

"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física

Propiedades Dosimétricas de Cristales de Diamante HPHT Ib
Irradiados con Rayos X y β

TESIS

Que para obtener el grado académico de:

Doctor en Ciencias
(Física)

Presenta:

M.C. María Inés Gil Tolano

Director de Tesis: Dr. Martín Rafael Pedroza Montero
Codirector de Tesis: Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca
Asesor de Tesis: Dr. Diego Soto Puebla

Hermosillo, Sonora, México, Diciembre del 2014.

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

SINODALES

Dr. Martín Rafael Pedroza Montero

Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora, Hermosillo, México.

Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca

Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora, Hermosillo, México.

Dr. Marcelino Barboza Flores

Departamento de Investigación en Física
Universidad de Sonora, Hermosillo, México.

Dr. Pedro Salas Castillo

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada
Departamento de Nanotecnología
Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla

Dr. Epifanio Cruz Zaragoza

Instituto de Ciencias Nucleares
Universidad Nacional Autónoma de México.

Contenido

1	Diamante: Propiedades y Conceptos Básicos	1
1.1	Algunas propiedades físicas del diamante	1
1.2	Aplicaciones del diamante	2
1.3	Diamante sintético	2
1.4	Clasificación de diamante	3
1.5	Impurezas y defectos en diamantes	5
1.5.1	Defectos puntuales	5
1.6	Producción de vacancias en diamante HPHT Ib	6
1.6.1	Calentamiento a temperaturas por debajo de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$	6
1.6.2	Calentamiento hasta $900\text{ }^{\circ}\text{C}$	8
1.6.3	Centros ópticos producidos por calentamiento a altas temperaturas e irradiación	9
2	Desarrollo Experimental y Marco Teórico	11
2.1	Luminiscencia en sólidos	11
2.2	Técnicas experimentales	13
2.2.1	Termoluminiscencia (TL)	13
2.2.2	Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)	20
2.2.3	Luminiscencia persistente (AG)	21
2.3	Dosimetría termoluminiscente	23
2.4	Diamante como dosímetro	24
2.5	Características generales de dosimetría termoluminiscente	24
2.5.1	Curva termoluminiscente	24
2.5.2	Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida	25
2.5.3	Reproducibilidad	26
2.5.4	Sensibilidad	26
2.5.5	Umbral de detección	26
2.5.6	Requisitos que debe cumplir un material termoluminiscente para dosimetría	27
2.6	Desarrollo experimental	28
2.6.1	Descripción de los diamantes sintéticos caracterizados en el presente trabajo	28
2.6.2	Equipo de laboratorio usado	28

3	Resultados y Discusión	33
3.1	Características del diamante HPHT empleado	33
3.2	Exposición a radiación <i>beta</i> muestras M1-M5	33
3.2.1	Proceso de estabilización	33
3.2.2	Detección de radiación por TL, AG e IRSL	34
3.2.3	Propiedades TL, AG e IRSL en Cristales de diamante HPHT Ib bajo irradiación <i>Beta</i>	89
3.3	Exposición a radiación de rayos X a muestra (M1)	91
3.3.1	Detección de radiación por AG y TL	91
3.3.2	Lectura de IRSL en M1	92
3.3.3	Resumen de los resultados para M1 con rayos X	97
A	Regresión no lineal	103
B	Figura de mérito	107

Dedicatoria

A mi amado esposo e hijos

Agradecimientos

A mi Esposo, por su apoyo incondicional en las buenas y en las malas, gracias amor,

A mis padres Rigoberto y María Dolores, por estar siempre conmigo, por sus consejos y bendiciones, aunque mi padre ya no esté a mi lado en cuerpo yo sé que está en espíritu,

A mi hermana Beatriz, por estar ahí siempre que la necesito,

A mi asesor Dr. Martín Pedroza, por su tiempo, consejos y dedicación en la realización del presente trabajo,

A mi asesor Dr. Rodrigo Meléndrez por su sapiencia y asesoramiento, sobre todo la paciencia que tuvo conmigo en el desarrollo del presente trabajo,

Al Dr. Diego Soto por su asesoramiento y tiempo dedicado en el desarrollo del presente trabajo,

A los sinodales por su tiempo dedicado en la revisión del presente trabajo, Dr. Marcelino Barboza, Dr. Pedro Salas y Dr. Epifanio Cruz,

A CONACYT por su apoyo económico durante mi estadía en el doctorado,

A mis amigos, María de los Ángeles y Jorge Antonio, por brindarme su amistad,

Y en general, a todos aquellos que de alguna manera estuvieron involucrados conmigo durante la realización de este trabajo.

Hipótesis

El diamante HPHT Ib, sujeto a un proceso de estabilización (PE) consistente en la exposición a radiación *gamma* y tratamientos térmicos, se puede usar como dosímetro TL, AG e IRSL de radiación β y rayos X.

Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es obtener y analizar datos experimentales de las respuestas luminiscentes TL, AG y OSL de diferentes muestras de diamante HPHT Ib sujetas a radiación ionizante tales como rayos X, *beta* y *gamma*.

A continuación se enlista de manera general el trabajo que realizado con un conjunto de cinco muestras de dimanante HPHT del tipo Ib:

- Con radiación *beta*
 - 1 Realización de un ajuste basado en un modelo de trampas discretas de orden general para la respuesta termoluminiscente de las diferentes muestras de diamante HPHT tipo Ib para obtener la energía de activación E de las trampas involucradas, el factor de frecuencia s y la temperatura de los máximos T_m . Para estimar la bondad del ajuste se aplica la figura de mérito (FOM).
 - 2 Análisis de la reproducibilidad de las curvas de TL antes y después de someterlas a un proceso de estabilización (PE), el cual consiste en calentar las 5 muestras hasta 1073 K e irradiarlas con 500 KGy de radiación *gamma*.
 - 3 Realización de experimentos de AG, TL y OSL. Este último con radiación IR, para analizar el comportamiento antes y después de aplicar el proceso de estabilización (PE) en términos de la reproducibilidad.
 - 4 Análisis del comportamiento de linealidad en un rango de dosis menor a 5 Gy para las curvas de TL, AG e IRSL, así como la estabilidad del decaimiento después de la TL.
- Con radiación rayos X
 - 1 Realización de los pasos 1 – 3 del caso anterior, para la muestra 1 solamente. De igual forma, analizar el comportamiento de linealidad en un rango de dosis de $0.6 - 37\text{ Gy}$ para las curvas de TL, AG e IRSL, así como la estabilidad del decaimiento después de la TL.

Introducción

La luminiscencia es la emisión de luz de un material a partir de una absorción de energía inicial de una fuente externa, por ejemplo luz ultravioleta o radiación, β , γ , como en un filamento incandescente o en un tubo fluorescente. La luminiscencia puede ser categorizada como fluorescencia o fosforescencia [1]. En la fluorescencia se absorbe energía en forma de radiación electromagnética que luego se emite en forma de radiación electromagnética con una longitud de onda diferente; este proceso transcurre en el orden de nano-segundos. La fosforescencia es la propiedad de absorber energía y almacenarla para emitirla en forma de radiación, de forma lenta (hasta horas) y de manera continua.

La luminiscencia surge de la estimulación, ya sea térmica u óptica, de materiales que han sido expuestos a radiación ionizante, es decir, TL (Luminiscencia térmicamente estimulada), AG (Luminiscencia persistente) y OSL (Luminiscencia ópticamente estimulada). Durante la exposición, la energía de la radiación se acumula y se almacena en forma de electrones que han sido atrapados en los defectos de la red cristalina. Durante la estimulación, la carga atrapada se libera, dando como resultado una señal de luminiscencia que tiende a cero.

Los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que cualquier alteración se considera defecto. La existencia de éstos en la red de un sólido es importante para que se produzca la luminiscencia cuando el material es expuesto a alguna fuente de radiación. El hecho de que los defectos perturben el diagrama de energía del cristal hace que se creen localmente niveles de energía metaestables “permitidos” en la banda prohibida [gap].

La dosimetría de la radiación consiste en medir la dosis absorbida en tejido o material como resultado de la exposición a la radiación ionizante, tanto de manera directa como indirecta. Existen técnicas tales como DTL (dosimetría termoluminiscente), OSL o AG que nos permiten estimar la dosis de radiación proveniente de una fuente de radiación ionizante.

La idea básica del uso de la TL en dosimetría es que la intensidad de la TL puede estar relacionada de una manera directa a la dosis de radiación absorbida [1]. En un sistema ideal, la señal de TL es directamente proporcional a la dosis absorbida en un amplio rango de dosis. Como resultado, la respuesta de la dosis puede ser calibrada, y es posible determinar la dosis desconocida simplemente midiendo los resultados de TL del material expuesto y comparar con la señal de calibración.

El uso de los diamante naturales y sintéticos han sido ampliamente estudiados como detectores de radiación [2, 3]. Este material se ha mostrado viable para utilizarse en mediciones *in vivo* en aplicaciones de radioterapia, ya que es químicamente inerte, resistente a la radiación, reusable, fácil de utilizar y su número atómico ($Z = 6$) es cercano al del tejido

orgánico ($Z_{efectivo} = 7.4$).

En el caso de los diamante naturales, su aplicación general como detector ha sido escasa debido a la presencia de impurezas distintas que dificultan reunir las propiedades dosimétricas adecuadas [4]. En la actualidad existen procesos de fabricación de diamantes sintéticos como el de Depósito por Vapor Químico (CVD, por sus siglas en ingles) y el de Alta Presión Alta Temperatura (HPHT) que hacen posible trabajar con condiciones controladas y reproducibles.

En particular, las películas de diamante crecidas por el método de Depósito por Vapor Químico (CVD) han llamado la atención por sus excelentes propiedades termoluminiscentes [5]-[9]. La valoración precisa de la dosis puede ser afectada por la presencia de trampas muy cercanas a la banda de conducción que logren recombinarse sin una estimulación externa y que contribuyan a un decaimiento e inestabilidad de la señal TL, llamado fading TL. En este sentido numerosas investigaciones en diamante CVD han mostrado que este material compete con el dosímetro disponible en el mercado LiF: Ti,Mg (TLD-100) [9].

Los diamantes sintéticos crecidos por HPHT han sido de igual manera propuestos como detector de radiación ionizante [10, 11] a pesar de contener una mayor cantidad de impurezas en su estructura cristalina. Es bien conocido que las curvas de TL obtenidas para diamantes sintéticos, crecido por el método de alta presión alta temperatura (HPHT) del tipo Ib no se pueden reproducir, debido a la movilidad de las impurezas-vacancias (I-V) y a defectos intersticiales (I), en un rango de temperatura de $30 - 800^{\circ}C$. Por este motivo esta clase de diamante no es muy bien aceptado como dosímetro [12]. Sin embargo, se han propuesto tratamientos térmicos para mejorar la reproducibilidad [13], dado que al calentar el material de manera recurrente se produce un cambio en la concentración de defectos y como consecuencia, la intensidad de los picos de TL asociados a estos defectos en el material. Recientemente se ha utilizado en diamante HPHT la evaluación de la dosis basado en luminiscencia residual (AG), la emisión de luz de la muestra inmediatamente después de ser irradiado con radiación ionizante o no ionizante durante algún tiempo [14, 15]. Otra técnica de dosimetría es la luminiscencia ópticamente estimulada (OSL). Utilizada comercialmente en $Al_2O_3 : C$ [16], en la OSL la luminiscencia es estimulada por luz en lugar de calor. Si usamos la luz infrarroja para estimular la muestra irradiada con anterioridad, se le llama IRSL. En este trabajo estudiaremos la posibilidad de utilizar cristales de diamante HPHT Ib sintéticos producidos comercialmente como dosímetros AG, TL e IRSL de radiación de rayos X y radiación *beta*, si previamente estos cristales se han sometido a un PE, consistente en la exposición a radiación *gamma* y tratamientos térmicos.

El contenido del presente trabajo está organizado de la siguiente manera: en el capítulo uno damos algunas de las propiedades físicas del diamante así como los defectos que se producen cuando es sometido a altas temperaturas. En el capítulo dos damos una descripción teórica y experimental de cada una de las técnicas usadas para el desarrollo de este trabajo. Por último, en el tercer capítulo se describen los materiales estudiados, las fuentes de radiación y los equipos de lectura y de registro utilizados así como los procedimientos seguidos para caracterizar los materiales, y estimaremos los parámetros de TL para determinar la concentración de dopantes que amplifiquen la luminiscencia de los diamantes Ib.

La posición y forma de los picos en la curva TL dependen de diversos parámetros que caracterizan a los estados energéticos de atrapamiento. Entre los parámetros más importantes se encuentran: la energía térmica necesaria para liberar a los electrones o agujeros atrapados, conocida como energía de activación o profundidad de la trampa (E), el factor de

frecuencia (s) y el orden de la cinética de recombinación (b). Los parámetros se estimaran mediante la optimización del algoritmo de Levenberg-Marquardt, método de optimización no lineal de mínimos cuadrados. De acuerdo al modelo de Kitis para cinética de orden general, valores pequeños de la FOM aprox. (1×10^{-3}) (figura de mérito) nos indican un buen ajuste de nuestro modelo [17, 18].

Para dar una caracterización de las diferentes muestras de diamante HPHT tipo Ib usadas en este trabajo, nos basaremos en los resultados individuales de cada una de las muestras. Se realizará un tratamiento térmico en cada una de las muestras de diamante hasta 1073 K e irradiación *gamma* por 500 KGy , antes de irradiar con radiación ionizante, es decir, (*beta*, *gamma*, rayos *X*), con el objetivo de observar si hay o no mejoras en la estabilidad, sensibilidad y reproducibilidad de la señal a partir de este tratamiento.

Diamante: Propiedades y Conceptos Básicos

1.1 Algunas propiedades físicas del diamante

Los cristales de diamante están formados por átomos de carbono sp^3 (los átomos de carbono están unidos entre sí en una disposición tetraédrica) los cuales están unidos como se muestra en la figura (1.1), donde los átomos están dispuestos en una variante de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara denominada “red de diamante”. Su forma hexagonal (lonsdaleíta) es conocida pero es extremadamente rara. Hay otros elementos sólidos con la misma estructura, como Si y Ge, los cuales constituyen la base de la tecnología electrónica de estado sólido.

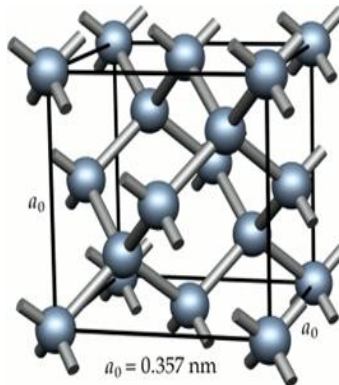


Figura 1.1: *Estructura del Diamante, llamada estructura cúbica centrada en la cara [19].*

Un cristal de diamante es uno de los materiales más duros bajo condiciones ambientales. La dureza y la resistencia al desgaste del diamante aumentan con el contenido de impurezas y los diamantes de color café son los que contienen abundantes defectos estructurales [21]. El mecanismo físico responsable de esto se cree que es la obstaculización del movimiento de dislocación por impurezas.

El hecho de que el diamante tiene el menor coeficiente de expansión térmica $0.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ crea problemas graves cuando se pone en contacto con la mayoría de los materiales [22, 23]. El diamante tiene la conductividad térmica más alta a temperatura ambiente ($2 \times 10^3 W/mK$) que da como resultado bajos gradientes de temperatura a lo largo de una muestra de diamante. Esto es útil para medidas de temperatura con resolución temporal, pero crea problemas experimentales para las técnicas que dependen de la diferencia de temperatura a lo largo de la muestra.

El diamante es un semiconductor de gap indirecto [19]. La anchura de banda es $5.48 eV$ a $77 K$ y $5.47 eV$ a $300 K$. El tener una variación del gap con la temperatura representa una de las causas en el cambio de líneas ópticas de defectos inducidos con la temperatura. Debido a esta diferencia, la mayoría de las transiciones electrónicas en diamante se encuentran en el rango de $1.2-5.5 eV$, para la que los fotodetectores más sensibles están disponibles [19].

El diamante es un material que posee propiedades físicas y químicas extremas comparado con otros materiales (ver tabla 3.1). Estas y otras características del diamante son de gran interés para varias aplicaciones, y en muchas de las actividades industrializadas actualmente el uso del diamante es primordial.

Tabla 1.1: *Algunas propiedades físicas y químicas del diamante*

Propiedades Físicas
Dureza, Alta conductividad térmica ($2000 W m^{-1} K^{-1}$), Alta resistividad (voltaje de corte $\approx 10^7 Vm^{-1}$), Posee transparencia desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, Propiedades electrónicas como semiconductores, Resistente a la radiación
Propiedades químicas
Baja reactividad química con respecto a otros químicos orgánicos Compatibilidad biológica ($Z = 6$ comparado con tejido orgánico $Z_{efectivo} = 7.4$)

1.2 Aplicaciones del diamante

Debido a sus propiedades mecánicas extremas y a su inercia química, el diamante se ha usado tradicionalmente en la industria como un abrasivo y como material de recubrimiento para ciertas aplicaciones de desgaste. Recientemente, el uso de diamante en dispositivos de disipación de calor se ha vuelto muy popular debido a sus propiedades térmicas, mencionadas anteriormente [24].

Otras aplicaciones han ido surgiendo en los últimos años, como dosímetros de rayos X [25, 26], dispositivos de haces de electrones, así como interruptores de alta potencia y amplificadores [27].

1.3 Diamante sintético

Actualmente hay dos métodos de síntesis de diamantes. La primera consiste en la síntesis a alta presión y alta temperatura, HPHT (por sus siglas en inglés), y la segunda forma de

producción es mediante deposición química de vapor (CVD).

En el método de síntesis HPHT se comprime grafito en una prensa hidráulica de decenas a millares de atmósferas, se calienta por arriba de $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ por períodos de minutos a cientos de horas. En la prensa, se introduce un contenedor de pirofilita relleno de grafito disuelto en Ni, Co o Fe fundido. Estos metales actúan como un “solvente-catalizador”, el cual disuelve al carbón acelerando su conversión en diamante [28, 29].

Por otra parte tenemos a los diamantes crecidos por pirolisis de gases de hidrocarburos a temperaturas relativamente bajas de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este proceso de baja presión es conocido como deposición química de vapor (CVD). Eversole reportó haber conseguido la deposición de vapor de diamante sobre sustrato de diamante, el cual consiste en una mezcla de gases CH_4 diluido en H_2 donde los átomos de carbono provenientes de esta mezcla son depositados uno por uno en sustratos para obtener la red de carbono mezclado tetraédricamente que posee el diamante [30].

1.4 Clasificación de diamante

Los diamantes se pueden clasificar por sus propiedades físicas, morfológicas y mineralógicas. Dentro de la clasificación física del diamante existen los tipos I y II, que se basan en la absorción de nitrógeno, boro y defectos relacionados con el hidrógeno. Los diamantes de tipo I se dividen en tipo Ia y Ib. Ambos subgrupos contienen nitrógeno, pero los átomos de nitrógeno en cada uno están dispuestos de manera diferente. Los del tipo II se dividen en IIa y IIb, y pueden contener impurezas de nitrógeno o boro (ver figura 1.2):

- **Diamante tipo Ia** Contiene nitrógeno (hasta 3000 ppm) en forma agregada. Alrededor del 98% de los diamantes naturales son de este tipo. Su preponderancia provocó la aparición de los diferentes sub-sistemas, de los cuales sólo uno ha sobrevivido, que divide a los diamantes en Ia, IaA y IAB, que contiene agregados de nitrógeno A y B.
- **Diamante tipo Ib** Contiene nitrógeno (hasta 800 ppm) en su mayoría en forma sustitucional única. Son muy raros en naturaleza ($\approx 0,1\%$), pero la mayoría HPHT y muchos diamantes CVD pueden ser clasificados en esta clase.
- **Diamante tipo IIa** son diamantes en el que las impurezas no pueden ser detectadas por mediciones de absorción del infrarrojo convencionales. En la práctica significa presencia de menos de unas pocas ppm de aislados y agregados de nitrógeno y de la gran variedad de otros defectos. Los diamantes sintéticos IIa pueden tener una pureza excepcional ($< 1 - 10\text{ ppm}$).
- **Diamante del tipo IIb** Son muy raros en la naturaleza. Contienen una cantidad significativa (hasta 50 ppm) de boro. El boro forma un centro de aceptor separado de sustitución en diamante por lo que es un semiconductor de tipo *p*, con resistividad eléctrica de $101 - 108\text{ Wcm}$.

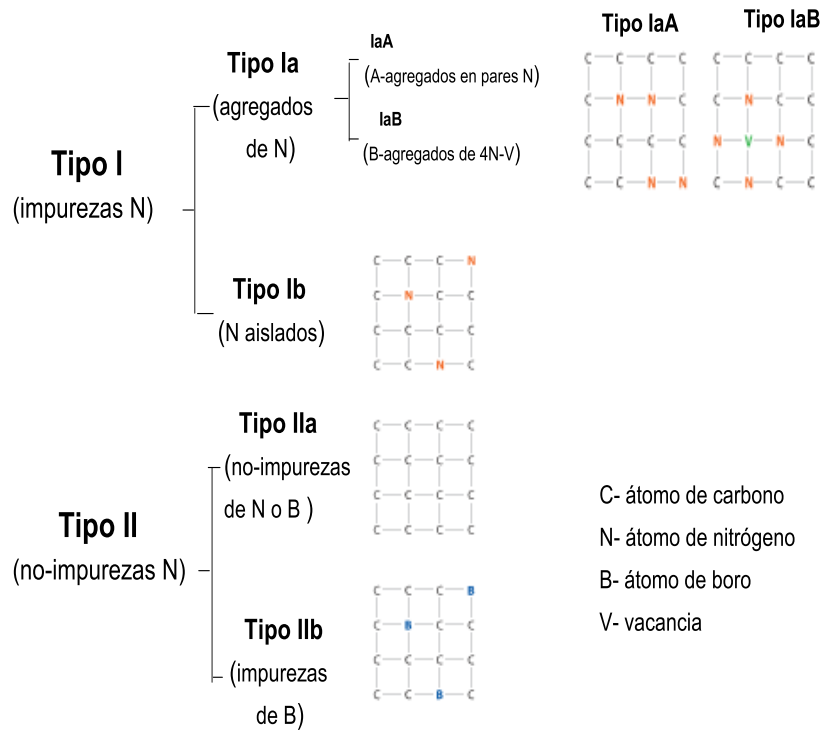


Figura 1.2: La clasificación de los diamantes se basa en la presencia o ausencia de impurezas de nitrógeno y de boro, y de sus configuraciones en la red cristalina del diamante [31].

1.5 Impurezas y defectos en diamantes

1.5.1 Defectos puntuales

El defecto en un sólido cristalino se define como cualquier región donde el arreglo microscópico de los iones difiere dramáticamente 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 denominan como defectos puntuales [32].

Dentro de los defectos puntuales tenemos las vacancias o defecto Schottky, que son sitios usualmente ocupados por un átomo que fue extraído y no reemplazado, los átomos intersticiales o defecto Frenkel, que son átomos que ocupan un lugar de la red cristalina que en principio está vacío y por último los defectos sustitucionales, que son básicamente la incorporación de un átomo en un sitio regular de la red donde se encontraba otro átomo de otra naturaleza (ver fig 3.66). En el diamante los defectos se pueden producir de diferentes maneras: por irradiación, por deformación plástica y por calor. El segundo proceso es difícil de controlar y, por lo tanto, rara vez se utiliza. Con el fin de reducir la difusión y la aniquilación de defectos a altas temperaturas se utiliza el primer método. La velocidad de generación de daños es estimada por el número de vacantes creadas; sin embargo, otros defectos son producidos de esta manera. Este número varía con el tipo de diamante [32].

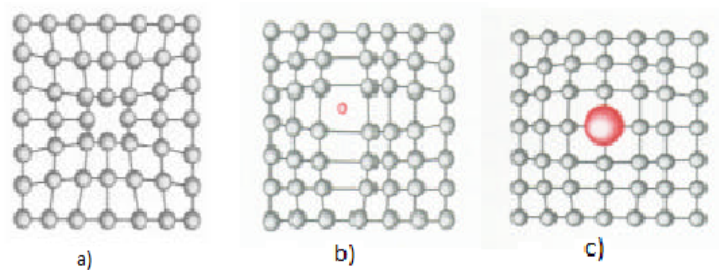


Figura 1.3: Defectos puntuales. a) vacancias, b) intersticiales y c) sustitucionales.

Los defectos más estudiados en el diamante son las vacancias. La profundidad y estados excitados de vacancias neutrales y negativas (V^0 y V^-) han sido caracterizados por absorción y luminiscencia [33], resonancia de spin electrónico [34], excitación de fotoluminiscencia [35] y muchas otras técnicas.

En diamantes Ib irradiados, las vacancias de carga negativa predominan V^- llamadas centros $ND1$, las cuales presentan una línea de fonón cero en $3,15 eV$, y no se observa en la luminiscencia [34]. A temperaturas superiores a $600^\circ C$ las vacancias migran formando complejos con impurezas.

