radiación beta	67
Curvas de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)	67
Termoluminiscencia después de la luminiscencia ópticamente estimulada	70
Caracterización dosimétrica termoluminiscente de películas de diamante DVQ expuestas a radiación ultravioleta	74
CONCLUSIONES	79
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
PUBLICACIONES DE TESIS RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS	87
1. Dosimetría TL y OSL de Películas de Diamante CVD Puras e Ipurificadas con Boro-Carbono	87
2. Evaluación Dosimétrica TL y LOE de Películas de Diamante Expuestas a Radiación Beta y Ultravioleta.	95
3. Thermoluminescence Characterization of a MWCVD Diamond Film Exposed to β -ray and UV Radiation.	105

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Acomodo de los átomos de carbono en diamante y grafito.....	5
2	Diagrama de fase del carbono, mostrando las regiones que se utilizan para crecer diamante sintético por los métodos HPHT y DVQ.....	7
3	Esquemas del proceso HFCVD, (a) la primera que se publicó por Matzumoto en 1982, (b) un esquema publicado por Leeds en 1999.....	8
4	Medición de la temperatura de la fase gaseosa dependiendo de la distancia con el filamento caliente en un reactor HFCVD a 20 Torr por Harris, 1999....	9
5	Esquemas del proceso MWCVD, (a) la primera que se publicó por el Dr. Kamo en 1982, (b) un esquema publicado por Leeds en 1999.....	10
6	Esquema de los procesos físicos y químicos ocurridos durante el crecimiento de película DVQ.....	11
7	Esquema simplificado del triángulo Bachmann C-H-O.....	12
8	Esquema de las reacciones ocurridas en el proceso de crecimiento de películas de diamante CVD con CH_3 como elemento de partida.....	14
9	Formación de la película de diamante policristalina.....	15
10	El diagrama muestra el ancho del band gap del diamante, así como la posición y el papel químico que adquieren algunas impurezas dentro de su estructura cristalina.....	18
11	Gráfica que muestra las especies gaseosas en fracción mol por MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometry) en un reactor plasma de microondas.....	20
12	Espectro electromagnético.....	23
13	Fenómeno fluorescente.....	29
14	Fenómeno fosforescente.....	29
15	Estructuras representativas de un cristal real y sus defectos intrínsecos.....	31
16	Centros de color V , V_k y V_R de un sólido cristalino.....	32
17	Modelo de dos niveles para la TL.....	35
19	Forma de los picos de primero (I) y segundo (II) orden.....	39
20	Ilustración de los órdenes de cinética.....	40
21	Diagrama esquemático del sistema para OSL, adaptado por Bøtter-Jensen, 2000.....	42
22	Curva de LOE comparada con otra de TL para una muestra de feldespatos de potasio expuesta a una fuente de radiación de ^{60}Co a diferentes dosis.....	43
23	Diagrama esquemático del lector automático Risø.....	50

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Figura		Página
24	Diagrama esquemático para lectura de la luminiscencia ópticamente estimulada.....	50
25	Diagrama donde se señala el voltaje de operación del tubo fotomultiplicador del equipo Risø.....	51
26	Vista general del equipo Risø.....	52
27	Equipo de termoluminiscencia.....	53
28	Curvas normalizadas para la lámpara de deuterio y curva de excitación de la película de diamante sin dopar.....	54
29	Imagen SEM vista desde arriba de la película de diamante sin dopar.....	56
30	Imagen SEM vista desde arriba de la película de diamante dopada con nitrógeno (750 ppm de N ₂ en fase gaseosa).....	56
31	Curvas de brillo TL con filtro para muestra A y B a 0.9 kGy.....	57
32	Curvas de brillo TL con filtro para muestra A y B a 3 kGy.....	57
33	Comparación dosimétrica para muestra A y B	58
34	Región lineal de la muestra A entre las dosis de 0.83 y 300 Gy.....	58
35	Desvanecimiento de señal TL con filtro para la muestra A.....	59
36	Desvanecimiento de señal TL con filtro para la muestra B.....	59
37	Evolución del fading TL (con filtro) para la muestra A.....	60
38	Evolución del fading TL (con filtro) para la muestra B.....	60
39	Curva de brillo TL sin filtro a diferentes dosis para la muestra A.....	61
40	Deconvolución de picos involucrados en la curva TL de la muestra A expuesta a 100 Gy.....	62
41	Deconvolución de la curva de brillo TL de la muestra A a 900 Gy.....	63
42	Curva de brillo TL a diferentes dosis para la muestra B.....	64
43	Curva de brillo TL sin filtro para muestras A y B a dosis de 3.0 kGy.....	65
44	Dosimetría TL sin filtro para la muestra A.....	66
45	Dosimetría TL sin filtro para la muestra B.....	66
46	Desvanecimiento de señal TL sin filtro para muestras A y B.....	67
47	Evolución de desvanecimiento de señal para la muestra A.....	67
48	Señal LOE para muestras A y B a dosis de 3.0 kGy.....	68
49	Intensidad LOE vs. dosis de irradiación para muestras A y B.....	68
50	Desvanecimiento de señal LOE para las muestras A y B.....	69
51	Comparación de dosimetría LOE y TL (con filtro) para las muestras A y B	70
52	Comparación de dosimetría LOE y TL sin filtro para muestras A y B.....	70
53	Curva de brillo TL (con filtro) y TL después de OSL a 3 kGy para la muestra A.....	71

LISTA DE FIGURAS (Cont.)

Tabla		Página
54	Curva de brillo TL (con filtro) y TL después de OSL a 3 kGy para la muestra B.....	71
55	Comparación de curvas de brillo TL después de OSL para las muestras A y B expuestas a 3 kGy.....	72
56	Dosimetría TL (con filtro) después de OSL para la muestra A.....	72
57	Dosimetría TL (con filtro) después de OSL para la muestra B.....	73
58	Comparación de los desvanecimientos de señal TL después de LOE.....	73
59	Curvas TL de la muestra A expuesta a radiación UV en diferentes longitudes de onda.....	75
60	Curva de excitación para la muestra A.....	75
61	Evolución de las curvas de brillo UV para la muestra A expuesta a 345 nm	76
62	Dosimetría en el intervalo de exposición UV de 5 min–12 hrs.....	76
63	Desvanecimiento del pico termoluminiscente conforme el tiempo de almacenamiento.....	77
64	Desvanecimiento de la señal TL.....	77
65	Curva de excitación para la muestra B.....	77

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Algunas de las propiedades excepcionales del diamante y posibles aplicaciones para el diamante sintético.....	4
2	Fenómenos luminiscentes y medios de excitación.....	28
3	Parámetros cinéticos de la curva de brillo de la muestra A irradiada a 100 Gy...	62
4	Parámetros cinéticos de la curva de brillo de la muestra A irradiada a 900 Gy...	63

OBJETIVOS

Con el presente proyecto de tesis se pretende realizar la caracterización dosimétrica de películas de diamante crecidas por el método de depósito por vapor químico asistido con plasma por microondas, mediante las técnicas de termoluminiscencia y luminiscencia ópticamente estimulada, exponiéndolas a radiación beta y ultravioleta. Se obtuvieron los espectros de excitación, curvas dosimétricas y curvas de decaimiento de señal luminiscente. Se identificaron los defectos estructurales y estados localizados que participan en el proceso de recombinación en las muestras con ayuda de resultados reportados. Se espera demostrar que las películas de diamante DVQ poseen adecuadas propiedades dosimétricas, contribuyendo al estudio del diamante como detector de radiación principalmente en aplicaciones médicas.

RESUMEN

En el presente trabajo se realiza la caracterización termoluminiscente y de luminiscencia ópticamente estimulada a dos películas de diamante crecidas por el método de depósito por vapor químico asistido por plasma con microondas. Las características TL y LOE de estas muestras se analizan cuando son expuestas a radiación beta y ultravioleta. El comportamiento de la señal de TL de las muestras presenta una respuesta lineal a la dosis de radiación beta en el rango de dosis apropiado para su aplicación dosimétrica en medicina; sin embargo la eficiencia de la LOE es similar en ambas. Es importante mencionar que la señal TL es posible detectarse después de haber realizado la LOE, localizando las trampas que participan en el proceso de recombinación en cada técnica dosimétrica. La eficiencia termoluminiscente de la muestra sin dopar al exponerse a radiación ultravioleta se presenta en la región que comprende los componentes UVA y UVB, los cuales son los responsables de serias afectaciones biológicas a nivel dermis, por el incremento de su incidencia a la superficie terrestre a medida que disminuye la protección de la capa de ozono. Las propiedades dosimétricas que presentan las películas de diamante DVQ en radiación ionizante y no ionizante son apropiadas para su aplicación en dosimetría, especialmente en aplicaciones médicas si aunamos sus propiedades inherentes.

INTRODUCCIÓN

El diamante ha sido en últimos años objeto de investigación como lector y detector de radiación ionizante y no ionizante. Sus propiedades únicas como su no toxicidad, estabilidad química, biocompatibilidad, dureza a la radiación y cercanía de su número atómico efectivo ($Z_{\text{eff}}= 6.42$) al número atómico del tejido orgánico ($Z_{\text{eff}}=7.0$), han logrado que se considere como ideal para aplicaciones dosimétricas en tratamientos de radiología y radioterapia, ya que lograría el diamante simular la cantidad de radiación que recibiera cierto tejido u órgano natural en tiempo y espacio real.

Los seres humanos estamos siempre recibiendo cierta dosis de radiación que proviene ya sea de: materiales radiactivos existentes en el subterráneo, la exposición continua a los rayos solares, del lugar del trabajo si existen fuentes radiactivas, tratamientos médicos con elementos radiactivos, etc. La cantidad de radiación que se recibe no se conocería con precisión si no se utilizara un dosímetro apropiado y eficiente para el tipo de radiación en cada caso.

Se ha encontrado que los diamantes crecidos por el método de depósito por vapor químico (DVQ) resultan apropiados para aplicaciones dosimétricas (Furetta, 1993; Kristianpoller, 2001; Marczevska, 2002). La buena sensibilidad de los diamantes DVQ a la radiación ionizante (Borchi, *et. al.*, 1996) y no ionizante (Gan, *et. al.*, 2002) resulta similar. El método DVQ es capaz de crear diamante con diferentes características que pueden alterar sus propiedades como detector de radiación, mediante el apropiado manejo de las variables físico-químicas del sistema de crecimiento como: la composición de la fase gaseosa, el material del sustrato, la cantidad de impurezas, la fuente de calor, la temperatura y la presión, entre otros (Stuart, 1999). Es también importante destacar que el tamaño (1 a 3 mm²) y la homogeneidad del diamante que se pueden obtener por este método de crecimiento, hacen al diamante sumamente adecuado para aplicaciones en las áreas de radioterapia y radiología (Vittone, 1999; Barboza, *et. al.*, 2002).

Los fenómenos de Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE) y Termoluminiscencia (TL), son las herramientas actualmente más utilizadas para detectar y conocer la dosis de radiación a la que fue expuesta cierto material, pues ambas señales son proporcionales a esta dosis (McKeever, 1985).

Las técnicas TL y LOE han sido ampliamente utilizadas para estudiar al diamante DVQ como dosímetro. Los espectros que se obtienen dan indicios sobre los defectos presentes y/o creados por la radiación en la banda prohibida del diamante, los cuales son responsables de la captura de portadores de carga que eventualmente se recombinan por la excitación térmica u óptica. Por otro lado, el estudio de las señales luminiscentes integradas con respecto a la dosis de radiación, así como el estudio del desvanecimiento y estabilidad de la señal luminiscente son también necesarios para la correcta caracterización de un material como dosímetro.

En este trabajo se realiza la caracterización dosimétrica termoluminiscente y de luminiscencia ópticamente estimulada en dos películas de diamante crecidas por el método de depósito por vapor químico asistido por plasma de microondas. Las películas se depositaron sobre sustrato de silicio (001) a partir de una mezcla de gases compuesta de CH_4/H_2 y solo en una se utilizó 750 ppm de nitrógeno molecular como dopante. Los comportamientos dosimétricos se tratan de establecer como punto de comparación entre ambas.

Las películas de diamante con 10 μm de espesor se irradiaron con luz ultravioleta en un intervalo de 200-400 nm, cubriendo en gran parte el espectro que corresponde a los componentes UVA, UVB y UVC; así también se expusieron a radiación ionizante (β). Se hizo un estudio detallado de las respuestas luminiscentes y termoluminiscentes en ambas muestras al exponerse a radiación beta. Se analizó el comportamiento dosimétrico en función de la dosis de exposición, para encontrar las regiones de dosis de radiación que resulten las más convenientes para el uso del material como dosímetro. Adicionalmente se estudió el desvanecimiento de la señal luminiscente en dependencia del tiempo de almacenamiento de las muestras a temperatura ambiente. La termoluminiscencia es la

técnica que se utilizó para las películas de diamante al exponerse a radiación ultravioleta, analizando de igual manera los espectros que se detallaron anteriormente.

En la discusión de los resultados del análisis de LOE y TL para las películas de diamante DVQ que se estudiaron, se destaca la excelente linealidad que presentaron en el intervalo de dosis apropiado para su aplicación en la detección de radiación en algunas áreas de la medicina, como también se ha demostrado en recientes publicaciones por diferentes grupos de investigación en diamante DVQ no solo para radiación beta, sino también en gamma y rayos X (Benabdesselam, *et. al.*, 2000; Pospíšil, *et. al.*, 2001; Barboza-Flores, *et. al.*, 2004). De igual manera es importante resaltar la eficiente respuesta termoluminiscente que presentó la muestra sin dopante en el intervalo de 290-390 nm que abarca las regiones UVA y UVB de la radiación ultravioleta, las cuales con mayor incidencia llegan a la superficie terrestre, provocando graves daños biológicos en piel y ojos por la exposición prolongada a la luz solar. Este punto es de gran importancia para el presente trabajo de tesis, ya que solo se había encontrado eficiencia termoluminiscente en el intervalo perteneciente a la componente UVC. Estos rayos ultravioleta son totalmente absorbidos por la atmósfera y se obtienen de fuentes artificiales con aplicaciones como germicida (Ahn, *et. al.*, 2002; Gan, *et. al.*, 2002; Mumford, 1998).

Los resultados que anteriormente se mencionaron hacen prometedor y atractivo el uso del diamante DVQ como bio-dosímetro de radiación ionizante y no ionizante, gracias no solo a sus propiedades naturales, sino también a sus excelentes cualidades en la captura de portadores de carga tan buenos como la presencia de los defectos adecuados que proveen de un eficiente mecanismo de recombinación, lo que hace a un material un buen dosímetro.

ASPECTOS TEÓRICOS

Diamante: un excelente material.

Diamante, palabra que proviene del griego “adamas” que significa “indestructible” (May, 2000), es el material que más propiedades extraordinarias reúne.

Hace más de 4000 años el diamante comenzó a extraerse de minas de la India, posteriormente en 1866 su descubrimiento en Kimberly, Sudáfrica marcó el comienzo de la era moderna del comercio del diamante natural principalmente en Europa, representando riqueza, poder y belleza (Leeds, 1999).

Más allá del interés sobre el diamante como una de las más bellas piedras preciosas, está el hecho de que posee propiedades físicas extremas que en mucho supera a los materiales conocidos en la actualidad, a su vez lo hace útil en diversos campos de la ciencia y la tecnología. En la tabla 1 se mencionan algunas de sus propiedades y posibles aplicaciones.

Tabla 1. Algunas de las propiedades excepcionales del diamante y posibles aplicaciones para el diamante sintético

Propiedad física	Posible aplicación
Material más duro conocido ($9 \times 10^{10} \text{ kg m}^{-2}$)	Herramientas de corte preciso
La más alta conductividad térmica a 300 K ($2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	Distribuidor de calor
Alta resistividad (aislante). Voltaje de corte $\sim 10^7 \text{ Vm}^{-1}$	Películas de aislamiento eléctrico en microcircuitos
Semiconductor cuando es dopado apropiadamente	Instrumentos de electrónica, sensores
Afinidad electrónica negativa	“Cátodo frío” fuente de electrones
Transparencia óptica desde IR hasta UV	Ventanas láser de alto poder
Inerte químicamente	Sensores electroquímicos
Inerte biológicamente	Aplicaciones <i>in vitro</i>
Resistente a la radiación	Detector robusto de partícula

El diamante se compone solamente de carbono con una estructura cúbica centrada en las caras (Kittel, 1996), siendo el alótropo menos estable del carbono con una diferencia de entalpía respecto al grafito de solo $2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, diferencia que hace posible la separación de ambas fases del carbono a temperatura y presión ambiente. Una vez formado el diamante, no puede convertirse espontáneamente a grafito, ambas fases se ilustran en la Figura 1.

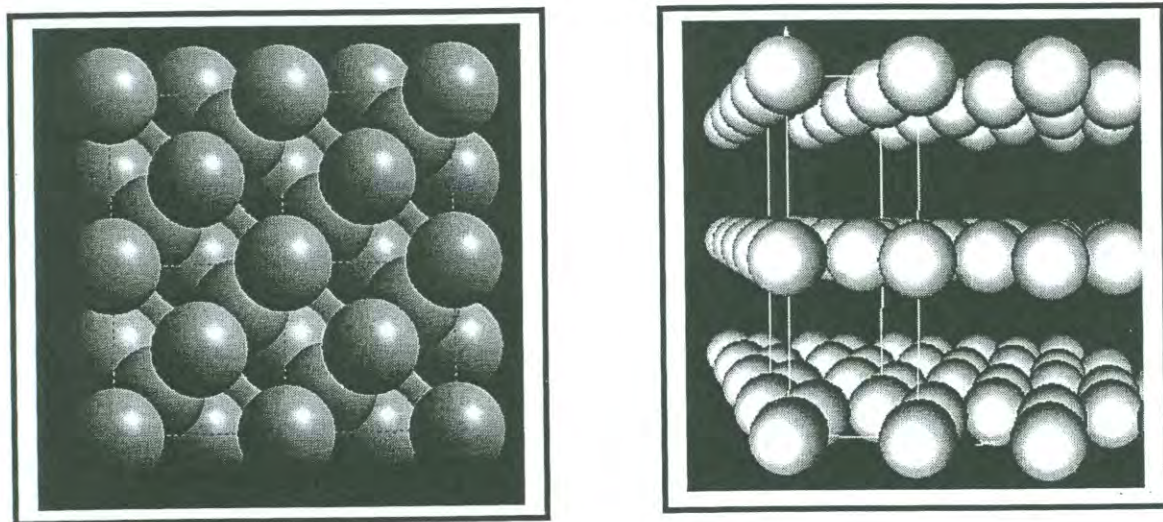


Figura 1. Acomodo de los átomos de carbono en diamante (izquierda) y grafito (derecha)

En el diamante, cada átomo de carbono está unido a otros cuatro en forma de una red tridimensional muy compacta (*cristales covalentes*), de ahí su extrema dureza y su carácter aislante. Sin embargo, en el grafito los átomos de carbono están distribuidos en forma de capas paralelas separadas entre sí, mucho más de lo que se separan entre sí los átomos de una misma capa, siendo las fuerzas de Van der Waals e interacciones π , los responsables de la unión de los átomos de carbono en el grafito. Debido a esta unión tan débil entre las capas atómicas, los deslizamientos de unas frente a otras ocurren sin gran esfuerzo, y de ahí su capacidad lubricante, su uso en lapiceros y su utilidad como conductor.

Crecimiento artificial del diamante.

Antecedentes.

La explotación del diamante, su comercio desmedido, la poca posibilidad de utilizarlo en equipos de trabajo tal cual se presenta en la naturaleza, su costo y escasez que dificulta su máximo aprovechamiento; fueron algunas causas por la que los científicos se dieron a la tarea de crear métodos para crecer diamantes artificiales.

Probablemente, el primer intento exitoso de obtener diamante sintético fue de Scot J. B. Hannay en 1880 (Werner, *et. al.*, 1998), usando una mezcla de hidrocarburos, litio y aceite que se calentaban en pipas de acero hasta su punto más alto. Los productos de la reacción eran muy similares al diamante con una densidad de 3.5 g-cm^{-1} con un 97% de carbono.

La primera compañía que se propuso crecer diamante en los años de 1954 – 1955 fue la General Electric obteniendo buenos resultados utilizando alta presión, materiales e instrumentos de control de temperatura; así como un estudio apropiado del ambiente químico de crecimiento en un proyecto llamado “Proyecto de Super Presión”, lo que marcaría el nacimiento del método actualmente llamado de Alta Presión, Alta Temperatura (HPHT, por sus siglas en inglés).

A pesar de obtener diamante sintético usando presiones de hasta 10,000 atmósferas y temperaturas por arriba de los 2000 K, era un hecho que no resultaba económicamente viable en producciones a gran escala, así que a mediados de los 50's, el científico William Eversole visualiza por primera vez la producción de diamante artificial con presiones de al menos 1 atm y temperaturas alrededor de 900 °C sobre cristales de diamante natural (Leeds, 1999). Por su parte, el grupo DeJaguin en la Unión Soviética, y el grupo Angus de la Case Western Reserve University de Estados Unidos trabajaron de manera paralela a Eversole, por lo que en los años '60 el crecimiento de diamante por el método de Depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés) a bajas presiones se demostraba viable (Greg, 2004).

Para 1998 se usaban 80,000 kg por año de diamante artificial en todo el mundo y varios métodos de crecimiento, basados la mayoría en el uso de plasma, han sido desarrollados hasta nuestros días, entre ellos: plasma d.c., plasma de radio frecuencia, plasma jet d.c., microondas de plasma jet, microondas de plasma de resonancia de electrón ciclotrón y síntesis por combustión de plasma (Leeds, 1999)

Método de Depósito por Vapor Químico.

En 1981, investigadores japoneses de The National Institute Research in Inorganic Materials (NIRIM) conjuntaron los avances obtenidos hasta ese momento para construir un reactor de filamento caliente en el cual se crecían películas de diamante de buena calidad sobre substratos diferentes al diamante y con una razón de crecimiento de $\sim 1 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. El sistema operaba con un pequeño porcentaje de metano en hidrógeno a 20 Torr (0.026 atm) de presión. Para el siguiente año el mismo grupo de trabajo reportó otro método que utilizaba plasma de microondas en el reactor bajo condiciones similares de crecimiento. Ambos métodos se muestran esquemáticamente en la región de síntesis de diamante crecidas por DVQ en la figura 2, nótese que esta región está dentro de la perteneciente al grafito, la forma estable del carbono.

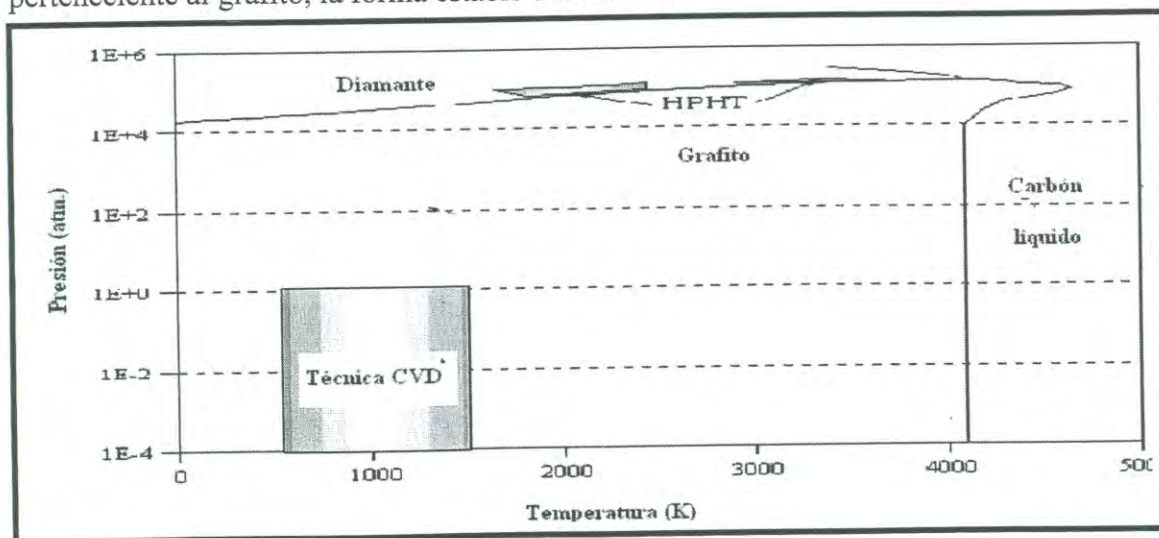


Figura 2. Diagrama de fase del carbono, mostrando las regiones que se utilizan para los crecer diamante sintético por los métodos HPHT y DVQ

Depósito por vapor químico por filamento caliente.

El fundamento del método de Depósito de Vapor Químico por Filamento Caliente (HFCVD, por sus siglas en inglés) es la creación de grafito para obtener diamante con la pirólisis de un hidrocarburo. El punto fundamental es la presencia de hidrógeno atómico que se produce por un metal refractario caliente en la vecindad del sustrato.

Este método fue publicado por primera vez por el Dr. Matsumoto *et al.* en 1982 (Fig. 3(a)), de ahí se derivarían más investigaciones y mejoras al método (Werner, *et al.*, 1998). Una esquema más actual lo presentó el Dr. Leeds en 1999 (Fig. 3(b)), coincidiendo prácticamente los mismos componentes que el primero, exceptuando por el sistema de calentamiento del filamento caliente.

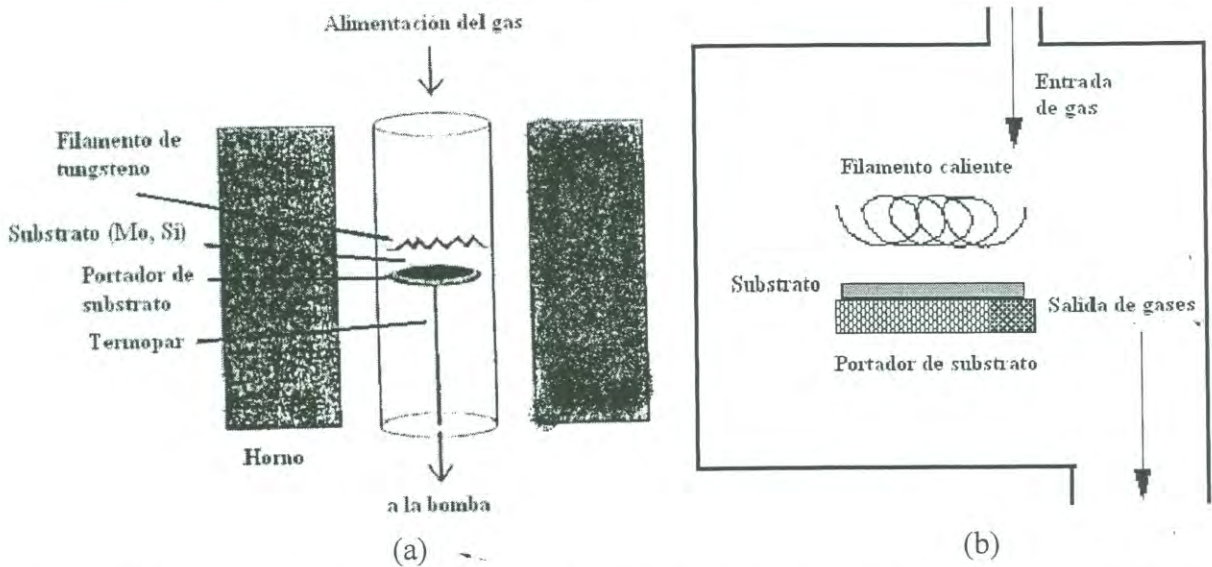


Figura 3. Esquemas del proceso HFCVD, (a) la primera que se publicó por Matsumoto en 1982, (b) un esquema publicado por Leeds en 1999.