Los defectos intersticiales aislados no han sido detectados en diamante, pero algunos autores [43, 44, 45], mediante el uso de resonancia de spin electrónico (RSE) y conductividad térmica, realizaron diversas mediciones sobre diamante irradiado a bajas temperaturas ($10 - 77 K$), sugieren que los centros intersticiales aislados son inestables incluso a esas temperaturas. Estos defectos migran, formando diferentes centros intersticiales:

- $\langle 100 \rangle$ *Intersticial dividido*. Ha sido identificado por RSE (centro $R2$ y espín entero $S = 1$) [46]. Los cálculos sugieren que los centros intersticiales divididos tienen orientación diferente, donde la configuración $\langle 100 \rangle$ es la más estable [47]. Estas características se presentan al terminar de calentar hasta aproximadamente $400^\circ C$ [48].
- $\langle 100 \rangle$ *Intersticial di-dividido*. Ha sido también identificada por RSE (centro $R1$ y espín entero $S = 1S = 1$) [49]. Este centro se presenta al término de calentar hasta aproximadamente $300^\circ C$ [50] y puede estar asociado con el centro óptico $3H$ [51].
- $\langle 100 \rangle$ *Intersticial tri-dividido*. Ha sido identificado por medio de la técnica RSE (centro $O3$ y espín entero $S = 1$) [52]. Presenta simetría $C2$, y aparece al calentar en el rango de 350 a $420^\circ C$.

1.6 Producción de vacancias en diamante HPHT Ib

Los diamantes producidos comercialmente por síntesis de HPHT, en especial los del tipo Ib, tienen concentraciones de nitrógeno de 50 a $200 ppm$, pero la distribución del nitrógeno es muy heterogénea [36]. Los diamantes HPHT contienen diferentes trampas en las direcciones sectores de crecimiento $\langle 100 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$ las cuales son las más predominadas, pero en menor proporción las direcciones $\langle 110 \rangle$, $\langle 113 \rangle$ y $\langle 115 \rangle$. La concentración de nitrógeno difiere en varios sectores del cristal [36, 38].

Varios centros ópticos en el diamante, incluyendo las vacancias, pueden existir en más de un estado cargado. Los nitrógenos aislados se comportan como donadores de electrones si están suficientemente cerca de la vacancia; la vacancia se cargaría negativamente [37] es decir V^- o los centros ND1. En la ausencia de nitrógeno sustitucional, la vacancia se encuentra en un estado neutral V^0 .

La figura 1.4 muestra el espectro de absorción de la dirección de crecimiento $\langle 115 \rangle$ de diamante Ib irradiado. Antes de ser irradiado, esta región del diamante contiene aproximadamente $1 ppm$ de nitrógenos aislados. Tres importantes defectos son identificados; GR1, ND1 y el pico localizado a $666.6 nm$ ($1.859 eV$) asociado a los defectos auto-intersticiales I^0 [38].

1.6.1 Calentamiento a temperaturas por debajo de $500^\circ C$

A temperaturas bajas, el comportamiento de los diamantes Ib es diferente al de otros tipos de diamante [39]. Para un calentamiento entre 175 y $275^\circ C$, la línea de fonón cero a $523.6 nm$, cuya energía es de $2.367 eV$ desaparece y la línea de fonón cero a $489.0 nm$ ($2.535 eV$) se incrementa. Al calentar de 275 a $400^\circ C$ la línea $489.0 nm$ se mantiene y la línea $666.6 nm$ ($1.859 eV$) se incrementa asociándose al centro I^0 (auto-intersticiales), ver figura 1.6. Es decir, que la progresiva pérdida de N^- por absorción debido al calentamiento entre 275 y $400^\circ C$, equivale a una reducción de los centros V^- en aproximadamente 30% [38]. A temperaturas entre 400 y $450^\circ C$ la línea de fonón cero que tiene una energía de

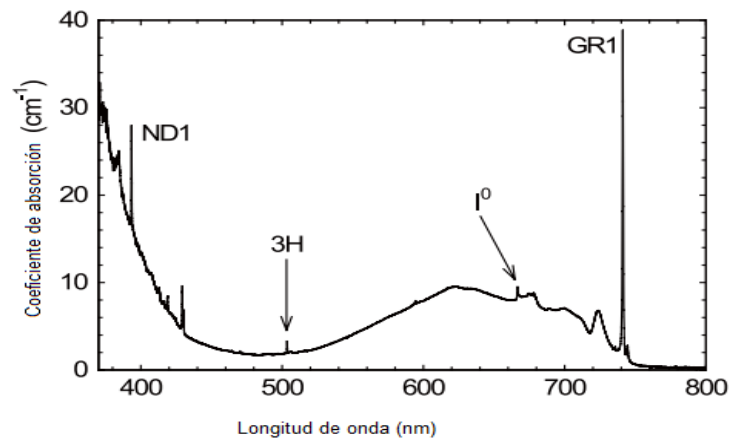


Figura 1.4: Espectro de absorción de diamante HPHT sintético irradiado conteniendo aproximadamente 1 ppm de nitrógenos aislados. Podemos notar claramente los defectos: GR1, ND1 e I^0 [38].

1.859 eV se observa en todos los tipos de diamante sobre un rango de temperatura similar, y se acompaña por una pérdida parcial de vacantes [40].

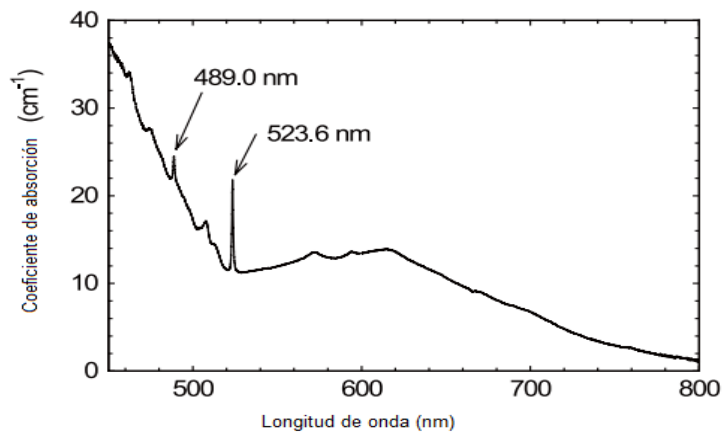


Figura 1.5: Espectro de absorción de diamante sintético HPHT irradiado en el sector de crecimiento (111), conteniendo aproximadamente 75 ppm de nitrógeno [38].

Este fenómeno puede ser interpretado de dos maneras. La primera es que los centros 2.367 y 2.535 eV son de diferentes configuraciones de un defecto envolviendo a los átomos de nitrógeno y uno o más auto-intersticiales[39]. Y la segunda, es que los centros son atribuidos a diferentes configuraciones de auto-intersticiales y vacancias negativas [41].

Así, de lo anterior podemos decir que durante la irradiación de diamante que contiene una baja concentración de nitrógeno aislado, la mayor parte de las vacancias están correlacionada con los centros auto-intersticiales. Sin embargo, en los diamantes que contienen concentraciones significativas de nitrógeno aislado de sustitución, los centros auto-intersticiales están atrapados preferentemente para formar complejos de nitrógeno intersticial.

En consecuencia, una mayor concentración de vacantes permanece en el diamante [42].

1.6.2 Calentamiento hasta 900°C

Los cambios que ocurren a estas temperaturas son, el caso de una vacancia que atrapa un átomo de nitrógeno aislado para producir centros $(N - V)$. Los centros $(N - V)$ pueden existir sobre los centros que tienen carga negativa dando lugar a los centros ópticos con línea de fonón cero, es decir, transiciones puramente electrónicas sin involucrar fonones a 637.2 nm con una energía de (1.945 eV) o centros que tienen carga neutral $(N - V)^0$, con línea fonón cero a 575.0 nm con energía (2.156 eV) (ver figura 1.6) [38, 53].

Los centros $N - V$ dependen de la proximidad de los átomos de nitrógeno aislados [37], lo cual depende de la concentración de nitrógeno. Para una alta concentración de nitrógeno ($> 100 \text{ ppm}$), la mayoría de los centros $N - V$ tienen carga negativa, mientras que los diamantes que contienen 9 ppm de nitrógeno y que son irradiados producen aproximadamente 6 ppm de vacancias. Lowson encontró que después del calentamiento el 40% de los centros $N - V$ están cargados de manera neutral [38, 54].

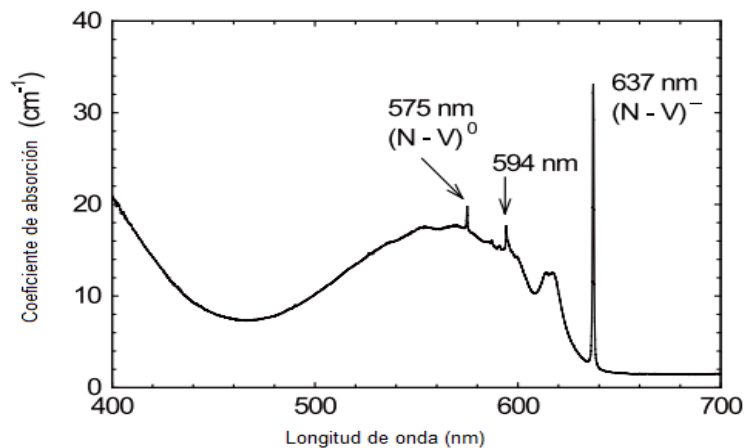


Figura 1.6: Espectro de absorción de diamante sintético HPHT irradiado después de annealing a 800°C [38].

1.6.3 Centros ópticos producidos por calentamiento a altas temperaturas e irradiación

Existe una gran cantidad de centros ópticos observados en diamante natural y sintético. Aquí enlistaremos sólo algunos de los mencionados anteriormente. Estos pueden variar dependiendo de la concentración de ppm de nitrógeno que contenga la muestra de diamante HPHT Ib.

Tabla 1.2: *Centros ópticos producidos por tratamiento térmico (TT) e irradiación*

TT (°C)	Centro óptico	Característica
Sin TT	ND1 3H I^0 GR1	
$175 \leq TT \leq 275$	523.6 nm 489.0 nm	disminuye incrementa
$275 \leq TT \leq 400$	489.0 nm 666.6 nm (I^0)	mantiene incrementa
$400 \leq TT \leq 450$	666.6 nm (I^0)	incrementa
$TT \leq 800$	575.0 nm ($N - V$) ⁰ 637.0 nm ($N - V$) ⁻	

Desarrollo Experimental y Marco Teórico

2.1 Luminiscencia en sólidos

La luminiscencia es la emisión de luz de un material a partir de una absorción de energía inicial de una fuente externa, por ejemplo luz ultravioleta o radiación, β , γ . La emisión puede ser categorizada como fluorescencia o fosforescencia [1].

La luminiscencia surge de la estimulación, ya sea térmica u óptica, de materiales que han sido expuestos previamente a radiación ionizante. Durante la exposición, la energía de la radiación se acumula y se almacena en forma de electrones que han sido atrapados en los defectos de la red cristalina. Durante la estimulación, la carga atrapada se libera, dando como resultado una señal de luminiscencia que tiende a cero. La figura (2.1) nos muestra los diferentes diagramas de energía para los procesos de luminiscencia, los cuales representan: (a) ionización debido a la exposición de un cristal a radiación nuclear ó UV, (b) almacenamiento de energía de radiación y (c) la estimulación ya sea por calor o luz.

Antes de la irradiación, los átomos que constituyen un cristal están en su estado fundamental. Los niveles energéticos de sus electrones están situados en la banda de valencia. Si el sólido se somete a radiación ionizante, ciertos electrones adquieren la energía suficiente para ser sacados de sus estados y transferidos a la banda de conducción, dejando los correspondientes agujeros en la banda de valencia, para posteriormente recombinarse en los centros de recombinación.

En un sólido cristalino perfecto, los átomos ocupan posiciones ordenadas en una estructura reticular periódica, por lo que la existencia de cualquier alteración en esta estructura constituye un defecto. En la naturaleza no existen cristales perfectos, sino que contienen un cierto número de defectos o de átomos de impurezas que perturban el diagrama de energía. Los defectos o imperfecciones pueden estar constituidos por la ausencia de iones de uno u otro signo, llamados vacancias, o por, iones de uno u otro signo que por razones diversas han sido desplazados de su posición normal en la red cristalina dejando la correspondiente vacancia y quedando inmovilizados, llamados defectos intersticiales.

La existencia de defectos en la red cristalina de un sólido es importante para que se produzca el fenómeno de luminiscencia cuando el cristal es expuesto a un agente excitante tal como las radiaciones ionizantes. El hecho de que los defectos perturben el diagrama de

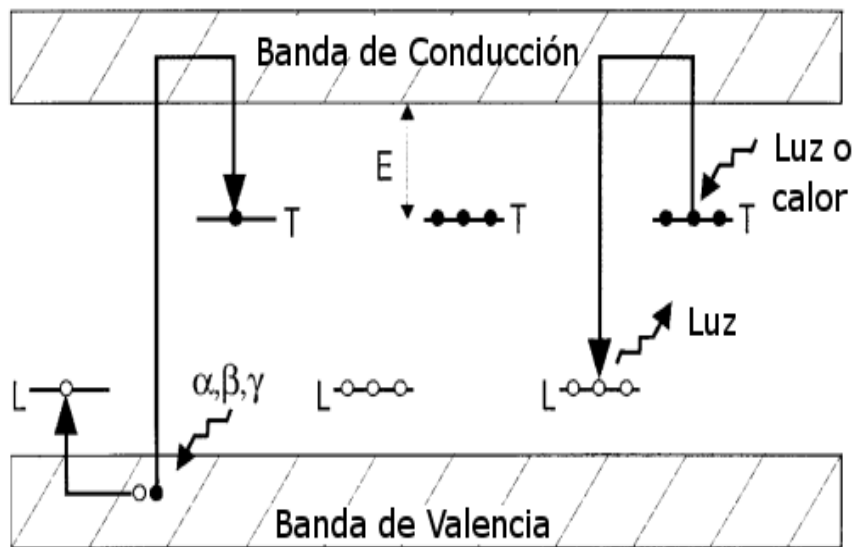


Figura 2.1: Representación de niveles de energía de los procesos de TL [55]. (a) ionización debido a la exposición de radiación (β , γ , rayos X ó UV) con captura de electrones y huecos en defectos T=trampa y L=centros luminiscentes, respectivamente. (b) almacenamiento de energía de radiación durante cierto tiempo; si la salida es insignificante el tiempo de vida de los electrones en las trampas tiene que ser mucho más largo que el tiempo de almacenamiento de la muestra. Este tiempo de vida es dependiente de la energía E de profundidad de la trampa por debajo de la banda de conducción. (c) Al calentar o iluminar la muestra, los electrones son expulsados de las trampas de electrones y algunos de ellos llegan a los centros de luminiscencia (L). Si es así, la luz (es decir TL) se emite como resultado del proceso de recombinación en estos centros [92].

energía del cristal hace que se creen localmente niveles de energía metaestables “permitidos” en la banda prohibida [56].

2.2 Técnicas experimentales

2.2.1 Termoluminiscencia (TL)

La termoluminiscencia (TL) se define como la emisión de luz de un aislante o un semiconductor cuando es calentado debido a la previa absorción de energía de radiación ionizante. Muchos materiales naturales y sintéticos presentan este fenómeno. La gráfica de la cantidad de luz emitida durante el proceso de TL como una función de la temperatura de la muestra es conocida como curva de brillo de TL.

La importancia de este fenómeno en la dosimetría de radiación ionizante radica en el hecho de que la cantidad de luz emitida es proporcional a la dosis absorbida por el material irradiado. El mecanismo general para explicar el fenómeno de TL es el siguiente: al irradiar el cristal, su estructura sufre alteraciones por la ionización; en este proceso se liberan electrones de la red y se generan dos tipos de entes móviles: electrones y huecos, ambos portadores de carga, que pueden viajar por el cristal hasta quedar atrapados en los defectos de la red. Los electrones y huecos permanecen atrapados hasta que se proporciona al material la energía suficiente para liberarlos, volviéndolos a su estado natural antes de la irradiación. Cuando esto ocurre, se desprenden del exceso de energía que adquirieron, emitiendo fotones de luz visible. Si la energía que se proporciona al cristal para que los entes móviles vuelvan a su estado original es térmica, se produce el fenómeno de TL [57]. A la energía necesaria para liberar a los entes atrapados se le denomina energía de activación o profundidad de la trampa.

Modelo simple de termoluminiscencia

El proceso por el cual los materiales emiten luz cuando son calentados puede ser comprendido considerando un modelo simple que consiste de dos bandas; una banda de conducción (BC) y una banda de valencia (BV), dos niveles localizados, uno actuando como trampa de electrones y el otro como centro de recombinación (CR) de electrones [58], como se puede ver en la figura 2.2.

Estos estados de atrapamiento son usualmente asociados con defectos tales como vacantes o impurezas. En un experimento típico de termoluminiscencia la muestra es calentada a una razón de calentamiento $\beta = dT/dt$ partiendo de una temperatura ambiente hasta alcanzar una temperatura de alrededor de 500°C . Como la temperatura va en aumento, los electrones atrapados son térmicamente levantados a la banda de conducción, como se puede ver en la transición de la figura 2.2. Los electrones una vez en la banda de conducción pueden recombinarse con cualquiera de los CR o pueden ser reatrapados dentro de la trampa de electrones.

La probabilidad por segundo del levantamiento de cargas atrapadas aumenta a medida que la temperatura aumenta y es usualmente dada por la llamada Ley de Arrhenius, $p = s \exp(-E/kT)$, donde E (eV) es la energía de activación, s (s^{-1}) es llamado el factor de frecuencia, k la constante de Boltzmann y T (K) la temperatura absoluta [59].

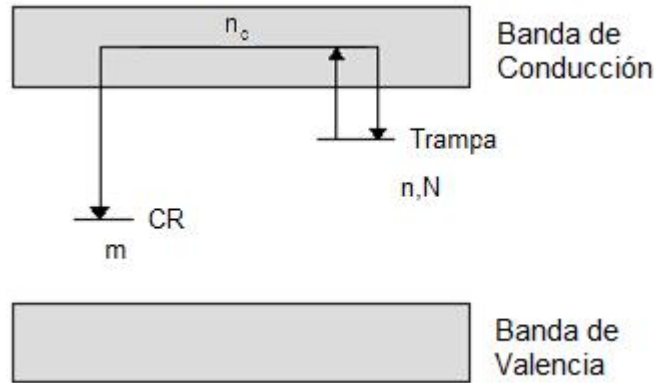


Figura 2.2: Modelo simple para procesos termoluminiscentes. Donde n es la concentración inicial de electrones liberados, N es la concentración total de electrones, n_c es la concentración de electrones libres en la banda de conducción, m es el estado metastable.

Ahora, la intensidad de la emisión de luz es proporcional a la razón de concentración de electrones atrapados a un tiempo t , y es dada por

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} \quad (2.1)$$

En 1945, Randall y Wilkins fueron los primeros en desarrollar una teoría para el atrapamiento térmico de electrones de un pico de intensidad TL aislado [60]. La teoría se basa sobre las siguientes suposiciones:

- 1) Los electrones en las trampas tienen una distribución Maxwelliana de energías térmicas; la probabilidad p , por unidad de tiempo, que un electrón atrapado escape de una trampa es dada por la ecuación de Arrhenius;

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2)$$

- 2) La probabilidad de reatrapamiento es despreciable, en este caso

$$\frac{dn}{dt} = -n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.3)$$

y decimos que se trata de una cinética de primer orden,

- 3) no hay una acumulación de cargas en la banda de conducción,
- 4) la eficiencia de la luminiscencia de los centros de recombinación es independiente de la temperatura,
- 5) la concentración de electrones liberados es independiente de la temperatura. La intensidad TL, $I(t)$, es proporcional a la tasa de distribución de los electrones a los centros luminiscentes,

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = c n s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.4)$$

donde n es la concentración de electrones atrapados a un tiempo t (m^{-3}),

- 6) es constante la totalidad o una fracción de la liberación de las cargas en su camino a los centros de recombinación luminiscentes.

Randall y Wilkins describieron las trampas como un pozo de potencial, donde s es la frecuencia con la que los electrones salen y su magnitud es inferior a la magnitud vibracional, 10^{12} s^{-1} [59].

En 1948 Garlick y Gibson [61], en sus estudios de fosforescencia, consideraron el caso cuando una carga libre tiene la probabilidad de ser atrapada o recombinada en un centro de recombinación. Usaremos el término de cinética de segundo orden para describir una situación en la cual se presenta re-atrapamiento.

Ellos asumieron que los electrones que escapan de las trampas tienen igual probabilidad de que sean re-atrapados o recombinados en los centros de recombinación. Definimos N como la concentración de trampas, n electrones en N y m la concentración de centros de recombinación. Además, para el caso cuando $n = m$ decimos que se presenta la condición de cargas neutrales.

La probabilidad de que un electrón escape de la trampa y se recombine en un centro de recombinación es [62]:

$$p : \frac{m}{(N - n) + m} = \frac{n}{N} \quad (2.5)$$

Así, la intensidad I es una razón de decrecimiento de la densidad de trampas ocupadas, dando una recombinación de los electrones liberados en los centros de recombinación:

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = c \left(\frac{n}{N} \right) \left(\frac{n}{\tau} \right) = c \frac{n^2}{N} s \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (2.6)$$

donde $\tau = p^{-1}$ es el tiempo de vida de las cargas en el estado metestable a una temperatura T . La ecuación (2.6) es diferente a la ecuación (2.4) para cinética de primer orden, donde la probabilidad de recombinación es igual a la unidad y no es posible el re-atrapamiento.

La forma de las ecuaciones de TL dadas por Randall-Wilkins y Garlick-Gibson es derivadas con el uso de suposiciones concernientes a los tamaños relativos de las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación. Considerando las expresiones propuestas de estas suposiciones, específicamente las ecuaciones (2.4) y (2.6), May y Partridge escribieron una expresión para el orden cinético general [63]. La intensidad TL, para cualquier temperatura T es dada por la siguiente expresión

$$I(t) = -c \frac{dn}{dt} = cn^b s' \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (2.7)$$

donde s' es llamado factor pre-exponencial para la cinética de orden general ($m^{3(b-1)}s^{-1}$), c una constante y b es definido como el orden general cinético, el cual no necesariamente es 1 o 2. Integrando a ambos lados de la ecuación (2.7) para $b \neq 1$,

$$\int_{n_0}^n \frac{dn}{n^b} = -s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \int_0^t dt$$

resolviendo la integral tenemos

$$n = \left\{ s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) (1-b) + n_0^{1-b} \right\}^{1/1-b} \quad (2.8)$$

sustituyendo (2.8) en (2.7)

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left\{ s' t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) (1-b) + n_0^{1-b} \right\}^{\frac{b}{1-b}} \quad (2.9)$$

Tomando en cuenta la función de calentamiento lineal $dt = dT/\beta$, la cual sustituimos en la ecuación (2.7) e integrando a ambos lados de la expresión, tenemos

$$n = \left\{ \left[-\frac{s'}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right] (1-b) + n_0^{1-b} \right\}^{\frac{1}{1-b}} \quad (2.10)$$

Así, tenemos que

$$I(T) = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left\{ 1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right\}^{-\frac{b}{b-1}} \quad (2.11)$$

donde $s'' = s' n_0^{b-1}$, n_0 =concentración de electrones atrapados a un tiempo $t = 0$ y b el orden de la cinética.

La temperatura T_M del máximo puede ser calculada tomando la derivada de la ecuación (2.11) e igualándola a cero. Aplicamos \ln y derivada a ambos lados de la ecuación (2.11) e igualamos a cero;

$$\begin{aligned} \frac{d}{dT} \ln I(T) \Big|_{T=T_M} &= \frac{E}{kT_M^2} - \frac{b}{\beta} s'' \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \\ &\quad \left[1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right]^{-1} = 0 \\ \frac{bkT_M^2}{\beta E} s'' \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) &= 1 + \frac{s''(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \end{aligned}$$

factorizando s'' , tenemos

$$s'' = \left\{ \frac{bkT_M^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) - \frac{(b-1)}{\beta} \int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \right\}^{-1} \quad (2.12)$$

usando la aproximación a la integral

$$\int_{T_0}^{T_M} \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT' \approx \frac{kT_M^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left\{1 - \frac{2kT_M}{E} + \dots\right\} \quad (2.13)$$

sustituyendo, la aproximación a la integral en la ecuación (2.12),

$$s'' = \frac{\beta E}{kT_M^2} \exp\left(\frac{E}{kT_M}\right) \left(1 + \frac{2kT_M}{E}(b-1)\right)^{-1} \quad (2.14)$$

Sabemos que $s'' = s'n_0^{b-1}$, $s' = s/N^{b-1}$, y además $N \approx n_0$; así tenemos que la ecuación para el máximo del pico de intensidad está dada por la igualdad:

$$\frac{\beta E}{kT_M^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_M}\right) \left(1 + \frac{2kT_M}{E}(b-1)\right) \quad (2.15)$$

Sustituyendo 2.13 y 2.14 en 2.11. Tenemos

$$\begin{aligned} I(T) = & I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M}\right) \\ & \left[(b-1) \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT} \frac{T - T_M}{T_M}\right) \right. \\ & \left. + 1 + (b-1) \frac{2kT_M}{E} \right]^{-\frac{b}{b-1}} \end{aligned} \quad (2.16)$$

la ecuación anterior depende de los valores experimentales I_M y T_M , obteniendo así una curva de ajuste para los valores experimentales obtenidos.

Se puede ver que el orden intermedio del pico conserva algunas de las características de cada uno de los dos extremos en este caso de cinética de primero y segundo orden.

La ecuación (2.11) se reduce a una de segundo orden cuando $b = 2$, pero es obvio que no es válido para $b = 1$ aunque se aproxima a una de primer orden cuando $b \approx 1$. En general debe notarse que la forma y temperatura del pico de una curva de intensidad de primer orden son independientes de la concentración inicial de cargas atrapadas n_0 ; en contraste, la forma y temperatura del pico de una curva de intensidad de segundo orden varía apreciablemente con n_0 , es decir, con la dosis. En general, un pico de segundo orden se mueve a temperaturas mayores a medida que la concentración inicial n_0 aumenta.

Chen, sin embargo, ha señalado acertadamente que no es posible demostrar que un pico de segundo orden no tiene las propiedades de que la respuesta a la dosis es lineal y que la forma del pico es casi independiente de la dosis, de modo que el uso de las anteriores propiedades como prueba de primer orden debe aplicarse con cierta cautela. De hecho, sin usar técnicas adicionales como levantamiento inicial, gráfico, etc., puede ser imposible identificar sin ambigüedad el orden de la cinética de los picos de intensidad individuales [64].

Por lo general, una curva TL está constituida por varios picos correspondientes cada uno a un tipo diferente de trampa, donde las trampas más profundas son excitadas a temperaturas más elevadas. Sin embargo, la función que establece la ley de variación de la intensidad puede ser descompuesta en curvas elementales similares a la de la ecuación (2.16), ya sea aislando los picos por métodos físicos [67] o mediante métodos numéricos [68]-[70].

Métodos para estimar parámetros iniciales

Método del levantamiento inicial

Este método experimental es válido para cualquier orden cinético, y se basa en el análisis de un rango del pico a bajas temperaturas. Los primeros en sugerir este método de análisis del levantamiento inicial fueron Garlick y Gibson [61].

Suponiendo de que el término $n(T)$ de la ecuación (2.11) es despreciable comparado con la región de la temperatura tomada y que el segundo término es cercano a la unidad a medida que la temperatura aumenta, la emisión de la termoluminiscencia puede ser descrita como

$$I(T) \approx \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (2.17)$$

Un método alternativo es el método gráfico hecho por Ilich[65]. Tomamos un punto I_c sobre un pico de intensidad TL y usando la tangente sobre el punto $N = (T_c, I_c)$, asumiendo que la $I(T)$ es dada por

$$I(T) = c \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \quad (2.18)$$

Tomando la derivada de la expresión anterior

$$\frac{dI}{dT} = c \frac{E}{kT^2} \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} = I \frac{E}{kT^2} \quad (2.19)$$

La pendiente de la tangente al punto N es encontrada, sustituyendo $T = T_c$ en (2.19), para obtener

$$\left. \frac{dI}{dT} \right|_{T=T_c} = I_c \frac{E}{kT_c^2}. \quad (2.20)$$

Ahora, para encontrar $M = (T_0, 0)$, usamos la ecuación de la línea tangente

$$\begin{aligned} I - I_0 &= \frac{I_c E}{kT_c^2} (T - T_c) \\ I &= 0. \end{aligned}$$

Resolviendo este sistema para encontrar E :

$$E = \frac{kT_c^2}{T_c - T}. \quad (2.21)$$

Aplicando el método del levantamiento inicial (LI) para el caso cuando s depende de T , en este caso

$$I \propto T^\alpha e^{-E/kT} \quad (2.22)$$

donde $\alpha = \text{constante}$.

Para la ecuación (2.22), aplicamos \ln a ambos lados de la expresión y calculamos su derivada teniendo así

$$\frac{d}{dT} \ln I = \frac{\alpha}{T} + \frac{E}{kT^2} \quad (2.23)$$

Esta ecuación puede ser comparada con la ecuación obtenida cuando el factor de frecuencia s es independiente de la temperatura T , a la cual aplicamos \ln a ambos lados de la igualdad y calculamos su derivada

$$\begin{aligned} I(T) &= e^{-E/kT} \\ \frac{d}{dT} \ln I &= \frac{E_{IR}}{kT^2} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Igualando (2.23) y (2.24), obtenemos la energía E ;

$$\begin{aligned} \frac{E_{IR}}{kT^2} &= \frac{\alpha}{T} + \frac{E}{kT^2} \\ E &= E_{IR} - \alpha kT \end{aligned} \quad (2.25)$$

En el caso cuando el pico de intensidad TL está conformado por picos sobrepuestos, el método de levantamiento inicial no es aplicable.

Otro método fue propuesto por McKeever [66]. El método de *McKeever* o (*pre-calentamiento*) consiste en calentar la muestra previamente irradiada hasta cierta temperatura llamada T_{stop} y enfriarla hasta la temperatura ambiente, seguida por una lectura de TL, y anotando la temperatura del máximo T_m . Este proceso se repite una y otra vez (donde la T_{stop} se va incrementando de n en n °C) hasta hacer un “barrido” de toda la curva de TL.

Los resultados se presentan haciendo una gráfica de T_m vs T_{stop} , formándose una curva gradual donde cada región que presente cierta “regularidad” la podremos asociar a diferentes energías de activación E . Este método nos permitirá estimar de forma individual el número y posición de los picos involucrados en cada una de las muestras.

2.2.2 Luminiscencia ópticamente estimulada (OSL)

La luminiscencia ópticamente estimulada (OSL, por sus siglas en inglés) surge de la recombinación de cargas que se han liberado ópticamente de las trampas de electrones dentro del cristal. Estas trampas pueden o no ser las mismas que estén asociadas con los picos de TL. La población de electrones en las trampas es el resultado de la irradiación del material con radiación ionizante (β , γ , α o rayos X), y por lo tanto la intensidad OSL está relacionada con la dosis de radiación absorbida. Cuando el material es estimulado con luz infrarroja (IR), se le llama IRSL.

Durante la recombinación de cargas reatrapadas, experimentalmente se mide en una región espectral diferente de la de los fotones excitados. Considerando que la señal de TL durante el calentamiento aparece como una curva (curva de brillo) con varios picos de temperatura que representan los diferentes niveles de las trampas, la señal OSL durante la exposición a la luz de estimulación se observa que las trampas presentes a un nivel bajo de temperatura son agotadas (curva de decaimiento). Los principios físicos de la OSL están estrechamente relacionados con los de TL. Una ventaja inmediata de OSL sobre TL es que OSL se mide normalmente cerca de la temperatura ambiente y por lo tanto se presenta una menor alteración del cristal; es decir, es menos destructiva.

La (OSL) se ha convertido en un método popular para la determinación de las dosis para los depósitos sedimentarios en aplicaciones de fechado y está creciendo en popularidad en aplicaciones dosimétricas. Las aplicaciones en dosimetría han sido extensamente reportadas. Se han publicado descripciones de OSL para una variedad de materiales dosimétricos. Actualmente existen dosímetros de OSL utilizados comercialmente en $Al_2O_3 : C$ [71]-[74].

Modelo de OSL

En las curvas de OSL usualmente el decaimiento es no-exponencial, típicamente presenta una larga caída en un largo tiempo de iluminación. Bajo ciertas circunstancias, y para algunas muestras, la OSL puede mostrar un incremento lento después de que la iluminación es aplicada, seguida por un decaimiento lento. Sin embargo, la forma del decaimiento es dependiente de la muestra, la dosis absorbida, la intensidad de la iluminación y la temperatura [74].

La mayoría de los modelos para OSL asumen transporte de carga ópticamente excitada a través de las bandas deslocalizadas a fin de alcanzar el sitio de recombinación. Por lo tanto, el modelo más simple por el cual OSL puede ser producida es en el que la luz estimula electrones atrapados, de concentración n , en la banda de conducción a una velocidad f seguido de recombinación con huecos atrapados, de concentración m , para producir OSL de intensidad I_{OSL} . Con las definiciones usuales, la ecuación de velocidad que describe el flujo de carga es

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{dn}{dt} + \frac{dm}{dt} \quad (2.26)$$

al integrar ambos lados de la ecuación tenemos

$$n_c + n = m \quad (2.27)$$

Con la condición de cuasiequilibrio ($dn_c/dt \ll dn/dt$, dm/dt y $n_c \ll n, m$) y considerando que no se presenta reatrapamiento, tenemos que

$$I_{OSL} = -\frac{dn}{dt} = -\frac{dn}{dt} = nf \quad (2.28)$$

Al resolver el sistema anterior tenemos

$$I_{OSL} = n_0 f \exp(-tf) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2.29)$$

donde n_0 es la concentración inicial de electrones atrapados a un tiempo $t = 0$, I_0 es la intensidad inicial luminiscente a un $t = 0$ y $\tau = 1/f$ es la constante de decaimiento. Podemos ver una alta relación en cuanto a que la intensidad inicial es directamente proporcional a la razón de excitación y el decaimiento de la OSL con el tiempo es una simple exponencial

2.2.3 Luminiscencia persistente (AG)

Comúnmente conocido como fosforescencia, la luminiscencia persistente es el fenómeno detectado en los materiales que los hacen brillar en la oscuridad después del final de una excitación con radiación ionizante o no-ionizante es decir β, γ, α , rayos x, luz UV o visible.

El mecanismo que subyace a este fenómeno no se entiende completamente [75]. Sin embargo, el fenómeno de la luminiscencia persistente no debe ser confundido con la fluorescencia. De hecho, en la fluorescencia el tiempo de vida del estado excitado es del orden de unos pocos nanosegundos y en la fosforescencia, incluso si el tiempo de vida de la emisión puede alcanzar varios segundos, la razón de la larga emisión es debido a la desexcitación entre dos estados electrónicos de diferente multiplicidad de espín. Para la luminiscencia persistente, se ha sabido durante mucho tiempo que el fenómeno involucrado son trampas de energía (tales como electrones o trampa de agujero) en un material que se llenan durante la excitación [76]. Después del final de la excitación, la energía almacenada se libera gradualmente a los centros que emiten luz, por lo general por un mecanismo de fluorescencia similar.

Los materiales que presentan una luminiscencia persistente se utilizan principalmente en las señales de seguridad, esferas de los relojes, objetos de decoración y juguetes [77].

Modelo de AG

La luminiscencia persistente (AG) implica el papel de trampas junto con el de los niveles de activador (centros luminiscentes). Los niveles de la trampa pueden pertenecer tanto a los átomos del anfitrión bajo influencias perturbativas de los activadores vecinos como a los defectos de red cuya presencia es ligada también a la incorporación de los activadores. Si los niveles de atrapamiento están dentro de la proximidad de los estados excitados de los centros, los electrones soltados de las trampas pueden restablecerse a los estados excitados de los centros. Puesto que los tiempos de vida de los estados excitados son más cortos que los tiempos de vida de las trampas, el proceso de luminiscencia será gobernado por el tiempo de vida de las trampas. Si $n(t)$ es la concentración de trampas ocupadas al tiempo t y τ es el tiempo de vida promedio por trampa, entonces el índice de desatrapamiento de electrones (= índice de la disminución de la concentración de trampas ocupadas) está dado por

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

Resolviendo, nos da $n(t) = n_0 \exp(-t/\tau)$, donde n_0 es la concentración inicial de trampas en $t = 0$. La intensidad de emisión es dada por

$$I = -c \frac{dn}{dt}$$

entonces

$$I = \frac{cn_0}{\tau} \exp(-t/\tau)$$

Ésta última representa el mecanismo de decaimiento de fosforescencia en cinética de primer orden. En muchos fósforos el tiempo de vida de las trampas es considerablemente largo y además dependiente de la temperatura. Dichos factores requieren de la consideración de trampas en niveles más bajos de energía que las de los centros. Considerando por simplicidad que todas las trampas se encuentran en nivel sencillo; la probabilidad por unidad de tiempo de la excitación térmica de los electrones por una cantidad de energía ϵ y a una temperatura T es

$$p = \frac{1}{\tau} = s \exp\left(-\frac{\epsilon}{KsT}\right) \quad (2.30)$$

Usando este valor en la ecuación para el mecanismo de decaimiento

$$I(t, \tau) = cs n_0 \exp\left(-\frac{\epsilon}{KsT}\right) \exp\left(-st \exp\left(-\frac{\epsilon}{KsT}\right)\right) \quad (2.31)$$

En la cinética de segundo orden para el proceso de fosforescencia la probabilidad de que el electrón soltado sea reatrapado o recombinado con el centro desocupado es considerada la misma:

$$\frac{m}{(N-n)+m} = \frac{n}{(N-n)+n} = \frac{n}{N}$$

donde al tiempo t , N es la concentración de trampas, n la cantidad de trampas ocupadas y m la concentración de centros desocupados.

La intensidad de fosforescencia I es dada por el índice de decrecimiento de la densidad de trampas ocupadas resultantes en la recombinación de electrones desprendidos con los centros desocupados

$$I = -c \frac{dn}{dt} = c \frac{n^2}{N\tau} \quad (2.32)$$

Separando variables e integrando en ambos lados de la igualdad, tenemos

$$n = \frac{n_0 N \tau}{n_0 t + N \tau} = \frac{n_0}{1 + \frac{n_0 t}{N \tau}} \quad (2.33)$$

Así, sustituyendo 2.33 en 2.32, tenemos

$$I = \frac{cn^2}{Nt} = \frac{c(n_0)^2}{Nt} \left[\frac{1}{1 + \frac{(n_0)^2 t}{N\tau}} \right]^2 \quad (2.34)$$

Lo que nos muestra un comportamiento hiperbólico de la AG y se presenta de la inclusión del papel desempeñado por el mecanismo de reatrapamiento [79].

Otro modelo que pudiera usarse para AG, está asociado al comportamiento observado en la dependencia de la dosis de los componentes. Esto se puede explicar por la competencia entre el llenado y vaciado de las trampas durante la irradiación [78]. La siguiente ecuación diferencial describe el simultáneo llenado y vaciado de las trampas,

$$\frac{dN}{dt} = aP - \frac{N}{\tau} \quad (2.35)$$

donde N es el número de trampas llenas, P es la razón de dosis, τ tiempo de vida de decaimiento, a es proporcional al decaimiento entre la razón de dosis y trampas llenas. Así, resolviendo la ecuación anterior obtenemos

$$N(D) = aP\tau \left[1 - \exp\left(-\frac{D}{P\tau}\right) \right] \quad (2.36)$$

donde $D = Pt$ es la dosis impartida durante la irradiación en un tiempo t . Esta última ecuación describe el número de trampas que se llenan inmediatamente después de terminada la irradiación y puede ser aplicado para describir la formación del decaimiento del AG con respecto a la dosis de radiación.

2.3 Dosimetría termoluminiscente

En un material TL, el número de recombinaciones radiativas es proporcional al número de iones atrapados y, por lo tanto, al número de pares “electrón-hueco” creados por ionización. En definitiva, la luminiscencia emitida es proporcional, dentro de ciertos límites, a la dosis absorbida por el material TL. Además, se ha demostrado que tanto el área bajo un pico TL como la amplitud del mismo, a una rapidez de calentamiento constante, son proporcionales al número total de iones capturados en las trampas; por lo tanto, el área bajo la curva TL es representativa de la energía luminosa liberada.

Esta propiedad es utilizada por la mayoría de los lectores TL comerciales en los que las medidas se efectúan a partir de la emisión total de uno o varios picos de la curva TL. Esto hace que los materiales TL puedan utilizarse como dosímetros en el rango en que su respuesta es lineal con respecto a la dosis absorbida.

Como ejemplo de dosímetros TL está el $Al_2O_3 : C$, que se ha estudiado ampliamente con una detección límite de radiación por debajo de 1 mGy y una linealidad respecto a la dosis en el rango de $0.05 - 50 \text{ Gy}$ [95].

2.4 Diamante como dosímetro

Desde inicios de 1987, el diamante sintético comenzó a ser estudiado como detector de radiación para aplicaciones médicas [80]. Esto debido a que tiene un número atómico ($Z=6.0$) cercano al del tejido orgánico ($Z_{efectivo} = 7.4$), es estable químicamente, no es tóxico, es resistente a la radiación y [81] además tiene un volumen sensitivo de $1mm^3$ [82, 83, 95].

Los diamantes sintéticos HPHT, pocos trabajos se han reportado en relación a sus propiedades como detector de radiación [93]; esto probablemente porque hasta hace poco su uso era exclusivo en la industria utilizado como abrasivo o como material de desgaste, debido a la gran concentración de impurezas. Esto implica formación de complejos y otros defectos e incluso la participación de centros ópticos que afectan sus propiedades dosimétricas [84]. Sin embargo, en otros trabajos que se mencionan, se ha encontrado que el diamante HPHT es suficientemente sensitivo y estable para detección de radiación X, β y γ [85, 93, 94].

2.5 Características generales de dosimetría termoluminiscente

Cualquier material que pudiera ser utilizado para dosimetría en base a termoluminiscencia debe cumplir con ciertas características como: una curva de TL adecuada, respuesta lineal en función de la dosis, buena reproducibilidad, buena sensibilidad, bajo umbral de detección, respuesta independiente de la energía, desvanecimiento bajo, etc. [56]. A continuación se analizan cada una de estas características.

2.5.1 Curva termoluminiscente

Una curva termoluminiscente es característica de cada material TL y esta puede presentar uno o varios máximos, llamados picos de TL, en proporción a la concentración de los distintos tipos de trampas que pudieran estar presentes en el material. La aparición de picos a bajas temperaturas indica que existen trampas en estados metastables de baja energía, que se desocuparán a temperatura ambiente al aplicarle un tratamiento térmico a baja temperatura, entre 25 y $40^\circ C$ [56].

Aquellos materiales cuya curva de TL presente picos a temperaturas muy bajas o muy elevadas, no serán útiles, por lo que una curva de TL con picos entre $150^\circ C - 250^\circ C$ será la más apropiada para dosimetría. De igual manera aquellas curvas de TL cuyos picos no estén bien definidos dificultarían el proceso de integración de la luminiscencia [87].

La forma de la curva TL puede ser alterada por diversos factores. Por lo que es común que, en la mayoría de los materiales TL, las variaciones en los niveles de exposición produzcan cambios en la forma de la curva TL, debido a que no todas las trampas se saturan a la misma exposición. Además, un tratamiento térmico previo a la lectura modificará la forma de la curva TL.

2.5.2 Respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida

Una curva de respuesta para un material termoluminiscente en función de la dosis absorbida está compuesta por lo general de cuatro regiones: sub-lineal, lineal, supralineal y de saturación, tal como se muestra en el diagrama 2.3.

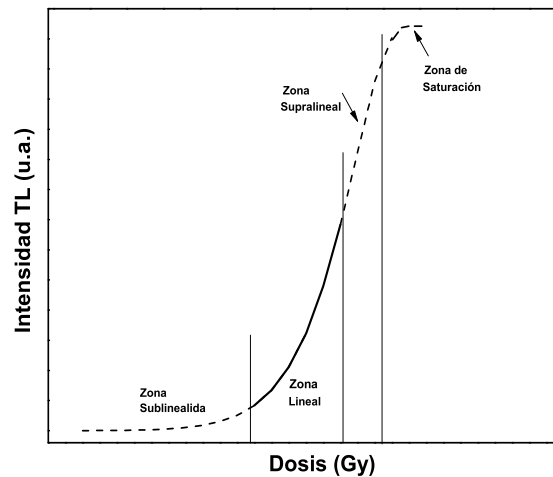


Figura 2.3: Curva típica de respuesta de un material TL en función de la dosis [56]. Este es un esquema de las diferentes zonas que se presentan en un material, pero pudiera no presentarlas todas. La zona de sub-linealidad puede estar después de la zona lineal.

En la región lineal se efectúan las medidas con la máxima precisión. Esta zona está limitada por los fenómenos generadores de señales falsas, las cuales alteran la precisión de las mediciones. Es conveniente utilizar la región lineal, para simplificar la calibración y uso del material en dosimetría [87]. En la región de supralinealidad la sensibilidad de muchos materiales TL se incrementa con la dosis absorbida y esto puede ser diferente según el material considerado. Algunos autores han propuesto que esto puede deberse a la creación de nuevas trampas durante la irradiación, al incremento de la eficiencia TL intrínseca debido a la recombinación de un mismo portador de carga con más centros luminiscentes, a la creación de nuevos centros luminiscentes, a la presencia de centros de recombinación no radiativa que limitan la eficiencia TL intrínseca en la región lineal [88]-[91].

La zona de saturación se alcanza cuando todas las trampas están ocupadas, presentándose un fenómeno de inversión de la sensibilidad, consecutivo a la coloración de los cristales y a la destrucción de ciertos elementos de la estructura cristalina por efecto de la irradiación. La mayoría de los materiales TL presenta esta inversión entre 10^4 y 10^6 Gy. Las mediciones que se pudieran tomar en una vecindad de este punto implicarían un error demasiado grande.

Debemos notar que al aplicar un tratamiento térmico de regeneración a un material TL irradiado hasta la zona de saturación no le restituye sus propiedades iniciales. Por tal motivo, es recomendable no utilizar nuevamente un material TL que haya sido expuesto a dosis altas de radiación [56].

2.5.3 Reproducibilidad

La reproducibilidad de un dosímetro TL significa, idealmente, que debe obtenerse siempre la misma lectura al irradiar un mismo dosímetro a la misma dosis un determinado número de veces, borrándolo térmicamente en cada ocasión [56].

Un material TL óptimo para dosimetría debe tener un coeficiente de variación= C_v no mayor de 5%,

$$C_v = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (2.37)$$

donde \bar{x} =promedio del área bajo la curva, σ =desviación estándar. Este valor mide la homogeneidad en los valores de la variable.

2.5.4 Sensibilidad

La sensibilidad de un material TL puede definirse como la cantidad de luz emitida por el material por unidad de exposición a la radiación, y está determinada por su eficiencia TL intrínseca η , la cual representa la proporción de la energía absorbida que se transforma en fotones luminosos [56].

La determinación de este parámetro es muy complicada, ya que depende de las características del lector tales como la respuesta espectral del tubo fotomultiplicador (TFM), el coeficiente de amplificación electrónica, etc. y de las características físicas del material TL, especialmente de su transparencia óptica.

La sensibilidad de un material TL puede incrementarse al introducir un elemento extraño en la estructura cristalina del compuesto original, el cual funciona como activador del fenómeno. Por consiguiente, la sensibilidad de un material TL es válida sólo para el equipo y a las condiciones a las cuales se determinó.

2.5.5 Umbral de detección

El umbral de detección de la respuesta de un material TL puede ser definido como la dosis más pequeña que puede ser medida significativamente, respecto a la dosis cero de un dosímetro no irradiado. Esta luminiscencia es similar a la espuria observada en algunos materiales, por lo que es conveniente utilizar atmósfera inerte (por ejemplo Nitrógeno) al efectuar las lecturas [56].

Es más importante determinar el umbral de detección que la dosis mínima detectable, ya que depende no sólo de la sensibilidad del material utilizado sino también de un cierto número de fenómenos parásitos que intervienen en la aparición de una predosis aparente. Por ejemplo: la corriente oscura del TFM, la emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento, la emisión triboluminiscente, el fondo remanente.

La corriente oscura del fotomultiplicador se puede disminuir mediante el uso de un sistema electrónico de compensación, seleccionando un TFM con baja corriente de fondo y enfriándolo. Para hacer mínima la acción parásita de la emisión luminiscente de la plancheta de calentamiento se pueden tomar las siguientes acciones: limitar la superficie emisora mediante un diafragma, usar filtros ópticos apropiados, seleccionar un TFM que tenga baja eficiencia para detectar emisión infrarroja.

El fenómeno de tribotermoluminiscencia es inducido al frotarse los cristales unos contra otros, ya que las tensiones superficiales creadas liberan su energía en la forma de emisión luminiscente durante el calentamiento.

El polvo microcristalino presenta una tribotermoluminiscencia más importante que los dosímetros sinterizados. Para eliminar este fenómeno se debe evitar la presencia de oxígeno sobre la superficie de la muestra. Esto se logra efectuando las mediciones en una atmósfera inerte como Argón o Nitrógeno.

El fondo remanente se debe al hecho de que durante el proceso de lectura las trampas no se desocupan en su totalidad, ya que no es conveniente elevar demasiado la temperatura de la plancheta. Por esto, es preferible regenerar los materiales TL mediante un tratamiento térmico de borrado que permita eliminar completamente la información anterior.