Los científicos japoneses usaban un filamento de tungsteno montado cerca del sustrato y calentado eléctricamente alrededor de los 200 °C. La temperatura en el reactor era medida por un termopar en contacto con el sustrato. La fase gaseosa estaba compuesta de 1% en volumen de metano diluido en hidrógeno con una razón de flujo de $10\text{--}100\text{ cm}^3\text{-min}^{-1}$ y con una presión de 10 kPa. Los productos obtenidos dependían de las condiciones del sustrato, teniendo cubos octaedrales de partículas aisladas o

películas parecidas al diamante. La figura 4 presenta la temperatura de la fase gaseosa dependiendo de su distancia respecto al filamento caliente, nótese que este tipo de análisis resulta más cuidadoso con respecto a lo inicialmente realizado en este método de crecimiento de película de diamante.

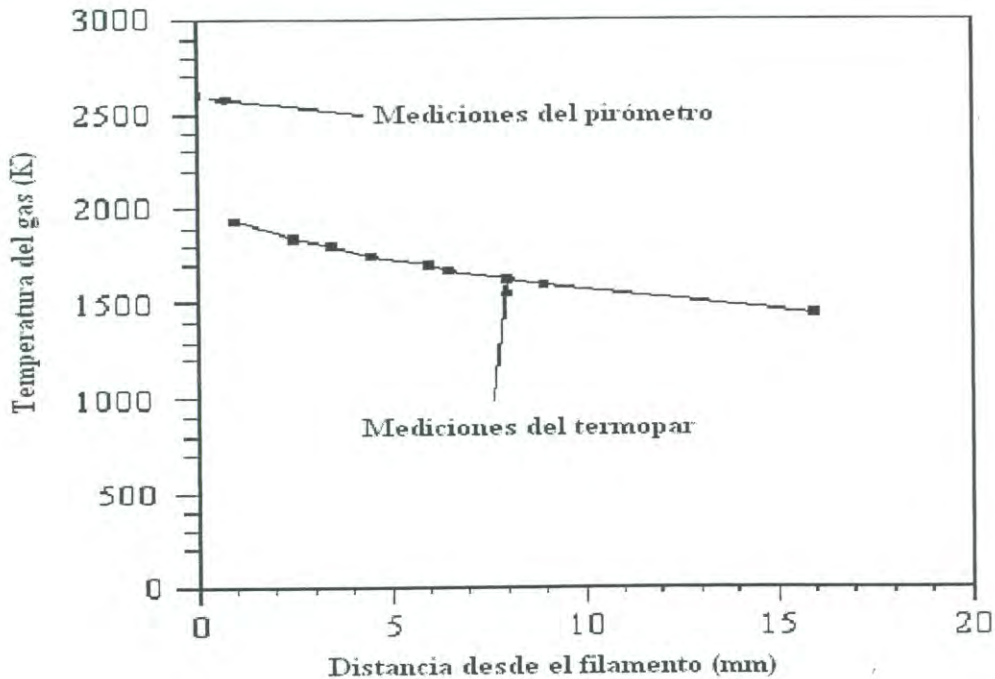


Figura 4. Medición de la temperatura de la fase gaseosa dependiendo de la distancia con el filamento caliente en un reactor HFCVD a 20 Torr por Harris *et. al.*, 1999 (Leeds, 1999)

Un efecto inevitable del método DVQ por filamento caliente en las películas de diamante es la incorporación de impurezas provenientes del filamento (Werner, 1998). Muchos estudios se han realizado en filamentos de diferentes materiales como tungsteno, tantalio y renio, siendo los dos primeros los más utilizados para tal propósito.

Depósito por vapor químico asistido por plasma por microondas.

La utilidad del método MWCVD (por sus siglas en inglés) de crecimiento de películas de diamante fue demostrada en 1982 en la NIRIM por el grupo de investigación encabezado por el Dr. Kamo. Desde entonces el método de Depósito de Vapor Químico

asistido por Plasma por Microondas (MWCVD, por sus siglas en inglés) ha mostrado ser simple en su manejo, flexible y viable comercialmente. Dentro de los progresos está el incremento de la razón de crecimiento ($0.1-10 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$) y el aumento del área de depósito (hasta 20 cm de diámetro). Esquemas del método en los años de 1982 y 1999 se presentan en la figura 5.

Generalmente en este método los gases precursores son introducidos a la cámara de reactor, el plasma de microondas es excitado por 915 MHz y 2.45 GHz, la selección de las frecuencias son específicas debido a la disposición de componentes aceptados por las regulaciones de cada país.

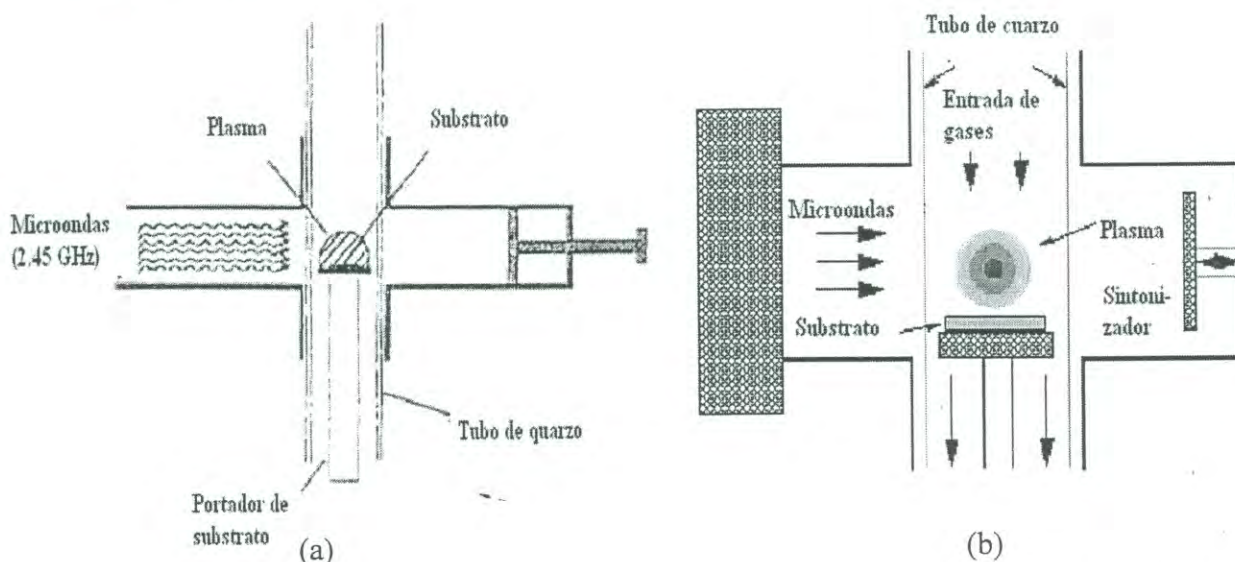


Figura 5. Esquemas del proceso MWCVD (por sus siglas en inglés), (a) la primera que se publicó por el Dr. Kamo en 1982, (b) un esquema publicado por Leeds en 1999.

La química de la fase gaseosa en el método DVQ asistido con plasma por microondas.

Una representación gráfica de lo que sucede con los componentes de la fase gaseosa dentro del reactor en el método DVQ se presenta en la Fig. 6. La activación de los gases precursores se realiza a través de energía que se les provee del microondas a una

temperatura de poco más de 1000 K, causando la fragmentación de moléculas en radicales libres y átomos, creando electrones e iones.

Los fragmentos reactivos continúan mezclándose y creando reacciones químicas antes de llegar a la superficie del sustrato. En este punto, las especies pueden ya sea adsorberse y reaccionar con la superficie, regresar una vez más a la fase gaseosa o difundirse a la superficie hasta crear una adecuada reacción, que aunado a condiciones apropiadas, el resultado es diamante.

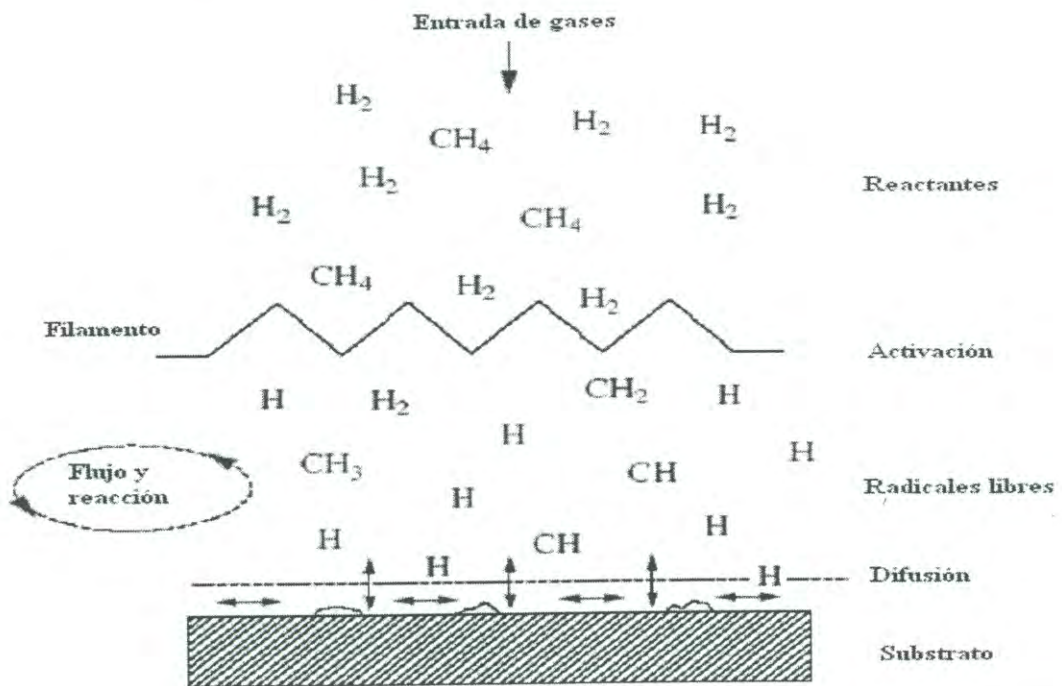


Figura 6. Esquema de los procesos físicos y químicos ocurridos durante el crecimiento de película de diamante DVQ

No es posible que cualquier combinación de gases precursores de como resultado el crecimiento del diamante. El investigador Bachmann en 1994, después de haber realizado 70 experimentos de depósito de diamante en diferentes reactores y gases precursores crea el diagrama llamado “diagrama triangular de Bachmann” (Leeds, 1999).

Este diagrama que se ilustra en la figura 7, donde se muestra la composición idónea de C-H-O utilizada en el proceso de crecimiento de películas de diamante. Bachmann encontró que independientemente del sistema de depósito o los componentes de la mezcla de gases, el diamante se obtendría si la composición de gases estuviera justo por arriba de la línea correspondiente a CO de acuerdo al diagrama. Actualmente el hidrógeno atómico se considera el componente crítico en la mezcla de gases precursores, ya que evita la formación de grafito en la superficie de la película de diamante, obliga a que conglomerados de grafito formados en la mezcla gaseosa no se adhieran en el crecimiento de diamante y además los átomos de hidrógeno previenen la formación de estructuras cíclicas largas o polímeros en la fase gaseosa, que eventualmente pudieran inhibir la formación del diamante en la superficie (May, 2000).

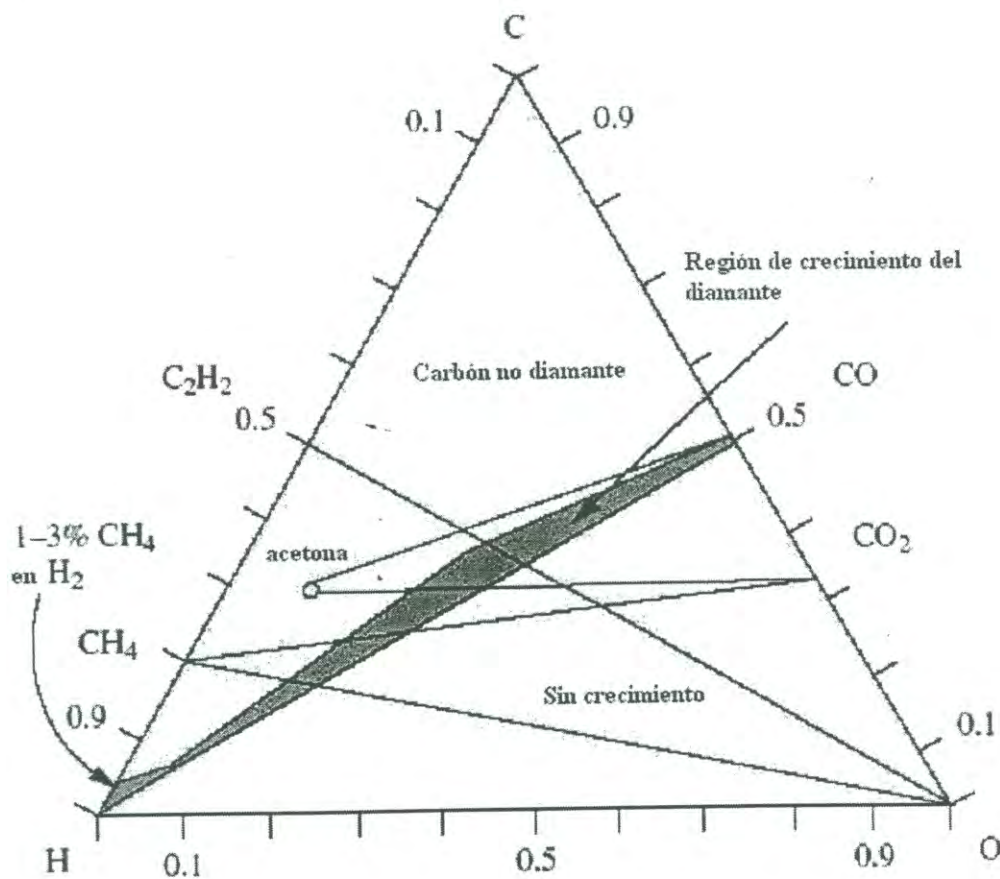


Figura 7. Esquema simplificado del triángulo Bachmann C-H-O (May, 2000).

Diamante DVQ.

El diamante crecido por el método de depósito por vapor químico despertó la curiosidad científica varias décadas atrás, cuando aún se desconocían las especies de la mezcla gaseosa responsables para el paso correspondiente a la formación del diamante (May, *et. al.*, 1993). Este método utiliza como fuente de calor: plasmas, filamentos calientes y flamas de combustión; responsables de activar a los gases precursores a bajas temperaturas.

El crecimiento del diamante se muestra en la figura 8, donde se observa que los átomos individuales de carbono comienzan una red tetraedral sp^3 sobre la superficie del sustrato. Cuando el sustrato es diamante, el crecimiento de la película sigue el patrón de red cristalino tetraedral y solo se continúan depositando átomo por átomo en lo restante del proceso, obteniéndose una película de diamante homoepitaxial. Cuando el sustrato es de un material diferente al diamante, los átomos de carbono no tienen un patrón para iniciar el crecimiento de la película, por lo que regresan a la fase gaseosa para reaccionar con átomos de hidrógeno. Este proceso continúa por horas o por días hasta que los átomos de carbono comienzan a agruparse para iniciar la formación de la película de diamante heteroepitaxial, una representación de esto se observa en la figura 9. La alternativa más simple a este problema, ha sido un pre-tratamiento al sustrato donde se busca incrementar la densidad de sitios de nucleación y disminuir el tiempo de inducción de crecimiento mediante la abrasión del sustrato y puliéndolo mecánicamente con cristales de diamante de 10 nm a 10 μ m. Este pre-tratamiento puede crear ya sea: (a) cortes de forma y tamaño apropiados en la superficie que actúan como patrón o plantilla de crecimiento, (b) incrustaciones de nano fragmentos de diamante en la superficie que actúen como semilla de crecimiento para la película o (c) una combinación de ambos (May, 2000). El resultado, es una película de diamante policristalina con muchos granos de frontera y defectos que decrecen conforme disminuye el espesor de la película, mientras que el tamaño de cristal aumenta.

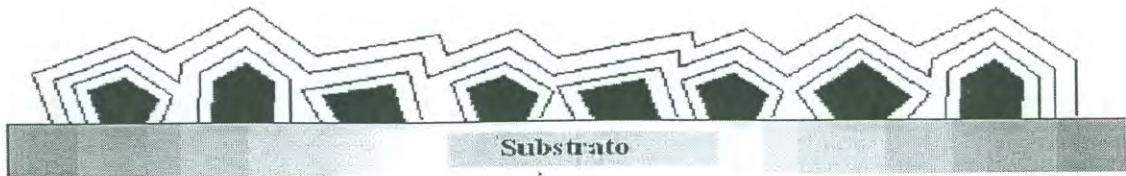


Figura 9. Formación de la película de diamante policristalina. La parte sombreada en negro representa los núcleos de diamante formado en las primeras fases, uniéndose conforme avanza el proceso de crecimiento.

Algunas de las aplicaciones que se le da al diamante DVQ en la actualidad son:

- **Herramientas de corte:** La extrema dureza del diamante aunado a su alta resistencia lo hacen un candidato ideal para utilizarlo en herramientas de corte para metales no ferrosos, plásticos y materiales compuestos. El diamante DVQ también cumple con este propósito, ofreciendo un corte rápido, larga vida útil y un acabado mucho mejor que las herramientas convencionales.

- **Óptica:** Gracias a su amplia transparencia, durabilidad y resistencia a cambios drásticos de temperatura, el diamante se utiliza en componentes ópticos como ventanas de infrarrojo en ambientes ásperos, donde materiales de IR (infrarrojo) convencionales como ZnS, ZnSi y Ge sufrirían fácilmente daños.

- **Instrumentos electrónicos:** Debido a la posibilidad de dopar al diamante y convertirlo en un semiconductor ya sea del tipo negativo o positivo, se ha abierto la posibilidad de utilizar al diamante DVQ en aplicaciones electrónicas. Actualmente varios estudios se están realizando en este material para mejorar la eficiencia del dopaje, la selección adecuada de dopantes, los efectos que causan la movilidad electrónica, entre otros (Eccles, *et. al.*, 1999).

- **Sensores electroquímicos:** Las películas de diamante DVQ pueden usarse para aplicaciones electroquímicas, especialmente en ambientes corrosivos o extremos. Electrodo conductores de diamante, teniendo usualmente al boro como dopante ha demostrado un potencial amplio como ventana en agua, esto permite aplicarse al análisis y remoción de contaminantes como nitratos en abastecimientos de agua.

- **Instrumentos y sensores micromecánicos:** Gracias a la posibilidad de crecer finas películas de diamante, el uso de diamante DVQ en micromáquinas se está abriendo a la luz científica y tecnológica hoy en día.

- **Detectores de partículas:** el diamante DVQ ha mostrado ser un eficiente y confiable detector de partículas alfa, beta, neutrones, fotones, etc. (Tromson, *et. al.*, 2000; Barboza-Flores, *et. al.*, 2002 y 2003). Un novedoso uso comercial se lleva a cabo en la detección de rayos UV, donde su alto desempeño ya ha sido demostrado. Además el diamante tiene una respuesta similar a los rayos X y gamas como en el ser humano, gracias a la cercanía del número atómico del diamante ($Z= 6.0$) en relación al del tejido orgánico ($Z_{\text{eff}}= 7.42$), por ello ha sido posible su estudio en aplicaciones en radioterapia y radiología (Gonon, *et. al.*, 1997; Gan, *et. al.*, 2002; Meléndrez-Amavizca, *et. al.*, 2002)

Algunas ventajas que representa el diamante DVQ, desde diferentes puntos de vista son los siguientes (Furetta, 1999):

- Tamaño pequeño de detector, se puede obtener una alta resolución espacial
- Radioterapia conformal / táctica en modo activo.
- Independencia relativa en razones de dosis y amplio rango de linealidad para dosímetros TL en modo pasivo.
- Habilidad para usar al diamante en modo pasivo o activo en lecturas dosimétricas para evaluar procedimientos dinámicos complejos en radioterapia (cuñas dinámicas, radioterapia de intensidad modulada).
- Posibilidad de obtener una idea teórica del estado sólido en las propiedades del diamante DVQ como detector de radiación (migración de carga/desempeño TL), entre otros.

Películas de diamante DVQ impurificadas.

El diamante crecido por el método DVQ ofrece un sin número de ventajas sobre diamantes crecidos por otros métodos. El hecho de controlar adecuadamente las condiciones físicas y químicas de crecimiento, como la composición de la mezcla gaseosa precursora, ha permitido obtener películas de diamante impurificadas con diferentes elementos de los grupos IIIA (térreos) y VA de la tabla periódica, principalmente boro, nitrógeno o fósforo.

El diamante es un material aislante con un band gap de 5.45 eV (Latto, 2001), el impurificarlo con ciertos elementos ha incrementado las propiedades eléctricas (semiconductor tanto del tipo negativo o del tipo positivo), modificando propiedades como la conductividad eléctrica, difusividad térmica, resistencia a la fractura, solo por nombrar algunos (Charles, 2004). Se han creado emisores de electrones llamados comúnmente “cátodos fríos” y despleadores de emisiones de efectos de campo (Ming-Tsu Kuo, 2001). Se ha demostrado una mayor eficiencia en las lecturas dosimétricas en películas de diamante dopadas debido a la creación de defectos que algunos elementos causan en la red del diamante; esto depende de la manera en que se introducen a la red y el tipo de recombinación que presenten al estimularles después de exponerse a radiación (Barboza-Flores, 2003).

La impurificación o dopaje de películas de diamante se puede realizar por la implantación de iones después de realizado el depósito de la película, otra alternativa más atractiva y utilizada es la adición del dopante en la mezcla gaseosa precursora y crear en el proceso de crecimiento a un diamante impurificado (Leeds, 1999).

La figura 10 muestra la banda prohibida del diamante con algunos de los dopantes más usuales que se añaden en las películas de diamante DVQ, indicando la profundidad en la que se encuentran con respecto a las bandas de valencia y de conducción. También se señala el carácter aceptor o donante de dichos elementos.

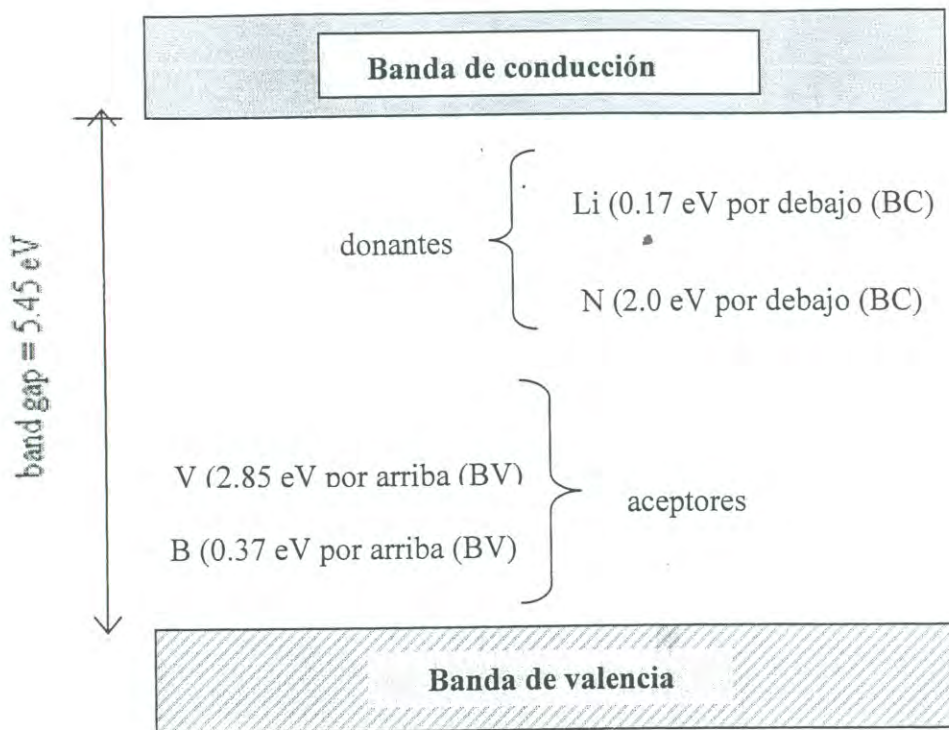


Figura 10. Band gap del diamante, así como la posición y el papel químico que adquieren algunas impurezas dentro de su estructura cristalina. Li: Litio; N: nitrógeno; B: Boro y V: vacancia (Latto, 2001)

Películas de diamante DVQ impurificadas con nitrógeno.

La impureza más comúnmente encontrada en diamante natural como artificial es el nitrógeno (Tsang, *et. al.*, 1997; Iakoubouskii, *et. al.*, 2000). La inclusión de pequeñas cantidades de nitrógeno en películas de diamante tiene un efecto notable en la razón de crecimiento de diamante DVQ, morfología, cristalinidad, defectos estructurales, orientación, entre otros (Glover, *et. al.*, 2003; Charles, *et. al.*, 2004).

El nitrógeno se incorpora a la fase gaseosa precursora, comúnmente CH_4/H_2 , incluso en mezclas poco convencionales como CH_4/CO_2 (Tsang, *et. al.*, 1997) utilizando compuestos como: N_2 , NH_3 , CH_3NH_2 o HCN , para formar diversos enlaces químicos como: C-N, N-H, $\text{N} \equiv \text{N}$ y $\text{C} \equiv \text{N}$. En el caso de utilizar al N_2 o NH_3 , se utiliza CH_4

como fuente de carbono; cuando es CH_3NH_2 o HCN no es necesario otro compuesto en el sistema gaseoso como fuente de carbono (Leeds, 1999).