Tomando en cuenta los parámetros anteriores, tanto inherentes al material TL como al equipo de lectura, se puede determinar el umbral de detección. Por lo general se admite que el umbral de detección sea igual a 1.5 veces la lectura de un dosímetro sin irradiar (1.5 veces la dosis cero).

2.5.6 Requisitos que debe cumplir un material termoluminiscente para dosimetría

Un material TL para uso dosimétrico debe combinar varias características que limitan la elección a sólo algunos compuestos. Las principales propiedades deseables de un material TL para usarse en dosimetría son [56]:

- Alta concentración de electrones y/o agujeros y una alta eficiencia en la emisión de luz asociada con el proceso de recombinación.
- Estabilidad de las trampas suficiente para no provocar desvanecimiento indeseable aún en largos períodos de almacenamiento a temperatura ambiente o temperaturas ligeramente mayores; tales como lugares tropicales o desérticos; o como en el caso de los usos médicos, a la temperatura del cuerpo humano ($37^{\circ}C$).
- El pico principal en la curva TL esté entre 180 y $250^{\circ}C$, ya que a mayor temperatura la emisión infrarroja de la muestra caliente y del porta-muestras interfieren con las mediciones para dosis bajas.
- Una distribución de trampas que no complique el proceso de evaluación por la presencia de picos de muy baja o muy alta temperatura.
- Resistencia ante agentes ambientales perturbadores de la respuesta, tales como: luz, temperatura, humedad, solventes orgánicos, humos y gases.

- Su respuesta debe ser lineal en un amplio rango de dosis y prácticamente independiente de la energía de la radiación.
- Fácil de manipular, no tóxico, barato, que no se deteriore con el tiempo, que no presente triboluminiscencia, etc.

2.6 Desarrollo experimental

2.6.1 Descripción de los diamantes sintéticos caracterizados en el presente trabajo

Las muestras de diamante HPHT Ib usadas en este trabajo fueron adquiridas a la empresa alemana ProDiamond con siglas *UP-3510* y dimensiones de $3.5 \times 3.5 \times 1.0 \text{ mm}^3$. No hay datos sobre sus condiciones de crecimiento.

2.6.2 Equipo de laboratorio usado

Riso TL/OSL modelo TL/OSL-DA-20

Esta unidad tiene una fuente de radiación beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (0.54 MeV) de una actividad de 40 mCi, con una razón de dosis de 5 Gy min^{-1} . La fuente de radiación está almacenada en una cámara de latón (diámetro exterior 10 cm) y está rodeado de 20 mm de plomo en los laterales, y 40 mm en la parte superior. Además, un casco de seguridad de aluminio (diámetro exterior 222 mm) cubre todo el irradiador. Cuenta con un intercambiador de muestras automático que evita la irradiación de otras muestras dentro del equipo y con una fuente de rayos-X (0.75mA, 35kV), con una dosis de radiación 0.624 Gy/s . El equipo se fabricó en acero y está recubierto de plomo para mantener el nivel de radiación externo al mínimo. El equipo cuenta con un software pre-programado que hace más eficiente el diseño de las secuencias de experimentación.

Las lecturas termoluminiscentes se hacen por medio de una resistencia formada de la aleación de níquel y kanthal que logra alcanzar temperaturas de hasta 700°C , con una razón de calentamiento de 5 Kmin^{-1} . El control de la temperatura se hace mediante un termopar soldado a la resistencia de 0.5 mm de diámetro y las placas de calentamiento se enfrían rápidamente ($\approx 2 \text{ min}$) sin necesidad de un sistema de enfriamiento.

La estimulación óptica en este equipo para obtener las lecturas de OSL pueden realizarse mediante el uso de LED IR o azul. La estimulación con el láser infrarrojo consiste en diodos con una potencia de 0.36 W cm^{-2} y emite a 870 nm , con un arreglo de 30 a 40 diodos IR que se sitúan entre 10 a 20 mm de distancia respecto la posición de la muestra y que proveen de una área de iluminación uniforme de aproximadamente de 1 cm^2 .

La estimulación óptica con los diodos emisores de luz azules tienen su pico de emisión a 470 nm y un máximo de 24 mW cm^{-2} liberados a la muestra que se encuentra a 30 mm de distancia al momento de la lectura. Esta fuente de estimulación óptica consiste de un total de 42 diodos arreglados en un anillo situado entre el sistema de calentamiento y el tubo fotomultiplicador [92]. La figura 2.4 es un diagrama que muestra la combinación de las dos fuentes de estimulación óptica en la unidad OSL del equipo Riso.

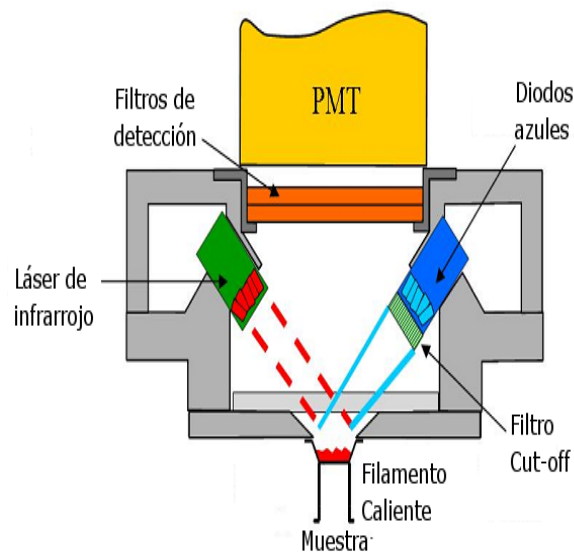


Figura 2.4: Diagrama esquemático de la unidad OSL para diodo láser infrarrojo y diodos azules en el equipo Riso [86].

En el caso de la estimulación termoluminiscente, es útil en muchos casos obtener el rango de longitud de onda completo que emite la muestra irradiada; sin embargo, en otros experimentos en que la TL y OSL se realizan en la misma secuencia, es importante determinar previamente el efecto que se observará en las curvas de brillo TL con el filtro utilizado para la estimulación óptica.

Detalle experimental de las técnicas usadas para la caracterización de los diamantes sintéticos.

Exposición a radiación beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$)

La termoluminiscencia se llevó hasta $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una razón de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$, tomando una pausa de 60 segundos después de la TL y antes de la siguiente radiación de cada ciclo. La dosimetría se realizó exponiendo previamente la muestra de diamante HPHT del tipo Ib a radiación beta ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) a una dosis de radiación en el rango de 0.09 a 4.57 Gy, inmediatamente después de registrar la primera lectura termoluminiscente. Posteriormente se realiza un blanqueo térmico. Este procedimiento se repitió antes y después de aplicar procesos de estabilización.

Exposición a radiación de rayos X

- **Detección de radiación por AG y TL:** La dosimetría se realizó exponiendo previamente a la muestra de diamante HPHT del tipo Ib a radiación X en el rango de 0.6 a 37 Gy, inmediatamente después de registrar la primera lectura termoluminiscente, posteriormente se repite la misma dosis de exposición y se registra el AG a temperatura ambiente por 300 segundos en una ambiente oscuro y finalmente se realiza

otra lectura de TL para observar el efecto en las trampas presentes del material. ver figura 2.6.

- **OSL con diodos láser infrarrojo (870nm)** Se estimuló con un diodo láser infrarrojo 870nm por 60s después de haber sido expuesto en un rango de dosis de 0.6 a 37 Gy; se utilizó un filtro óptico Schott BG-39 en el tubo fotomultiplicador bialkali EMI 9235QA del equipo Riso TL/OSL el cual puede ser extendido a UV. Esto permitió obtener la luminiscencia emitida por la muestra en el rango de 300 – 720 nm (ver figura 2.5). La termoluminiscencia se registró antes y después de la OSL. Ver figura 2.6.

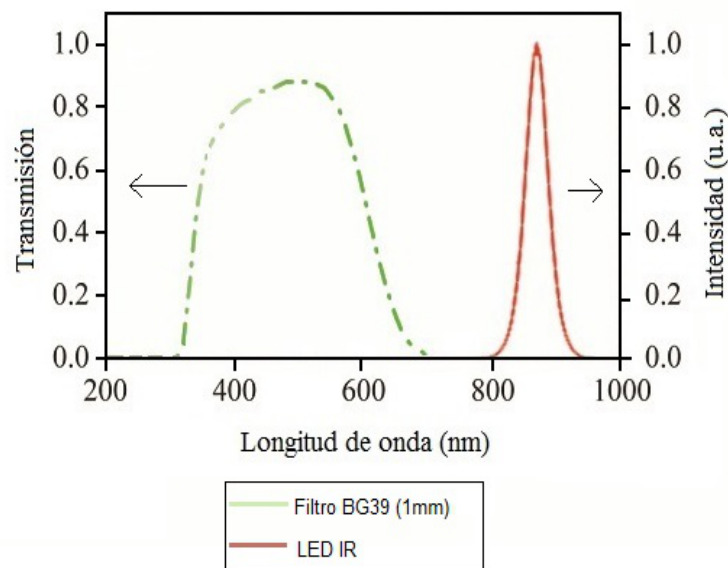


Figura 2.5: Características de transmisión del filtro de detección Schott BG-39. También se muestra el espectro de emisión del LED IR [86].

Procesos de Estabilización (PE)

Antes de realizar las mediciones en los cristales de diamante HPHT Ib, primero fue sometido a un proceso de estabilización el cual consiste en lo siguiente: 1) primero fue irradiado con radiación *gamma* (^{60}Co , 4.9 kCi) a una razón de dosis de 0.9 Gy/s con una irradiador *gamma* (Gammacell autónomo Excel (GC-220E) de MDs Nordion); y 2) un tratamiento térmico (TT) a 1073K durante 1 hora en un horno “casero”. El enfriamiento fue gradual, sobre una plancheta de acero inoxidable a temperatura ambiente. Después de haber concluido el TT en la muestra y haber permanecido en la obscuridad y a temperatura ambiente, se realizó la secuencia descrita previamente para analizar posibles variaciones de las propiedades dosimétricas de la muestra en radiación ionizante inducida por la naturaleza y sus defectos.

Finalmente el Fading o desvanecimiento de la señal termoluminiscente se analizó después de haber irradiado con radiación beta a diferentes dosis. En cada ciclo se fue incrementando el tiempo de almacenamiento para obtener el fading de TL (hasta 380°C) en un rango de 1 seg a 24 horas en un almacenamiento a temperatura ambiente y en oscuro. Esto mismo se

realizó después de irradiar con rayos X a una dosis de 1.87 Gy.

Método de Mckeever para análisis de curva de brillo TL

Este método es comúnmente utilizado para determinar con más precisión el número de trampas presentes en un material dosimétrico y la posición de su máximo en la curva de brillo TL. Este procedimiento realizado sobre las diferentes muestras de diamante HPHT del tipo Ib consintió en utilizar una dosis base de 2.74 Gy en cada ciclo, realizando una TL parcial a una temperatura T_{stop} seguido de una TL total hasta 450°C.

La primera TL parcial o también llamada T_{stop} se realizó hasta 30°C, esto es 5°C arriba de la temperatura ambiente para obtener el registro de trampas muy poco profundas que pudieran observarse en la muestra y comúnmente responsable de la aparición de AG. Se fueron tomando T_{stop} con incrementos de 5°C hasta llegar a 450°C.

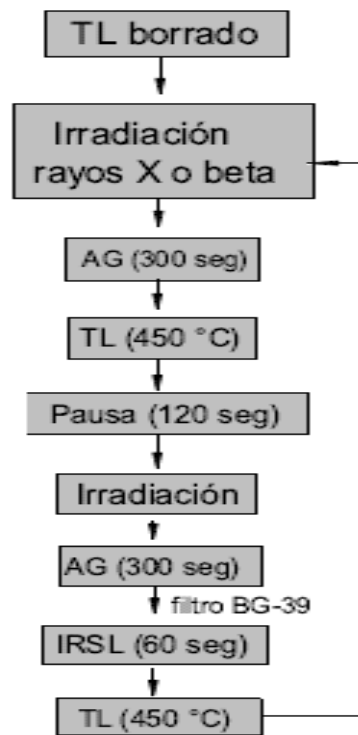


Figura 2.6: Diagrama esquemático de los experimentos AG, TL e IRSL, irradiando con rayos X y beta.

Deconvolución de la curva de intensidad TL

Analizamos las curvas de TL antes y después de PE de las cinco muestras de diamante HPHT Ib, utilizando el modelo de Kitis de orden general (2.16), la cual tiene la misma exactitud para las ecuaciones básicas de TL.

El análisis de deconvolución, consiste en hacer una descomposición en curvas elementales similares al modelo de la ecuación (2.16), mediante el uso de un programa computacional Origin (9.3) el cual utiliza el Método de Levenberg-Marquardt para ajustar (ver apéndice A).

Resultados y Discusión

3.1 Características del diamante HPHT empleado

El diamante HPHT ha sido estudiado recientemente como detector de radiación [93], así como otros materiales tales como el $Al_2O_3 : C$, especialmente para aplicaciones médicas [94].

El principal problema que se presenta en el diamante HPHT para su caracterización dosimétrica es la diversidad de impurezas añadidas (los más comunes nitrógeno y níquel) principalmente por las condiciones físico-químicas en el proceso de crecimiento y que pueden afectar directamente al grado de calidad como detector [95].

A continuación se presenta la caracterización dosimétrica de las cinco muestras comerciales diferentes de diamante HPHT del tipo Ib, que llamaremos M1, M2, M3, M4 y M5, las cuales fueron sometidas a radiación ionizante y no ionizante para posteriormente emplear las técnicas de TL, AG e IRSL.

Estos resultados pueden separarse en dos etapas: la caracterización dosimétrica de los diamantes HPHT antes y después de aplicar el proceso de estabilización (PE) (ver 2.6.2). Dado que las curvas de TL para diamante HPHT no son reproducibles se realiza un PE, obteniéndose evidencia de mejoras en la estabilidad, sensibilidad y reproducibilidad de la señal a partir de este PE.

3.2 Exposición a radiación *beta* muestras M1-M5

La muestra 1 (M1) fue expuesta previamente a una alta dosis de radiación *gamma* ($500kGy$) proveniente de una fuente de ^{60}Co y a un tratamiento térmico hasta $1073K$ por 1 hora en atmósfera de nitrógeno. En cambio, las cuatro muestras restantes no fueron anteriormente expuestas a algún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico.

3.2.1 Proceso de estabilización

Como ya mencionamos anteriormente, las muestras M4-M5 no han sido sometidas a ningún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico. Obtuvimos las curvas de TL, AG e IRSL para observar cómo van evolucionando al ser expuestas con radiación *beta* y comparar nuestros resultados luego de someter cada una de las muestras a un proceso de

estabilización (PE), el cual consiste en irradiar con una alta dosis de radiación *gamma* (500 *kGy*) en una fuente de ^{60}Co y posteriormente un tratamiento térmico a 1073 *K* por una hora en atmósfera de nitrógeno. Primero tomamos una lectura de TL antes de aplicar el PE, luego las muestras fueron expuestas a radiación *beta* y después se tomaron las lecturas de TL, AG e IRSL. Finalizados los experimentos con radiación *beta*, se realizó adicionalmente a cada una de las muestras de diamante el mismo PE en atmósfera de N_2 . Finalmente, la muestra fue sometida a otro PE, esta ocasión en vacío. Una vez hecho esto se hizo nuevamente los estudios de TL, AG, y dosimetría, respectivamente, con radiación *beta*.

3.2.2 Detección de radiación por TL, AG e IRSL

En este primer experimento, en las muestras de diamante sintético HPHT fue tomada una lectura de termoluminiscencia (TL) inicial, con la finalidad de eliminar los efectos de luz ambiental para que no ocasionara lecturas erróneas en la señal de TL, AG e IRSL. Posteriormente, las muestras fueron expuestas a radiación *beta* ^{90}Sr en un rango de dosis de 0.091 – 4.56 *Gy*, midiendo simultáneamente la señal de AG seguida de la lectura de luz estimulada térmicamente. Nuevamente se expone a radiación *beta* ^{90}Sr , midiendo la señal de AG, IRSL y TL. La exposición a radiación ionizante *beta* fue realizada individualmente en cada una de las muestras de diamante, por lo que las curvas de brillo fueron obtenidas aproximadamente después de 5 *min* de finalizada la exposición a la radiación con $\approx 5 \text{ Gy/min}$ a una razón de calentamiento de $\beta = 5 \text{ K s}^{-1}$ en oscuridad, desde una temperatura ambiente alrededor de $T_o = 295 \text{ K}$ hasta una temperatura final de $T_f = 723 \text{ K}$. Se procuró mantener las mismas condiciones experimentales en cada experimento requerido. Ver diagrama esquemático de los experimentos TL, AG e IRSL en (2.6).

Muestra 1 (M1)

En la figura 3.1 se muestran los picos de TL a baja temperatura 298 – 403 *K* que son característicos de impurezas como el nitrógeno y boro. Al parecer, la exposición a alta radiación *gamma* y el tratamiento térmico (TT) pueden crear y/o provocar el movimiento de algunos defectos como los intersticiales *I* y vacancias en la red del diamante. Sin embargo, son necesarios experimentos como fotoluminiscencia para observar si son creados defectos como N-V debido al TT y alta dosis de ^{60}Co sobre las muestras de diamante. El pico TL de mayor intensidad está situado en 503 *K* y la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 399 – 566 *K*. El pico TL de alta temperatura tiene máximo en 604 *K*, asimétrico también, con un ancho de banda TL en 566 – 656 *K*.

Con el segundo PE en atmósfera de N_2 y con una dosis acumulativa de radiación *gamma* de 500 *kGy*, y realizados los experimentos bajo exposición a radiación *beta*, las curvas de brillo de la muestra de diamante irradiadas presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en el rango 503 – 527 *K*, y para el pico TL de alta temperatura se localizaron en 601 – 611*K*, respectivamente, observándose un aumento de la TL al incrementarse la dosis de radiación ionizante *beta*. Básicamente existe un aumento en su respuesta termoluminiscente tanto para el pico de mayor intensidad como para el pico de alta temperatura, como se observa en la figura 3.2.

Se realiza un tercer PE, en esta ocasión en vacío. Con una dosis acumulativa de radiación *gamma* de 500 *kGy*, y realizados los experimentos bajo exposición a radiación *beta*,

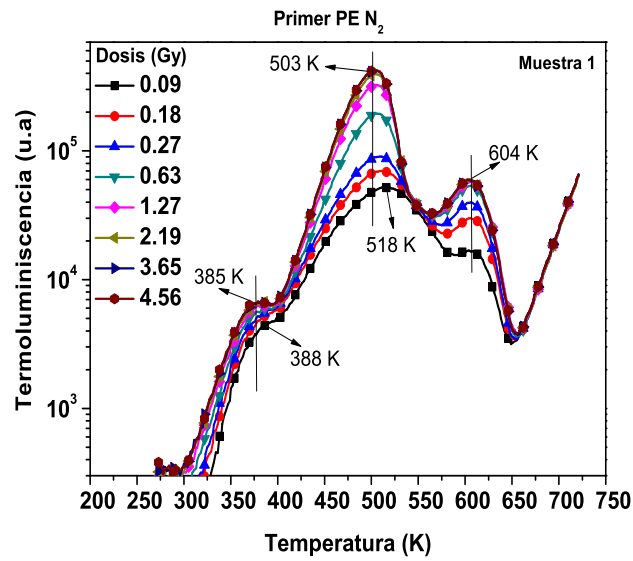


Figura 3.1: Curvas de brillo de la muestra M1 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ⁹⁰Sr, en un primer PE en N₂.

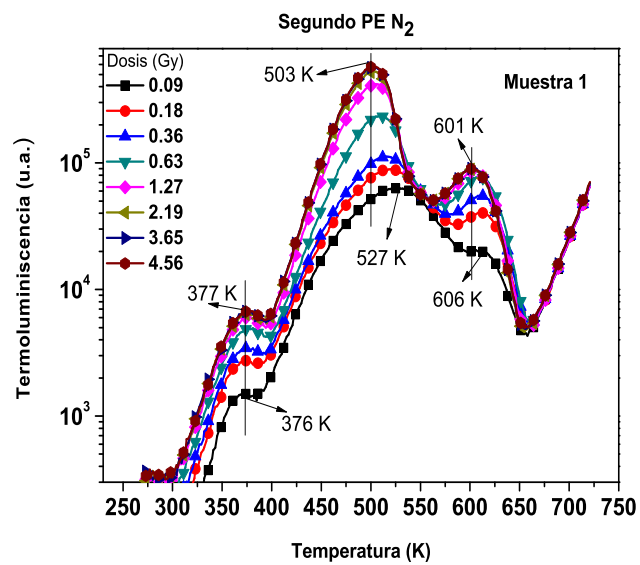


Figura 3.2: Curvas de brillo de la muestra M1 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ⁹⁰Sr, en un segundo PE en N₂.

las curvas de brillo de la muestra de diamante irradiadas presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en el rango $507 - 521 \text{ K}$, y para el pico TL de alta temperatura se localizaron en $608 - 610 \text{ K}$, respectivamente, observándose un aumento de la TL al incrementarse la dosis de radiación ionizante *beta*, como se puede ver en la figura 3.3.

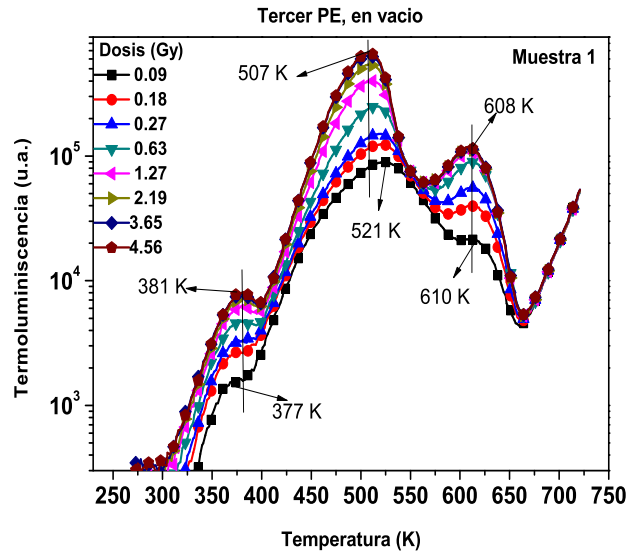


Figura 3.3: Curvas de brillo de la muestra M1 expuesta a un rango de dosis $0.091 - 4.56 \text{ Gy}$ con radiación *beta*, en un tercer PE, en vacío.

Las curvas de brillo típicas después del primer PE en atmósfera de N_2 exhibieron notoriamente dos bandas de termoluminiscencia, y también presentaron una pequeña banda de TL de baja intensidad comparado al pico de mayor intensidad y apenas perceptible en la región de temperatura $303 - 398 \text{ K}$ con máximos de temperatura en el rango $385 - 388 \text{ K}$. Sin embargo, con el sucesivo PE en atmósfera de N_2 (los máximos de temperatura fueron localizados en $376 - 377 \text{ K}$) y en vacío $377 - 381 \text{ K}$, se favoreció la definición de las bandas de TL a baja temperaturas que pudiera ser atribuida a las impurezas de nitrógeno [96], haciéndolas más estrechas así como incrementando su respuesta termoluminiscente. El pico de baja temperatura disminuye en intensidad y el de alta temperatura, así como el ubicado en el rango de $503 - 527$, incrementa su intensidad.

El efecto de la exposición del PE sobre las curvas de brillo de la muestra M1 es principalmente el corrimiento del máximo de temperatura y el incremento en la señal termoluminiscente. Existió un aumento en la emisión de luz de los portadores de carga recombinados térmicamente debido a la exposición previa del material a la fuente de radiación *gamma*, y posterior tratamiento térmico antes de la irradiación con ^{90}Sr . La sensibilidad de un material a la radiación ionizante es una característica deseable en dosimetría termoluminiscente (TLD). La muestra de diamante incrementó su sensibilidad como consecuencia a la exposición previa a PE. En la Figura 3.4 pueden observarse las curvas TL de la muestra M1 de diamante HPHT Ib a 0.091 y 4.56 Gy antes y después del tratamiento mencionado.

La aplicación básica del fenómeno termoluminiscente es medir la cantidad de radiación absorbida en un material, lo cual es un gran reto. Una de las características más significativas

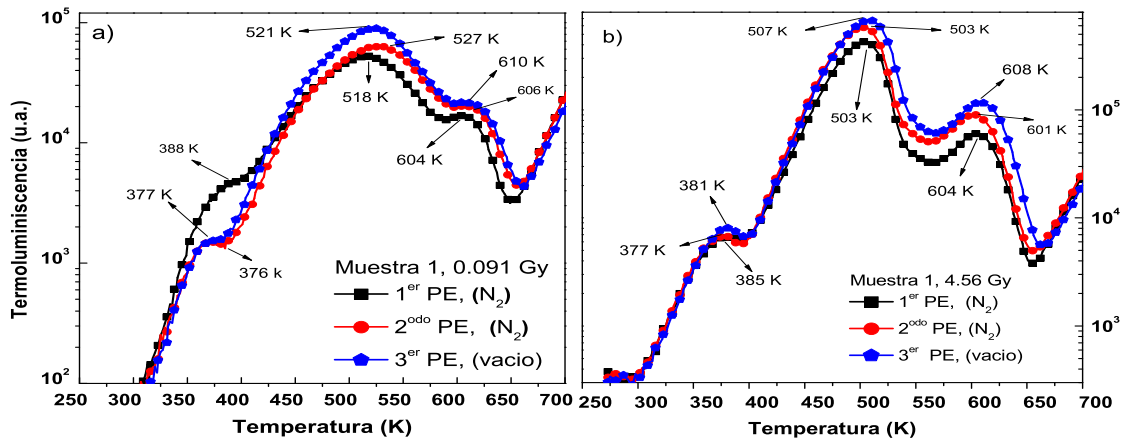


Figura 3.4: El efecto de aplicar el PE sobre las curvas de brillo de la muestra M1 a dos dosis: (a) 0.091 Gy y (b) 4.56 Gy.

en TLD es una respuesta termoluminiscente lineal en función de la dosis de radiación. Sin embargo, gran cantidad de materiales usados en TLD exhiben distintos efectos no-lineales. Es necesario que el material presente una respuesta TL lineal con la dosis de radiación absorbida en algún rango de radiación.

La región de linealidad se encontró aproximadamente en 0.09 a 1 Gy para la muestra M1. Los efectos de no linealidad de la respuesta termoluminiscente con la dosis absorbida se observaron para supralinealidad en 1.2 a 2 Gy, sublinealidad en 2.1 a 2.7 Gy y saturación en 3 Gy, respectivamente. No obstante, cuando la muestra de diamante fue sometida al PE en vacío, la supralinealidad se extendió de 1.2 a 4.5 Gy y el fenómeno de saturación inició en 4.5 Gy, respectivamente. Al parecer, el PE genera distintos efectos como aumentar la eficiencia en la TL y especialmente cuando el PE es en vacío se produce (o genera) un cambio en el fenómeno de no linealidad. La figura 3.5 ilustra el comportamiento termoluminiscente como función de la dosis de exposición a la radiación *beta*, y la figura insertada muestra la región de linealidad, la cual mejoró de 0.8 a 1.0 Gy.

Existen otras características en un material TLD que deben tomarse en cuenta, como la sensibilidad del material a la radiación ionizante y el decaimiento en la señal TL. No menos importante es que el material termoluminiscente no presente cambios debido a la temperatura y luz ambiental, entre otros. Como podemos ver en la figura 3.6, la muestra M1 presenta un pronunciado AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta*, y se incrementa la señal a medida que aumenta la dosis de radiación presentando un comportamiento casi lineal, el cual es causado por un vaciado de las trampas poco profundas, ubicadas en 387 K y 475 K, y en una menor proporción la ubicada en 501 K [15]. La figura insertada en 3.6 muestra un comportamiento lineal del AG integrado como una función de la

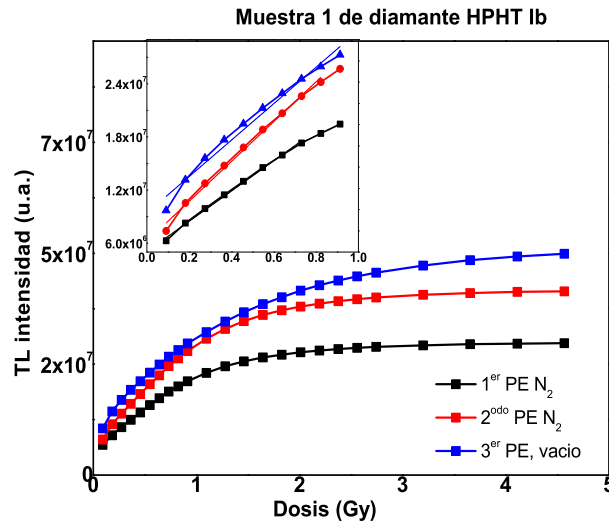


Figura 3.5: Respuesta TL en función de la dosis de radiación beta, la figura insertada indica la región lineal alrededor de 0.091 – 1.0 Gy con un coeficiente de regresión de $R=0.99$.

radiación en un rango de 0.091 – 4.56 Gy, presentando un rango lineal de dosimetría de 0.09 a 1 Gy con un coeficiente de regresión $R=0.987$. Para dosis superiores a 5 Gy se presenta una saturación en la señal de AG.

En la figura 3.7 notamos que M1 presenta una IRSL después de haber sido irradiada con radiación beta, con una pronunciada caída hasta llegar a la saturación, que podemos asociar a un vaciado de las trampas ubicadas en 501 K y 536 K, y en menor proporción a la ubicada en 536 K [15]. La figura insertada en 3.7 muestra un comportamiento lineal de la IRSL integrada como una función de la radiación en un rango de 0.091 – 4.56 Gy, presentando un rango lineal de dosimetría de 0.09 a 1 Gy con un coeficiente de regresión $R=0.984$. Para dosis superiores a 5 Gy se presenta una saturación en la señal de la IRSL.

Así, la región de linealidad que presentaron las tres técnicas antes mencionadas, TL, AG e IRSL, se encontró aproximadamente en un rango de dosis de 0.09 a 1.0 Gy para M1, con la misma respuesta lineal en función de la dosis de radiación. La figura 3.8 ilustra el comportamiento TL, AG e IRSL como función de la dosis de exposición a radiación beta, y la figura insertada en 3.8 muestra la región de linealidad.

En un dosímetro termoluminiscente se debe evaluar también la estabilidad en la señal TL en función del número de lecturas sucesivas a una dosis de radiación fija (reproducibilidad) y el decaimiento en la señal TL conforme transcurre el tiempo de lectura (desvanecimiento en la señal). Para el caso de la reproducibilidad, consideramos once lecturas sucesivas a una dosis de 2.74 Gy.

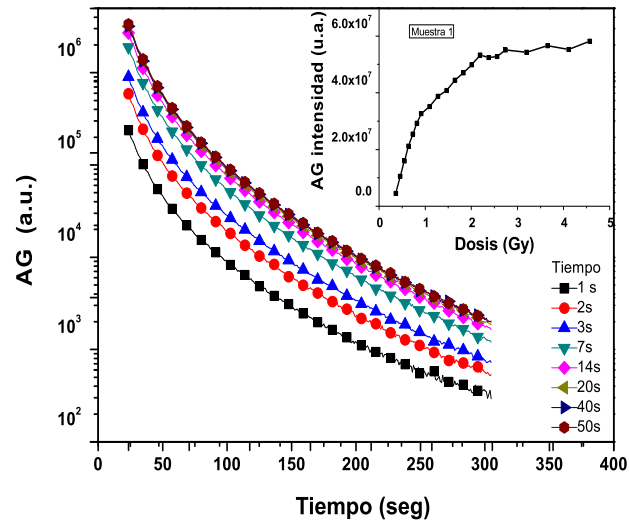


Figura 3.6: Curvas de decaimiento AG de la muestra M1 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis. La figura insertada muestra el AG integrado como una función de la dosis de radiación.

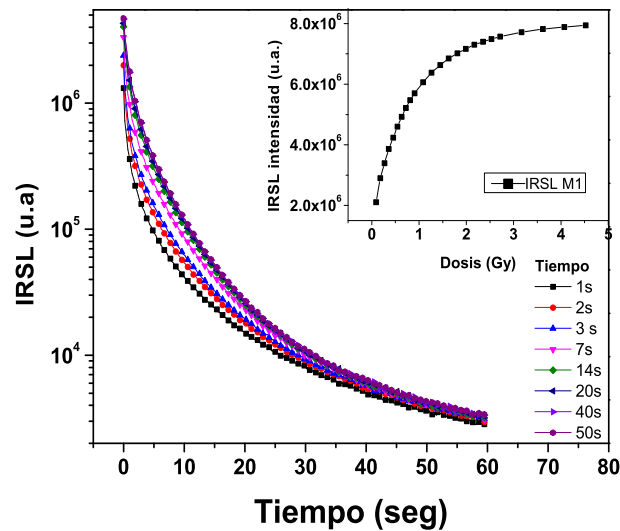


Figura 3.7: Curvas de decaimiento IRSL de M1 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta en un rango de dosis de 0.09 a 4.56 Gy. La figura insertada muestra la IRSL integrada como una función de la dosis de radiación.

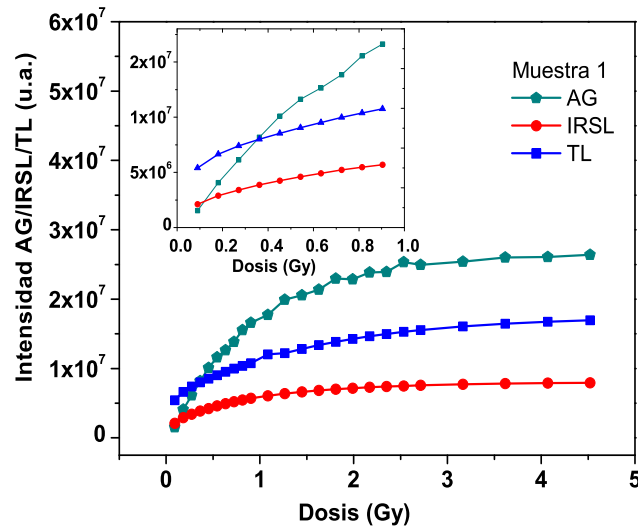


Figura 3.8: Las curvas muestran la TL, AG e IRSL integrado como una función de la dosis de radiación. En el recuadro se muestra la región de linealidad de 0.09 a 1.0 Gy.

Para estimar el número de picos de TL, el método experimental de McKeever es empleado [100, 101] (ver 2.6.2). La figura 3.9.a muestra los resultados de este proceso, localizando los picos de TL alrededor de 375, 500, 536 y 604 K. El pico 536 K es observado con esta técnica experimental, obteniendo así un mejor ajuste de las curvas de TL. Después, usando el método de levantamiento inicial encontramos valores preliminares del valor de las energías 0.68, 1.11, 1.12 y 2.05 eV, respectivamente, así como la presencia de otro pico localizado en 475 K con una energía de 0.75 eV.

Para realizar la deconvolución usamos el modelo de TL de cinética de orden general (2.16). Mediante el uso del programa Origin Lab (versión 9.032) el cual utiliza el método de Levenberg-Marquardt (A) para optimizar los parámetros, considerando como parámetros iniciales de ajuste para nuestras curvas de TL después del PE los valores obtenidos anteriormente por el método de levantamiento inicial. La figura 3.9.b muestra el ajuste de las curvas de TL y la figura insertada muestra el pico localizado a 387 K, en un rango de temperatura de 300 – 400 K.

En la tabla 3.1 se muestran los parámetros promedio de ajuste obtenidos por deconvolución para los picos de once ciclos de TL, donde la muestra fue irradiada a una misma dosis, obteniendo un FOM (B) de 2.0%. E, T, b y s corresponden a la energía de activación en eV, temperatura del máximo de los picos de TL en K, el orden de la cinética y el factor de frecuencia en s^{-1} , respectivamente. Los valores de las energías obtenidas son aproximadamente iguales a las obtenidas por el método de levantamiento inicial, para PK2 se tiene una cinética aproximadamente de orden 2, y para el pico PK3 una de primer orden. El pico PK1 presenta un ligero corrimiento a la derecha (temperaturas más grandes).

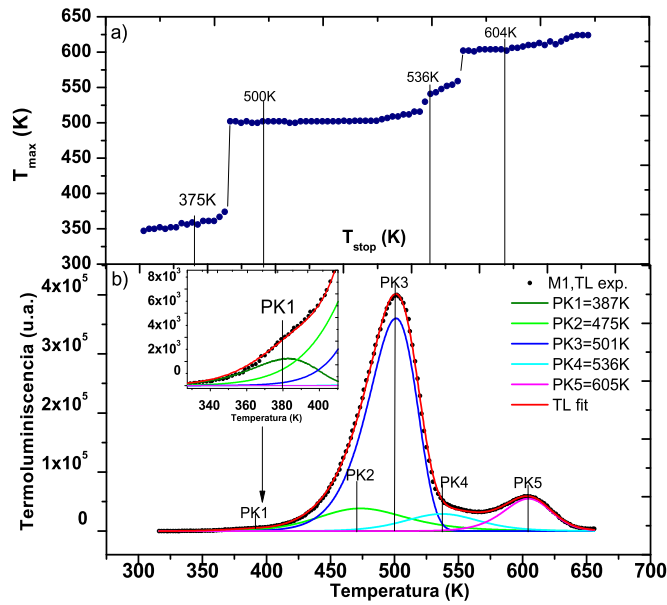


Figura 3.9: a) Curva $T_{max} - T_{stop}$ de la muestra M1 irradiada con radiación β a una dosis de 2.74 Gy obtenida por el método de McKeever. b) Deconvolución de la curva de TL después de PE. La línea punteada es la medición de la intensidad TL y la línea suave es el resultado del ajuste. Esta fue obtenida usando el programa Origin Lab versión 9.032.

Tabla 3.1: Parámetros promedio para los picos aislados de la muestra M1 con el proceso de deconvolución, con un total de once ciclos, obteniendo un FOM=2.0%

	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
$E(eV)$	0.680	0.768	1.083	1.097	2.096
$T(K)$	387	475	501	536	605
b	1.421	1.914	1.00	1.72	1.549
$s(s^{-1})$	1.90×10^8	1.47×10^8	2.06×10^{10}	4.74×10^9	1.53×10^{17}

En la figura 3.10 podemos observar el decaimiento de las curvas de TL de la muestra M1 irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad en rangos de 0 a 1440 min. Los picos a temperatura ambiente y 387 K son responsables del decaimiento de la TL, y después de la primera hora, el total de la TL decae en un 48%. Los picos 475, 501, 536 y 605 K se mantienen en ese tiempo, tal como lo muestra la figura insertada en la figura 3.10.

En la figura 3.11 podemos observar el decaimiento de las curvas de TL de la muestra M1. Después del AG se mantienen los picos PK3, PK4 y PK5, recombinándose los defectos asociados a los picos PK1 y PK2; por lo tanto los picos PK1 y PK2 son los responsables de la emisión de la AG. Después de la IRSL nos queda el pico PK5, por lo que la IRSL recombina los defectos asociados a los picos PK3 y PK4 de la TL; así que estos son responsables de la emisión de la IRSL. En esta misma figura tenemos las curvas de intensidad de AG e IRSL obtenidas a diferentes temperaturas, donde con este experimento podemos reafirmar la presencia del PK2, esto con el AG y notamos que después de realizar la IRSL se sigue notando su presencia.

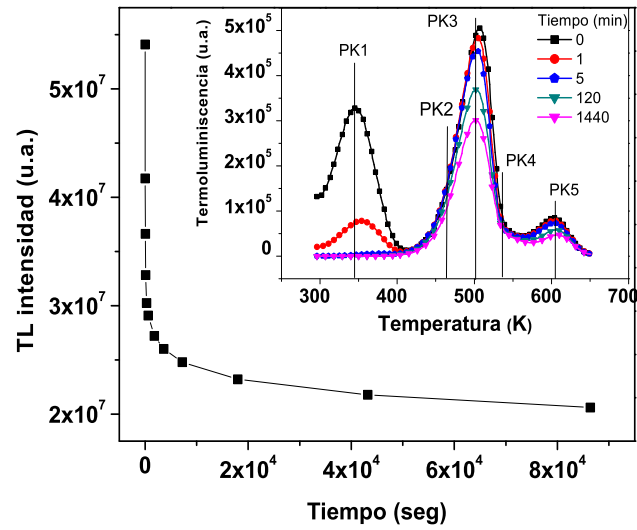


Figura 3.10: El decaimiento de las curvas de TL para la muestra M1 irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de oscuridad en rangos de 0 a 1440 min. La figura insertada muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo.

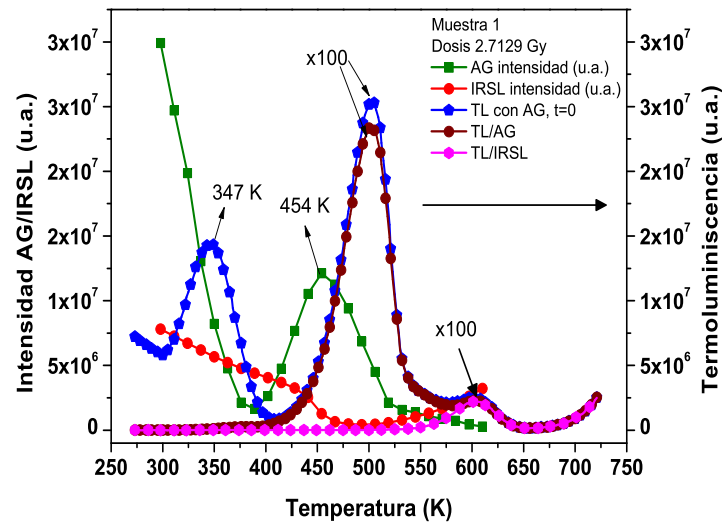


Figura 3.11: El decaimiento de las curvas de TL para un tiempo $t=0$, después del AG e IRSL para M1, irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de oscuridad en rangos de 0 a 1440 min.

Para ver la reproducibilidad de TL en M1, analizaremos los once ciclos de TL, AG e IRSL antes mencionados, los cuales están sujetos a una dosis de 2.74 Gy . La figura 3.12.a muestra la reproducibilidad para cada uno de estos experimentos, donde la muestra M1 presenta una buena estabilidad de TL, AG e IRSL durante las once lecturas de salida, presentando una reproducibilidad del 0.96%, 2.26% y 3.72%, respectivamente. Por pico de TL, los que mostraron una mejor reproducibilidad fueron los de alta temperatura $PK3 = 2.1\%$, $PK4 = 8.5\%$, $PK5 = 3.7\%$ después de haber sido irradiada a una misma dosis, la estimación de estos errores son producto del proceso de deconvolución. En la figura 3.12.b se muestra la reproducibilidad por pico de TL. En la tabla 3.2 podemos ver los resultados de la reproducibilidad por pico de TL y técnica empleada.

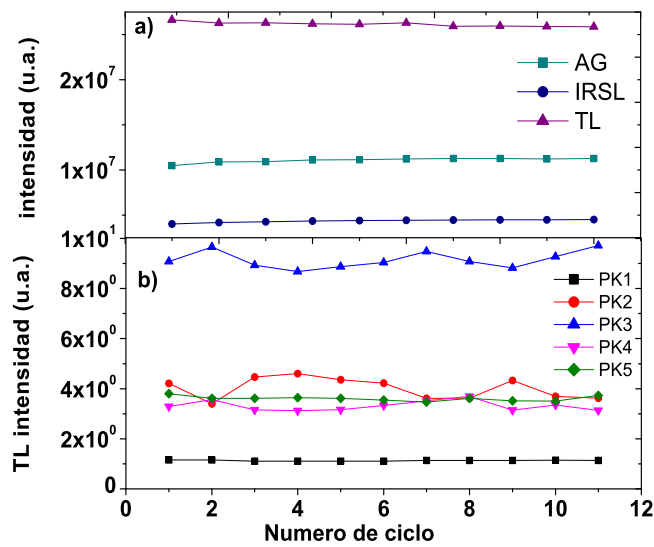


Figura 3.12: (a) Reproducibilidad de TL, AG e IRSL de M1 y (b) reproducibilidad por pico de TL, con irradiación beta a una dosis de 2.74 Gy .

Tabla 3.2: Reproducibilidad por picos de TL y técnicas TL, AG e IRSL. Donde \bar{X} = promedio del área bajo la curva, σ = desviación estándar, C_V = coeficiente de variación.

Picos TL	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
\bar{X}	1.48×10^5	3.08×10^6	1.80×10^7	2.37×10^6	2.66×10^6
σ	2.13×10^4	4.30×10^5	3.87×10^5	2.02×10^5	1.00×10^5
C_V	0.1434	0.1397	0.0214	0.0854	0.0375
Error (%)	14.34	13.97	2.14	8.54	3.75
Técnica	TL	AG	IRSL		
\bar{X}	2.61×10^7	1.11×10^7	4.36×10^6		
σ	2.50×10^5	2.51×10^5	1.62×10^5		
C_V	0.0095	0.0022	0.0037		
Error (%)	0.96	2.26	3.72		

El buen comportamiento dosimétrico lineal de AG, IRSL y TL en función de la dosis en un rango de dosis de $0.09 - 1 \text{ Gy}$, la estabilidad del decaimiento de TL después de una hora, y la reproducibilidad de TL, AG e IRSL, indican que M1 es un buen dosímetro para radiación *beta*. Además, podemos ver los efectos producidos debido a PE; observamos que el pico PK1 pudiera estar asociado a las impurezas de nitrógeno [96], los picos PK2, PK3 y PK4, asociados a defectos auto-intersticiales (I°) y vacancias cargadas negativamente (ND1), y PK5 asociado a agregados de defectos auto-intersticiales [38]. Además podemos ver es que al aplicar PE se favorece la producción de centros N-V, donde estos defectos dependerán en gran medida de la concentración de N inicial.

Muestra 2 (M2)

La figura 3.13 muestra las curvas de TL para la muestra M2 antes de ser sometida a algún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico. El pico TL de mayor intensidad está situado en 471 a 478 K , la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de $403 - 527 \text{ K}$, presenta una segunda banda en el rango 527 a 608 K y una tercera banda a bajas temperatura entre 329 a 471 K , con un máximo en 392 K . Como podemos ver, en esta muestra la banda ubicada en el rango 527 a 608 K corresponde a los picos PK4 y PK5 localizados en la muestra M1.

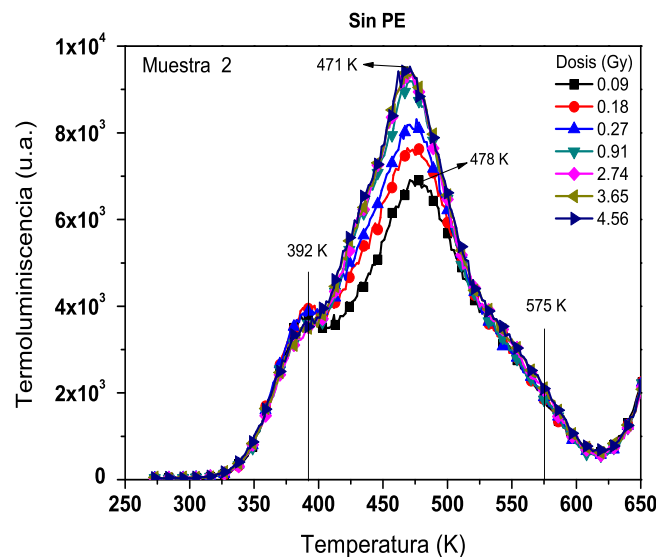


Figura 3.13: Curvas de brillo de la muestra M2 sin ningún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico.

La muestra M2 fue sometida a un primer PE en atmósfera de nitrógeno, posteriormente expuesta a radiación *beta* y después se tomaron las lecturas de TL, AG e IRSL, (ver figura 3.14). La curva de TL presenta tres bandas: la de baja temperatura está en el rango 309 a 394 K , mostrando un máximo entre 363 y 368 K ; la segunda banda de TL es asimétrica en el rango 394 a 579 K , donde presenta dos picos en 489 K y 543 K . Además podemos notar la aparición de una tercera banda en el rango de 543 a 653 K . Como podemos ver, esta muestra presenta un pico ubicado a 617 K , a diferencia de la muestra M1.

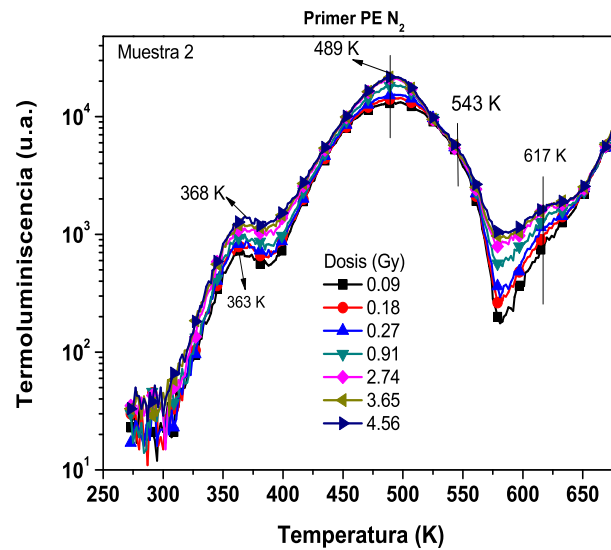


Figura 3.14: Curvas de brillo de la muestra M2 expuesta a un rango de dosis 0.091–4.56 Gy con radiación *beta* de ^{90}Sr , en un primer PE, en N_2 .