En el crecimiento de diamante DVQ se puede realizar fácilmente la impurificación con nitrógeno, incorporándose ya sea de manera sustitucional formando centros de un átomo de nitrógeno y una vacancia (N-V) o defectos que conforman un complejo de nitrógeno, vacancia e hidrógeno (N-V-H) (Eccles, *et. al.*, 1999; Charles, *et. al.*, 2004). También se han observado la creación de planos gemelos cristalográficos y complicados conglomerados de granos gemelos.

Teóricamente, átomos de nitrógeno o fósforo se introducen a la película de diamante DVQ de manera sustitucional para obtener al diamante con propiedades semiconductoras del tipo negativo o boro para el tipo positivo, en la práctica este proceso es difícil de llevar a cabo.

El centro N-V se pudiera observar en diamante natural, o bien, producirse en altas concentraciones cuando vacancias móviles son atrapadas por centros N_s , por daños de radiación o por tratamientos térmicos ($> 600^\circ\text{C}$) (Charles, 2004). Aún no es claro si los centros N-V se adhieren a la película de diamante en el proceso de crecimiento o si son producidos porque N_s capturan vacancias de la red que se mueven a temperaturas típicas de crecimiento ($\sim 700^\circ\text{C}$). El centro N-V se considera una trampa de electrones, produciendo N_s^+ y frecuentemente se observan tanto centros NV^- como NV^+ en la misma muestra.

El complejo N-V-H se crea cuando un átomo de hidrógeno se enlaza covalentemente al nitrógeno, encontrándose comúnmente en cristales de diamante y diamante policristalino donde la impurificación de nitrógeno es accidental. El complejo N-V-H se ubica en grano de fronteras o inter granularmente más que en el mismo diamante. El estudio de la formación de estos tipos de complejos nos ofrece una visión más clara de las impurezas y defectos creados en el diamante DVQ.

El control de la cantidad de dopante es crucial para las propiedades semiconductoras y morfológicas de la película de diamante DVQ. El nitrógeno tiene una eficiencia de dopaje de apenas 10^{-4} cuando la razón de gases N/C está entre 0.01 y 0.4 en el proceso MWCVD, mucho menor a la eficiencia de dopaje del boro que es cercano a la unidad (Eccles, *et. al.*, 1999). En el proceso de HFCVD, el filamento caliente disocia más rápidamente el nitrógeno que el ambiente de plasma en el reactor de crecimiento de diamante.

La presencia de nitrógeno en los gases precursores provee al diamante DVQ de un color amarillo si se introduce de manera sustitucional y rojo rosado si crea complejos N-V (Charles, 2004). Estos cambios de color restringe el uso del diamante en algunas aplicaciones, especialmente aquellas que requieren un alto grado de calidad electrónica, ya que afectan la transparencia óptica, conductividad eléctrica y térmica. Por otro lado tienen un alto uso en dispositivos electrónicos basado en alto poder, alta temperatura y expuestos a daños de radiación, así como en la microelectrónica y en displays de emisión de efectos de campo (Tsang, *et. al.*, 1997). La figura 11, muestra la formación de diferentes compuestos a partir de una mezcla conformada por 1%CH₄/0.5% N₂/H₂ en un reactor de plasma de microondas.

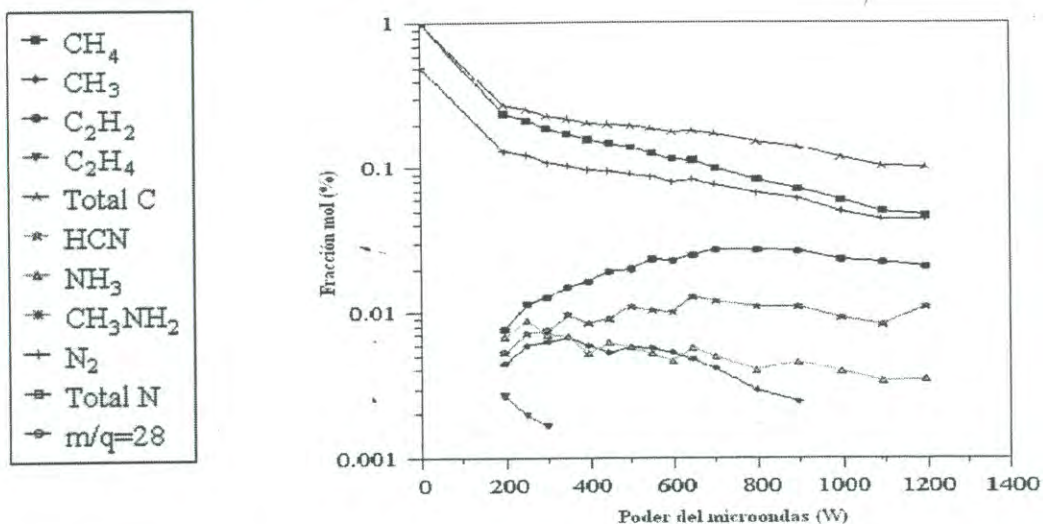


Figura 11. Gráfica que muestra las especies gaseosas en fracción mol por MBMS (Molecular Beam Mass Spectrometry) en un reactor plasma de microondas con 1%CH₄/0.5% N₂/H₂ a una presión de 20 Torr y temperatura del sustrato de 700 °C (Leeds, 1999).

La adición intencional de nitrógeno en la fase gaseosa promueve en la película de diamante DVQ la orientación [111] con un factor de 3 a 4 veces más que la orientación [100], este último predomina cuando el rango de concentración de nitrógeno en la fase gaseosa es de 10–100 ppm (Leeds, 1999; Charles, *et. al.*, 2004). Existe un incremento en la razón de crecimiento insignificante en altos niveles de nitrógeno de un factor de 2 a 10, mayor que en el uso de la mezcla típica de gases (CH_4/H_2); existe un rápido deterioro en la calidad de las películas crecidas por MWCVD cuando la relación $\text{N/C} > 0.2$, gracias a una presencia excesiva de especies CN que se adsorben dentro de los sitios de crecimiento vacantes más que seguir una incorporación significativa de nitrógeno en el diamante, hecho que explica la distorsión de la red cristalina (Eccles, *et. al.*, 1999). En la Figura 11 podemos observar como precisamente la especie HCN tiene un incremento mayor a otras especies que se generan de la interacción con las fuentes de carbono o hidrógeno como CH_3NH_2 o NH_3 a medida que avanza el proceso de disociación de la fase gaseosa precursora en el método MWCVD.

Se ha encontrado que diamantes epitaxiales DVQ originalmente con un color oscuro, al doparse intencionalmente con nitrógeno cambian su color a uno transparente bajo un tratamiento térmico apropiado a altas presiones y altas temperaturas (donde el diamante es termodinámicamente estable). Este cambio de color evoca al proceso comercial actualmente usado para mejorar el color café o negro de los diamantes naturales IIa a colores ligeramente con color o claros. Aún así, los detalles del proceso en el diamante DVQ no están totalmente aclarados y aún no se sabe si se tendrá la misma que en el diamante natural, pues existen diferencias entre la morfología y microestructura entre los diamantes naturales y sintéticos dopados con nitrógeno (Eccles, *et. al.*, 1999; Charles, *et. al.*, 2004).

Radiación electromagnética.

Antecedentes.

En el siglo XIX, el científico alemán Max Planck estudiando los objetos para descubrir la conducta de los átomos y moléculas, observó que existía emisión de radiación a diferentes temperaturas y a cantidades pequeñas (posteriormente llamados “cuantos”). James Clerk Maxwell por su lado, distinguió las diferentes clases de ondas que existían y concluyó que la luz estaba conformada por ondas electromagnéticas. Estas ondas electromagnéticas a su vez formadas por dos componentes perpendiculares entre sí: el campo eléctrico y el campo magnético con iguales longitudes de onda, frecuencia y velocidad de onda. Maxwell también comprobó matemáticamente que la luz se propagaba en forma de radiación debido a la vibración de ambos campos (eléctrico y magnético), concluyendo que “la radiación electromagnética viene siendo la emisión y transmisión de energía en forma de ondas electromagnéticas”. Entonces, la radiación es actualmente entendida como la emisión y propagación de energía a través del espacio o de un medio material en forma de ondas, que va perdiendo energía a medida que interacciona con otros átomos en su viaje.

La energía depositada por la radiación en un volumen dado de materia es la dosis absorbida por el material, medido convencionalmente en rad (100 ergios/gm ó 0.01 Gy) o Gray (Gy = 1 Joule·kg⁻¹) en el SI.

Existe un factor Q que mide dosis de los diversos tipos de radiación y daños biológicos causados. El producto del factor Q (factor de calidad) y la dosis absorbida resulta la llamada dosis equivalente. La unidad convencional para el equivalente de dosis es el Rem (Roentgen Equivalente Man) que fue desplazada por la unidad internacional Sievert (Sv = 1 Joule·kg⁻¹ o 100 rems = 1 Sv).

El espectro electromagnético representa el rango de frecuencias o longitudes de onda de radiación, ajustadas a ciertos límites y divididas en distintas regiones, tal como se muestra en la figura 12.

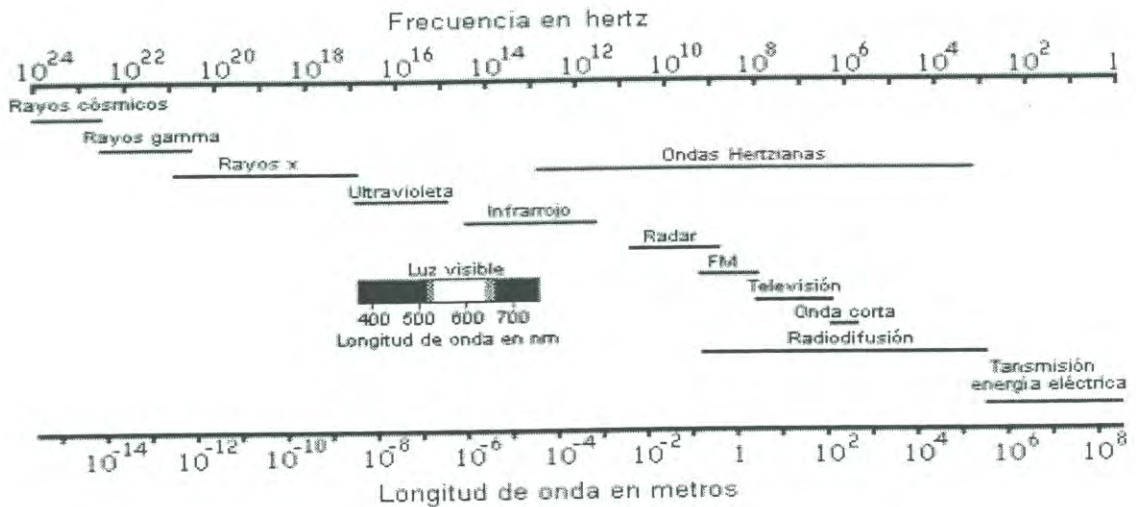


Figura 12. Espectro electromagnético

Existen dos características para diferenciar los tipos de radiación: capacidad de penetración y capacidad para ionizar, las cuales guardan una relación inversamente proporcional entre ellas.

Penetración de diferentes fuentes de radiación:

- En aire:

α ---- decímetros

β ---- metros

γ ---- penetración en materia.

- En sólido:

α ---- micrómetros

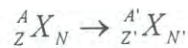
β ---- 1 a 2 milímetros

γ ---- de cm. hasta m.

Isótopos radiactivos.

Los isótopos radiactivos son aquellos átomos que difieren en el número de neutrones que poseen. Los núcleos de estos isótopos son inestables (por el balance entre neutrones y protones) y sufren una transformación nuclear espontánea que da lugar a una emisión de energía y/o masa del núcleo del átomo a otros núcleos más estables de los originales (núcleos hijos). Este proceso se le llama decaimiento radiactivo.

El decaimiento radiactivo puede generar radiaciones alfa (un núcleo de helio), beta (un electrón) y gama (fotones). La transformación o desintegración del núcleo de un isótopo llamado “núcleo padre” crea otro núcleo de isótopo llamado “núcleo hijo”.



Donde:

A = Número másico

Z = Número atómico

N = Número de neutrones

Siendo, $A = Z + N$ (número nucleónico)

El número de decaimientos radiactivos del núcleo de un isótopo por unidad de masa en un tiempo específico se le llama “actividad específica”, y las unidades utilizadas para representarla son: el Curie ($\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}$ desintegraciones/s) en el Sistema Internacional de unidades se utiliza la unidad Bequerel (Bq), que equivale a una desintegración nuclear por segundo ($1 \text{ Bq} = 2.7 \times 10^{-11} \text{ Ci}$).

Tipos de desintegración radiactiva.

Desintegración alfa (α).

El decaimiento α aparece como energía cinética de la partícula alfa y del núcleo hijo. El esquema de este tipo de decaimiento se representa de la siguiente manera

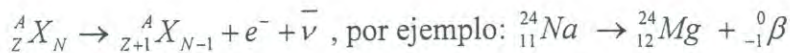


Por lo tanto, los rayos alfa son núcleos de ${}^4_2 \text{He}_2$ con energía del orden de MeV.

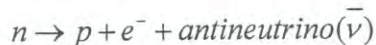
Desintegración β .

- 1) *Desintegración β^-* : La partícula β^- que se emite es un electrón con su correspondiente carga y masa, indistinguible de los electrones de las capas atómicas.

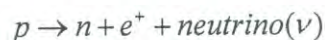
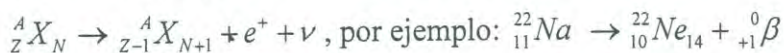
Un neutrón del núcleo se convierte en protón y un electrón; el protón resultante permanece en el núcleo en virtud de la fuerza nuclear, y el electrón escapa como partícula beta. El número de masa del núcleo queda igual pero su número atómico aumenta uno.



En 1930, W. Pauli sugirió la existencia de una partícula llamada neutrino sin carga y con spin semientero, así como a su antipartícula el antineutrino, ambos con masas que se consideran despreciables pero no nulas; Fermi comprobó la hipótesis, por lo que el esquema de desintegración β^- queda:



- 2) *Desintegración β^+* : Algunos núcleos emiten partículas beta positivas (positrones), que tienen misma masa que los electrones y carga electrónica positiva (+e). Se crean en el núcleo cuando un protón se convierte en un neutrón. El nuevo neutrón permanece en el núcleo y el positrón con otro neutrino es emitido.



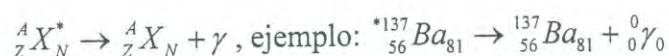
- 3) *Desintegración por captura electrónica*: Compite con la desintegración β^+ . En este caso el núcleo atrapa un electrón orbital, de carga negativa. En consecuencia uno de sus protones se transforma en un neutrón, disminuyendo así su número atómico. El electrón atrapado por el núcleo generalmente proviene de la capa K, dejando una vacancia. Para llenar esta vacancia, cae un electrón de una capa

exterior (L, M, etc.), emitiendo de manera simultánea un fotón de rayos X. El proceso total se identifica por los rayos X emitidos al final, que son característicos del nuevo átomo, como lo muestra el siguiente ejemplo: ${}^{55}_{26}\text{Fe} + e^{-} \rightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn} + X$.

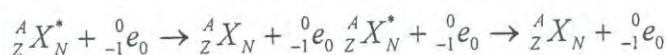
Existen elementos que pueden presentar los tres tipos de decaimiento como lo es el ${}^{64}\text{Cu}$ en un 38%, 19% y 43%, respectivamente, por otro lado, solo existen pocos radioisótopos que emiten radiación beta puro como: ${}^{32}\text{P}$, ${}^3\text{H}$, ${}^{90}\text{Sr}$. Varios más emiten partículas beta seguidas por la emisión de un fotón gama, llamados emisores beta complejos.

Transiciones isoméricas.

- a) *Desintegración gamma (γ)*: Los rayos gamma son fotones, o sea paquetes de radiación electromagnética, como la luz visible, la ultravioleta, la infrarroja, los rayos X, las microondas y las ondas de radio. No tienen masa ni carga, y solamente constituyen energía emitida en forma de onda. En consecuencia, cuando un núcleo emite un rayo gamma, se mantiene como el mismo núcleo, pero en un estado de menor energía.



- b) *Desintegración por conversión interna*: El núcleo se excita y le transfiere su energía a un electrón y este por consecuencia es disparado



Son electrones monoenergéticos con emisiones de rayos X asociadas a las transiciones para llenar las vacancias electrónicas

Dosimetría.

La *Dosimetría de radiación*, se refiere a la medición de dosis absorbida por un material en particular, generada por alguna fuente de radiación.

El uso inadecuado o descontrol de fuentes nucleares, tales como los hechos en Hiroshima y Nagasaki en 1945, así como el accidente de Chernobyl en 1986, que revelaron serias deficiencias en la medición de dosis de radiación absorbida por la mayoría de la población local. Para entonces se contaba con muy poco equipo de monitoreo de dosis de radiación que no lograba estimar inmediatamente la dosis de los grupos de gentes que vivían en los alrededores de la planta. Estados Unidos apoyó un proyecto que iniciaba con la investigación de dosimetría retrospectiva (1992 – 1998), para estimar las dosis de radiación a la cual la población de Ucrania y Rusia fueron sometidos después del accidente en Chernobyl. Los métodos de estudio que se incluían en el programa de trabajo fueron (i) un modelo basado en la lectura de dosis de radiación, justo después del accidente, (ii) dosimetría biológica basado en el análisis de cromosomas y linfocitos en sangre y (iii) métodos de dosimetría de estado sólido, como Resonancia de Spin Electrónica (ESR) con esmalte de dientes y métodos de luminiscencia con cerámicas. Se utilizaron minerales extraídos de ladrillo, piezas de porcelana y cerámica colectadas de los hogares e industrias localizadas dentro del área de accidente (Bøtter-Jensen, 2000). Actualmente diversas fuentes y tipos de radiación son utilizados en diversas actividades, tales como: aplicaciones en radiología, tratamientos de radioterapia, conservación y esterilización de alimentos, entre otros.

Por fortuna el uso de la radiación se ha tornado benéfico cuando los fines son a favor de la humanidad. Sin embargo, el uso y manejo de fuentes radiactivas debe ser vigilado para protección de personas que están ocupacionalmente expuestas, por sus siglas POE. Esto debido a los efectos biológicos dañinos, incluso mortales a causa de una dosis de radiación excedida en el POE.

Diferentes materiales y técnicas dosimétricas se han desarrollado para cuantificar las dosis de radiación cada vez más precisos. Las técnicas dosimétricas utilizadas actualmente se basan en la emisión de luz proveniente de un sólido llamado fósforo. Esta emisión, que no incluye la radiación del cuerpo negro, es la relajación de energía almacenada dentro del sólido por una excitación previa del sistema electrónico del sólido, esto es por: luz visible, infrarrojo (IR) o ultravioleta (UV) y radiación ionizante, es decir, aquella radiación que al interactuar con la materia es capaz de arrancar electrones de los átomos. Algunos fenómenos luminiscentes y sus fuentes de excitación se enlistan en la tabla 2.

Tabla 2. Fenómenos luminiscentes y medios de excitación (Furetta y Weng, 1998)

Fenómeno luminiscente	Excitación
Bioluminiscencia	Reacciones bioquímicas
Cátodo luminiscencia	Rayos catódicos
Quimioluminiscencia	Energía de reacciones químicas
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Fotoluminiscencia	Ondas electromagnéticas (U. V., visible e infrarrojo)
Piezoluminiscencia	Presión (10 ton m^{-2})
Triboluminiscencia	Fricción
Radioluminiscencia	Radiación ionizante
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido
Fluorescencia Fosforescencia Termoluminiscencia	Radiación ionizante, U. V. y luz visible

Los últimos tres fenómenos están ligados uno al otro por la escala de tiempo en la cual la emisión de luz toma lugar.

Luminiscencia

Existen dos tipos de luminiscencia:

- 1) Fluorescencia: Es el fenómeno luminiscente donde la luz emitida tiene una duración menor a los 10^{-8} s después de absorber energía de la fuente de excitación. La figura 13 ilustra la transición que sufre el electrón al ser excitado

a un nivel energético mayor (E_e) al estado base (E_0) y su regreso al estado basal de manera directa.

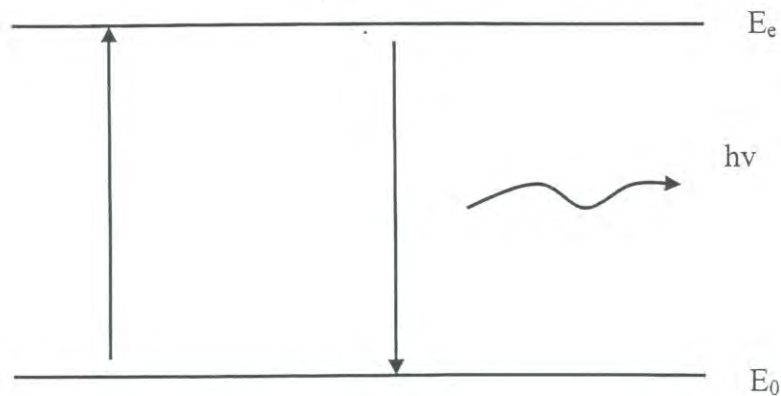


Figura 13. Fenómeno fluorescente.

El tiempo de retardo entre la excitación y la luminiscencia no depende de la temperatura y la luminiscencia persiste solo mientras mantenemos la fuente de excitación

- 2) Fosforescencia: Este fenómeno tiene una duración de más de 10^{-8} s, emitiendo luz aún después de haber retirado la fuente de excitación, en la figura 14 podemos observar que la duración de la luminiscencia se debe a que no es directa la transición del electrón entre los estados base y el excitado.

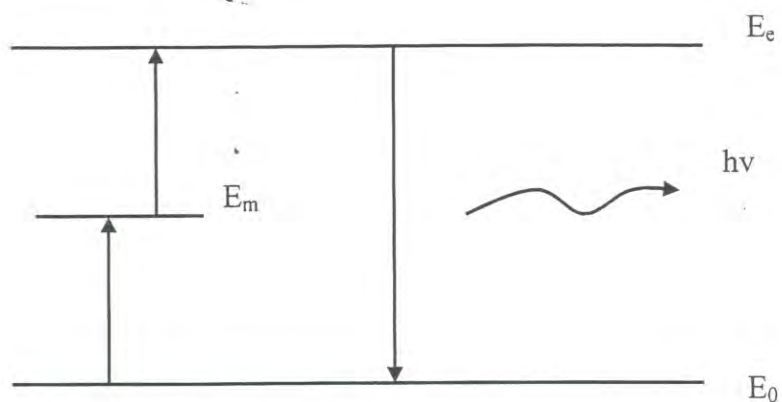


Figura 14. Fenómeno fosforescente.

Imperfecciones o defectos en sólidos cristalinos.

Se considera que un cristal perfecto tiene sus átomos en posiciones fijas y que no hay vibraciones en su red, que tiene alta periodicidad sin posibilidad de distorsión, sin embargo en un cristal real siempre existen factores externos que varían cualquiera de estas propiedades.

En un cristal real existen defectos en su red cristalina, los defectos se definen como cualquier región de un cristal donde el arreglo microscópico de los iones difiere drásticamente de un cristal perfecto. Existe una gran variedad de imperfecciones en sitios de la red cristalina principalmente por la presencia de impurezas. Por simplicidad, estas imperfecciones se les denominan como defectos puntuales (Agullo-López, 1988).

Defectos puntuales.

Son defectos en equilibrio térmico presentes intrínsecamente en los cristales reales. La concentración de dichos defectos se incrementa ya sea por radiación o por tratamiento térmico. Los más comunes son:

- **Vacancias (defecto Schottky):** Es la falta de átomos extraídos de su sitio y no reemplazados.
- **Átomos intersticiales (defecto Frenkel):** Se refiere a átomos de la red cristalina o átomos ajenos a ésta que se mueven de su lugar original en la red para posicionarse en un lugar donde en principio debe estar vacío, es decir un sitio de red impropio.

- **Defectos sustitucionales:** Se presenta cuando iones X sustituyen lugares Y en la red cristalina.

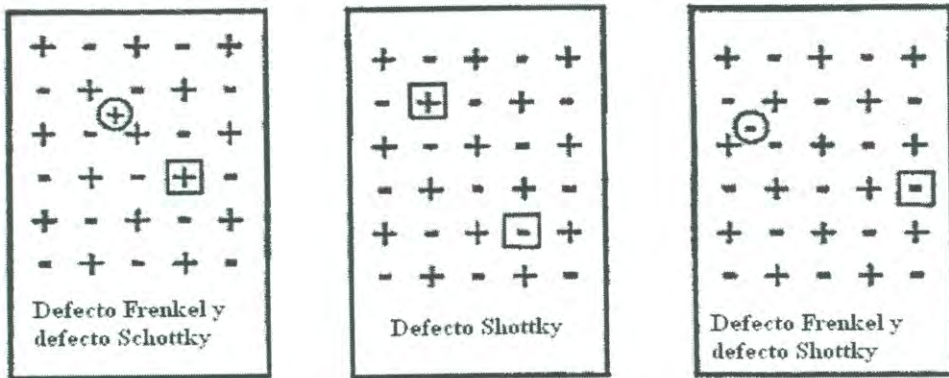


Figura 15. Estructuras representativas de un cristal real y sus defectos intrínsecos (Furetta, 1998)

Defectos o impurezas extrínsecas.

- **Impureza sustitucional:** Sigue la definición del defecto sustitucional mencionado arriba, solo que este tipo de defectos se generan en la red cristalina por factores externos y en el primer caso se trata de un defecto natural del sólido. Las impurezas también pueden colocarse intersticialmente.
- **Impureza intersticial:** Se produce cuando un átomo Y se coloca en un lugar adicional que en un cristal perfecto no está ocupado.

Defectos producidos por radiación ionizante.

Estos defectos se generan por diversos mecanismos en la red cristalina, suelen absorber luz en la región del visible coloreando al cristal que en un principio es transparente, por lo que son llamados centros de color. Algunos mecanismos que crean centros de color son: a) por introducción de impurezas químicas, b) por introducción en exceso de iones metálicos, c) por radiación; rayos x, rayos γ , bombardeo de electrones y neutrones; y d) por medio de electrólisis. Los centros de color más comunes se mencionan a continuación y se ilustran además en la figura 16.

- **Centro F:** es el centro de color más simple y consiste en un electrón que ha quedado ligado a una vacante de ión negativo.
- **Centro V:** Similar al centro F, con la diferencia de que una vacancia de ion negativo representa una trampa de huecos
- **Centro V_k :** Se obtiene cuando un hueco positivo es auto-atrapado en un par de iones negativos
- **Centro V_3 :** Centro que consiste en un a molécula de halógeno neutra que ocupa el sitio de un ión de halógeno.
- **Centro R:** Tres vacancias de ión negativo que atrapan tres electrones, también llamado centro F_3 .

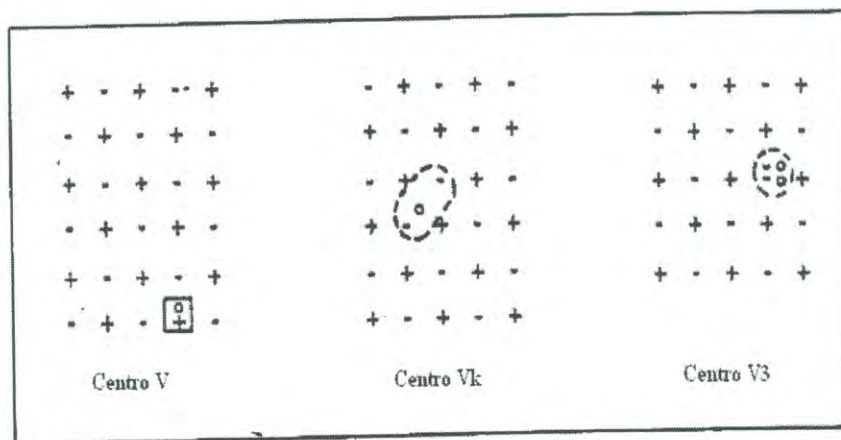


Figura 16. Centros de color V, V_k y V_3 de un sólido cristalino

Fotones, neutrones, fonones, partículas cargadas y neutras pueden crear defectos, ya que la radiación desplaza las partículas de sus posiciones normales, produciendo vacancias intersticiales. El número de defectos es proporcional al flujo y tiempo de radiación. Sin embargo durante una irradiación prolongada el número de defectos producidos decrece gradualmente, existiendo la posibilidad de recombinación de portadores de carga y huecos atrapados.

Antes de la irradiación, un cristal real ya posee defectos que se activan como trampas de electrones y huecos. Durante la irradiación se producen pares electrones – huecos que

pueden ser atrapados y simultáneamente también ocurren recombinaciones o desatrapamientos, con una mayor probabilidad de ocurrencia. Al final de la irradiación con solo un pequeño porcentaje de pares electrones – huecos quedan atrapados.

Materiales dosimétricos.

Ahora bien, un buen material dosimétrico debe guardar la energía que absorbe un tiempo adecuado, hecho que se asocia generalmente a la presencia de activadores, es decir, impurezas y defectos estructurales del sólido. Los materiales de interés son los semiconductores y aislante, no así los metales, ya que el último tiene traslapada sus bandas de valencia y de conducción. Dentro de los materiales dosimétricos conocidos actualmente se encuentra el TLD-100, patentado en 1963 por la Harshaw Chemical Company, utilizando al LiF dopado con ~ 170 ppm molar y Mg y 10 ppm molar de Ti. Actualmente se encuentran en disponibilidad comercial.

Otros materiales que están siendo exhaustivamente estudiados son haluros alcalinos en general como el NaCl, los fósforos de haluros alcalinos como: KCl: Eu^{2+} , KBr: Eu^{2+} , $\text{KCl}_{1-x}\text{Br}_x:\text{Eu}^{2+}$. También encontramos al CaSO_4 , CaF_2 , $\text{LiO}_3:\text{Mn}$, $\text{CaF}_2:\text{Dy}$, $\text{MgSiO}_4:\text{Tb}$, entre otros.

En nuestro caso estudiamos las propiedades dosimétricas de películas de diamante sin impurificar e impurificadas con nitrógeno por las técnicas de luminiscencia óptica y térmicamente estimulada, trabajo que forma parte de un amplio estudio en el estado de arte de este material como lector de radiación, particularmente en áreas de la medicina, aprovechando las excelentes y particulares propiedades que este material cuenta de manera ya se intrínseca o extrínsecamente.

Termoluminiscencia.

La termoluminiscencia (TL) se define como la emisión de luz durante el calentamiento de una muestra sólida, previamente excitada (típicamente radiación), dicha luz emitida tiene una longitud de onda mayor que la longitud de onda de luz incidente.

Probablemente el primer hecho termoluminiscente reportado sea en 1663 por Robert Boyle cuando observó luz que emitía un diamante que había estado en contacto con su cuerpo. Elsholtz por su parte en 1676 notó un efecto similar en fluoritas; así como Calloud, Becquerel y Hershel lo notaron en sulfatos de quinina, espato de flúor y minerales extraterrestres al ser calentados. Para entonces erróneamente se pensaba que la luz emitida se debía solo a las altas temperaturas a las que se exponían las muestras, sin tomar en cuenta una excitación previa. Las investigaciones formales en TL comienzan en 1895 con publicaciones de científicos como Wiedemann y Schmidt.

El inicio de los años 50's se registra como el inicio del uso de TL como técnica dosimétrica debido al uso de fuentes de radiación y reactores nucleares en proyectos militares que abrió la necesidad de encontrar métodos eficientes para medir dosis de radiación. Con la aparición de tubos fotomultiplicadores confiables, suficientemente sensitivos y disponibles comercialmente, tuvo como consecuencia la aplicación de TL en fechado arqueológico a principios de los años 60's y fechados geológicos en los inicios de los 80's.

La TL es usualmente observada por calentamiento a una razón constante de una muestra inicialmente expuesta a una fuente externa de excitación. Si se grafica la luminiscencia emitida en función de la temperatura se obtiene una curva conocida como "curva de brillo". La curva de brillo puede tener distintos picos a diferentes temperaturas, los cuales se relacionan a trampas de electrones presentes en la muestra. Los defectos en la red de la estructura sólida cristalina son responsables de estas trampas. Una vez atrapados los electrones serán eventualmente liberados por vibraciones térmicas en la red; como resultado del incremento de la temperatura, las vibraciones de la red tomarán más fuerza y la probabilidad de recombinaciones aumentará rápidamente resultando una emisión de luz (TL) característica de cada material y específica para cada conjunto de defectos (Bøtter-Jensen, 2000).

Un esquema completo del proceso de termoluminiscencia se muestra en la figura 17, donde se presenta la banda de valencia (E_v), la banda de conducción (E_c) y la energía de Fermi (E_f) de cualquier material aislante o semiconductor. El primer nivel de energía localizado en el material se sitúa entre el nivel inferior de E_c y el nivel límite D_e (o D_h) del cristal y el segundo nivel de energía entre D_e y D_h . El primero actúa como una trampa (T) y el otro como un centro de recombinación (R).

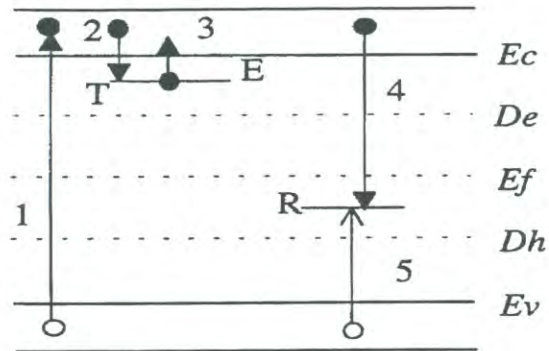


Figura 17. Modelo de dos niveles para la TL. Transiciones permitidas: (1) ionización; (2) y (5) atrapamiento; (3) liberación térmica; (4) recombinación radiativa y la emisión de luz. Los electrones y sus transiciones se representan con círculo y flechas con punta llenas. Los huecos y sus transiciones por círculos y flecha con punta vacías (McKeever, 1997)

Cuando el sistema no ha absorbido energía, es decir, se encuentra en equilibrio, el nivel localizado por encima del nivel de Fermi (E_f) se encuentra vacío, esto lo convierte en una trampa potencial de electrones, mientras que el centro de recombinación al ubicarse por debajo del nivel de Fermi, se encuentra lleno de electrones, representando una trampa potencial de huecos. Cuando el sistema ha absorbido una energía mayor que el gap (banda prohibida) ocurre el proceso de “atrapamiento” y recombinación de pares e⁻-huecos descritos anteriormente y esquematizado con números en la figura 17.

Órdenes de cinética.

Cinética de primer orden o Modelo de Randall y Wilkins.

El modelo de Randall y Wilkins (1945) fue uno de los primeros modelos fenomenológicos para explicar el comportamiento de la curva de TL donde consideran despreciable la probabilidad de reatrapamiento de electrones para cada sistema, tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) La probabilidad de escape de un electrón desde su trampa por unidad de tiempo se representa con la ecuación de Arrhenius (Furetta, 1998):

$$p = s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (1)$$

Donde:

E = profundidad de trampa (eV)

k = constante de Boltzman ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta (K)

s = Factor de frecuencia (s^{-1}), dependiendo de la frecuencia o del número de choques de los electrones en sus trampas, puede ser bien considera como potencia. El máximo valor de s corresponde a la frecuencia de vibración de la red, esto es: $10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (Furetta, 1998).

- b) Si se considera que una vez el electrón liberado posicionado en la BC no se reatrapa, esto es el concepto de la cinética de primer orden, además de tomar en cuenta que la temperatura se mantiene constante y que n representa el número de electrones atrapados en el material, entonces n decrecerá con el tiempo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{dn}{dt} = -p \cdot n \quad (2)$$

Integrando la ecuación (2) en función del tiempo:

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n} = - \int_{t_0}^t s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} dt \quad (3)$$

se tiene,

$$\ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -s \cdot t \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (4)$$

y entonces:

$$n = n_0 \cdot e^{\left[-s \cdot t \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)}\right]} \quad (5)$$

donde: n_0 es el número de electrones atrapados al tiempo cero (t_0)

- c) Todas o una fracción constante de cargas liberadas encuentran su camino hacia centros luminiscentes de recombinación
- d) El tiempo de vida de los electrones en la banda de conducción es corta, es decir, no hay acumulación de carga en la BC.
- e) La eficiencia de la luminiscencia de los centros de recombinación es dependiente de la temperatura, por lo que la intensidad de TL, $I(t)$ es proporcional a la razón de suministro de electrones a los centros luminiscentes:

$$I = -c \left(\frac{dn}{dt}\right) = -c \cdot n \cdot s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (6)$$

Si el calentamiento es lineal $T = T_0 + \beta t$, donde T_0 es la temperatura inicial y β es la razón de calentamiento ($K \cdot s^{-1}$) se obtiene:

$$I(T) = c \cdot n_0 \cdot s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \cdot e^{\left[\frac{s}{\beta} \int_{t_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT'\right]} \quad (7)$$

Nótese que “ s ” es proporcional al número inicial de cargas atrapadas. Si el número de cargas atrapadas es proporcional a la dosis de radiación, entonces “ s ” también lo es. Esta propiedad retoma importancia en la dosimetría de radiación.

Cinética de segundo orden

El término cinética de segundo orden se usa en 1948 por Garlick y Gibson por primera vez para describir la probabilidad predominante de reatrapamiento de portadores de carga.

Las relaciones que se usan son las siguientes:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 \cdot s' \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (8)$$

donde:

$s' = s/N$, es un factor pre-exponencial con unidades de $(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$.

N = Concentración de trampas (cm^{-3}) .

La ecuación (8) se diferencia de la ecuación correspondiente a la cinética de primer orden en que la probabilidad de recombinación es igual a 1, ya que el reatrapamiento no se considera posible como sucede en la cinética de segundo orden.

Realizando el mismo tratamiento matemático y considerando al igual la temperatura constante, la solución a la ecuación que representa la intensidad de la señal TL es:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = n^2 \cdot s' \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} = \frac{n_0^2 \cdot s' \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)}}{\left[1 + \left(\frac{s' \cdot n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT'\right]^2} \quad (9)$$

La Figura 19 muestra la diferencia en las formas de los picos entre las cinéticas de primero y segundo orden, obsérvese que el pico de primer orden (I) es más angosto, mientras que el correspondiente al de segundo orden toma una forma más distribuida en su ascendencia y descendencia, como la forma de una campana.

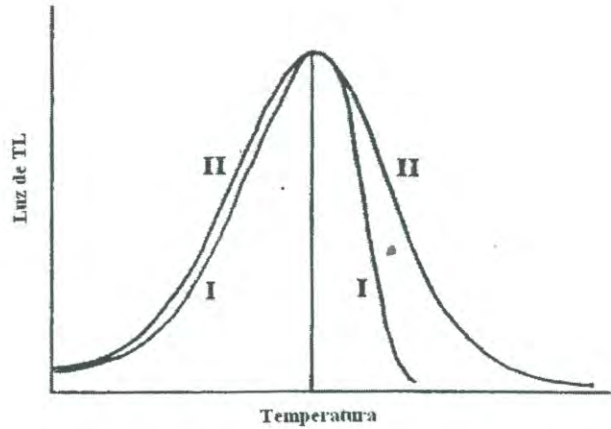


Figura 19 Forma de los picos de primero (I) y segundo (II) orden. La diferencia más notable entre ambas es la parte descendente de la curva

Cinética de orden general.

Cuando satisfacen las condiciones de la cinética de primero o segundo orden, se puede emplear la cinética de orden general donde se toman los casos intermedios, asumiendo que el nivel de energía de las trampas es simple, tal como se considera en los anteriores órdenes de cinética. Las ecuaciones que se obtienen para este caso son:

$$\frac{dn}{dt} = -n^b \cdot s'' \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \quad (10)$$

que representa la probabilidad de escape de los portadores de carga y donde:

n^b = es el número de portadores de carga en un nivel de energía dado

s'' = Es un factor pre-exponencial

y la expresión de Intensidad de señal TL correspondiente al orden general de cinética se denota como:

$$I(T) = n_0 \cdot s \cdot e^{\left(\frac{-E}{kT}\right)} \left[1 + \left(\frac{s(b-1)}{\beta} \right) \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E}{kT'}\right)} dT' \right]^{\frac{b}{b-1}} \quad (11)$$

Obsérvese que hay dos factores que contribuyen a la ecuación:

- El factor exponencial que constantemente aumenta con la temperatura,

- El factor dentro de los corchetes que decrece a medida que la temperatura se incrementa.

De aquí tenemos la explicación de la figura de campana que adopta los picos de la curva de brillo experimentalmente observados en la cinética de segundo orden.

La figura 20, representa los diferentes órdenes de cinética, con los mecanismos de atrapamiento y recombinación que sufren los portadores de carga en un material que ha sido previamente expuesto a radiación y posteriormente estimulado por alguna fuente óptica o térmica.

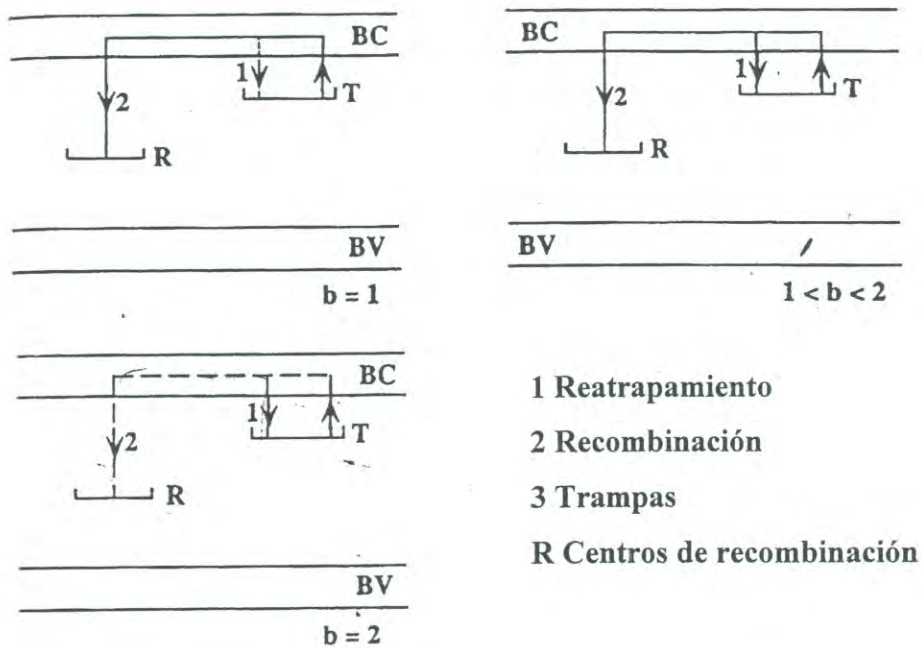


Figura 20. Ilustración de los órdenes de primer orden ($b = 1$), segundo ($b = 2$) y de orden general ($1 < b < 2$)

Luminiscencia ópticamente estimulada.

La luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) se presenta por la recombinación de cargas que han sido ópticamente liberadas de trampas de electrones dentro del cristal. Estas trampas pueden o no, ser las mismas que se asociarían a los picos de TL que se presentarían en la misma muestra. La población de electrones en las trampas es resultado de la irradiación previa del material, de ahí que la intensidad LOE se relaciona proporcionalmente a la radiación absorbida. Por conveniencia experimental la luminiscencia emitida durante la recombinación de cargas atrapadas en esta técnica dosimétrica, se mide usualmente en un espectro de región diferente a la región de excitación de los fotones. La señal de LOE durante la estimulación de luz se observa como un decrecimiento a niveles bajos a medida que las trampas se vayan desalojando (curva de decaimiento). El principio físico de la LOE es básicamente el mismo de la TL, aunque aquí se presenta una ventaja inmediata de la LOE con respecto a la TL, pues la primera se realiza a temperaturas muy cercanas al ambiente, mientras que la segunda puede afectar a la red cristalina de la muestra. La LOE solo mide el componente de la población de electrones atrapados, es decir, es más sensible a la luz. En fechados geológicos este punto es importante debido a que los componentes son los más rápidamente desalojados durante el transporte antes de su depósito.

La LOE tiene una potencial aplicación en fechar restos arqueológicos o elementos geológicos encontrados por especialistas en esta área. La primera ocasión que se utilizó la LOE para dicha aplicación fue por Huntley et. al. (1985) (Bøtter-Jensen, 2000), quien usó la luz verde de un láser de argón con 514 nm para estimular la luminiscencia de un cuarzo para fechar el sedimento. Posteriormente Poolton y Bailiff (1989), Spooner, *et al.* (1990) y Bøtter-Jensen, *et al.* (1991) construyeron equipos con sistemas basados en la estimulación de diodos emisores de luz IR (LEDs); emisores de banda ancha utilizados para encandecer o lámparas de arco en conjunto con filtros selectos. Se utilizaban además luz infrarroja y visible como los medios luminiscentes estimulantes para muestras de feldespato y cuarzo, un diagrama esquemático del equipo utilizado para la LOE se presenta en la figura 21. Frecuentemente en las muestras minerales naturales que

utilizaban para fechar se encontró que algo de la radiactividad se contenían estaba dentro de los granos, pero especialmente en los cuarzos, la dosis de radiación se deriva casi por completo del material circundante. Si el flujo de la radiación ionizante es constante, entonces el tiempo de decaimiento de la señal puedes determinarse por la división de la dosis total que dio lugar a la población atrapada de electrones almacenados en los granos durante el decaimiento por la razón de dosis.

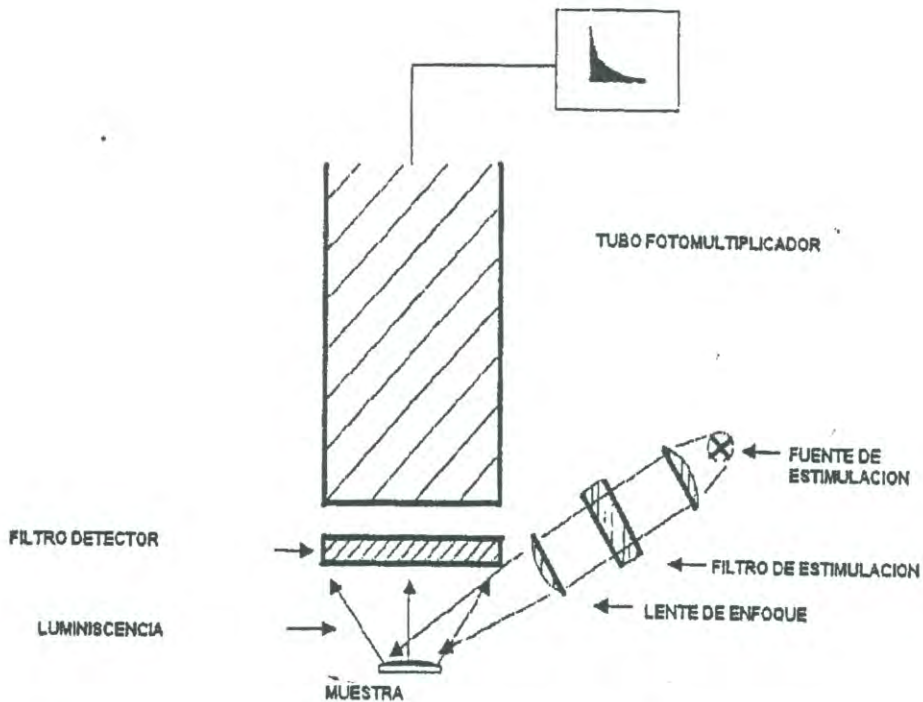


Figura 21. Diagrama esquemático del sistema para OSL (Bøtter-Jensen, 2002)

TL y LOE como técnicas dosimétricas.

Las técnicas utilizadas para extraer información dosimétrica de materiales deben de ofrecer aspectos relevantes y útiles para esta tarea. Debido a que son el medio de estimulación a los efectos de una excitación previa, no deben de interferir en la lectura de emisión de luz como pudiera ocurrir en la selección incorrecta de longitud de onda de estimulación en LOE, no deben causar daños en el material que estropee la repetición de resultados del proceso, ser de manejo práctico y económicamente viable.

Respuesta a la dosis de radiación.

Es deseable guardar una relación lineal entre la intensidad de luz que emite el material respecto a la dosis al que fue expuesto, es una importante propiedad para cualquier dosímetro; de esta manera se facilita la lectura y la calibración en una forma simple y directa. En la Figura 22 se muestra una comparación de curvas de dosimetría que realizó Botter-Jensen en su proyecto de tesis doctoral (Bøtter-Jensen, 2000) para las técnicas TL y LOE, la muestra que se utilizó fue feldespato de potasio. Las condiciones utilizadas para la medición de LOE fue un precalentamiento a 220 °C por 10 s antes de la medición. Para la técnica TL, la muestra se precalentó a 100 °C por una hora previa la medición y la señal se integró en la región de temperatura de 330–380 °C. Se observa que ambas curvas guardan una relación lineal aproximadamente dentro de los mismos rangos de dosis, desviándose entre si a partir de los 1500 Gy de radiación.

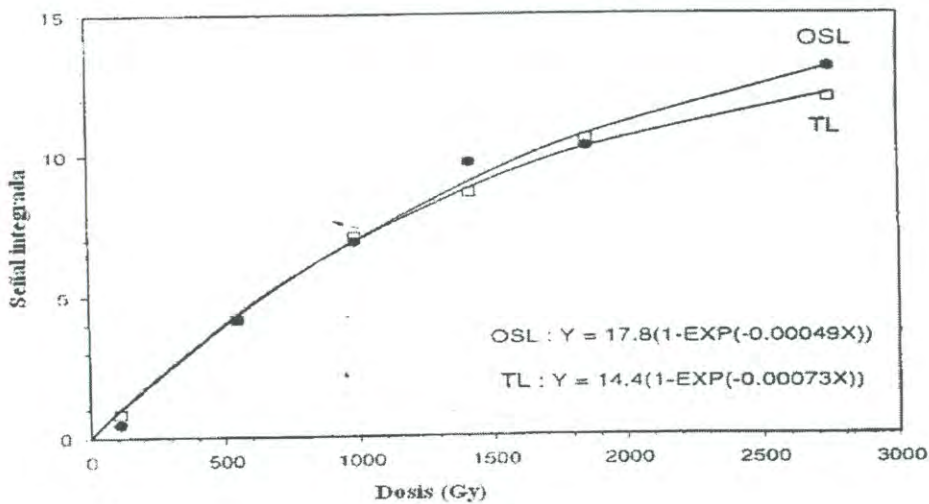


Figura 22. Curva de LOE comparada con otra de TL para una muestra de feldespato de potasio expuesta a una fuente de radiación de ^{60}Co (radiación beta) a diferentes dosis. (Botter-Jensen, 2000).

Fading y estabilidad

Las cargas atrapadas en el material y que son responsables de los fenómenos luminiscentes pueden liberarse antes de la lectura por calor (TL), por luz (LOE) o por cualquier otro medio (fading anómalo).

La energía que transmite el ambiente a 25 °C es de 0.002 eV, por lo que las trampas que no sean profundas podrán recombinarse por si solas sin estimulación térmica en este caso. Ópticamente las trampas debieran estar colocadas en un rango de temperatura donde la relación de $E > kT$ se guarde, es decir entre 200–250 °C.

Se puede también presentar un desatrapamiento de electrones almacenados antes de realizar la lectura de LOE por exposición a luz solar, lámparas fluorescentes u otras fuentes de luz artificial que tengan la longitud de onda apropiada para poder estimular los electrones localizados en trampas.

El fading anómalo es más difícil de detectar que el fading térmico u óptico ya que ocurre más lentamente y por causas que aún no se identifican. Obteniéndose una subestimación de la dosis real si la señal decae anómalamente.

TL contra LOE.

Una ventaja inmediata de la LOE contra la TL es que las lecturas LOE normalmente se realizan a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, lo que disminuye el riesgo de alteración de la red cristalina de la muestra. La señal de TL puede ser usualmente medida después de la LOE en la misma muestra, lo que nos indicaría la parcial despoblación de trampas que ocurre durante la LOE. Parte de esta señal puede ser medida varias veces en la misma muestra, mientras que la TL implica un borrado total entre mediciones. Aún con ciertas diferencias, ventajas y desventajas que se guardan entre estas técnicas dosimétricas, en ambos casos se observa la misma respuesta a la dosis de radiación que se utilizó en las muestras, siempre y cuando sean lo suficientemente sensibles a estas.

El diamante como lector de radiación.