Se realizó un segundo PE a igual temperatura durante una hora, en vacío. Con una dosis acumulativa de radiación *gamma* de 500 kGy, y realizados los experimentos bajo exposición a radiación *beta*, las curvas de brillo de la muestra de diamante irradiadas presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en 500 K, y al parecer otros dos picos de TL de alta temperatura localizados en 563 y 626 K, así como un cuarto pico a baja temperatura ubicado en 377 K. Se observó un aumento de la TL al incrementarse la dosis de radiación ionizante *beta*, como se puede ver en la figura 3.15. Comparado con la muestra M1 hay una correspondencia en la posición del pico de baja temperatura a 377 K y el de mayor intensidad en 500 K.

Las curvas de brillo típicas después del primer PE en atmósfera de N_2 exhibieron notoriamente una banda de termoluminiscencia en el rango 399 a 597 K. También presentaron una pequeña banda de TL de baja intensidad comparada al pico de mayor intensidad, apenas perceptible en la región de temperatura 311–399 K con máximos de temperatura en el rango 363–391 K, atribuibles a la impureza nitrógeno. Sin embargo, con el sucesivo PE en vacío, se favoreció la definición de las bandas de TL a baja y alta temperatura, con una tercera banda en el rango de 597–655 K, a diferencia de M1 que no la presenta, incrementando su respuesta termoluminiscente.

El efecto de altas dosis de radiación *gamma* y PE sobre las curvas de brillo de la muestra M2 (ver 3.16) es principalmente el corrimiento del máximo de temperatura y el incremento en la señal termoluminiscente debido a los defectos que se generan en el material. La muestra de diamante incrementó su sensibilidad como consecuencia a la exposición previa a un tratamiento térmico y posterior exposición a la fuente de radiación *gamma* antes de la irradiación con ^{90}Sr . El pico ubicado a bajas temperaturas presenta una disminución en la intensidad, así como un corrimiento a temperaturas más bajas; el pico de mayor intensidad presenta un corrimiento a mayor temperatura así como un aumento en intensidad. Otra

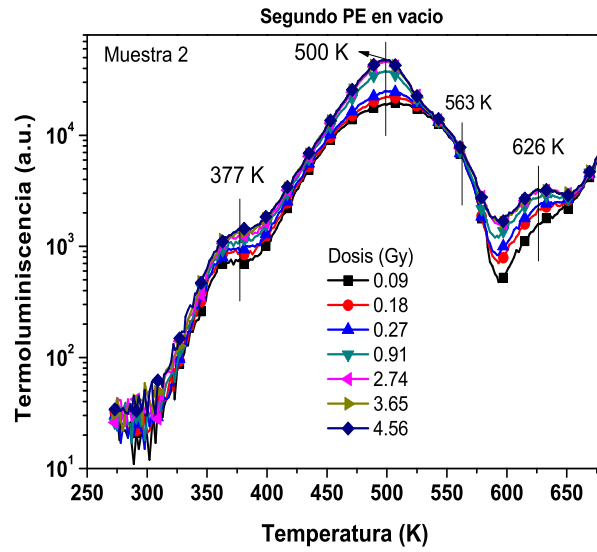


Figura 3.15: Curvas de brillo de la muestra M2 expuesta a un rango de dosis 0.091–4.56 Gy con radiación beta de ^{90}Sr , en un segundo PE, en vacío.

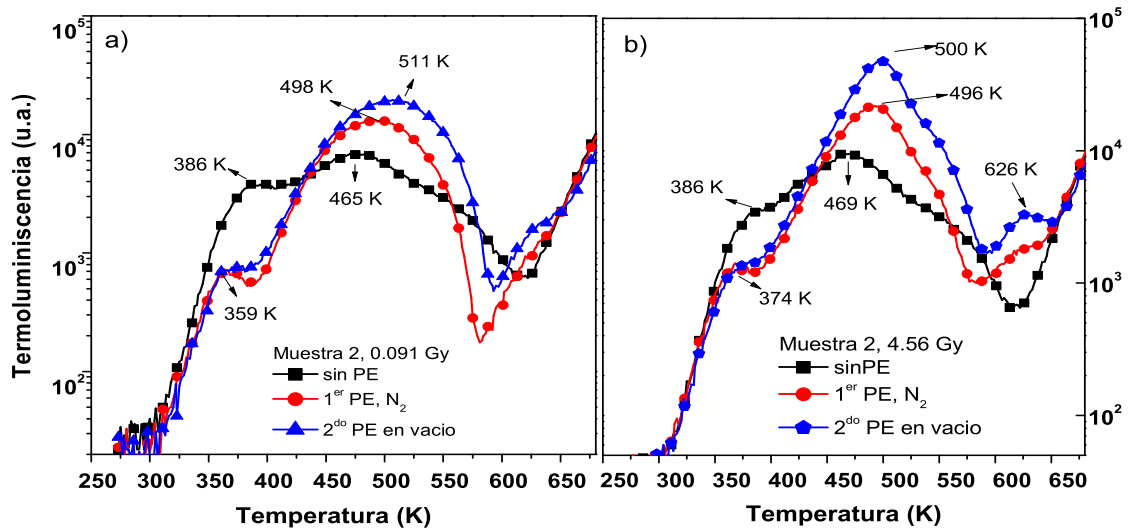


Figura 3.16: El efecto de altas dosis de radiación gamma y PE sobre las curvas de brillo de la muestra M2 a dos dosis: (a) 0.091 Gy y (b) 4.56 Gy.

característica que vemos es que después de aplicar los PE favorece la aparición de un pico a altas temperaturas ubicado en 626 K .

Antes de aplicar PE se encontró la región de linealidad aproximadamente en 0.09 a 0.27 Gy . La región de linealidad mejoró en el segundo PE de 0.090 a 0.45 Gy . Los efectos de no linealidad de la respuesta termoluminiscente con la dosis absorbida se observaron para supralinealidad, de 0.36 a 0.82 Gy , y saturación a 3 Gy . No obstante, cuando la muestra de diamante fue expuesta a un segundo PE en vacío, la supralinealidad se extendió en 0.82 a 3 Gy , sublinealidad en 3 a 4.5 Gy , y el fenómeno de saturación inició en 4.5 Gy . Parece que las altas dosis de radiación *gamma* y el TT en la muestra M2 generan distintos efectos sobre la eficiencia en la TL y, especialmente cuando el PE es en vacío, un cambio en el fenómeno de no linealidad como en M1, así como una mejoría en la linealidad. La Figura 3.17 ilustra el comportamiento termoluminiscente como función de la dosis de exposición a la radiación *beta*, y la figura insertada en 3.17 muestra la región de linealidad.

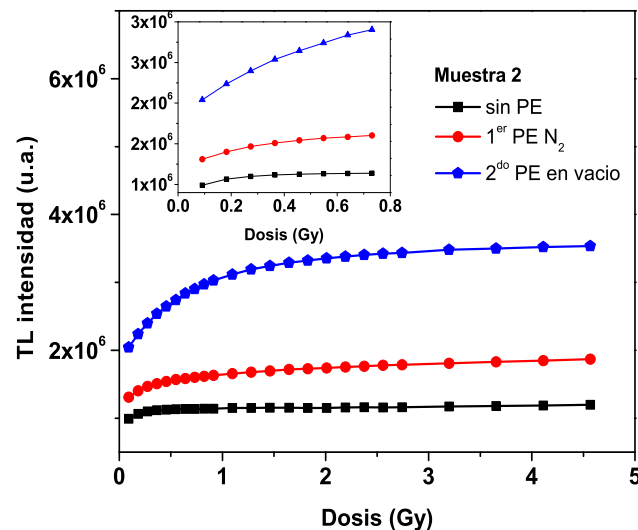


Figura 3.17: Respuesta TL en función de la dosis de radiación *beta* para la muestra M2, donde la insertada muestra la región de linealidad con un coeficiente de regresión $R=0.99$.

La muestra M2 muestra una pronunciada AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta*, causada por un vaciado de las trampas poco profundas ubicadas en 383 K y 455 K y, en una menor proporción, al pico ubicado en 496 K . En la figura 3.18 se muestra el decaimiento de la AG antes y después de aplicar PE. En la figura insertada en 3.18.(a, b y c) se ve la dosimetría para AG, donde presenta una región de linealidad antes de PE de $0.09 - .45\text{ Gy}$, que después de PE aumentó hasta 0.54 Gy , presentando un coeficiente de regresión de $R = 0.99$. Comparando con TL, con esta técnica aumentó la región de linealidad.

En la figura 3.19 podemos ver la IRSL que presenta M2 después de haber sido irradiada con radiación *beta*, la cual se produce por el vaciado de las trampas ubicadas en 496 y 544 K , así como en una menor proporción la ubicada en 626 K . La figura insertada en 3.19 muestra la dosimetría para IRSL, presentando una región de linealidad de 0.09 a 0.36 con un

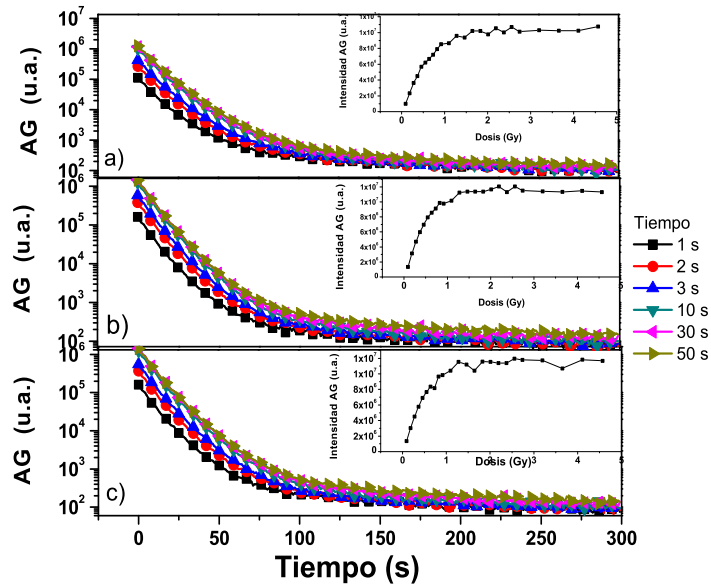


Figura 3.18: Curvas de decaimiento AG de la muestra M2, (a) antes de PE, (b) después de PE en N_2 y (c) PE en vacío, inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta en un rango de dosis de 0.096 a 4.56 Gy. La figura insertada en (a, b y c) muestra la dosimetría para AG.

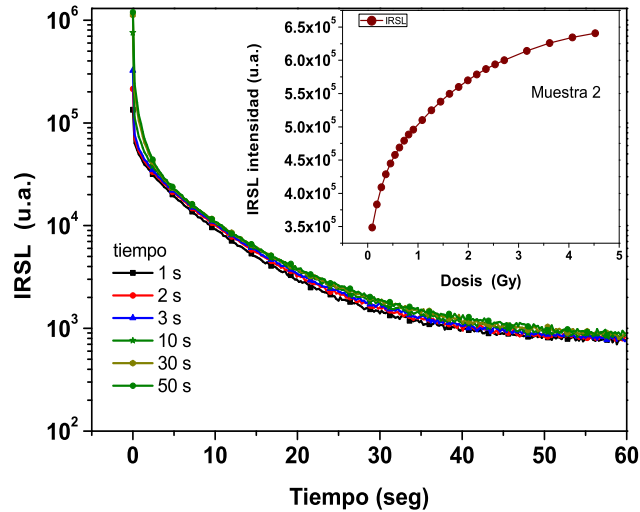


Figura 3.19: Curvas de decaimiento IRSL de la muestra M2 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta en un rango de dosis de 0.096 a 4.56 Gy.

coeficiente de regresión $R=0.98$. Para dosis superiores a 5 Gy se presenta una saturación en la señal de la IRSL.

De los resultados anteriores de dosimetría, las tres técnicas TL, AG e IRSL mostraron diferentes regiones de linealidad, donde la técnica que mostró una región de linealidad más grande fue la AG. En la figura 3.20 podemos ver cómo evolucionaron las curvas de dosimetría antes y después de PE. En 3.20.a vemos las curvas de dosimetría para AG. En 3.20.b se muestran las tres técnicas TL, AG e IRSL antes de PE después de haber sido irradiada con radiación *beta*. En 3.20.(c y d) se muestra la evolución de TL y AG después del primer y segundo PE.

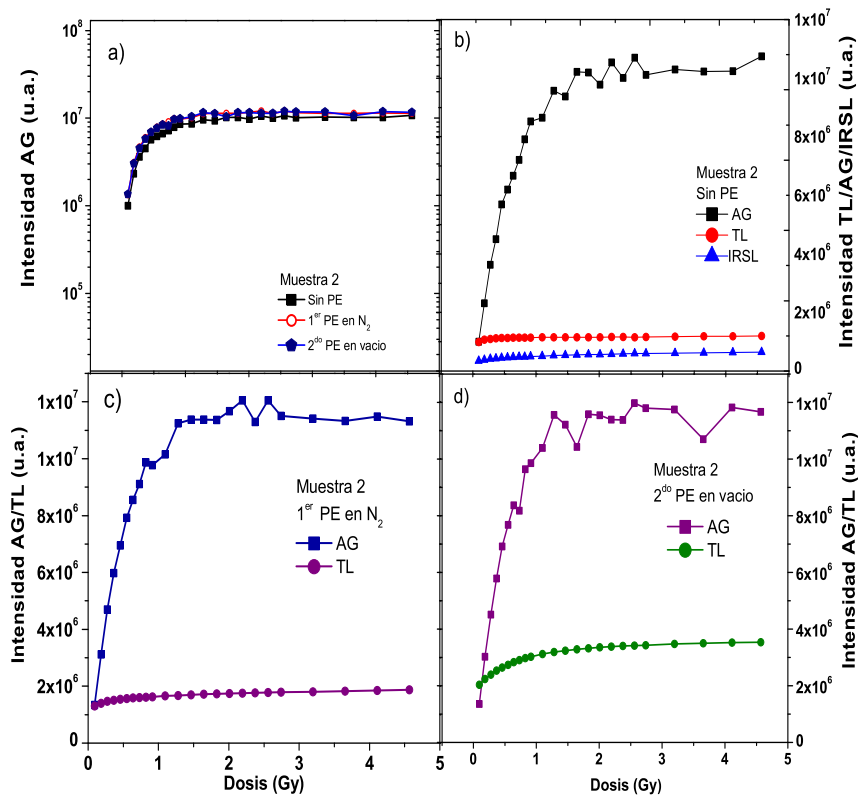


Figura 3.20: Curvas de dosimetría TL, AG e IRSL de la muestra M2 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta* en un rango de dosis de 0.096 a 4.56 Gy. (a) Dosimetría AG antes y después de PE, (b) dosimetría AG, TL e IRSL antes de PE, (c) dosimetría AG y TL en un primer PE y (d) dosimetría TL y AG en un segundo PE.

Para analizar la reproducibilidad consideramos once lecturas sucesivas a una dosis de 2.74 Gy antes y después de PE. Para estimar el número de picos de TL empleamos el método de McKeever. La figura 3.21.a muestra los resultados de este proceso, localizando los picos de TL alrededor de 380, 493, 530 y 575 K. Después, usando el método de levantamiento inicial encontramos valores preliminares para el valor de la energía de activación 0.65, 0.74, 1.07 y 1.25 eV. Con esta misma técnica notamos la presencia de un pico en 455 K, con un valor de energía de 0.78 eV usándolos como parámetros iniciales para realizar la deconvolución de las curvas de TL antes y después del PE. La figura 3.21.b muestra el ajuste

de las curvas de TL antes de PE. La figura 3.21.c muestra el ajuste de las curvas de TL después de PE, y la figura insertada en 3.21.c muestra el pico localizado a 383 K, en un rango de temperatura de 330 – 420 K; además podemos notar la aparición de un pico a altas temperaturas en 626 K.

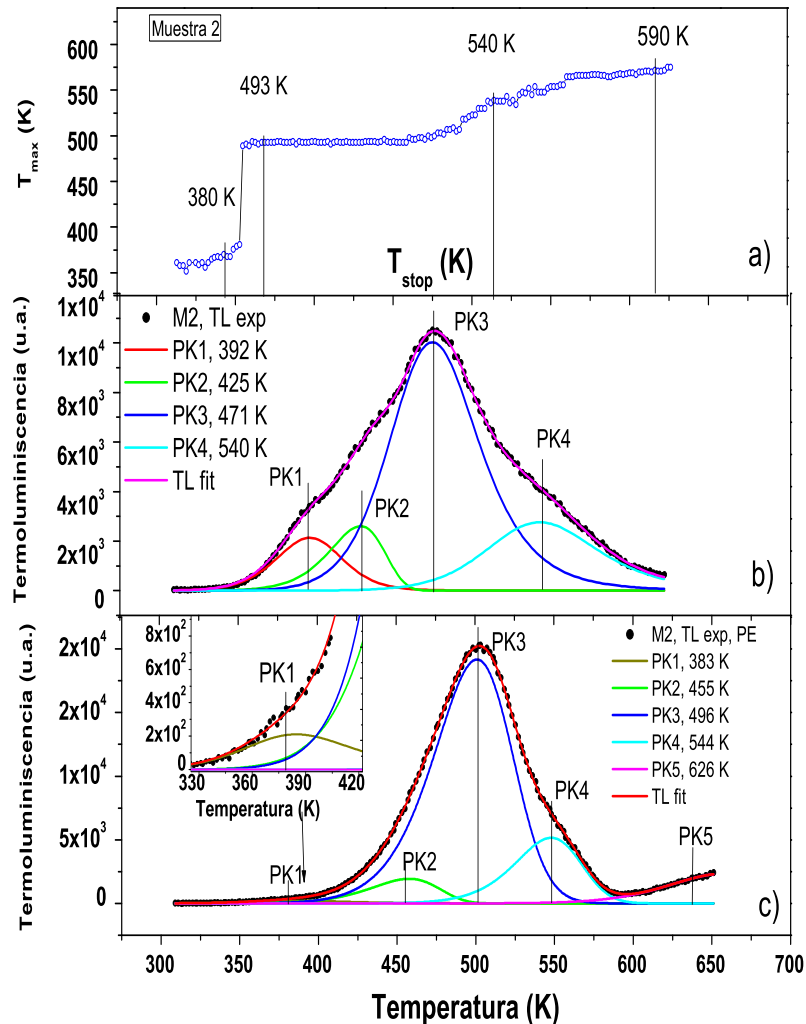


Figura 3.21: (a) Curva $T_{max} - T_{stop}$ de la muestra M2 irradiado con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy obtenida por el método de McKeever. (b) y (c) deconvolución de la curva de TL antes y después de PE, respectivamente. Donde la línea punteada es la medición de la intensidad TL y la línea suave es el resultado del ajuste. Ambas fueron obtenidas mediante el programa Origin Lab versión (9.03).

En la tabla 3.3 se muestran los parámetros promedio de ajuste obtenidos para los picos de once ciclos de TL antes y después de PE. Se obtuvo un FOM de 1.47% y 1.1%, antes y después de PE, respectivamente. Observamos un corrimiento de la posición de los picos a temperaturas más bajas; además notamos que los picos PK3 y PK4 cambian considerablemente de cinética antes y después del PE esto puede deberse a que hay un fuerte reatrapamiento. Algunos autores han reportado este tipo de irregularidad en los parámetros como en el orden de la cinética y factor de frecuencia [5, 84].

Tabla 3.3: *Parámetros promedio para los picos aislados de la muestra M2 expuesta a radiación β obtenidos con el proceso de deconvolución, con un total de once ciclos. Obteniendo un FOM antes y después de PE, de 1.47% y 1.1% respectivamente.*

M2	Parámetro	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
Antes PE	$E(eV)$	0.8	0.87	0.93	0.98	
	$T(K)$	392	425	471	540	
	b	1.24	1.04	1.90	1.99	
	$S(s^{-1})$	5.74×10^9	7.13×10^9	2.24×10^9	2.75×10^8	
Después PE	$E(eV)$	0.49	0.781	0.915	1.293	1.33
	$T(K)$	383	455	496	544	626
	b	1.726	1.022	1.20	1.13	1.989
	$S(s^{-1})$	5.86×10^7	1.41×10^8	4.73×10^8	2.91×10^{11}	2.96×10^{10}

En la figura insertada en 3.22 podemos observar el decaimiento de las curvas de TL después de la AG, irradiada a una dosis de 2.74 *Gy* en condiciones de obscuridad en rangos de 0 a 24 horas antes (a) y después (b) de PE. Observamos que después de PE aumenta la señal TL y, por lo tanto, tenemos un menor decaimiento ya que los picos de baja temperatura 383 y 455 *K* tienen una mayor señal antes de PE que después de PE; además los de alta temperatura incrementan su intensidad después de PE. Los picos de baja temperatura a 383 y 455 *K* son responsables del decaimiento de la TL después de la primera hora el total de la TL decae en un 40%. Los picos 496, 544 y 626 *K* se mantienen en ese tiempo, tal como se muestra la figura 3.22, antes y después de PE respectivamente.

En la figura 3.23 vemos la TL resultante después del AG, manteniéndose los picos PK3, PK4 y PK5 recombinándose los defectos asociados a los picos de baja temperatura PK1 y PK2 por lo que estos picos de TL son los responsables de la emisión de AG. Después de aplicar IRSL, en la TL resultante se presenta solo el pico de alta temperatura PK5, recombinándose los defectos asociados a los picos PK3 y PK4 de TL, y decimos que los picos PK3 y PK4 son los responsables de la IRSL. Un segundo experimento en este grafico es la emisión de la AG e IRSL a diferentes temperaturas y cómo podemos ver en la curva de AG se confirma la presencia del pico PK2 y de igual manera con la IRSL.

Para ver la reproducibilidad de la muestra M2 analizamos los once ciclos de TL, AG e IRSL antes mencionados, los cuales están sujetos a una dosis de 2.74 *Gy*. La figura 3.24.a muestra la reproducibilidad antes PE. La muestra presenta una buena estabilidad de TL durante las once lecturas de salida, con una reproducibilidad del 7.6%. Los cuatro picos definidos antes de PE mostraron una baja reproducibilidad (ver tabla 3.4). En la figura 3.24.b podemos ver la reproducibilidad de las curvas de TL después de PE, presentando una buena estabilidad de la curvas tanto la TL como los picos de TL durante las once lecturas de salida, con una reproducibilidad acumulada por debajo del 0.52%, y por pico, los que mostraron una mejor reproducibilidad fueron PK3, PK4 y PK5 (ver tabla 3.4). Los errores

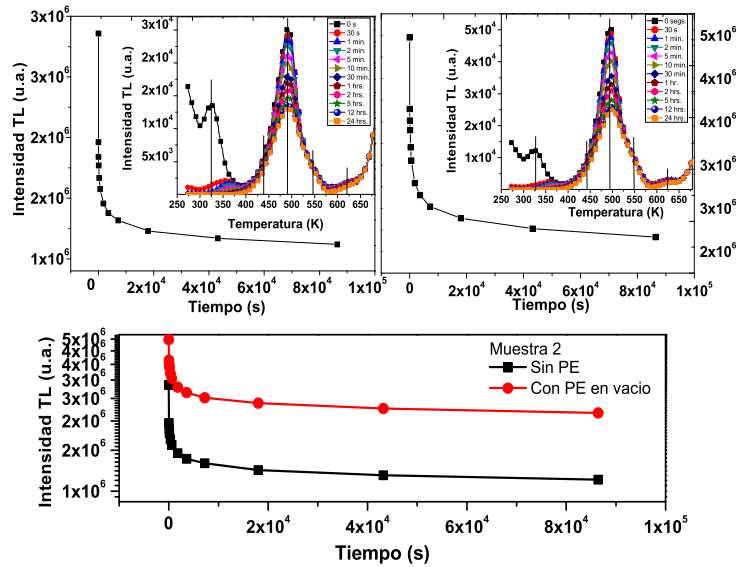


Figura 3.22: (a) y (b) decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo antes y después de PE. La figura insertada en ambas muestra el decaimiento de las curvas de TL para M2, irradiada a una dosis de 2.74 Gy, en condiciones de oscuridad en rangos de 0 a 24 hrs.

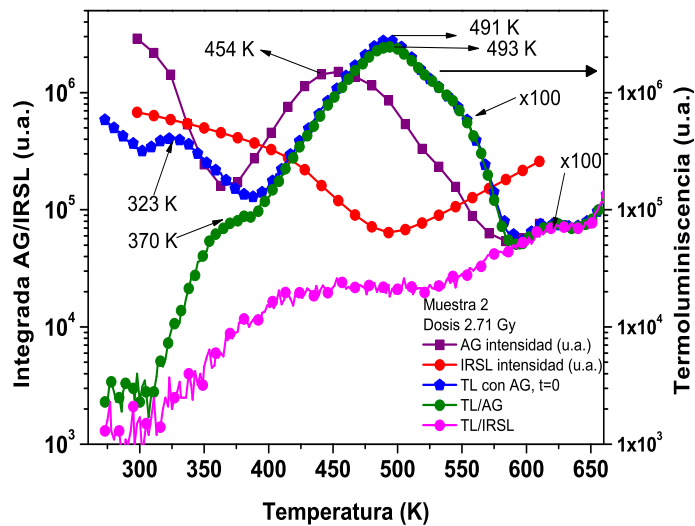


Figura 3.23: Decaimiento de las curvas de TL a un tiempo $t=0$, después del AG e IRSL para M2, irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de oscuridad en rangos de 0 a 1440 min.

obtenidos por pico antes y después de PE son debido al proceso de deconvolución. En la figura 3.24.c se muestra la reproducibilidad de TL, AG e IRSL antes y después de PE. En la tabla 3.4 mostramos un resumen de la reproducibilidad por técnica, notando que las tres técnicas TL, AG e IRSL muestran una reproducibilidad por debajo del 2% después de PE.