Dispositivos basados en películas de diamante DVQ policristalino se han desarrollado para registrar y medir radiación ionizante, realizándose desde recientes años una extensa investigación en esta área. El diamante parece ser un material muy prometedor especialmente para aplicaciones dosimétricas en biomedicina, principalmente porque el número atómico efectivo del diamante ($Z = 6$) es muy cercano al del tejido humano ($Z = 7.42$) (Barboza-Flores, *et. al.*, 2003; Poseí, *et. al.*, 2003), así como la linealidad de señal luminiscente que presenta frente la dosis de exposición en rangos apropiados, pequeño fading y fácil lectura. El diamante es resistente a los daños de la radiación, es químicamente estable y no tóxico. Por otra parte la fabricación del diamante es factible económicamente en sistemas modernos como el DVQ, en el cual se tiene un total control de las condiciones y parámetros de crecimiento. Los diamantes en este método se crecen con las propiedades necesarias a aplicaciones específicas. Otra ventaja del método DVQ es la creación de diamante con dimensiones pequeñas ($1-3 \text{ mm}^2$) que lo hacen apropiado para realizar lecturas de radiación *in vivo* e *in situ*.

Se han llevado a cabo investigaciones sobre las propiedades dosimétricas de diamante natural, así como del tipo sintético dopado y sin dopar con el propósito de establecer los fenómenos electrónicos, físicos y químicos que se llevan a cabo en cada material desde el proceso de crecimiento hasta el momento de exponerlos a radiación y a su posterior estimulación. Así se encuentra la muestra que según sus condiciones sea el mejor candidato para aplicaciones en dosimetría. En los estudios realizados en diamante natural se obtuvo una señal de TL débil y poco reproducible (Benabdesselam, *et. al.*, 2000). E. Borchì ha mostrado en sus trabajos (Borchì, *et. al.*, 1999) que películas de diamante DVQ tienen señales comparables a los dosímetros TL disponibles comercialmente, como lo es el dosímetro TLD-100 (LiF: Mg, Tl) y el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para dosimetría personal OSL comercializado por la Laundauer's LuxelTM y la InlightTM.

Con respecto a los resultados que se han obtenido en diamante semiconductor para dosimetría termoluminiscente, se han estudiado las transiciones electrónicas

térmicamente estimuladas (Briand, *et. al.*, 2000) con tres fenómenos resultantes que están en función de la temperatura, y son:

- 1) Termoluminiscencia (TL), que es la emisión de fotones.
- 2) Corriente termoestimulada (TSC), que es la variación de conductividad eléctrica inducida por los desatrapamientos de portadores de carga.
- 3) Emisión exoelectrónica termoestimulada (TSEE), que es la colección de electrones que pueden ser liberados al vacío desde la superficie.

D. Briand y colaboradores concluyeron en este trabajo que la presencia de picos de TL en este tipo de fenómenos termoestimulados ofrece información acerca de los niveles de energía y la densidad de defectos que están presentes en las películas de diamante DVQ.

Por otra parte, las películas de diamante sin dopar han exhibido una adecuada y reproducible respuesta TL tanto en campos de radiación ionizante como no ionizante. La particular respuesta de TL se le atribuye a la capacidad de atrapamiento de portadores de carga tan buenos como la existencia de defectos apropiados que proveen de un eficiente mecanismo de recombinación (Barboza-Flores, *et. al.*, 2003). Sin embargo impurezas creadas o introducidas durante el proceso de crecimiento en las películas de diamante DVQ, incrementan la presencia de defectos estructurales y morfológicos, afectando así la eficiencia de atrapamiento tanto, como los procesos de recombinación radiativos; en consecuencia se modifican las propiedades termoluminiscentes del diamante DVQ, las propiedades dosimétricas incluyendo el fading de TL y el comportamiento lineal con respecto a la dosis (Marczewska, *et. al.*, 2002).

Se ha observado una buena respuesta dosimétrica por parte de las películas de diamante DVQ al exponerse a fuentes de radiación como: α , β , γ , Rayos X y UV; con buena reproducibilidad de resultados, sin la necesidad de tratamientos de regeneración y presentando un fading térmico muy débil. Sin embargo, M. Benabdesselam y colaboradores (Benabdesselam, *et. al.*, 2000) encontraron una única desventaja en la respuesta termoluminiscente de sus películas de diamante DVQ como detectores de

radiación α , β y fotones γ ; un importante fading óptico, el cual consideran pudiera ser minimizado con una protección adecuada de la muestra para evitar la recombinación de trampas cercanas a la banda de conducción del band gap del diamante.

En el caso de estudios de películas de diamante DVQ como dosímetros de luz UV, los resultados han sido muy satisfactorios. El interés de tener dispositivos de lectura de dosis UV se debe a los riesgos biológicos al exponerse a la luz solar y a la reducción de la capa de ozono en la atmósfera. El problema requiere de eficientes dosímetros en la región actinométrica del espectro electromagnético donde existe evidencia de eritema y cáncer de piel, causados principalmente por las regiones UVA (400-320 nm) y UVB (280-315 nm). Existe una gran posibilidad de sustituir a los dispositivos dosimétricos de UV más comerciales actualmente por diamante DVQ, ya que es transparente a la luz solar mas no a la región actinométrica; además de que típicamente las dimensiones del diamante DVQ permiten su uso en aplicaciones térmicas en stereoradioterapia o cirugía con buena resolución espacial comparada a cámaras de ionización comúnmente utilizadas (Gonon, *et. al.*, 1997; Gan, 2002).

De igual manera, los resultados obtenidos en la lectura de radiación beta por diamante DVQ con técnicas TL y LOE han sido satisfactorios para el equipo de trabajo en el que participo. Debido a que hemos confirmado que las respuestas termo y optoluminiscentes en nuestras muestras examinadas resultan sensitivas y con linealidad de dosis en el rango adecuado para aplicaciones en biomedicina, además de un bajo fading óptico y térmico (Meléndrez-Amavizca, *et. al.*, 2002; Barboza-Flores, *et. al.*, 2003; Preciado-Flores, *et. al.*, 2004).

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se estudiaron dos películas de diamante de 10 μm de espesor crecidas por el método de depósito por vapor químico asistido con plasma por microondas, en un reactor de acero inoxidable sobre un substrato de silicio (001) a una temperatura de 800 °C, utilizando una composición de gases de 6% CH_4/H_2 y 1.25% de CO_2 y 750 ppm. de nitrógeno molecular como dopante.

Se utilizaron principalmente dos equipos para la irradiación ionizante (radiación beta, Sr^{90}) y no ionizantes (luz ultravioleta), así como para las mediciones de TL y LOE. El primer equipo que mencionaremos será el equipo Risø, modelo Risø TL/OSL-DA-15, posteriormente se describirá el equipo Harshaw 4000 TLD y la fuente de radiación UV. Es importante destacar que el Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora es el único en contar con un equipo Risø en toda la República Mexicana.

Sistema RISØ TL/OSL modelo TL/OSL-DA-15.

Historia del equipo TL/LOE.

El modelo base utilizado fue el lector manual TL de la Universidad de Oxford. El primer sistema de Oxford consistía en tiras de calentadores contenidas en una cámara de vacío, un tubo fotomultiplicador removible y equipo electrónico que convertía la señal del fotomultiplicador a una curva de crecimiento en el ordenador. Se descubrió en las primeras etapas del diseño que el principal requerimiento para eliminar señales erróneas, por ejemplo, no dependencia con la dosis de radiación, especialmente en mediciones TL incluía: 1) La evacuación del aire (especialmente oxígeno) de la cámara de reactor antes de la lectura y 2) después de la evacuación, llenar la cámara con nitrógeno antes del calentamiento. El concepto de Oxford fue posteriormente tomado y modificado por varios laboratorios científicos.

A principios de la década de los 60's el sistema manual de TL fue diseñado principalmente para estudios básicos de propiedades termoluminiscentes en dosímetros

sintéticos como fósforos y materiales naturales (cuarzos y feldespatos). En una etapa posterior en la automatización, se identificó como una herramienta necesaria el incremento de la capacidad de mediciones en experimentos de rutina. Cuando la técnica LOE fue introducida a finales de la década de los 80's, algunos laboratorios tomaron ventaja de lo ya establecidos en mediciones TL, esto marcó el inicio del desarrollo del equipo Risø.

Equipo de TL/LOE automatizado.

A finales de los años 60's la demanda de fechado de varias muestras por TL de manera rutinaria en varios laboratorios, acentuaba la necesidad de un equipo totalmente automatizado que facilitara el cambio de las muestras en cada lectura. Bøtter-Jensen y Bechman en 1968 crearon un lector de TL automático con capacidad de 12 muestras utilizando una plancheta de intercambiador de posición de muestras en secuencia (Bøtter-Jensen, 2000).

El lector Risø de TL totalmente automatizado, modelo TL-DA-8, fue el primero en su tipo en el mundo y el más adecuado comercialmente hablando en el año de 1983, un diagrama esquemático del sistema Risø se muestra en la figura 23. El primer sistema de microprocesador preprogramado utilizado fue el sistema HP 85/86 y después se utilizaron computadoras personales IBM que permitieron crear una secuencia sencilla de mediciones que incluían funciones automáticas como la irradiación beta *in situ* de las muestras, precalentamiento y calentamiento lineal. Además el software controlaba la atmósfera de la cámara de muestras, es decir, la evacuación y flujo de nitrógeno.

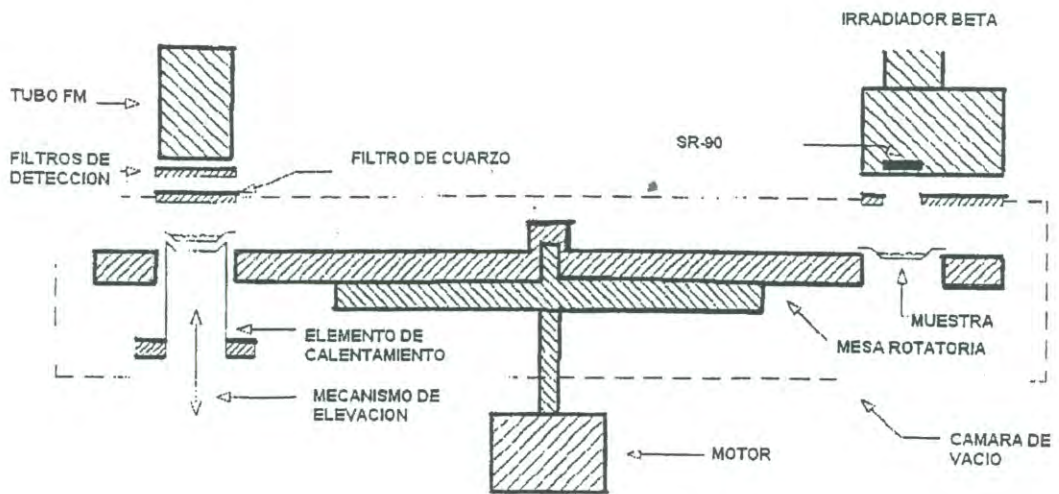


Fig. 23. Diagrama esquemático del lector automático Risø (Bøtter-Jensen Lars, 2002)

En la figura anterior solo se observan los principales componentes del funcionamiento del equipo Risø en la lectura termoluminiscente. Actualmente se utilizan los mismos principios de operación para la realización de las lecturas LOE. El modelo Risø que se utilizó en el presente trabajo fue el modelo TL/OSL-DA-15, con una unidad equipada con 40 mCi, posee una fuente de betas $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (0.56 MeV) y una razón de dosis de 5 Gy/min. La figura 24 nos detalla el funcionamiento del sistema Risø para obtener la respuesta ópticamente estimulada (LOE)

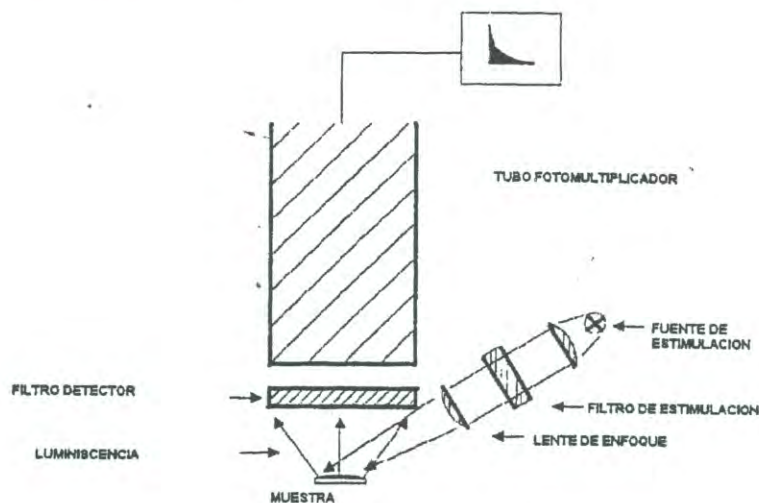


Fig 24. Diagrama esquemático para lectura de la luminiscencia ópticamente estimulada (Bøtter-Jensen, 2002).

Las películas de diamante caracterizadas en este trabajo se irradiaron con partículas beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) a temperatura ambiente en un rango de dosis de 0–3 kGy. Las lecturas de termoluminiscencia (TL) se realizaron inmediatamente después de la exposición a la radiación con una razón de calentamiento lineal de 5 °C/s hasta los 500 °C en un ambiente de nitrógeno inerte. Se tomaban 60 s como pausa entre la TL y la siguiente radiación (cada ciclo) para asegurar que la muestra bajara su temperatura. Debido a que se observaba una pobre definición de las curvas de brillo TL, se decidió quitar el filtro utilizado con un rango de absorción en el rango de 280–480 nm, necesario en lecturas de LOE para protección del tubo fotomultiplicador (1100 V, ver figura 25). Se observaron intensidades tres veces mayores que las intensidades TL obtenidas con el filtro y una excelente definición de todos los picos presentes en las muestras.

Las lecturas de Luminiscencia Ópticamente Estimulada se realizaron en el mismo rango de radiación utilizado en TL. La estimulación óptica de la muestra se realizaba por 40 s mediante un Diodo Emisor de Luz (LED) de 470 nm (azul), longitud de onda que K. Iakoubovskii y colaboradores (Iakoubovskii, *et. al.*, 2000) demostraron que era la energía óptima de excitación para diamantes crecidos por el método DVQ.

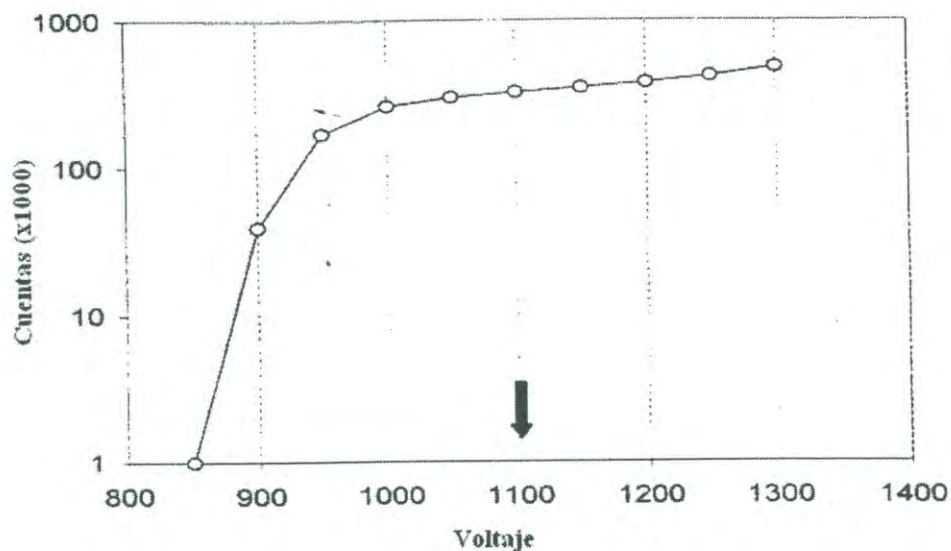


Fig 25. Diagrama donde se señala el voltaje de operación del tubo fotomultiplicador del equipo Risø modelo TL/OSL-DA-15.

Debido a que se observaba una intensidad muy buena en las curvas de brillo TL sin el filtro, se decidió realizar la TL posterior a la LOE y estudiar el comportamiento de las trampas presentes, por supuesto que ambas lecturas se tuvieron que realizar con la presencia del filtro.

La figura 26 presenta diferentes vistas del equipo montado en el laboratorio, mostrando de manera general los componentes del equipo y el ordenador donde se obtienen las curvas de los datos procesados por el software que pertenece al equipo Risø.

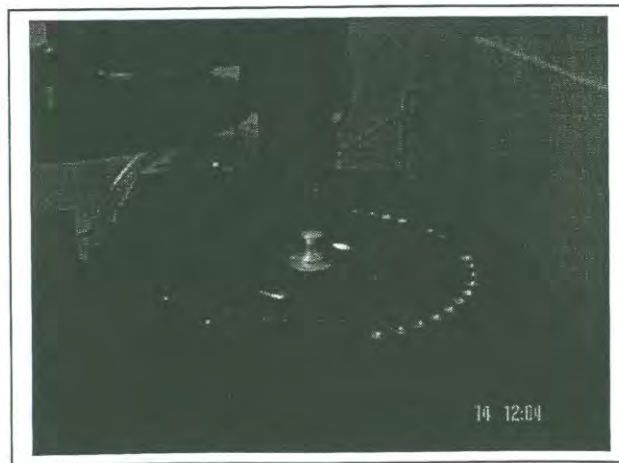
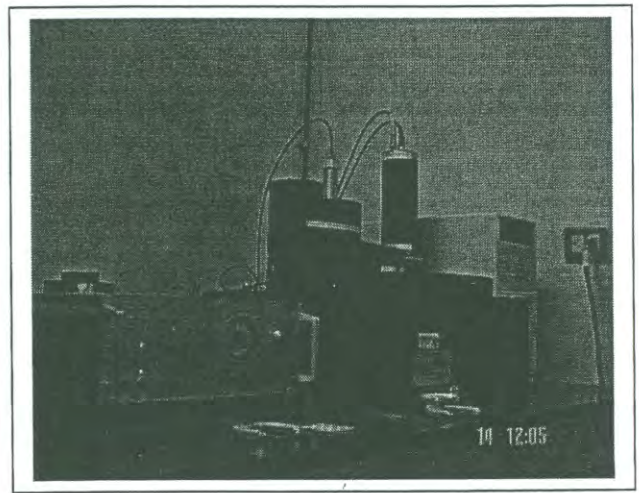
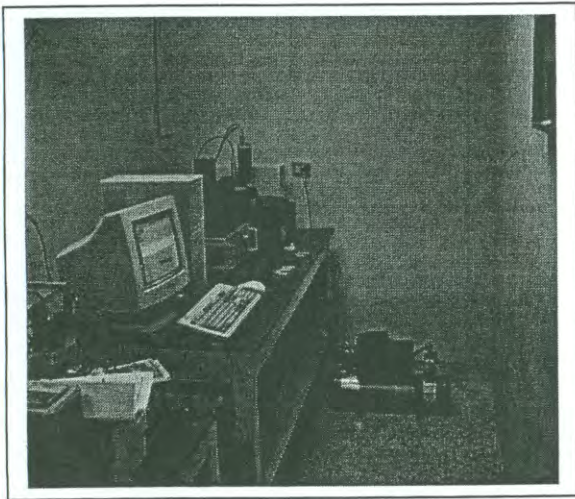


Figura 26. Vista general del equipo Risø

Equipo HARSHAW 4000 TLD.

Se realizó la caracterización dosimétrica TL de las películas de diamante, exponiéndolas a luz UV utilizando el equipo Oriel, con lámpara de deuterio (30 W) abasteciendo una irradianza de $0.1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, el rango de radiación utilizado fue de 200–400 nm, con el fin de abarcar las tres regiones del ultravioleta: UVA (400–320 nm), UVB (320-290 nm) y UVC (290–100 nm). Las primeras dos regiones causan eventualmente graves daños biológicos a nivel epidermis y en ojos, principalmente la región UVB que es la más perjudicial biológicamente y la que su incidencia está aumentando conforme el deterioro de la capa de ozono. Una representación gráfica del equipo Harshaw TLD 4000 y otros componentes utilizados para este apartado del trabajo se presenta en la figura 27.

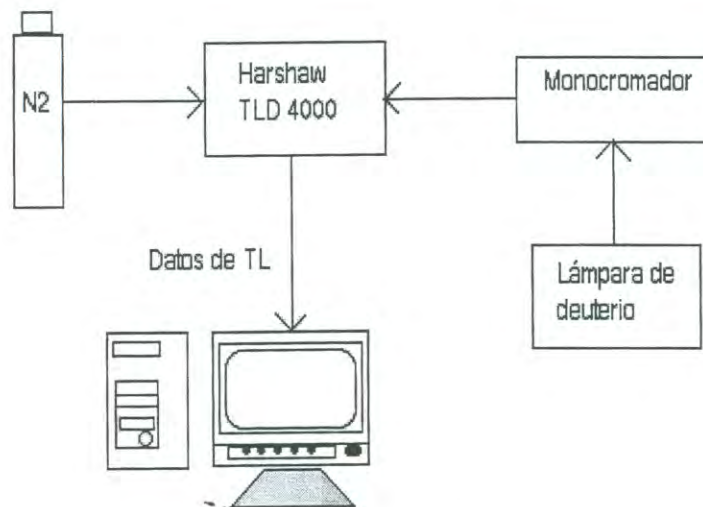


Figura 27. Equipo de termoluminiscencia

Las curvas de TL se llevaron a cabo en el equipo Harshaw 4000 TLD a temperatura ambiente con un calentamiento de la muestra en atmósfera de nitrógeno inerte usando una razón de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ con un máximo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sin precalentamiento.

La lámpara de deuterio tiene un comportamiento casi lineal en el rango de longitudes de onda utilizado en nuestros experimentos, indicando una gran ventaja con respecto a otras lámparas disponibles. La linealidad que se observa en la figura 28 nos señala que las respuestas termoluminiscentes obtenidas son debidas exclusivamente al comportamiento dosimétrico del material sin intervenir en nada algún efecto de la lámpara. El monocromador utilizado marca Oriel modelo 77250 tiene una resolución de 0.5 nm y tiene un contador de longitudes de onda de hasta tres dígitos.

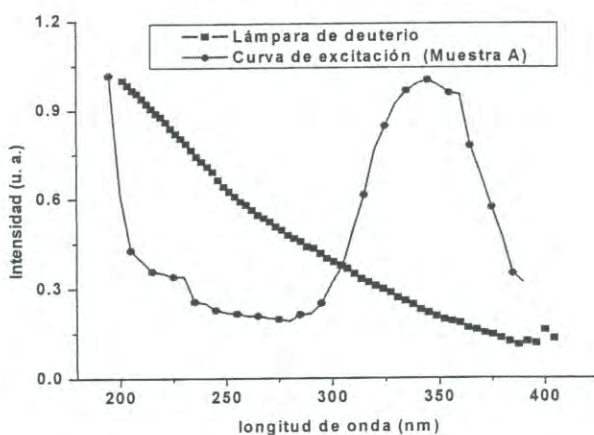


Figura 28. Curvas normalizadas para la lámpara de deuterio y curva de excitación de la película de diamante sin dopar.

Se encontró que no era posible utilizar fibra óptica para poder realizar la irradiación de la muestra, por lo que se llevó a cabo de manera directa al monocromador con un manejo de la película entre el equipo Harshaw y la fuente de irradiación. A causa de este manejo de muestra, los experimentos tuvieron que realizarse con la menor luz posible, utilizando una lámpara de luz roja que iluminaba de manera indirecta al equipo. Las lecturas TL por igual se realizaron en oscuro para evitar efectos falsos de TL o efectos de blanqueo óptico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización dosimétrica termoluminiscente de películas de diamante DVQ bajo radiación beta.

La técnica de termoluminiscencia (TL) es extensamente utilizada para estudios dosimétricos en películas de diamante DVQ expuestas previamente a fuentes de radiación como: α , γ , β , protones. Trabajos de Benabdesselam y colaboradores (Benabdesselam, *et al.*, 2000), han reportado buena intensidad de señal luminiscente, efectiva recombinación de trampas y fácil lectura para este material.

Diferentes factores influyen en los resultados termoluminiscentes de películas de diamante DVQ como la morfología, microestructura, proceso de crecimiento, condiciones de experimentación, puntos de comparación, entre muchos otros. Sin embargo, los resultados hasta el momento obtenidos en el tema han ayudado a cualificar en buena medida a los diamantes DVQ como dosímetros apropiados para aplicaciones de radioterapia y radiológicas, aunado a sus excelentes propiedades inherentes que los posicionan como instrumentos prometedores a tal propósito.

Se analizaron las películas de diamante A (sin nitrógeno) y B (con nitrógeno) con 10 μm de espesor crecidas por el método de depósito por vapor químico asistido con plasma por microondas sobre en un substrato de silicio (001). Las figuras 29 y 30 presentan las micrografías de ambas muestras obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés).

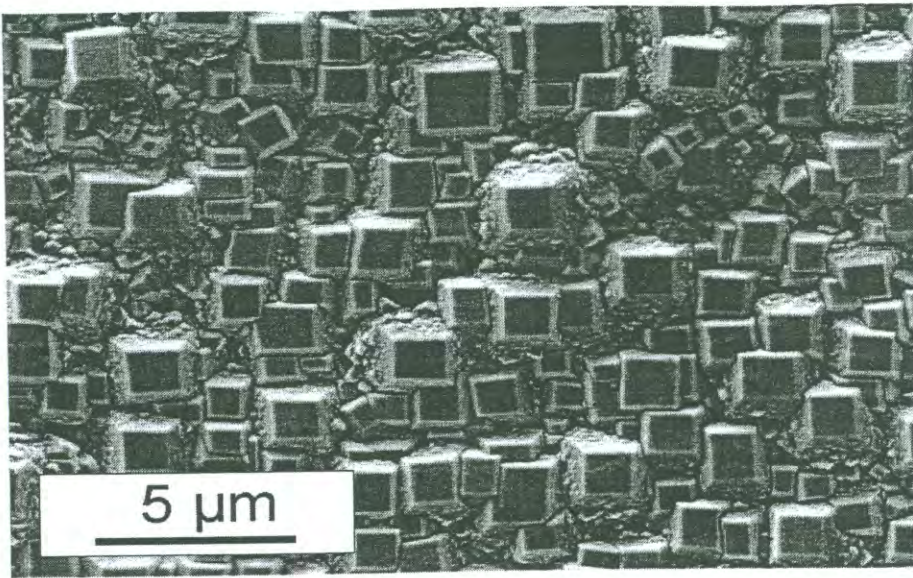


Figura 29. Imagen SEM vista desde arriba de la película de diamante MSDIA 200 sin N_2

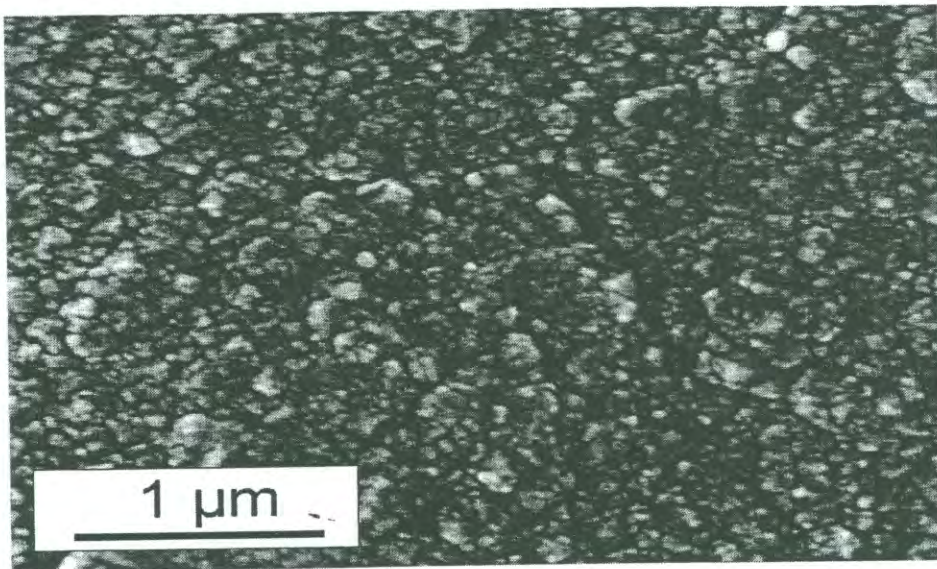


Figura 30. Imagen SEM vista desde arriba de la película de diamante STDIA 084 con nitrógeno (750 ppm. de N_2 en fase gaseosa).

Como podemos observar en la imagen SEM de la película impurificada (Fig. 30) muestra una orientación heteroepitaxial del grano, mientras que en la figura 29 se logra observar una buena definición de pequeños cubos, aunque de manera cuidadosa se logra localizar algunos pequeños defectos morfológicos de superficie entre los cubos de la

fotografía, pudiendo eventualmente actuar activamente como trampas de transportadores de carga y proporcionar una eficiente respuesta luminiscente incitada térmica u ópticamente.

Las películas de diamante se expusieron a radiación beta ($\text{Sr}^{90}/\text{Y}^{90}$) en un rango de irradiación de $8.3 \times 10^{-4} - 3 \text{ kGy}$., con una razón de dosis de 5 Gy/min . en el equipo Risø TL/LOE y se analizaron los resultados que se presentan a continuación.

Curvas de termoluminiscencia.

Las figuras 31 y 32 muestran las curvas de brillo TL correspondientes a cada muestra en diferentes dosis de radiación para observar las similitudes y diferencias que se presentan. A 0.9 kGy se encuentran dos picos localizados a 190 y $390 \text{ }^\circ\text{C}$ de la muestra A, conservando su posición para los 3 kGy y aumentando ligeramente su intensidad. Por su parte la muestra B tiene un corrimiento a baja temperatura al aumentar la dosis de radiación, pues en 0.9 kGy se encontraba en $190 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a 3 kGy se localiza a $177 \text{ }^\circ\text{C}$. Los aparentes cambios de posición de los picos se atribuyen a la significativa razón ruido/señal.

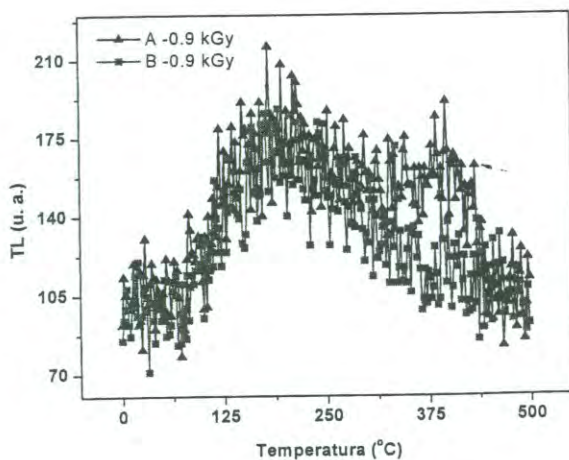


Figura 31. Curvas de brillo TL con filtro para muestra A y B a 0.9 kGy .

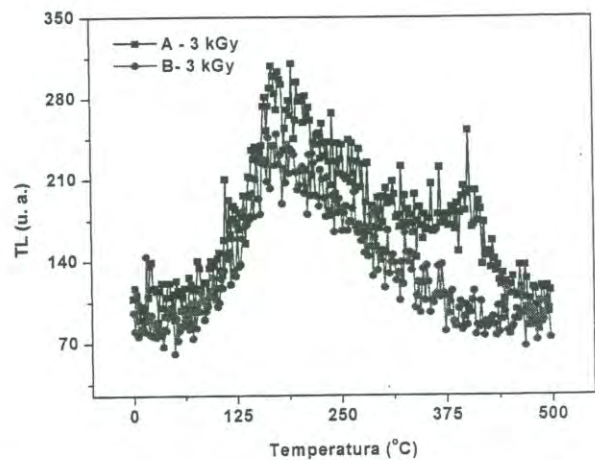


Figura 32. Curvas de brillo TL con filtro para muestra A y B a 3 kGy .

La figura 33 es una comparación realizada entre los comportamientos dosimétricos de las muestras estudiadas. Se localizó una región lineal en la muestra B a bajas dosis de radiación (8.3×10^{-4} y 0.025 kGy) con un factor de correlación (R) de 0.921, este valor se atribuye a la poca sensibilidad de la película en bajas dosis de radiación, ya que el filtro utilizado resultó el más adecuado de los dos disponibles por el equipo en pruebas anteriores. Posterior a la región lineal se observa un cambio de pendiente y enseguida la saturación de la señal de TL. Resultados ya documentados en películas de diamante DVQ expuestas a radiación beta, también presentan saturación a dosis de radiación del orden de kGy (Meléndrez-Amavizca, *et. al.*, 2002; Rebisz, *et. al.*, 2004).

En la muestra A se localizaron dos regiones lineales con valores de R por arriba de 0.99 sin una saturación de la señal. La primera región entre 8.3×10^{-4} y 0.3 kGy y la segunda entre 0.9 y 3 kGy, pasando por un cambio de pendiente entre ambas regiones lineales. La figura 34 muestra la primera región lineal observada de manera aislada.

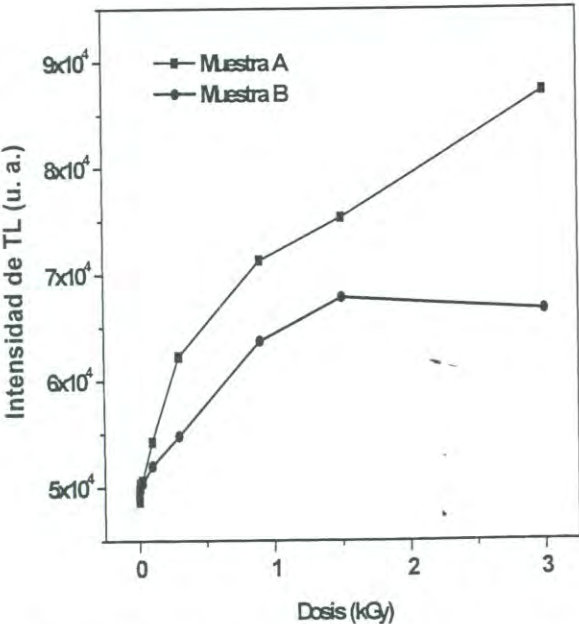


Figura 33 Comparación dosimétrica para muestra A y B.

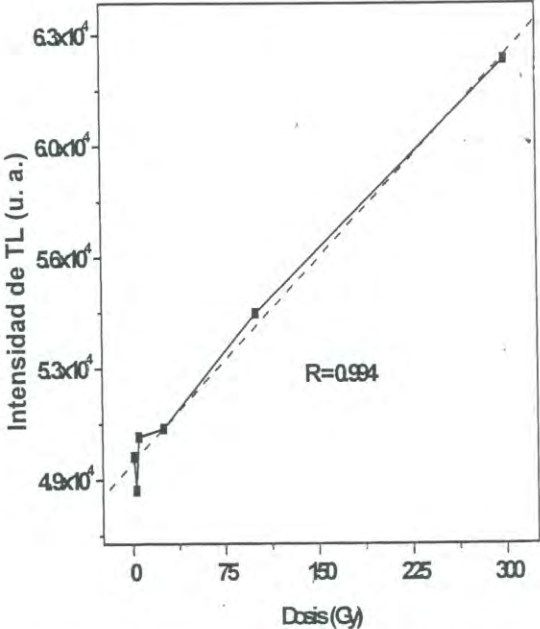


Figura 34. Región lineal de la muestra A entre las dosis de 0.83 y 300 Gy.

Las figuras 35 y 36 presentan el desvanecimiento (fading) de la señal de TL al ser previamente irradiadas con 900 Gy. Las muestras se almacenaron en la oscuridad por un periodo de tiempo de 30 s –10 h., se realizaron 7 mediciones de TL dentro de este periodo y observamos la disminución de la intensidad de la señal con respecto a la inicial. Este proceso se debe a la liberación de portadores de carga de sus respectivas trampas sin algún medio de excitación, dicha recombinación logra detenerse en cierto tiempo y es cuando se logra una estabilización de la señal.

En este caso, ambas muestras no logran una estabilización de la señal, incluso para el tiempo máximo de almacenamiento utilizado.

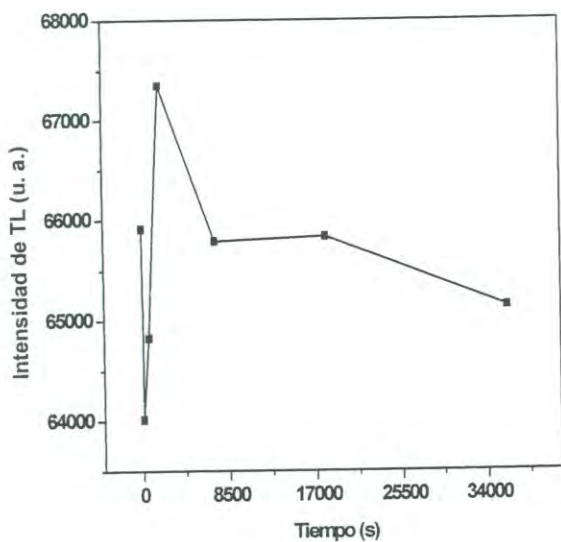


Figura 35. Desvanecimiento de señal TL con filtro para la muestra A.

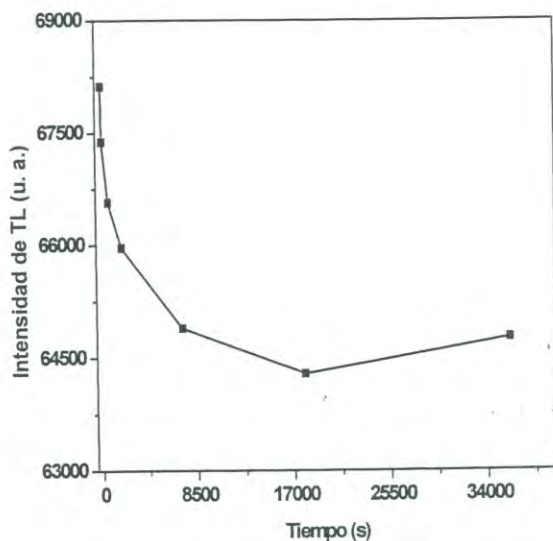


Figura 36. Desvanecimiento de señal TL con filtro para la muestra B.

En la figura 37 se presentan las curvas de brillo de TL para la muestra A, a diferentes tiempos de espera y donde se logra observar que a los 1800 s el pico localizado a baja temperatura tiene mayor intensidad con respecto a los 36000 s, mientras que el pico de alta temperatura mantiene una disminución de señal normal con respecto al tiempo de espera.

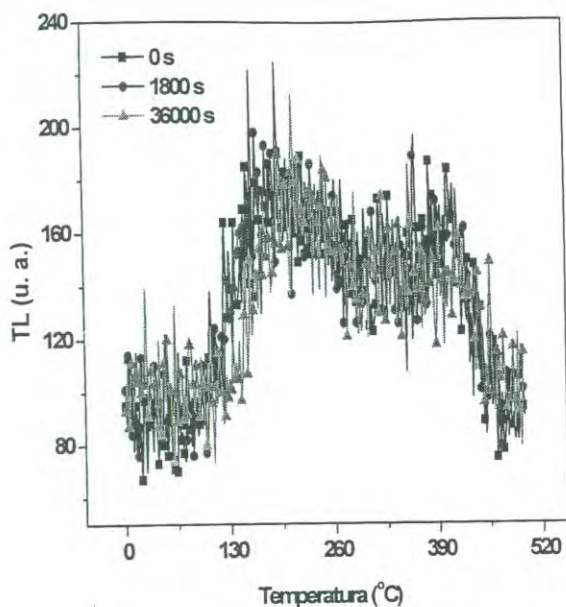


Figura 37. Evolución del fading TL para la muestra A.

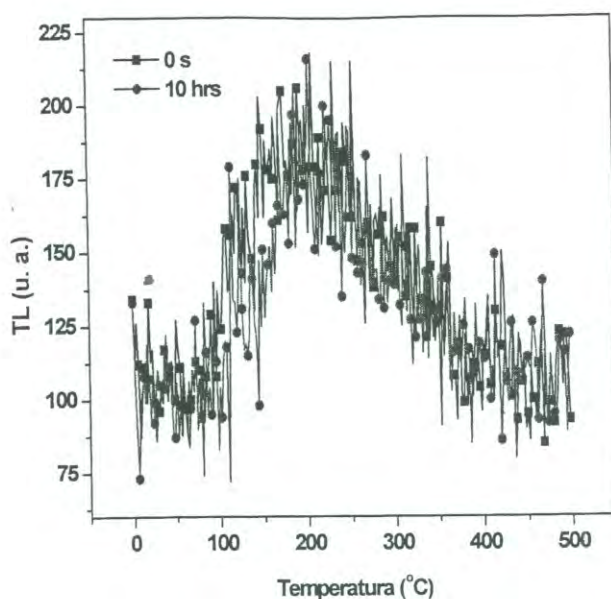


Figura 38. Evolución de fading TL para la muestra B.

Por otra parte, la muestra B tiene un fading típico (Fig. 36) donde la señal comienza a estabilizarse a partir de las 2 h., con una pérdida de intensidad del 74.9% y observando un pequeño levantamiento al final de la curva (10 h.). En la figura 38 se presentan las curvas de brillo de TL a diferentes tiempos de espera. Se puede observar un pico de TL localizado a 140 °C y que no se presenta en la curva perteneciente a las 10 horas de almacenamiento, hecho que explica la caída pronunciada por debajo de las 2 h en la figura 36. Un segundo pico se localiza a más alta temperatura (190 °C), siendo muy probablemente el responsable de la estabilización de la curva de fading de la muestra B.

Curvas de termoluminiscencia sin filtro

Debido a la baja intensidad de la señal de TL que se observó en ambas películas de diamante DVQ se decidió retirar el filtro óptico colocado en el tubo fotomultiplicador del equipo Risø, pues su uso no es necesario en esta técnica dosimétrica como lo es en la luminiscencia ópticamente estimulada (LOE). Se utilizaron las mismas condiciones de experimentación y se obtuvieron entonces curvas de brillo TL con una intensidad de 10^5 mayor que las curvas obtenidas con la presencia del filtro, una notable definición de los picos termoluminiscentes y en general el reconocimiento de curvas de brillo TL típicas

para diamante DVQ ya reportadas en publicaciones internacionales (Marczewska, *et. al.*, 2002; . Barboza- Flores, 2000).

La figura 39 presenta las curvas de brillo de TL de la muestra A al exponerse a 0.3 y 3.0 kGy. Es claramente apreciable el incremento de la intensidad de la señal conforme el incremento de la dosis de exposición. Se localiza un pico de TL a 330 °C y un pequeño hombro de la curva a 3.0 kGy localizado a 150 °C, posiblemente este pico se encuentra apantallado con la alta intensidad del pico de mayor temperatura y no se logra entonces apreciar en la curva de brillo de TL a 0.3 kGy.

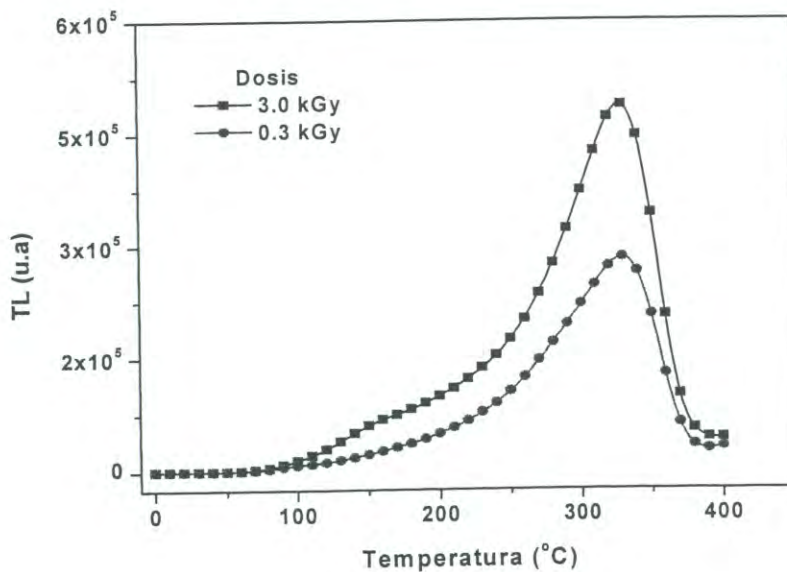


Figura 39. Curva de brillo TL sin filtro a diferentes dosis para la muestra A.

La Figura 40 presenta la deconvolución de los picos que componen la curva de brillo TL de la muestra A al ser expuesta a una dosis de 100 Gy. La deconvolución de la curva TL se realizó mediante un programa computacional no comercial que utiliza el método no lineal de mínimos cuadrados de Marquardt. El método utiliza la minimización de varios parámetros como la energía de activación, factor de frecuencia y la integral del área bajo los picos de TL; datos que se ajustan al orden de cinética correspondiente (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros cinéticos de la curva de brillo de la muestra A irradiada a 100 Gy.

Pico	Orden de cinética	Energía (eV)	Factor de frecuencia (s ⁻¹)	Área bajo la curva*	Temperatura (°C)	Intensidad TL (cnts/s)
1	2	0.2165	2.24×10^5	2.50×10^6	250.1	9.07×10^3
2	2	0.9151	1.70×10^7	1.69×10^6	277.1	1.65×10^4
3	1	1.2566	2.14×10^9	6.69×10^6	334.1	1.06×10^5

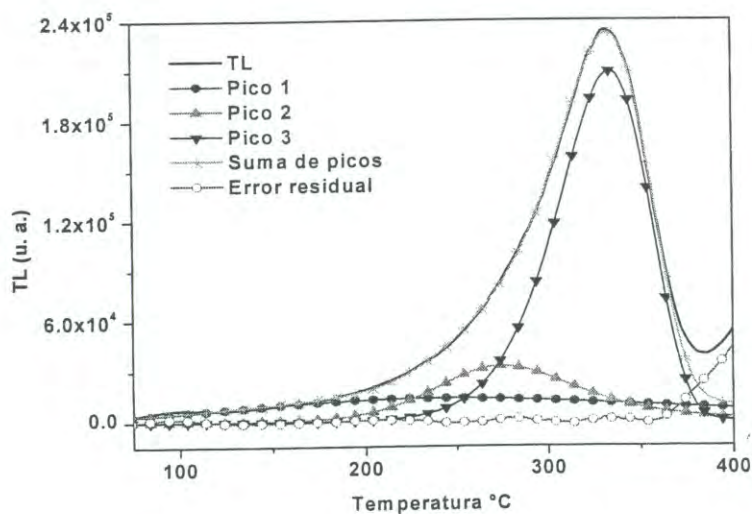


Figura 40. Deconvolución de picos involucrados en la curva TL de la muestra A expuesta a 100 Gy.

Se identificaron la existencia de dos picos de TL a 250.1 y 277.1 °C asociados a un proceso cinético de segundo orden y otro con mayor intensidad a 334.1 °C que corresponde a una cinética de primer orden. Este último pico se sigue observando conforme aumenta la dosis de radiación, aumentando también su intensidad termoluminiscente.

Sin embargo, existe un fenómeno interesante en la variación que sufren los picos por debajo de 340 °C, ya que a 900 Gy aparecen 3 picos con cinética de primer orden en el rango de 227 a 277 °C, tal como se puede observar en la figura 41. Posiblemente el

pico uno (250.1 °C) que se señala en la figura 40 puede asociarse a dos trampas muy cercanas al extremo del band gap del diamante que están reatrapando portadores de carga, comportándose como pico con cinética de segundo orden. En general podemos asociar un total 4 picos de TL que conforman la curva de brillo tal y como se ha reportado anteriormente (Preciado-Flores, *et. al.*, 2005); los valores de los parámetros cinéticos, arrojados por el programa de deconvolución de curvas de TL se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de la curva de brillo de la muestra A irradiada a 900 Gy.

Pico	Orden de cinética	Energía (eV)	Factor de frecuencia (s ⁻¹)	Área bajo la curva	Temperatura (°C)	Intensidad TL (cnts/s.)
1	1	0.46	6.3×10^3	4.78×10^6	182.7	5.37×10^4
2	1	1.15	2.2×10^{10}	1.58×10^6	238.4	3.20×10^4
3	1	0.7824	7.13×10^5	1.20×10^7	283.6	1.46×10^5
4	1	1.2	5.41×10^8	2.71×10^7	340.2	4.03×10^5

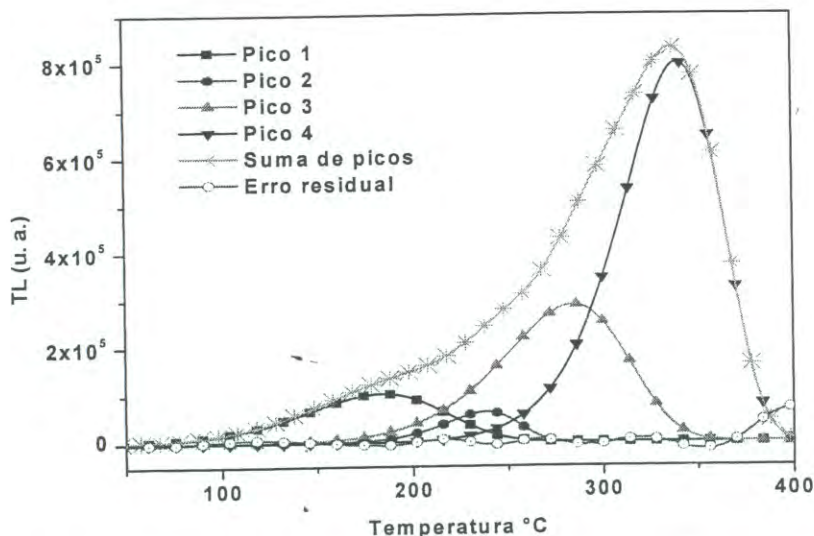


Figura 41. Deconvolución de la curva de brillo TL de la muestra A a 900 Gy (línea con cruces), las líneas delgadas representan a los picos TL ajustados a una cinética de primer orden y la línea con círculos representa los errores residuales del ajuste realizado.

Es importante resaltar que ni las posiciones ni el número de picos han coincidido en la descripción de las curvas de brillo TL para ambas muestras en la termoluminiscencia realizada con y sin presencia de filtro. Esto es sencillo de explicar, pues la sensibilidad espectral del filtro luminiscente se encuentra en el intervalo de 280-480 nm., inhibiendo el resto de las longitudes de onda que emita la película de diamante al estar excitando térmicamente.

La figura 42 está presentando las curvas de brillo de TL de la muestra B en las dosis de 0.3 y 3.0 kGy, dos picos de TL se observan a 146 y 275 °C. A 3 kGy, el pico de baja temperatura se pronuncia y se logra apreciar de mejor manera, indicando que hay una cantidad mayor de recombinaciones de pares electrón-hueco al incrementar la dosis de radiación.

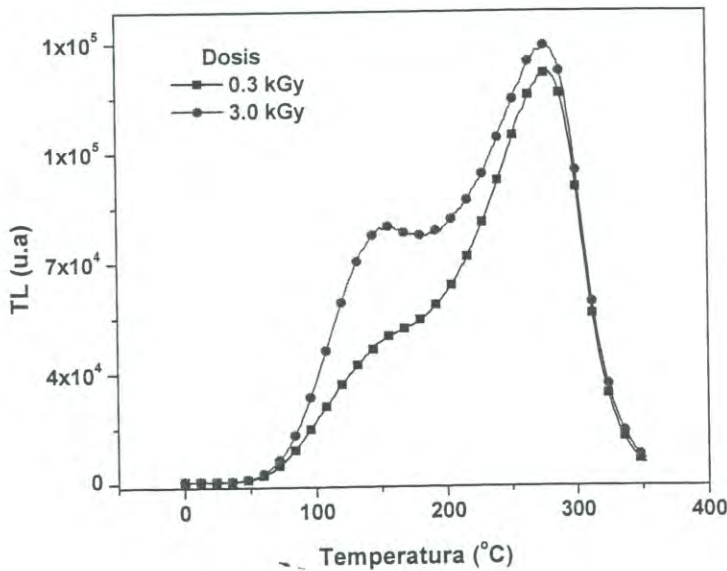


Figura 42. Curva de brillo TL a diferentes dosis para la muestra B.

La figura 43 muestra las curvas de brillo de TL sin normalizar de ambas películas de diamante DVQ expuestas a 3.0 kGy. Se observa que el pico localizado a 340 °C de la muestra A es 5 veces más intenso que el pico de alta temperatura de la muestra B (275 °C). Estos picos son de distinta naturaleza, sin embargo se trata de comparar las intensidades entre ambas, y tal vez esta diferencia se pueda atribuir a la presencia de

nitrógeno en la red cristalina de la película de diamante que posiblemente inhiba el proceso de atrapamiento de portadores, arrojando una señal TL menor que la muestra A que está sin dopar. Esto indicaría que el nitrógeno no está formando complejos N-V que se reportan como atrapadores de carga (Glover, *et. al.*, 2003; Sitch, *et. al.*, 1998), sino que se coloca de manera intersticial o sustitucional en la red.