Tabla 3.4: *Reproducibilidad (por pico) por medio de las tres técnicas TL, AG e IRSL. Donde \bar{x} =promedio del área bajo la curva, σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación, TL_a = antes de PE y TL_b =después de PE.*

Pico TL_a	PK1	PK2	PK3	PK4	
\bar{x}	1.13×10^5	1.45×10^5	8.41×10^5	2.51×10^5	
σ	1.66×10^4	2.39×10^4	7.48×10^4	1.39×10^4	
C_V	0.147	0.165	0.0889	0.0557	
Error(%)	14.7	16.5	8.89	5.57	
Pico TL_b	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
\bar{x}	1.37×10^4	1.28×10^5	1.24×10^6	2.61×10^5	1.01×10^5
σ	1.69×10^3	1.39×10^4	1.65×10^4	1.70×10^4	5.26×10^3
C_V	0.124	0.1079	0.0133	0.0650	0.0516
Error(%)	12.4	10.79	1.33	6.50	5.16
Técnica	TL_a	TL_b	AG	IRSL	
\bar{x}	1.35×10^6	1.75×10^6	3.86×10^6	4.26×10^5	
σ	1.02×10^5	9.23×10^3	4.48×10^4	2.46×10^3	
C_V	0.0761	0.0052	0.0116	0.0057	
Error (%)	7.61	0.52	1.16	0.57	

La Figura 3.25 muestra un análisis de desvanecimiento por pico, en relación con T_{max} e intensidad, donde podemos ver claramente cómo se comportan las curvas de TL antes y después de PE. Los círculos vacíos indican antes de PE, y los llenos después de PE. Podemos notar que después de PE las intensidades de los picos se incrementan en una proporción de 1 a 3 para PK1, de 1 a 15 para PK2, de 1 a 51 para PK3 y de 1 a 46 para PK4. El pico PK5, como mencionamos anteriormente, se generó después de PE. Además notamos que PK2 es cinco veces mayor que PK1, pero es aproximadamente tres veces menor que PK3 y PK4. Como vemos en la figura 3.16, el pico PK1 presenta un corrimiento a temperaturas más bajas de 392 a 383 K; PK2, PK3 y PK4 a temperaturas más altas, es decir, de 425-455, 471-496 y 540-544 K, respectivamente.

En resumen, la muestra M2 exhibe un AG inmediatamente después de irradiar con radiación *beta*, causada por el vaciado térmico de las trampas de baja temperatura ubicados en 383 y 455 K. Las curvas de TL constan de cinco picos después de aplicar PE ubicados en 383, 455, 496, 544 y 626 K. Debido al buen comportamiento dosimétrico AG, TL e IRSL lineal en un rango de dosis de 0.09 – 0.54 Gy, la estabilidad del decaimiento de TL después de una hora, y la reproducibilidad de TL, son una buena aplicación dosimétrica de TL bajo radiación *beta*. Además, notamos que los sucesivos PE favorecen la definición de un pico de TL a altas temperaturas PK5, la cual puede estar relacionada a diferentes configuraciones de I^0 [38], así como la producción de centros N-V. Podemos mencionar que el pico PK1 pudiera estar relacionado a las impurezas de nitrógeno [96], y los picos de TL PK2, PK3 y PK4 asociado a los defectos I^0 y ND1 [38]. Para esto último sin embargo es necesario experimentos como fotoluminiscencia para observar si los picos de TL están o no asociados a esos defectos.

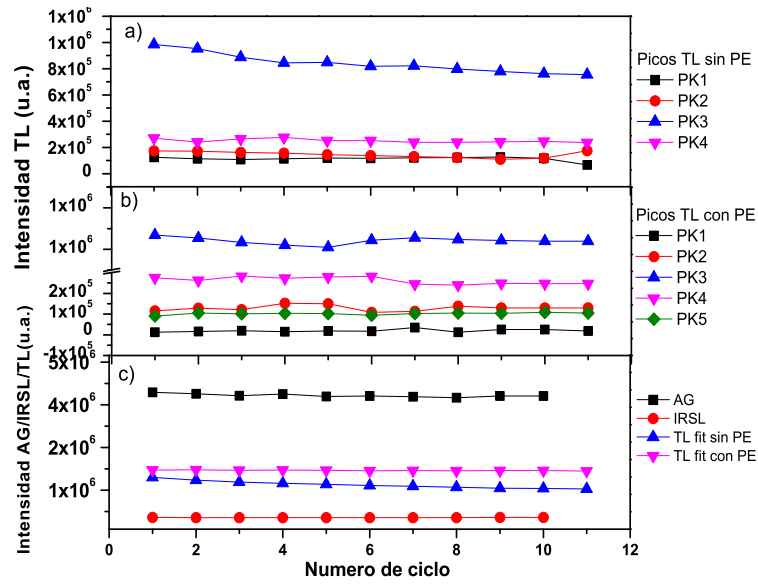


Figura 3.24: *Reproducibilidad por pico de TL de muestra M2 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, antes (a) y después de PE (b). (c) Reproducibilidad por técnica*

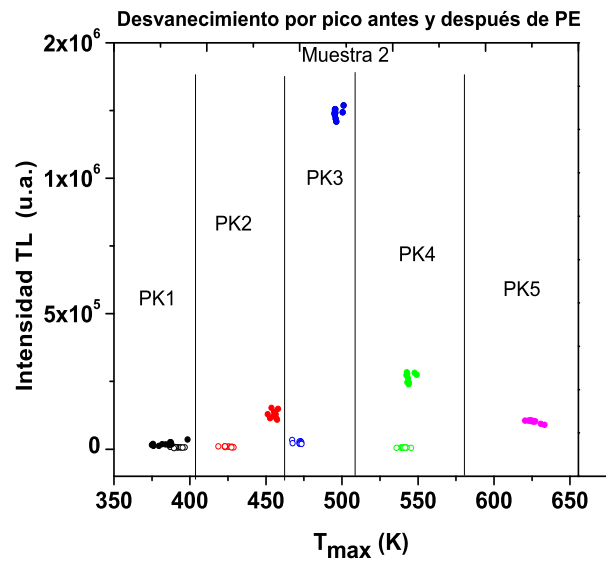


Figura 3.25: *Decaimiento por pico de TL de muestra M2 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, antes (círculos vacíos) y después de PE (círculos llenos)*

Muestra 3 (M3)

La figura 3.26 muestra las curvas de TL para la muestra M3 antes de ser sometida a algún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico. El pico TL de mayor intensidad está situado en 464 K, la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 408 a 503 K. Notamos una segunda banda a bajas temperatura localizado en el rango de 313 a 408 K, así como una tercera banda que entre 503 y 604 K. Como podemos ver esta muestra no presenta picos de alta temperatura, al igual que la muestra M2.

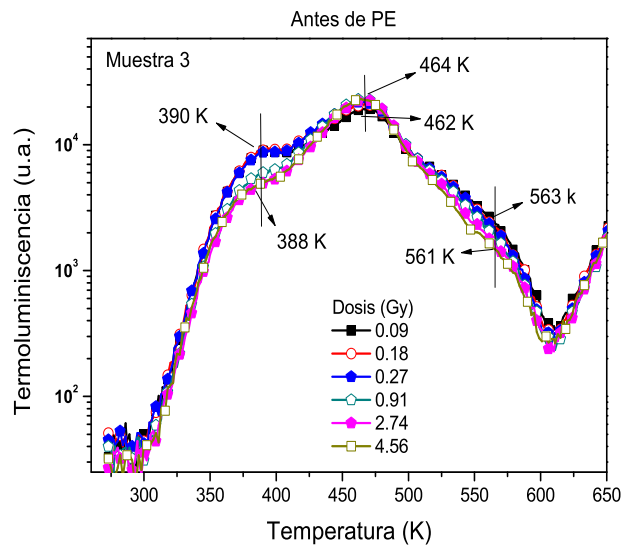


Figura 3.26: *Curvas de brillo de la muestra M3 sin ningún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico.*

El primer PE se realizó en atmósfera de nitrógeno; luego fue expuesta a radiación *beta* y después se tomaron las lecturas de TL, AG e IRSL (ver figura 3.27). El pico TL de mayor intensidad está situado en 489 K, la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 385 – 568 K, la banda definida a baja temperatura se hizo más estrecha y definida en el rango entre 309 y 385, además podemos notar la aparición de un posible pico a alta temperatura situado en 617 K.

Se realizó un segundo PE a igual temperatura durante una hora en vacío. Con una dosis acumulativa de radiación *gamma* de 500 kGy, y realizados los experimentos bajo exposición a radiación *beta*, las curvas de brillo presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en 500 K, localizado en una banda ancha definida en el rango de 385 – 579 K; además se mantiene la misma banda de baja temperatura localizada entre 309 y 385 K, y al parecer un pico TL de alta temperatura en 626 K, observándose un aumento de la TL al incrementarse la dosis de radiación ionizante *beta*, como se observa en la Figura 3.28.

Las curvas de brillo típicas después del primer PE en atmósfera de N_2 exhibieron notoriamente una banda de termoluminiscencia. Aunque también presentaron una pequeña

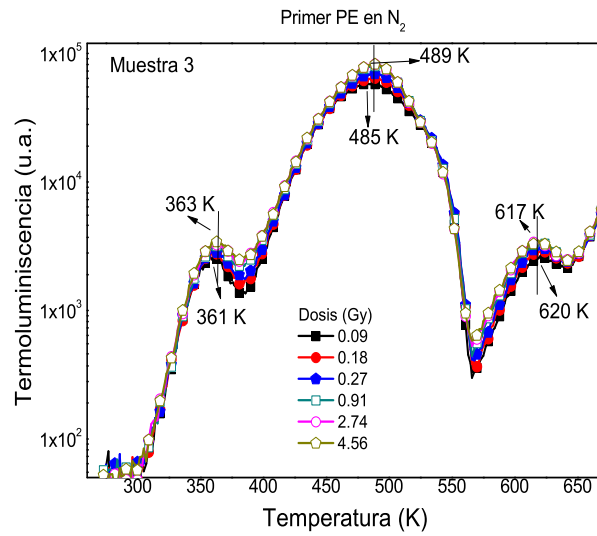


Figura 3.27: Curvas de brillo de la muestra M3 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ^{90}Sr , en un primer PE en N_2 .

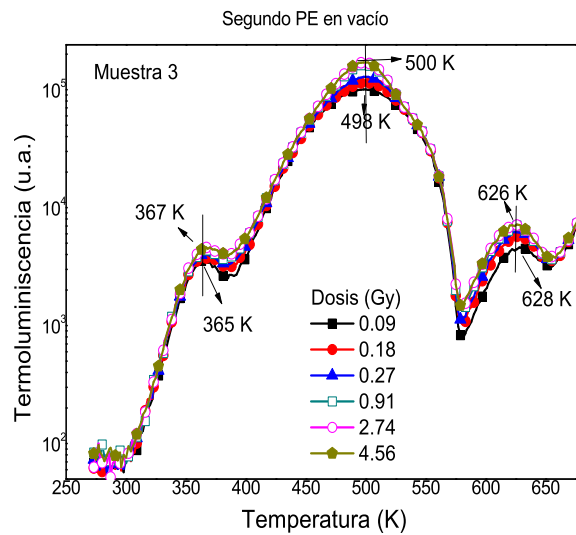


Figura 3.28: curvas de brillo de la muestra M3 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ^{90}Sr , en un segundo PE en vacío.

banda de TL de baja intensidad comparado al pico principal y apenas perceptible en la región de temperatura 309 – 385 K, con máximos en el rango 361 – 363 K, atribuibles a la impureza de nitrógeno [96]. Sin embargo, con el sucesivo PE en vacío el pico se desplazó a la derecha en un rango de 365 – 367 K, favoreciendo además la definición de las bandas de TL a baja temperatura, haciéndolas más estrechas al igual que la definición de una tercera banda a alta temperatura localizada en el rango de 579 – 651 K.

El efecto de la exposición a diferentes dosis de radiación *gamma* acumulativa y posterior TT a 1073 K durante una hora, sobre las curvas de brillo de la muestra M3 es principalmente el corrimiento del máximo de temperatura: el de baja temperatura a la izquierda y el de mayor intensidad a la derecha, así como el incremento en la señal termoluminiscente; además se favoreció la definición de un pico a altas temperaturas, como ocurrió con la muestra M2. La muestra de diamante incrementó su sensibilidad como consecuencia de la exposición previa a diferentes dosis de radiación *gamma* y TT. En la Figura 3.29 pueden observarse las curvas TL de la muestra M3 de diamante HPHT Ib a 0.091 y 4.56 Gy, respectivamente, después del tratamiento mencionado. Podemos notar que después de PE las curvas de TL presentan una mayor estabilidad.

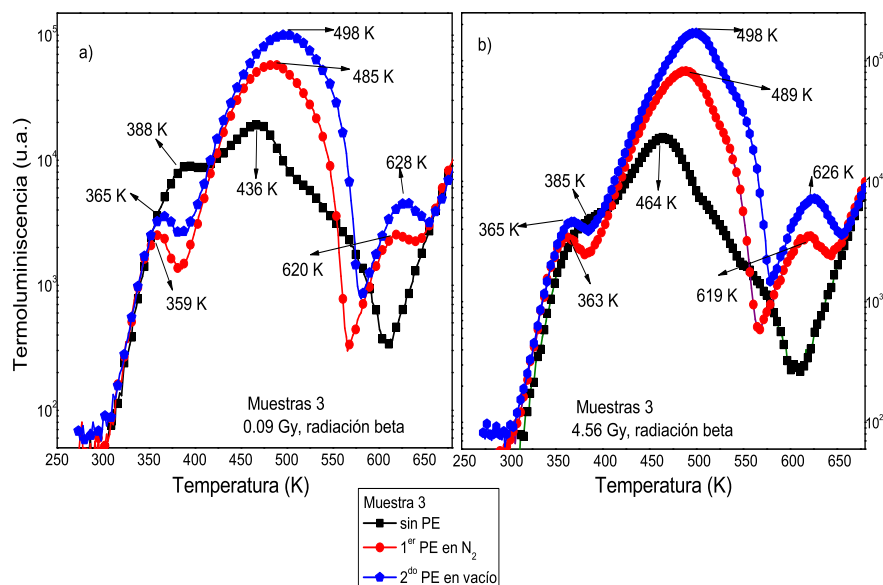


Figura 3.29: El efecto de altas dosis de radiación *gamma* y TT sobre las curvas de brillo de la muestra M3 a dos dosis: (a) 0.091 Gy, y (b) 4.56 Gy.

Antes de aplicar PE la muestra M3 presenta un comportamiento “anómalo”, que pudiera estar relacionado con un fuerte reatrapamiento donde puede o no existir emisión de luz (ver figura insertada en 3.30), presentando una región de linealidad de 0.09 a 0.27 Gy. Después de aplicar el primer PE en una atmósfera de N_2 la región de linealidad se encontró aproximadamente en 0.09 a 0.54 Gy con un coeficiente de regresión de $R=0.98$, corrigiendo

ese comportamiento “anómalo” en la dosimetría de TL. Los efectos de no linealidad de la respuesta termoluminiscente con la dosis absorbida se observaron para supralinealidad de 0.54 a 0.91 Gy, y saturación a 3 Gy, respectivamente. No obstante, cuando a la muestra se le aplicó nuevamente un PE en vacío, la supralinealidad se extendió de 0.91 a 3 Gy, la sublinealidad de 3 a 4.5 Gy, y el fenómeno de saturación inició en 4.5 Gy, respectivamente, manteniéndose la misma región de linealidad que en el primer PE. Parece que las altas dosis de radiación *gamma* y el TT en la muestra M3 generan distintos efectos como una mejor eficiencia en la TL. Además cuando se aplicó el PE en vacío, se generó un cambio en el fenómeno de linealidad. La Figura 3.30 ilustra el comportamiento termoluminiscente como función de la dosis de exposición a la radiación *beta*, y la figura insertada muestra la región de linealidad.

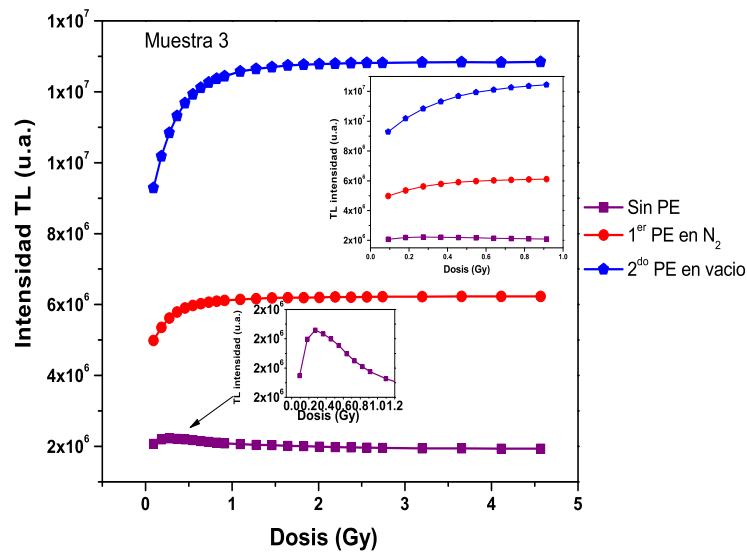


Figura 3.30: Respuesta TL en función de la dosis de radiación *beta* para la muestra M3. La figura insertada indica la región lineal alrededor de 0.09 – 0.5481 Gy con un coeficiente de regresión de 0.98

La muestra M3 muestra una pronunciada AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta*, y se incrementa la señal a medida que aumenta la dosis de radiación el cual es causado por un vaciado de las trampas poco profundas localizadas en 373 y 454 K, y en una menor proporción la ubicada en 490 K, ver Figura 3.31. La figura insertada en 3.31.a muestra el AG antes de aplicar PE, vemos un comportamiento “anómalo” al igual que en las curvas de dosimetría para TL antes del PE, presentando una linealidad de 0.091 – 0.27 Gy con un coeficiente de regresión de R=0.98. La figura insertada en 3.31 (b y c) muestra el AG después del primer y segundo PE mejorando la región de linealidad aumentando de 0.27 – 0.54 con un coeficiente de regresión de R=0.98. Además podemos notar la corrección de ese comportamiento “anómalo”, que presentan la señal de TL y AG.

La Figura 3.32 muestra el decaimiento IRSL antes de PE, el cual podremos asociar a los picos localizados en 490 y 527 K. La figura insertada en 3.32 representa la respuesta IRSL en función de la dosis de radiación *beta*, la cual presenta una región de linealidad en un rango de 0.091 – 0.63 con un coeficiente de regresión de R=0.98. Podemos notar que

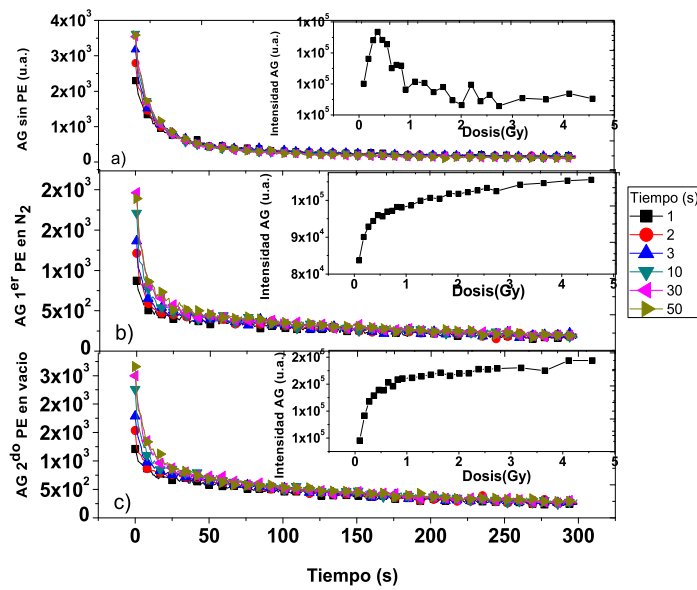


Figura 3.31: Curvas de decaimiento AG antes y después de PE de la muestra M3 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis de 0.091 a 4.56 Gy. Las figuras insertadas muestran la respuesta AG en función de la dosis de radiación beta: (a) antes de PE, (b) PE en N_2 y (c) PE en vacío.

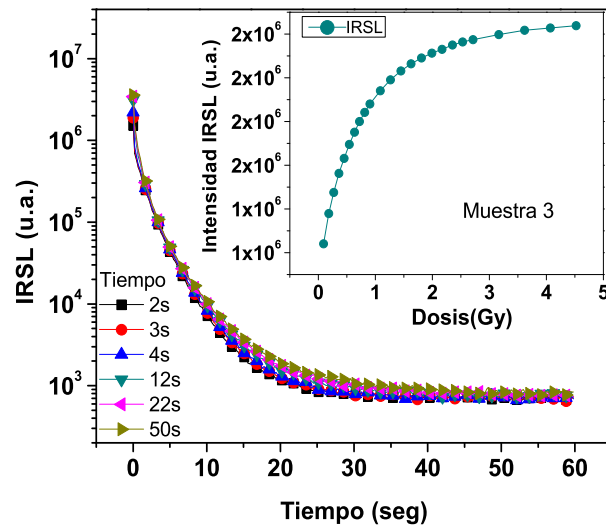


Figura 3.32: Curvas de decaimiento IRSL antes de PE de la muestra M3 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis de 0.091 a 4.56 Gy. La figura insertada muestra la respuesta IRSL en función de la dosis de radiación beta.

no se presenta el comportamiento “anómalo” que presentaron las respuestas de TL y AG antes de PE y, como vemos, la IRSL está asociada a los picos posicionados en 490 y 527 K, y la AG a los de baja temperatura; de esta forma podemos decir que ese comportamiento se debe a los picos posicionados en 373 y 454 K los cuales son atribuibles a la impureza de nitrógeno [96].

La respuesta TL, AG e IRSL en función de la dosis de radiación beta fue mejorando después de aplicar PE. La Figura 3.33.a muestra cómo fue evolucionando AG antes y después de aplicar PE. Como vimos anteriormente, después de aplicar PE la señal de TL se incrementó, al igual que la señal de AG. En la figura 3.33.b vemos la respuesta dosimétrica de las tres técnicas TL, AG e IRSL antes de PE, donde notamos que las señales de AG y TL presentan el mismo comportamiento “anómalo” y que la dosimetría IRSL no presenta, por lo que podemos asociarlo a los picos de baja temperatura. Las Figuras 3.33.(c y d) muestran el comportamiento de la dosimetría para AG y TL después de aplicar el primer y segundo PE. Las que presentaron una mayor linealidad antes de PE fue IRSL en un rango de 0.091 – 0.63 Gy y después de PE fue la TL con un rango de 0.091 – 0.57 Gy.

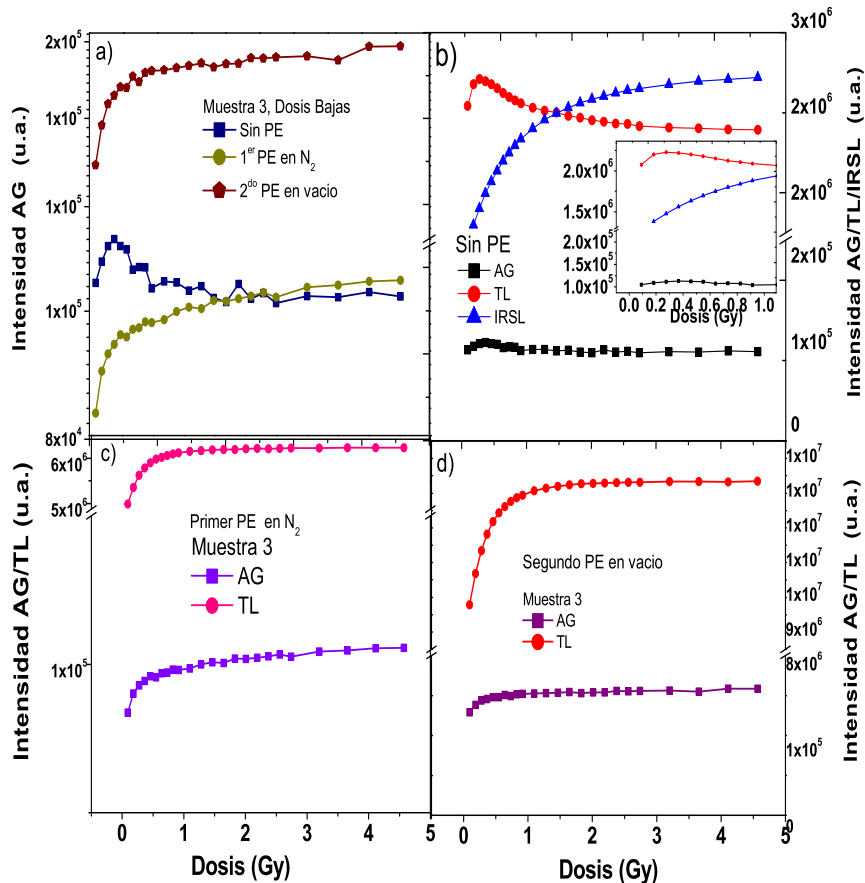


Figura 3.33: (a) Curvas de decaimiento AG de la muestra M3 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis 0.096 y 4.56 Gy respectivamente. (b) Comparación de las técnicas AG, TL e IRSL antes de PE, (c,d) comparación de las técnicas TL y AG después de primer y segundo PE.