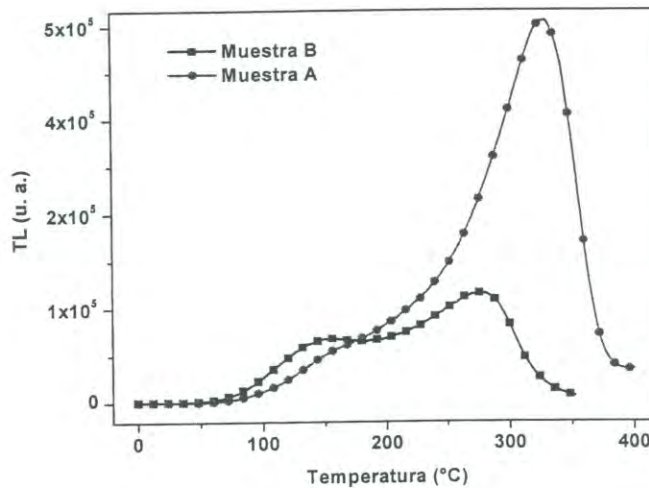


Figura 43. Curva de brillo TL sin filtro para muestras A y B a dosis de 3.0 kGy.

Las figuras 44 y 45 muestran el comportamiento dosimétrico de las muestras en estudio. La figura de la izquierda (figura 44) pertenece a la muestra A donde se encontró una región lineal con un buen ajuste lineal, localizándose entre 8.3×10^{-4} y 0.3 kGy, se considera una tendencia a la saturación tal como ya se ha reportado (Preciado-Flores, *et. al.*, 2005). La región lineal que se observa para la muestra B (figura 45) se localiza por debajo de 0.1 kGy con una intensidad ligeramente mayor a la correspondiente de la muestra A en la misma dosis; la tendencia de la curva también tiende a la saturación.

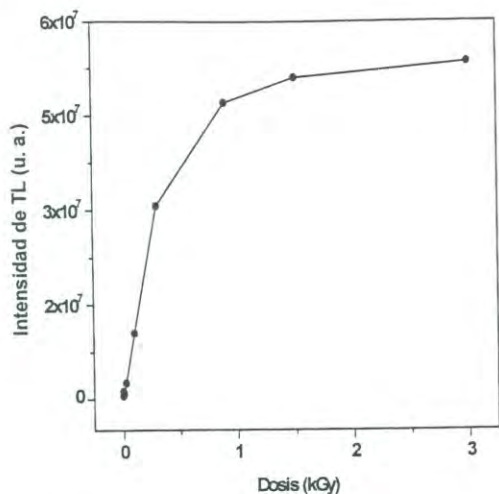


Figura 44. Dosimetría TL sin filtro para la muestra A.

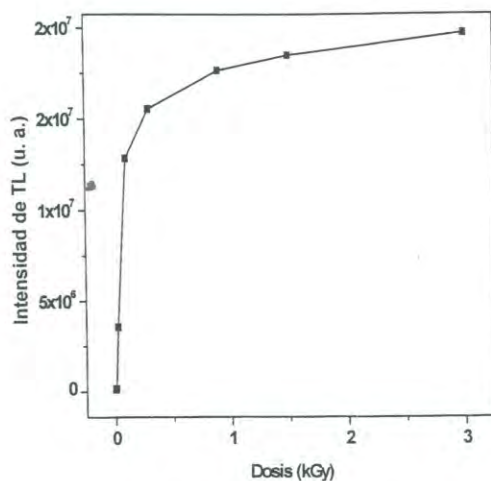


Figura 45. Dosimetría TL sin filtro para la muestra B.

Como último en lo correspondiente a los resultados en termoluminiscencia inducida por radiación beta, tenemos el fading de la señal de TL. Ambas muestras se irradiaron a 0.9 kGy y se tuvieron almacenadas en un intervalo de tiempo de 60 s hasta 10 h. La muestra se llevó de la temperatura ambiente hasta 500 °C, sin embargo se grafica la curva hasta 400 °C ya que después de esta temperatura la señal comenzaba un ascenso exponencial que nos indicó la emisión luminiscente de la placa, efecto de la alta temperatura.

La figura 46 presenta una pérdida de la señal alrededor del 84% que no parece llegar a una estabilidad hasta las diez horas de almacenamiento en el experimento. Por otro lado la muestra dopada con nitrógeno si presenta una notable estabilidad de señal que comienza en torno a las 2 h. con una pérdida de señal del 19 %, un comportamiento que se verá repetir en otras figuras de fading. La caída precipitada de la señal en el inicio de la curva se atribuye al rápido decaimiento del pico localizado entorno a los 175 °C. La figura 47 está mostrando la disminución de señal de TL del pico situado a 335 °C conforme se incrementa el tiempo de almacenamiento de la muestra.

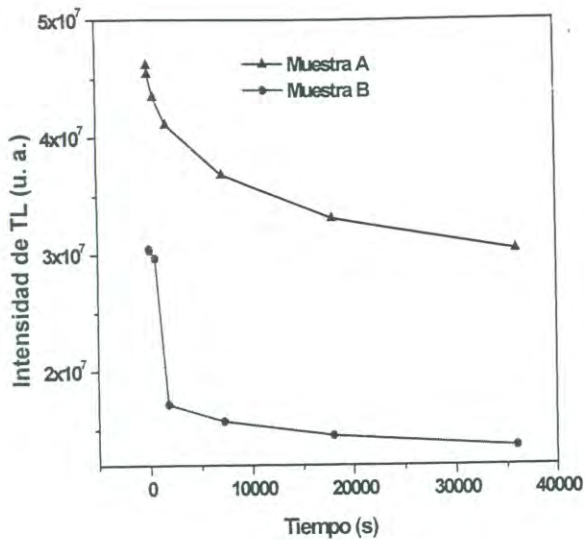


Figura 46. Desvanecimiento de señal TL sin filtro para muestras A y B.

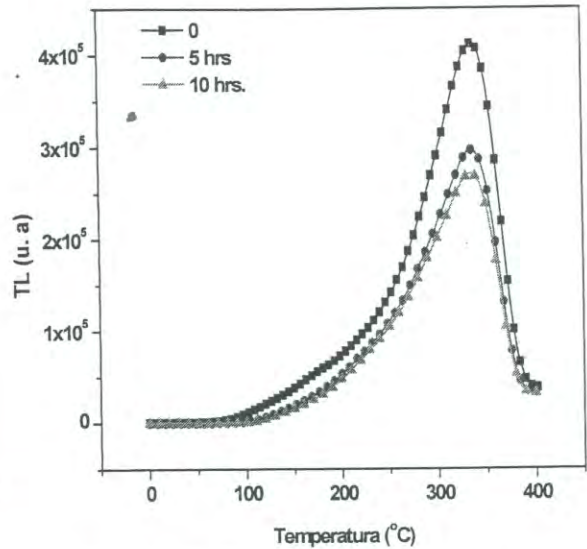


Figura 47. Evolución de desvanecimiento de señal para la muestra A.

Caracterización dosimétrica de Luminiscencia Ópticamente Estimulada en películas de diamante DVQ expuestas a radiación beta.

La técnica de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE) se utilizó en un principio para fechado de materiales, su ventaja principal frente a la TL es la realización de esta técnica a una temperatura muy cercana a la del ambiente, lo que implica prescindir de un borrado total (quenching) entre mediciones, siendo menos destructivo para el material (Bøtter-Jensen, 2000).

Las muestras se expusieron a radiación beta de una fuente de Sr⁹⁰ en un rango de $8.3 \times 10^{-4} - 3$ kGy en el equipo Risø TL/LOE modelo TL/LOE-DA-15, induciendo la LOE con luz láser de 470 nm. con una potencia de 10 mW. por un periodo de 40 s. a temperatura ambiente y en la oscuridad.

Curvas de Luminiscencia Ópticamente Estimulada (LOE)

La respuesta de LOE para las muestras A y B a radiación beta de 3.0 kGy se ilustran en la figura 48. Las señales resultan muy semejantes; sin embargo, la diferencia es más notoria cuando se comparan la señal de LOE integrada con respecto a la dosis de radiación, tal y como se observa en la figura 49. Ambas muestras indican una región supralineal a muy baja dosis de radiación, posiblemente por una alta razón de señal/ruido. La muestra B tiene una región lineal por debajo de 1 kGy, sin una aparente saturación de la señal, mientras la muestra A presenta un comportamiento monótonico creciente y un nivel de saturación para dosis superiores a 1.5 kGy. Se observa a lo largo de la presentación de las figuras que la intensidad de las señales de TL o LOE de la película de diamante sin dopar resulta mayor que la dopada con nitrógeno. Se había comentado que posiblemente el nitrógeno no esté actuando como una trampa de portadores de carga, sin embargo, parece que también está inhibiendo las trampas presentes.

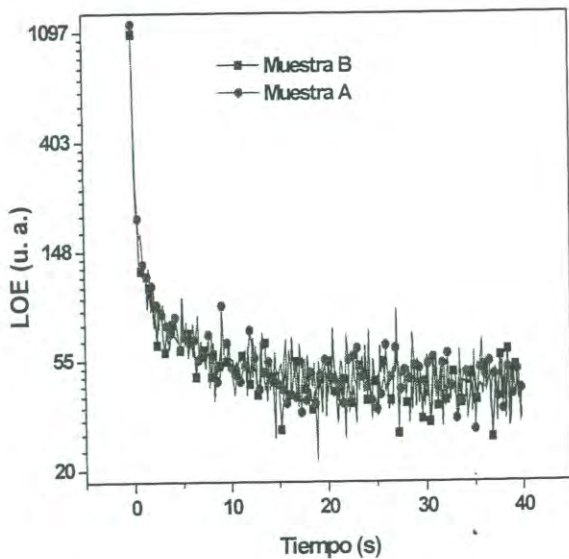


Figura 48. Señal LOE para muestras A y B a dosis de 3.0 kGy.

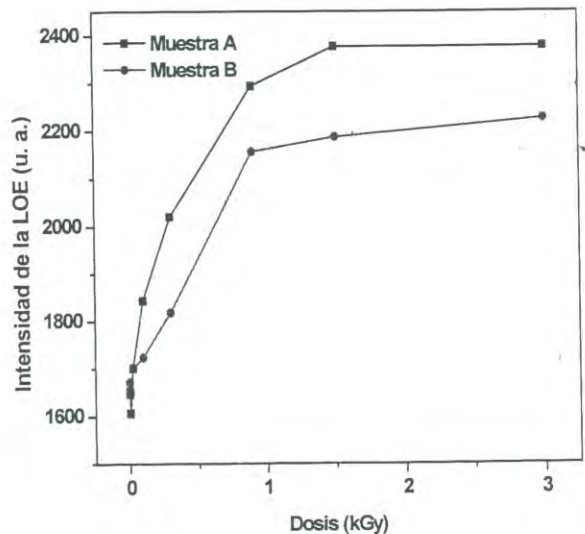


Figura 49. Intensidad LOE contra dosis de irradiación para muestras A y B.

El desvanecimiento de la señal LOE para las muestras A y B se presenta en la figura 50. Las muestras se expusieron a 900 Gy y posteriormente se almacenaron en la

oscuridad un rango de tiempo de 30 segundos a 6 horas para posteriormente realizar la lectura de la LOE. Se observa una caída más pronunciada en la muestra A que en la B, posiblemente por la recombinación de portadores de cargas atrapados en trampas de baja temperatura, situación que no se presenta en la muestra dopada. Sin embargo, conforme aumenta el tiempo de almacenamiento la señal sigue disminuyendo sin que alguna de las muestras alcance una estabilización de la señal, incluso para el tiempo máximo de almacenamiento utilizado.

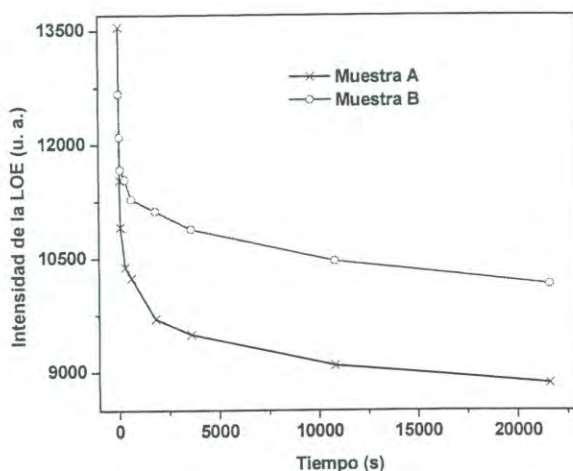


Figura 50. Desvanecimiento de señal LOE para las muestras A y B.

Ya analizados los comportamientos dosimétricos por las técnicas TL y LOE en las películas de diamante de manera individual, se realiza en la figura 51 una comparación entre las técnicas dosimétricas realizadas en las muestras A y B para observar las diferencias en intensidades, regiones lineales y saturación de señal. La dosimetría TL con y sin filtro de la muestra A presenta mayor intensidad en comparación a la LOE. Esto se atribuye al buen mecanismo recombinación de transportadores de carga que lleva a cabo la TL. Tal vez sea la presencia de nitrógeno en la red cristalina de la muestra B, que esté inhibiendo la capacidad de atrapamiento y por ende de recombinación. La diferencia en intensidades resulta más notoria en la figura 52, pues las curvas LOE de las muestras A, y B tuvieron que multiplicarse por un factor de 3000 y 2000 respectivamente, para poder realizar la comparación en una misma figura. Sin duda esto indica la poca sensibilidad de las películas de diamante a la técnica LOE y la excelente respuesta dosimétrica de las

muestras al inducirse la TL cuando se exponen a radiación beta. Las regiones lineales en la técnica LOE para ambas muestras se observan por debajo de 300 Gy y para la TL ambas muestras presentan una región lineal por debajo de 1 kGy. Es importante resaltar que la existencia de estas regiones lineales se encuentran dentro del rango de dosis utilizada en prácticas médicas (Pospíšil, *et. al.*, 2003).

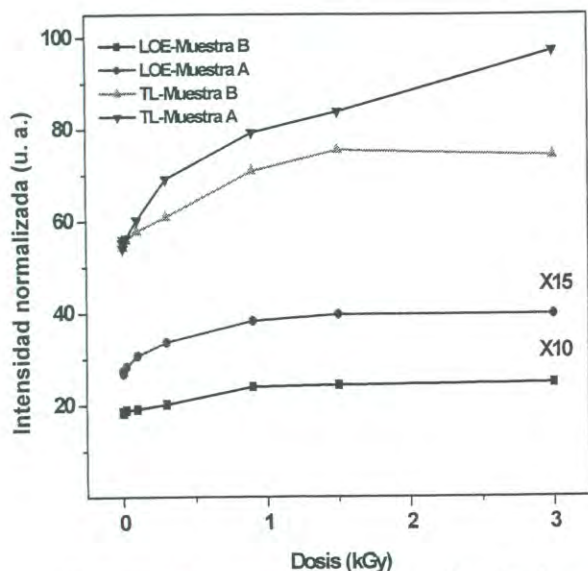


Figura 51. Comparación de dosimetría LOE y TL (con filtro) para las muestras A y B.

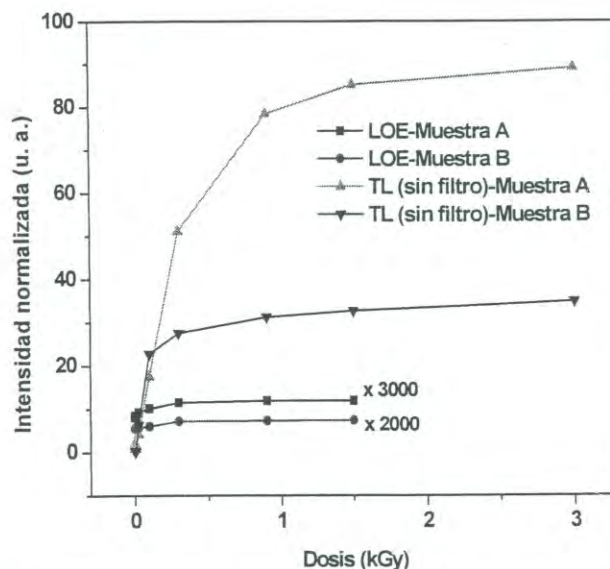


Figura 52. Comparación de dosimetría LOE y TL sin filtro para muestras A y B.

Termoluminiscencia después de la luminiscencia ópticamente estimulada.

El estímulo de realizar esta parte del trabajo fue observar una posible existencia de señal de TL después de haber realizado la LOE. Si bien es cierto, ambas técnicas se utilizan para caracterización dosimétrica de materiales; sin embargo, la atención de los investigadores se enfoca en la técnica TL en la mayoría de los trabajos publicados en relación a esta área de investigación (Rebisz, *et. al.*, 2004; Marczewska, *et. al.*, 2002). Este hecho se debe a la sensibilidad de la mayoría de los materiales dosimétricos a dicha técnica o a la efectividad del estímulo térmico de desalojar los estados localizados ocupados por pares electrones-huecos, incluso en posiciones profundas dentro del band gap de los materiales.

Las películas de diamante DVQ se expusieron dentro del rango de irradiación de 8.3×10^{-4} -3 kGy, posteriormente se realizaba la lectura de LOE y de manera consecutiva la TL en ambiente de nitrógeno inerte y en la oscuridad. Debido a que se realizaban ambas técnicas a la vez en un equipo totalmente automatizado se tuvo que leer la TL con presencia del filtro en el tubo fotomultiplicador indispensable para evitar la lectura de la luz de excitación (LED, 470 nm.) y dañar el equipo.

Las figuras 53 y 54 presentan una comparación entre la TL y la TL después de LOE a 3 kGy para ambas muestras. En ambos casos se puede observar que la forma de la curva de brillo se mantiene y la diferencia que prevalece es la disminución de intensidad de la señal al haber realizado la técnica LOE en un paso anterior inmediato a la TL, por lo que las mismas trampas que se recombinan con la TL las recombina parcialmente la técnica LOE, aún cuando la longitud de onda de excitación y la potencia de la luz se consideran adecuadas para excitar el diamante (Iakoubovskii, *et. al.*, 2000). Los picos TL se encuentran en el rango de 150–200 °C, considerándose de baja temperatura. Inevitablemente el uso del filtro proporciona curvas de brillo TL con una alta razón señal/ruido, comparadas con las obtenidas sin la presencia del filtro. Aún así, se logra corroborar que la TL es una técnica de gran eficiencia para estudiar al diamante DVQ como dosímetro.

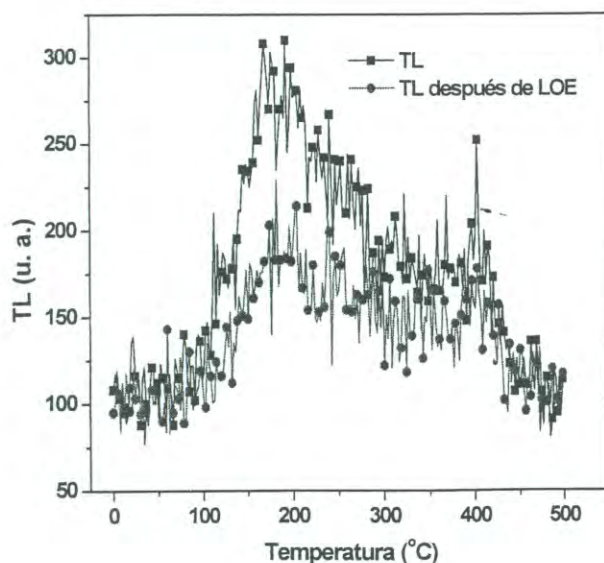


Figura 53. Curva de brillo TL (con filtro) y TL después de LOE a 3 kGy para la muestra A.

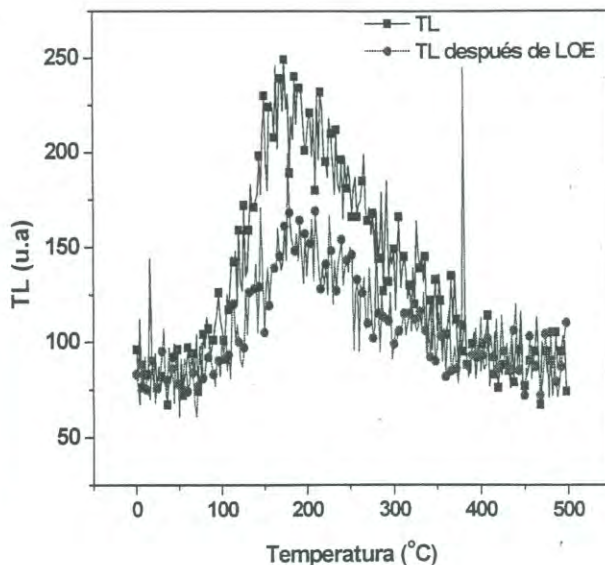


Figura 54. Curva de brillo TL (con filtro) y TL después de LOE a 3 kGy para la muestra B.

La figura 55 presenta una comparación de las curvas de brillo de TL después de la LOE para las muestras A y B a 3 kGy. Es importante resaltar que la relación y forma de las curvas se conservan igual a lo observado en la figura 32, donde se presenta la misma comparación pero solo exponiendo las muestras a la técnica TL. Esto demuestra la reproducibilidad de esta técnica al observar los mismos picos pero lógicamente con menor intensidad.

Las figuras 56 y 57 muestran el comportamiento dosimétrico de las muestras A y B respectivamente. La dependencia de la señal termoluminiscente respecto la dosis de exposición no resulta satisfactoria para fines dosimétricos; sin embargo, es importante resaltar que las muestras se están sometiendo en este caso a dos técnicas dosimétricas consecutivamente.

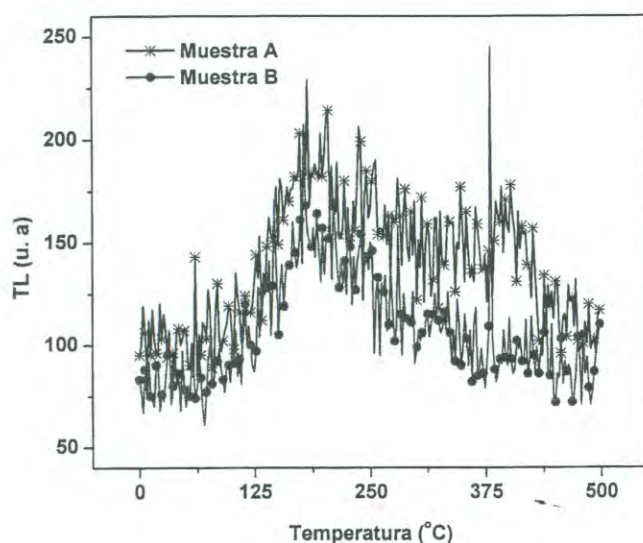


Figura 55. Comparación de curvas de brillo TL después de LOE para las muestras A y B expuestas a 3 kGy.

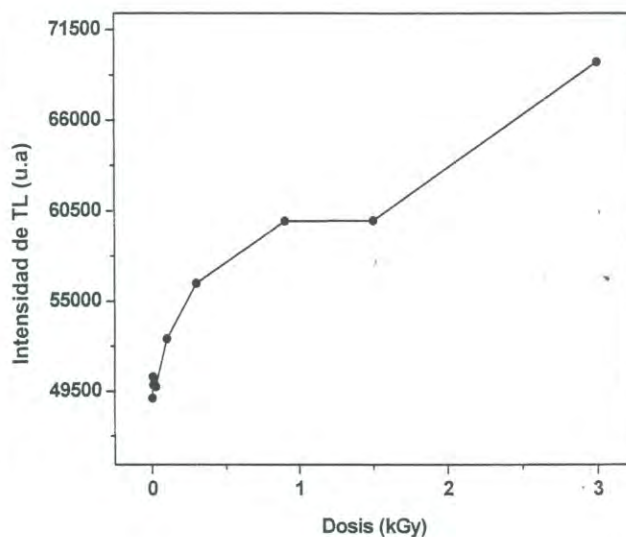


Figura 56. Dosimetría TL (con filtro) después de LOE para la muestra A.

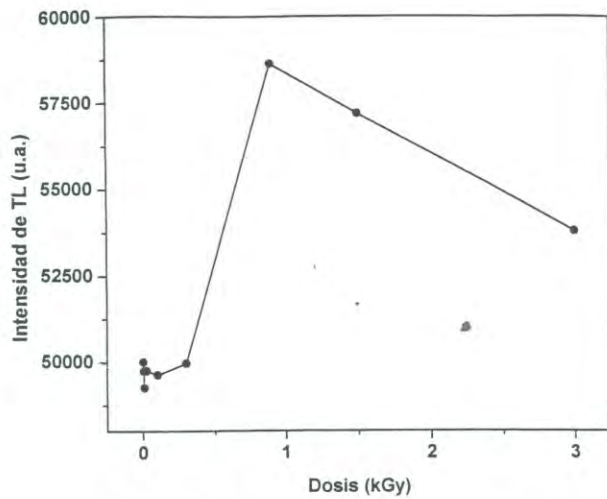


Figura 57. Dosimetría TL (con filtro) después de LOE para la muestra B.

Por otro lado y finalizando este apartado, se presenta una comparación de curvas de fading de TL después de la LOE para ambas muestras en la figura 58. Los tiempos de almacenamiento y la dosis de radiación que se utilizaron son similares a los utilizados para la realización del fading de las muestras en la LOE. La muestra A mantiene mayor intensidad TL que la B, además de presentar una tendencia a la estabilización de señal a partir de las 6 h. de almacenamiento con una caída poco precipitada. Sin embargo, la extrapolación de la curva de fading de TL para la muestra B nos indica que la caída pronunciada de la señal persiste, incluso para las 6 horas que fue el tiempo máximo de almacenamiento.

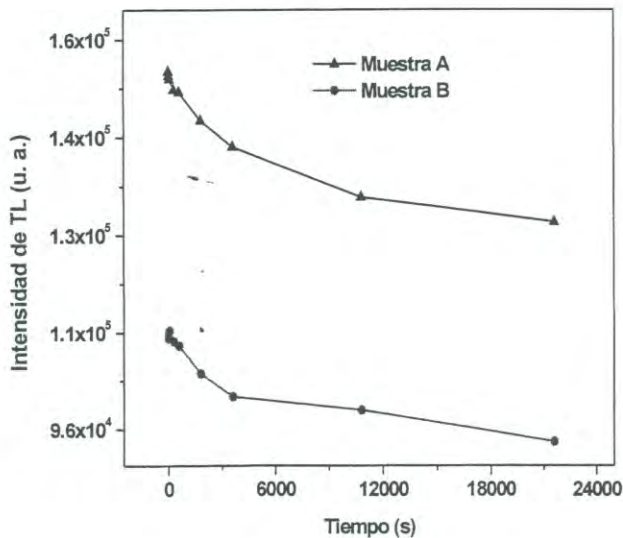


Figura 58. Comparación de los desvanecimientos de señal de TL después de la LOE.

Caracterización dosimétrica termoluminiscente de películas de diamante DVQ expuestas a radiación ultravioleta.

La medición de radiaciones no ionizantes, específicamente UV ha tomado importancia en los últimos años debido a los riesgos que representa una exposición prolongada a los rayos solares por la falta de protección de la capa de ozono que hoy en día ofrece para las regiones UVB (280 – 315 nm.) y UVC (230 – 270 nm.); así como a la exposición de fuentes artificiales de radiación ultravioleta como: la soldadura al arco industrial, en la medicina terapéutica, en la cosmetología, alumbrado general, etc. En la actualidad estos factores son responsables de diversos efectos biológicos dañinos en piel como eritema solar, envejecimiento cutáneo prematuro o incluso cáncer. El desarrollo de dosímetros para la región actinométrica del espectro electromagnético ha resultado en una investigación de materiales que posean adecuadas propiedades para tal uso, pero desafortunadamente la atención se ha inclinado principalmente a la seguridad en el trabajo en lugar de evaluar los riesgos por exposición.

El diamante como se sabe posee excelentes propiedades naturales que lo hacen un material apropiado como lector de radiación no ionizante, el principal de ellos tal vez en este caso sea la cercanía de su número atómico ($Z= 6.0$) al número atómico efectivo del tejido orgánico ($Z_{\text{eff}} = 7.5$), que representa la cantidad de energía que absorbe un material expuesto a cierto campo de radiación; así también se encuentra su estabilidad química, no toxicidad y dureza a la radiación (Mumford, *et. al.*, 1998; Ahn, *et. al.*, 2002). Estas propiedades también representan las ventajas que posee el diamante frente a otros materiales lectores de radiación ultravioleta con eficiente respuesta termoluminiscente como el $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, haluros alcalinos dopados con europio, LiF y vidrios de fósforos (Gan, *et. al.*, 2002; Barboza-Flores, *et. al.*, 2002). Estudios ya reportados han arrojado excelentes resultados en dosimetría de radiación en la región actinométrica, pero el análisis continúa en el presente trabajo con las películas de diamante DVQ dopadas y sin dopar.

Las películas de diamante A y B se expusieron a radiación ultravioleta en un rango de longitud de onda de 200-400 nm., que comprende las tres regiones actinométricas de la luz ultra violeta. Las curvas de brillo TL que se obtuvieron al exponer la muestra A por 30 min. en diferentes longitudes de onda se presentan en la figura 59. Se observa que la mayor eficiencia termoluminiscente es alrededor de 350 nm. y que disminuye la intensidad de la señal de TL a otras longitudes de onda, localizándose un pico en común entorno a los 315 °C.

La curva de excitación que se realizó en el rango de 195 nm. a 390 nm. se presenta en la figura 60. El punto correspondiente a la longitud de onda de 195 nm. se encuentra con una intensidad de TL mucho menor a los demás puntos, este hecho se debe a que la experimentación con bajas longitudes de onda debe realizarse óptimamente a vacío para que el aire no absorba la luz incidente de la fuente de radiación. Por otro lado, observamos que la eficiencia termoluminiscente se presenta en el rango de 290-390 nm., cubriendo las regiones UVA (400 – 320 nm.) y parte de la UVB (320–290 nm.). Estas regiones son las de mayor interés biológico, ya que llegan en gran cantidad a la superficie terrestre, causando efectos dañinos en piel y ojos.

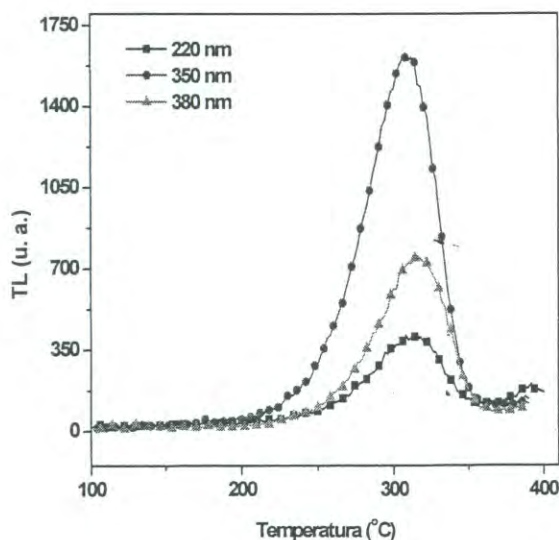


Figura 59. Curvas TL de la muestra A a diferentes longitudes de onda a treinta minutos de exposición ultravioleta.

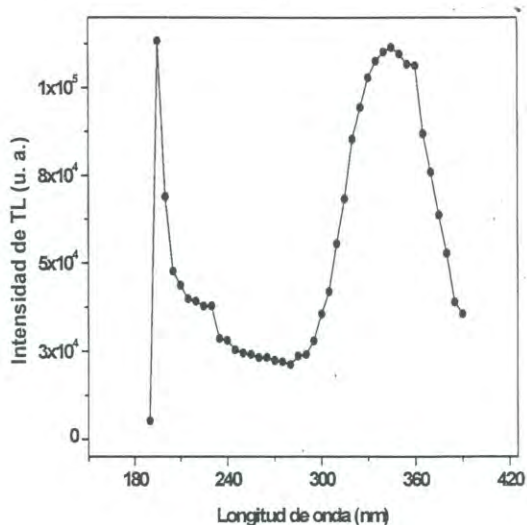


Figura 60. Curva de excitación para la muestra A.

La figura 61 muestra la evolución de las curvas de TL al exponerse a 345 nm. en diferentes tiempos, dicha longitud de onda resultó tener la mayor intensidad de TL (figura 60). Obsérvese que se trata del mismo pico de TL que se presentó en la figura 59 y que la intensidad de la señal incrementa conforme el tiempo de radiación.

Integrando el área bajo la curva correspondiente a cada tiempo de exposición, obtenemos la figura 62, donde se logra apreciar una región lineal por debajo de 1 h. de radiación y otra segunda región a partir de las 4 h., sin aparente saturación de la señal de TL.

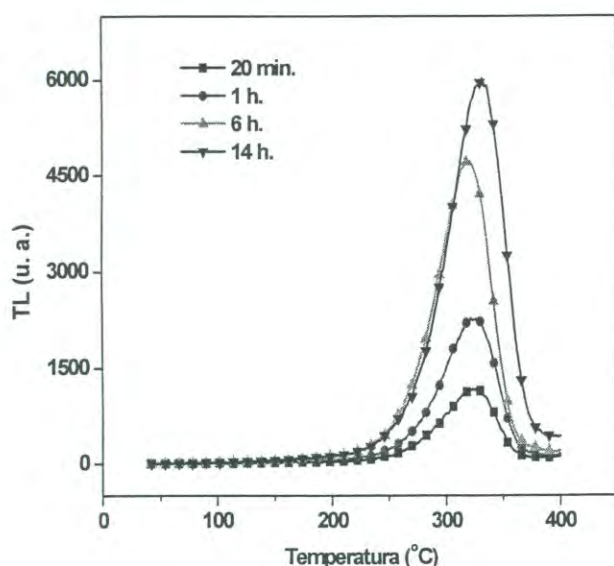


Figura 61. Evolución de las curvas de brillo UV para la muestra A expuesta a 345 nm.

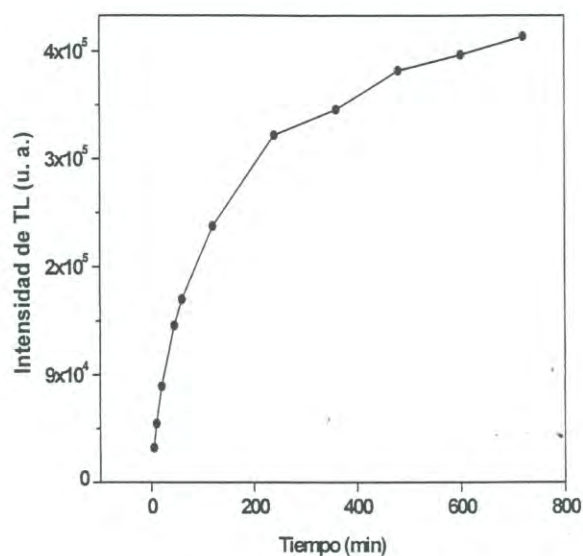


Figura 62. Dosimetría en el rango de exposición UV de 5 min-12 h.

La figura 63 nos permite observar el desvanecimiento de la señal de TL conforme el tiempo de almacenamiento que se llevó hasta las 24 h. La caída de la señal no es muy pronunciada, empezando a estabilizarse a las 6 h. y perdiendo un 80 % de la intensidad termoluminiscente.

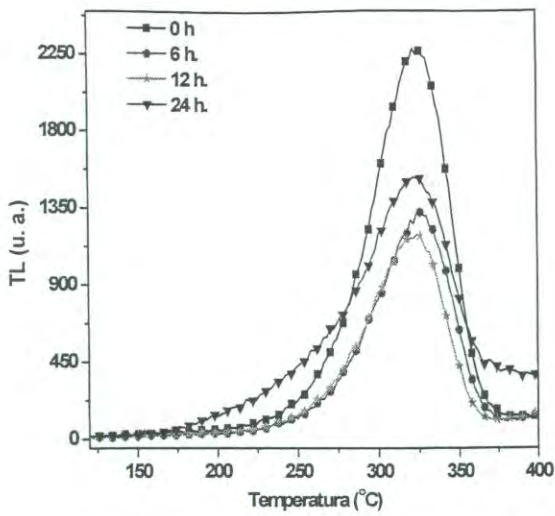


Figura 63. Desvanecimiento del pico termoluminiscente conforme el tiempo de almacenamiento.

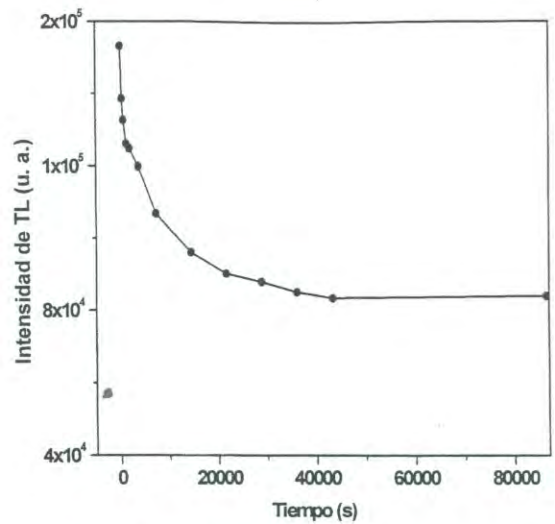


Figura 64. Desvanecimiento de la señal TL.

La muestra dopada con nitrógeno también se excitó en un rango de luz UV de 190 – 255 nm., realizando posteriormente termoluminiscencia en el equipo HARSHAW 4000 TLD. Se obtuvo la curva de excitación que se presenta en la figura 65 donde solo se observa un punto máximo posicionado a 210 nm., considerándose como un pico atípico mas que una respuesta eficiente de TL. Este argumento se basa en el hecho de que los demás puntos tiene una señal TL muy débil y que este punto corresponde muy bien a la energía del band gap del diamante, es decir, se asocia a una transición entre las bandas de valencia y de conducción.

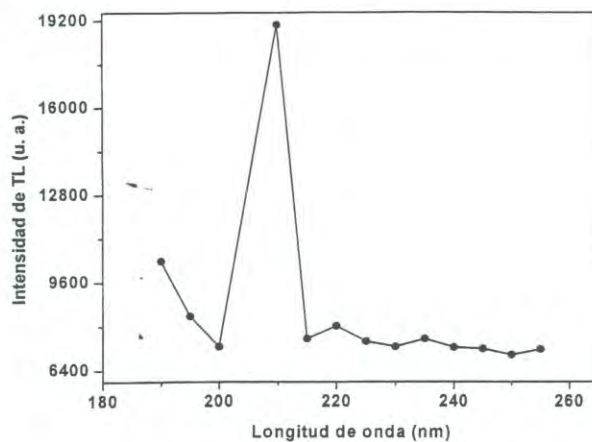


Figura 65. Curva de excitación para la muestra B.

La película de diamante DVQ demuestra ser un apropiado dosímetro de radiación ultravioleta en el rango de 290-390 nm., abarcando a los componentes UVA y UVB, que mayormente recibimos del sol o de fuentes artificiales. Se encontró otra ventaja, las muestras no tienen que someterse a ningún tratamiento térmico previo, pues el pico de TL se encontró a alta temperatura, lo que significa un bajo riesgo de recombinación de trampas a temperaturas cercanas a la del ambiente, que afectaría eventualmente a la estabilidad de la señal conforme el tiempo de almacenamiento de la muestra después de haber sido irradiada con ultravioleta.

Las micrografías SEM mostradas al principio de este apartado, nos presentó microestructuras muy diferentes entre ambas muestras. Sin duda el nitrógeno interviene en las características morfológicas y de microestructura, teniendo como resultado además en todos los casos estudiados, que la muestra A supera a la muestra B en cuanto a sus características dosimétricas apropiadas.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos después de caracterizar a las películas de diamante DVQ irradiadas con beta y ultravioleta por TL y LOE, indican que es posible y apropiada la aplicación de estos materiales como dosímetros. Ambas muestras presentan buena sensibilidad y linealidad al menos por debajo de 1 kGy al exponerse a radiación ionizante (β); sin embargo, es sólo la muestra sin presencia de nitrógeno en su etapa de crecimiento la que muestra sensibilidad a la radiación ultravioleta, comportamiento similar al observado en aplicaciones que involucran radiación ionizante del tipo rayos X, radiación beta y gama (Benabdesselam, *et. al.*, 2000). Es importante mencionar que las curvas de brillo TL pudieron observarse con la presencia del filtro del equipo Risø aún después de realizada la LOE.

La película de diamante sin dopar presentó una estructura de cuatro picos con cinética de primer orden en el rango de 185-340 °C. Los primeros tres picos se desvanecían conforme disminuía la dosis de exposición beta, considerando que se trataba de trampas muy cercanas al extremo del band gap del diamante y afectando por lo tanto a la estabilización de la señal en el fading de TL. Sin embargo el pico localizado a 340 °C se considera el más apropiado para aplicaciones dosimétricas. En la literatura consultada se han encontrado picos de TL en diamante CVD a más bajas temperaturas (Benabdesselam, *et. al.*, 2000; Rebisz, *et. al.*, 2004) excepto un resultado publicado por Marczevska (Marczevska, *et. al.*, 2002), donde se obtuvo un pico termoluminiscente a 350 °C, exponiendo la muestra a radiación gama con fuente de ^{137}Cs y sometiéndola a un proceso de annealing.

Cabe resaltar que el pico de TL a 340 °C de la muestra A expuesta a radiación beta, coincide en forma e intensidad con el pico de TL que se observó en la misma muestra al ser irradiada con luz ultravioleta. Las características de las curvas de brillo TL y las de dosimetría son similares para la muestra sin dopar expuesta a beta y UV con pequeñas diferencias en intensidad; sin embargo no se podría decir que se trata de la recombinación de la misma trampa para ambos casos. Se observa un eficiente mecanismo

de atrapamiento, el cual después de una estimulación térmica produce una efectiva recombinación radiativa.

La presencia de nitrógeno en la muestra dopada afectó sus propiedades morfológicas y estructurales; tal como se pudo observar en las micrografías SEM, se le atribuye también al nitrógeno las variaciones en su comportamiento dosimétrico respecto a la muestra sin dopar; ya que esta última la superaba en intensidad en ambas técnicas dosimétricas. Por otra parte, habría que realizarse estudios donde se varíe la cantidad de nitrógeno en la fase gaseosa, e incluso el compuesto que se utilice para dopar al diamante DVQ en el proceso de crecimiento, pues podría variar considerablemente los resultados aquí presentados.

Es importante resaltar que la eficiencia termoluminiscente de la muestra sin dopar al exponerse a radiación ultravioleta se encontró dentro de la región actinométrica (200-320 nm.), un punto de gran utilidad para considerar al diamante como adecuado para la detección de radiación ultravioleta en el intervalo de la luz UV que en mayor cantidad recibimos del sol y que actualmente es responsable de la aparición de varios tipos de afectaciones en piel y ojos (Mumford, *et. al.*, 1998).

En conclusión y de acuerdo con lo anterior, es posible el uso del diamante DVQ dopado y dopado con nitrógeno como detector de radiación beta y ultravioleta en el área de medicina. Las propiedades dosimétricas pueden alterarse conforme se alteran las condiciones de crecimiento de este diamante artificial; sin embargo, sus propiedades naturales no cambian y el hecho de que sea biocompatible, no tóxico, estable químicamente y asemejarse cualitativamente al tejido orgánico mediante su número atómico efectivo, puede creerse posible la medición de radiación en tiempo y espacio real gracias a este material de extraordinarias cualidades científicas y tecnológicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agullo-López F., Catlow C. R. A., Townsend P. D. Point defects in materials. Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, 1988.
- Ahn J., Gan B., Zhang Q., Rusli Yoon S. F., Ligatchev V., Wang S.-G., Huang Q.-F., Chew K., Meléndrez R., Barboza-Flores M. Application of CVD diamond films for UV thermoluminescence dosimeter. *International Journal of Modern Physics B*, Vol. 16, Nos. 6 & 7, 1003–1007 (2002).
- Barboza-Flores M., Meléndrez R., Chernov V., Castañeda B., Pedroza-Montero M., Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F. Thermoluminescence in CVD diamond films: application to actinometric dosimetry. *Radiation Protection Dosimetry*. Vol. 100. No. 1- 4, pp. 443-446 (2002).
- Barboza-Flores M., Meléndrez R., Gastelum, S.; Chernov V., Bernal R., Cruz-Vazquez C., Brown F., Pedroza-Montero M., Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F. Thermoluminescence characterization of CVD diamond films exposed to UV and beta radiation. *Physica Status Solidi (a)* 199, No. 1, 125 – 130 (2003).
- Barboza-Flores M., Meléndrez R., Gonçalves J. A. N.. Optically Stimulated Luminescence dosimetry on CVD Diamond Films. *Physica Status Solidi (a)* No. 11, 2548 – 2552 (2004).
- Benabdesselam M., Iacconi P., Briand D. Performance of CVD diamond as a thermoluminescent doseimeter. *Diamond and Related Materials* 9, 1013–1016 (2000).
- Bøtter-Jensen Lars. Tesis: Development of Optically Stimulated Luminescence Techniques Using Natural Minerals and Ceramics, and their Applications to Retrospective Dosimetry. Risø National Laboratory, Roskilde. September (2000).

Bøtter-Jensen Lars, E. Bulur. Advances in luminescence instrument systems. Risø National Laboratory, Roskilde (2000).

Briand D., Iaconi P., Benabdesselam M., Lapraz D., May P. W., Rego C. A. Thermally Stimulated Properties of CVD diamond films. *Diamond and Related Materials*, 1245 – 1248 (2000).

Castañeda Medina Beatriz. Tesis: Aplicaciones dosimétricas de fósforos termoluminiscentes de cristales $KCl_{1-x}Br_x:Eu^{2+}$ expuestos a radiación ionizante y no ionizante. Maestría en Ciencias, Universidad de Sonora (1999).

Charles S. J., Buttler J. E., Feygelson B. N., Newton M. E., Carroll D. L., Steeds J. W., Darwish H., Yan C.-S., Mao H. K., Hemley R. J. Characterization of nitrogen doped chemical vapor deposited single crystal diamond before and after high pressure, high temperature annealing. *Physica status solidi (a)* 201, No. 11, 2473 – 2485 (2004).

Eccles A.J., Steele T.A., Afzal A., Rego C. A., Ahmed W., May P. W., Leeds S. M. Influence of B- and N-doping levels on the quality and morphology of CVD diamond. *The Solid Films* 343, 627 – 631 (1999).

Furretta Claudio y Pao-Shan Weng. *Operational Thermoluminescence Dosimetry*. World Scientific (1998).

Furretta Claudio. Chemical Vapour Deposition (CVD) Diamond as Thermoluminescence (TL) Dosimeter. XII Congreso Nacional sobre Dosimetría de Estado Sólido, México D. F. (1999).

- Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F., Melendrez R., Barboza-Flores M. Chemically vapor deposited diamond film ultraviolet thermoluminescence dosimeter. *Materials Letters* 56 80 – 84 (2002).
- Gastélum Acuña Sandra Luz. Tesis: Caracterización termoluminiscente de películas de diamante crecidas por el método de DVQ irradiadas con luz UV. Maestría en Ciencias, Universidad de Sonora (2002).
- Glover Claire and Newton M. E. Hydrogen incorporation in diamond: The Nitrogen–Vacancy–Hydrogen Complex. *Physica Review Letter*. Vol 90, No. 18 (2003).
- Gonon P., Praver S. and Jamieson D. Thermally stimulated currents in polycrystalline diamond films: Applications to radiation dosimetry. *Apply Physics Letter* 70 (22); 2996–2998 (1997).
- Iakoubouskii K. and Adriaenssens G. J.. Optical transitions at the substitutional nitrogen centre in diamond. *Journal of physics: Condensed Mater* 12, L77 – L81 (2000).
- Iakoubovskii K. and Adriaenssens G. J.. Luminescence excitation spectra in diamond. *Physical Review B*. Volume 61, Number 15, pp. 10174 – 10182 (2000).
- Latto N. Matthew. Tesis: The electrochemistry of diamond. . University of Bristol, Doctor of Philosophy in the Faculty of Science, Department of Physical Chemistry. Sept. (2001).
- Leeds Stuart M. Tesis: Characterisation of the gas phase environment in a microwave plasma enhanced diamond CVD reactor using molecular beam mass spectrometry. University of Bristol, Doctor of Philosophy in the Faculty of Science, Department of Physical Chemistry. April, 1999.

- Marczewska B., Bilski P., Nesladek M. M., Olko P., Rebisz M., Walgorski M. A study of the Thermoluminescent Properties of CVD Diamond Detectors. *Physica Status Solidi (a)* 193, No. 3, 470–475 (2002).
- May Paul W. Diamond deposition in a hot-filament reactor using different hydrocarbon precursor gases. *Applied Surface Science* 68, 299-305 (1993).
- May Paul W. Diamond thin films: a 21st-century material. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 358, 473–495 (2000).
- Mckeever W. S. Stephen, Reuven Chen. Theory of thermoluminescence and related phenomena. World scientific (1997).
- Meléndrez-Amavizca R. y Barboza-Flores M. Dosimetría Termoluminiscente y de Luiminiscencia Óptimamente Estimulada de Películas de Diamante Crecidas por la Técnica de DVQ expuestas a Radiación Beta.V Conferencia Internacional, XV Congreso Nacional, Dosimetría de Estado Sólido. México D. F., Septiembre 11-13, (2002).
- Ming-Tsu Kuo. Tesis: Field Emission and Annealing Studies of *n*-type Doped Hydrogenated Amorphous Carbon Films. University of Bristol, Doctor of Philosophy in the Faculty of Science, Department of Physical Chemistry (2001).
- Mumford J. W., Apátiga L. M., Golzarri J. I., Castaño, V. M. Stability of polycrystalline diamond films as UV thermoluminescent dosimeters. *Materials Letters* 37, 330-333 (1998).
- Ochoa Nuño José Darío. Tesis: Dosimetría termoluminiscente y de luminiscencia óptimamente estimulada de películas de diamante con impurezas de B/C. Licenciatura en Física, Universidad de Sonora (2003).

- Pedroza Montero Martín R.. Tesis: Caracterización de materiales dosimétricos basados en fósforos de haluros alcalinos y películas de diamante sintetizadas por el método de depósito de vapor químico. Doctorado en Ciencias, Universidad de Sonora (2004).
- Posej J., Bulíř R., Budinská Z. Thermoluminescence properties of CVD diamond films. *Physica Status Solidi (a)* 199 No. 1, 131 – 137 (2003).
- Pospíšil J., Novák R., Sopko B., Spěváček V., Hlídek P., Matějka P., Macková A., Cejnarová A., Juha L., Krása J. Thermoluminescence of CVD diamond films used in photon dosimetry. *Physica Status Solidi (a)* 185, No. 1, 195 – 202 (2001).
- Pospíšil J., Bulíř R., Novák R., Sopko B., Spevacek V., Cechak T., Hlidek P., Matejka P., Mackova A., Cejnarova A., Krasa J. Thermoluminescence properties of CVD diamond films. *Physica Status Solidi (a)* 199, No. 1, 131 – 137 (2003).
- Preciado-Flores S., Schreck M., Meléndrez R., Chernov V. Performance of CVD Diamond as an Optically and Thermally Stimulated Luminescence Dosemeter. 14th International Conference on Solid State Dosimetry. June 27- July 2, 2004. Yale University, New Heaven, CT, USA (sometido a arbitraje internacional para publicarse)
- Preciado-Flores S., Schreck M., Meléndrez R., Chernov V., Bernal, R., Cruz-Vázquez C., Brown F., Barboza-Flores M. Thermoluminescence characterization of a MWCVD diamond film exposed to β -rays and UV radiation. *Physica Status Solidi (a)* 202, No. 11, 2206-2211 (2005).
- Rebisz M., Guerrero M.J., Tromson D., Pomorski M., Marczevska B., Nesladek M., Bergonzo P. CVD diamond for thermoluminescence dosimetry: optimisation of the readout process and application. *Diamond and Related Materials* 13, 796–801 (2004).

- Sitch P. K., Jungnickel G., Aukonen M., Porezag D., Frauenheim Th., Pederson M. R., Jackson K. A. A study of substitutional nitrogen impurities in chemical vapor deposited diamond. *Journal of Applied Physics*. Vol. 83, No. 9 (1998).
- Tromson D., Bergonzo P., Brambilla A., Mer C., Foulon F., Amosov V. N. Thermally stimulated current investigations on diamond x-ray detectors. *Journal of Applied Physics*. Volume 87, Number 7, 3360–3364 (2000).
- Tsang R. S., Rego C. A., May P. W., Ashfold M. N. R., Rosser K. N. Examination of the effects of nitrogen on the CVD diamond growth mechanism using in situ molecular beam mass spectrometry. *Diamond and Related Materials*. 6, 247–254 (1997).
- Werner M. and Locher R. Growth and application of undoped and doped diamond films. *Rep. Prog. Phys.* 61, 1665–1710 (1998).