Para analizar la estabilidad de la señal de TL consideramos once lecturas sucesivas a una dosis de 2.74 *Gy* antes y después de PE analizando cada una de ellas por separado. Para analizar la reproducibilidad deconvolucionamos las curvas de TL, por lo que es necesario determinar el número de picos TL y empleamos el método de McKeever. La Figura 3.34.a muestra los resultados de este proceso, localizando los picos de TL alrededor de 380, 487, 520 y 618 *K*. El pico 520 *K* es observado con esta técnica experimental, y obteniendo así un mejor ajuste de las curvas de TL.

Posteriormente, usando el método de levantamiento inicial encontramos valores preliminares de la energía 0.88, 0.99, 1.26, y 1.91 *eV*, así como la presencia de otro pico a 454 *K* con un valor de energía de 0.9 *eV*. Usamos estos datos como parámetros iniciales de ajuste para nuestra curvas de TL antes y después del PE con el programa Origin Lab versión 9.03, con un modelo de TL de cinética de orden general 2.16. La Figura 3.34.b muestra el ajuste de las curvas de TL antes de PE. La Figura 3.34.c muestra el ajuste de las curvas de TL después de PE, y la figura insertada en 3.34.c muestra el pico localizado a 372 *K*, en un rango de temperatura de 300 – 420 *K*. Podemos notar la aparición de un pico a altas temperaturas en 619 *K*.

La tabla 3.5 muestra los parámetros promedio de ajuste obtenidos para los picos de TL antes y después de PE, donde la muestra fue irradiada a una misma dosis. EL FOM obtenido fue de 2.02% antes de PE y de 0.81% después de PE, presentando una mejoría significativa. La variabilidad que se presentan en los parámetros antes y después de PE, puede deberse a al hecho de que los valores considerados para la energía no hayan sido los más adecuados y por consiguiente el resto de los parámetros se ven afectados. Otra característica que podemos observar es que hay un corrimiento en la posición de los picos, antes y después, así como una disminución en los picos PK1, PK2, y un aumento en PK3 y PK4, que pudiera estar asociado a los defectos I^0 y ND1 [38]. Además notamos que los diferentes PE favorecieron la formación del pico PK5, el cual puede estar relacionado con la formación de agregados de I^0 [38].

Tabla 3.5: *Parámetros promedio para los picos aislados de la muestra M3 de diamante HPHT Ib expuesto a radiación β obtenido con el proceso de deconvolución, con un total de once ciclos. EL FOM obtenido fue de 2.02% antes de PE y de 0.81% después de PE.*

Muestra 3	Parámetro	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
Antes PE	$E(eV)$	0.886	0.719	1.144	1.368	
	$T(K)$	389	462	507	557	
	b	1.99	1.00	1.511	1.834	
	$s(s^{-1})$	1.56×10^{12}	1.75×10^7	1.02×10^{12}	2.92×10^{14}	
Después PE	$E(eV)$	0.869	0.926	0.991	1.266	1.925
	$T(K)$	373	454	490	527	622
	b	1.823	1.465	1.168	1.020	1.993
	$s(s^{-1})$	2.57×10^{11}	4.68×10^9	5.04×10^9	3.67×10^{11}	2.26×10^{15}

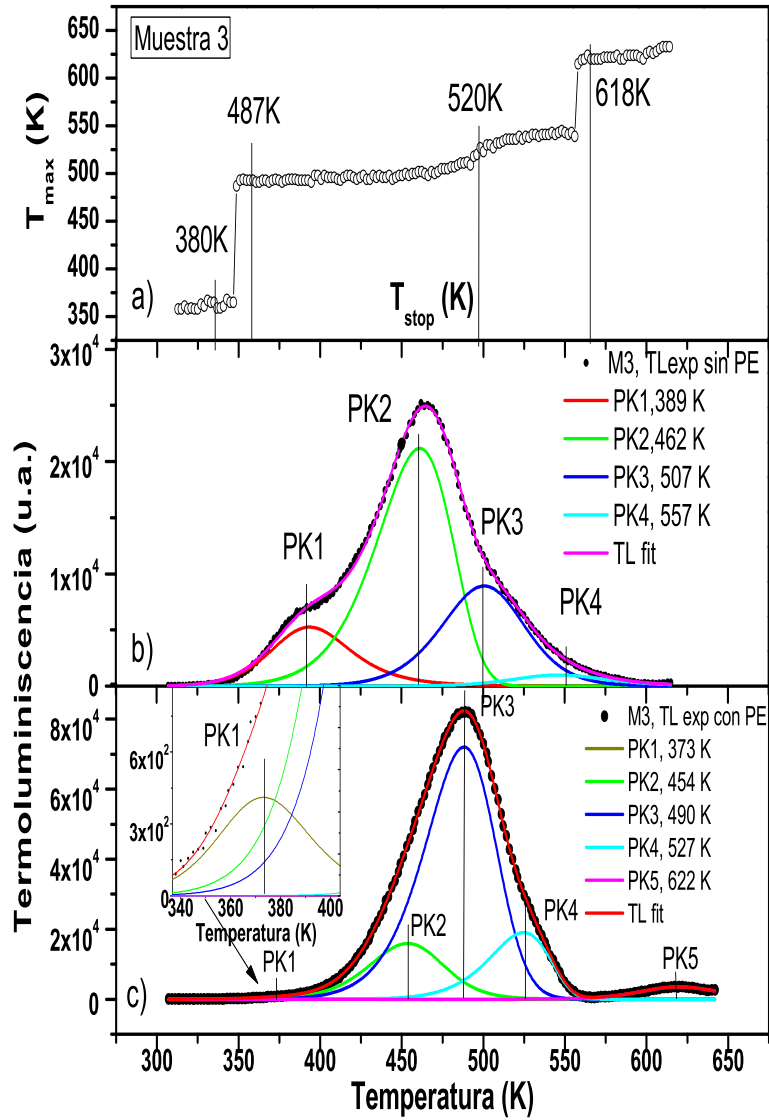


Figura 3.34: (a) Curva $T_{max} - T_{stop}$ irradiado con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy obtenida por el método de McKeever. (b) Deconvolución de la curva de TL antes de PE. (c) Deconvolución de la curva de TL después de PE. La línea punteada es la medición de la intensidad de TL y la línea suave es el resultado del ajuste.

En la Figura 3.35.(a,b) podemos observar el decaimiento de las curvas de TL irradiado a una dosis de 2.74 K en condiciones de obscuridad en rangos de 0 a 24 hrs antes y después de PE. Los picos de baja temperatura son responsables del decaimiento de la TL, y después de la primera hora el total de la TL decae en un 40%. Los picos PK2, PK3, PK4, PK5 se mantienen en ese tiempo, tal como lo muestra la figura insertada (a) antes y (b) después de PE respectivamente. En la Figura 3.35.c podemos notar un aumento en la respuesta TL después del PE.

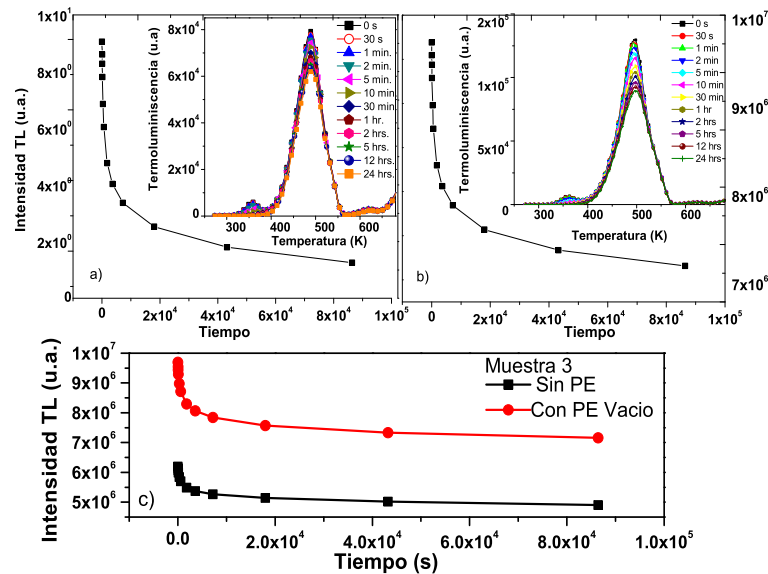


Figura 3.35: Decaimiento de las curvas de TL para la muestra M3 irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad en rangos de 0 a 24 hrs (a) antes y (b) después de PE. La figura insertada en (a) y (b) muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo.

En la figura 3.36 podemos ver la TL para un tiempo $t = 0$, la TL resultante después de AG en la cual se mantienen los picos PK3, PK4 y PK5 recambiándose los defectos asociados a los picos de baja temperatura PK1 y PK2 por lo que podemos decir que estos picos de TL son los responsables de la emisión de la AG. Después de aplicar IRSL, la TL resultante sólo se presenta el pico PK5, así que la IRSL recombina los defectos asociados a los picos PK3 y PK4 de TL por lo que los picos PK3 y PK4 son los responsables de la IRSL. En esta misma figura podemos notar la emisión de AG e IRSL a medida que aumentamos la temperatura, por lo que con esto podemos confirmar la presencia del pico PK2.

Para ver la reproducibilidad de la muestra M3 analizaremos los once ciclos de TL, AG e IRSL, los cuales están sujetos a una dosis de 2.74 K . La figura 3.37.a muestra la reproducibilidad por pico de TL antes PE, en la TL_a obtuvimos un error del 9.6%, y por pico de TL, $PK1 = 21\%$, $PK2 = 13\%$, $PK3 = 14\%$ y $PK4 = 26\%$. La figura 3.37.b muestra la reproducibilidad por pico de TL después de PE, donde vemos una notoria mejoría en la reproducibilidad de la TL_b obteniendo un error de 0.65%, y por pico de TL, $PK1 = 16\%$, $PK2 = 3\%$, $PK3 = 1.27\%$, $PK4 = 2.6\%$, $PK5 = 4.2\%$. Podemos notar una clara mejoría en la reproducibilidad de la acumulada así como en los picos de TL PK2, PK3, PK4 y PK5, notemos que los errores obtenidos por pico es producto de la deconvolución. Ambos casos

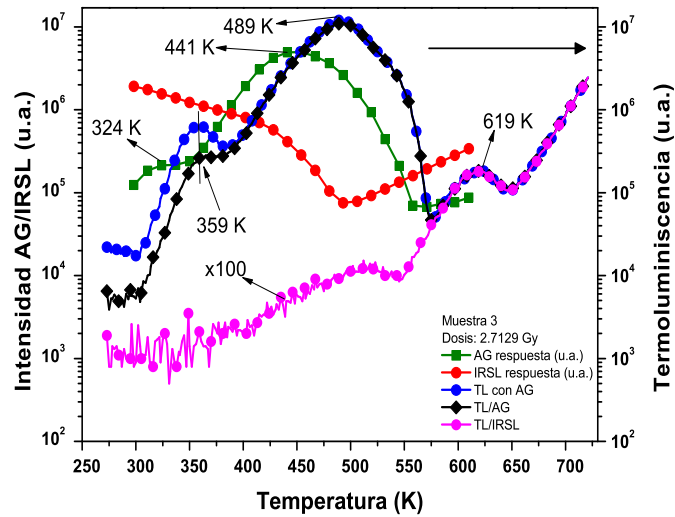


Figura 3.36: Decaimiento de las curvas de TL a un tiempo $t=0$, después del AG e IRSL para la muestra M3 irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de oscuridad en rangos de 0 a 24 hrs.

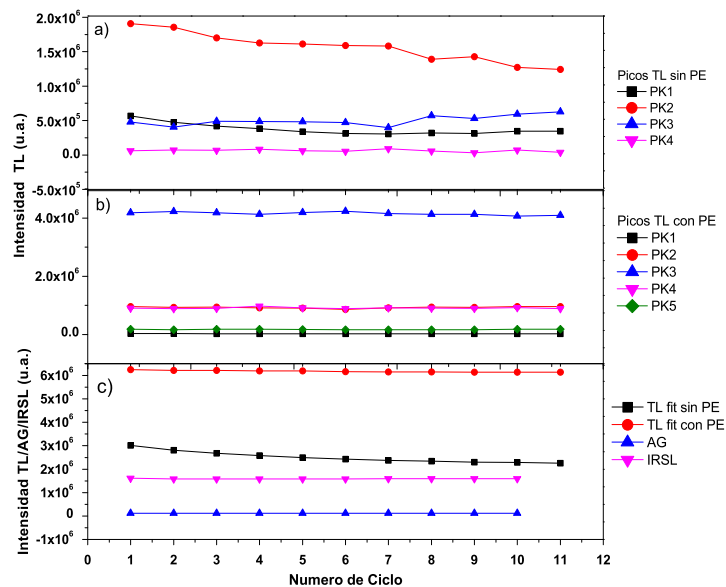


Figura 3.37: Reproducibilidad de TL de muestra M3 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy. (a) Antes y (b) después de PE.

después de haber sido irradiada con radiación *beta* a una misma dosis de 2.74 Gy. En la figura 3.37.c comparamos la reproducibilidad de las diferentes técnicas empleadas donde las tres técnicas muestran un error por debajo del 2%. En la tabla 3.6 mostramos un resumen de los resultados anteriormente mencionados.

Tabla 3.6: *Reproducibilidad por medio de las tres técnicas TL (por pico), AG e IRSL. Donde \bar{x} =promedio del área bajo la curva de (TL, AG e IRSL), σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación, TL_a = antes de PE y TL_b =después de PE*

Pico TL_a	PK1	PK2	PK3	PK4	
\bar{x}	3.74×10^5	1.56×10^6	5.06×10^5	6.33×10^4	
σ	8.13×10^4	2.16×10^5	7.21×10^4	1.69×10^4	
C_V	0.217	0.138	0.143	0.267	
Error(%)	21.7	13.8	14.3	26.7	
Pico TL_b	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
\bar{x}	3.83×10^3	2.82×10^4	5.27×10^4	2.40×10^4	7.35×10^3
σ	2.29×10^4	9.27×10^5	4.15×10^6	9.06×10^5	1.71×10^5
C_V	0.167	0.0304	0.0127	0.0266	0.0429
Error(%)	16.7	3.04	1.27	2.660	4.29
Técnica	TL_a	TL_b	AG	IRSL	
\bar{x}	2.51×10^6	4.01×10^4	1.15×10^5	1.59×10^6	
σ	2.42×10^5	6.18×10^6	5.63×10^2	8.05×10^3	
C_V	0.0964	0.0065	0.0049	0.0051	
Error (%)	9.64	0.65	0.49	0.51	

La Figura 3.38 muestra un análisis de desvanecimiento por pico en relación con T_{max} e intensidad, donde podemos ver claramente cómo se comportan las curvas de TL antes y después de PE. Los círculos vacíos y llenos indican el antes y después de aplicar PE, respectivamente. Podemos notar que después de haber aplicado PE hay un corrimiento en la posición de los picos de TL así como un incremento y disminución en las intensidades después de PE. Podemos ver claramente una disminución de PK1 y PK2 y un incremento de PK3 y PK4, así como la formación del pico PK5 a altas temperaturas.

La muestra presentó un buen comportamiento lineal AG, TL e IRSL en función de la dosis en un rango de dosis de 0.09 – 0.57 Gy, se corrige el comportamiento “anómalo” que habían presentado las curvas de dosimetría de TL y AG después de PE, se incrementa la región de linealidad con un segundo PE, se favoreció a la formación de un quinto pico a altas temperaturas PK5, se presenta una estabilidad del decaimiento después de una hora del 40% TL, así como el incremento de la sensibilidad como consecuencia de los PE que se le dieron a la muestra y así como la reproducibilidad de TL, AG e IRSL. Por lo anterior podemos decir que M3 presenta buenas características dosimétricas de TL, AG e IRSL bajo radiación *beta*.

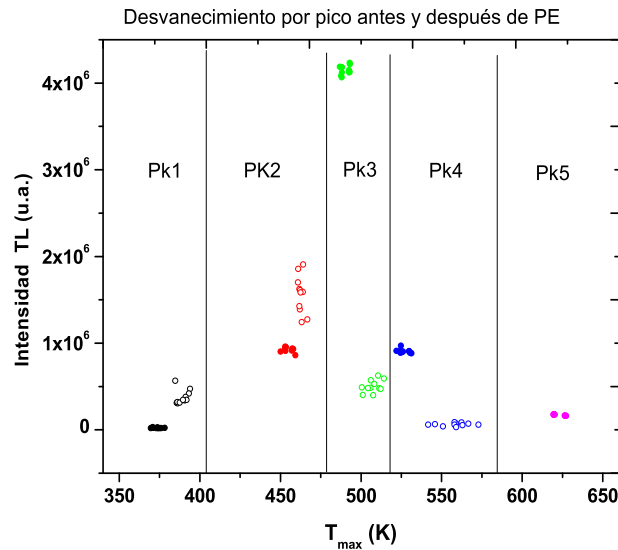


Figura 3.38: *Decaimiento por pico de TL de muestra M3 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, antes (datos vacíos) y después de PE (datos llenos).*

Muestra 4 (M4)

La figura 3.39 muestra las curvas de TL para la muestra M4 antes de ser sometida a algún tipo de PE. El pico TL de mayor intensidad está situado en 464 – 466 K, la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 404 – 545 K con una segunda banda en el rango de 131 – 404 K cuyo pico de TL está situado en 386 – 388 K, y una tercera banda pequeña en el rango 545 – 599 K con un máximo en 572 K. Al igual que las muestras anteriores M2 y M3, esta muestra no presenta picos de alta temperatura.

La muestra M4 fue sometida a un PE en atmósfera de nitrógeno; después fue expuesta a radiación *beta* y se tomaron las lecturas de TL y AG, (ver Figura 3.40). El pico TL de mayor intensidad está situado en 489 K, cuya banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 386 – 559 K; presenta una segunda banda a bajas temperaturas en un rango de 311 – 386 K con un máximo entre 359 – 361 K; además podemos notar la aparición de un posible pico a alta temperatura situado en 620 K.

Se realizó un segundo PE, en esta ocasión en vacío, posteriormente se realizaron los experimentos bajo exposición a radiación *beta*. Las curvas de brillo presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en 496 K, y al parecer un pico TL de alta temperatura en 620 K, observándose un aumento de la TL al incrementarse la dosis, teniendo un corrimiento a temperaturas más bajas, como se muestra en la figura 3.41.

Las curvas de brillo típicas después del primer PE en atmósfera de N_2 exhibieron dos bandas de termoluminiscencia, aunque también presentaron una pequeña banda de baja intensidad comparado al pico principal en la región de temperatura 311 – 386 K, con máximos de temperatura en un rango de 359 – 361 K. Sin embargo, con el sucesivo PE en vacío se favoreció la definición de las bandas de TL a baja temperatura, haciéndolas más estrechas así como incrementando su respuesta termoluminiscente, así mismo, se define una tercera

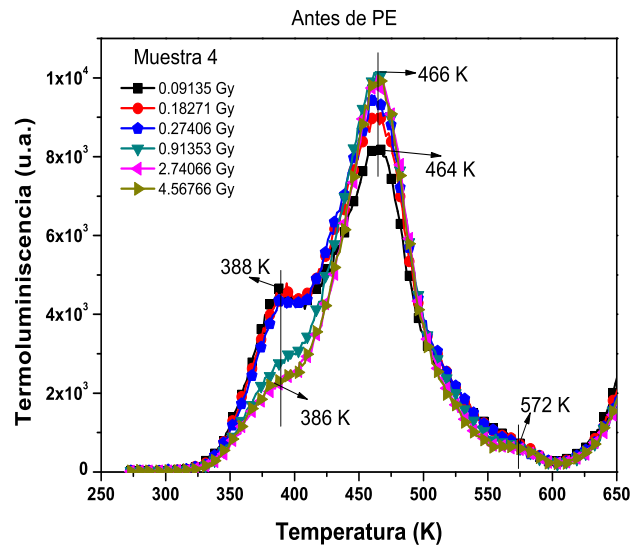


Figura 3.39: Curvas de brillo de la muestra M_4 sin ningún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico.

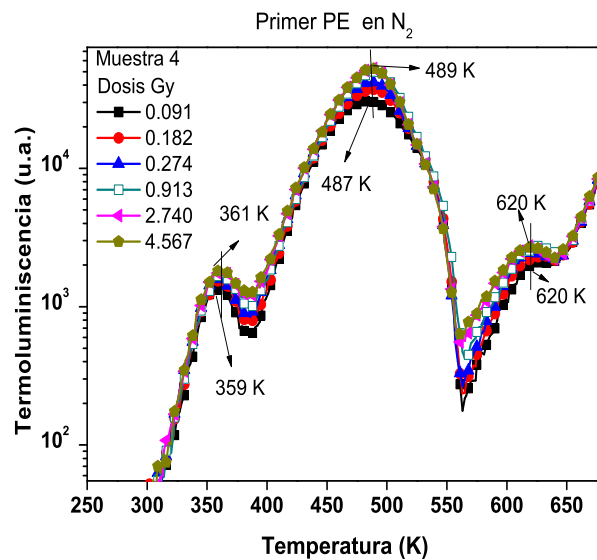


Figura 3.40: Curvas de brillo de la muestra M_4 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ^{90}Sr , en un primer PE, en N_2 .

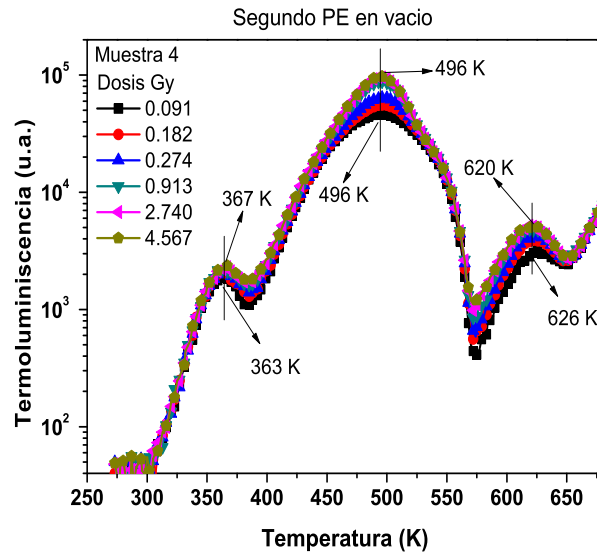


Figura 3.41: curvas de brillo de la muestra M_4 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta de ^{90}Sr , en un segundo PE, en vacío.

banda definida en el rango de 575 – 649 K con un máximo en 620 K.

El resultado del experimento de la exposición a diferentes dosis de radiación *gamma* acumulativa y posterior TT a 1073 K durante una hora, sobre las curvas de brillo de la muestra M4 de diamante HPHT Ib es principalmente el corrimiento del máximo de temperatura y el incremento en la señal termoluminiscente. El pico TL de baja temperatura ubicado alrededor de 361 K se desplaza a la izquierda, el segundo pico TL se incrementa en intensidad y se desplaza a la derecha. La muestra de diamante incremento su sensibilidad como consecuencia a la exposición previa a diferentes PE al cual fue sometida. En la Figura 3.42, pueden observarse las curvas TL de la muestra M4 de diamante HPHT Ib a 0.091 y 4.56 Gy, respectivamente, antes y después del tratamiento mencionado. Podemos notar que después de PE el pico de baja temperatura disminuye en intensidad haciéndose más estrecho, además favoreció la aparición de un pico de TL a alta temperatura ubicado en 620 K, de igual forma como con las muestras anteriores M2 y M3.

Antes de PE no hay presencia de linealidad en función de la dosis de radiación absorbida; después de aplicar el primer PE la región de linealidad se encontró aproximadamente en un rango de 0.09 a 0.54 Gy, con un coeficiente de regresión de $R=0.97$. Los efectos de no linealidad de la respuesta termoluminiscente con la dosis absorbida se observaron para supralinealidad en un rango de 0.54 – 0.91 Gy, y saturación a 3 Gy, respectivamente. No obstante, cuando la muestra de diamante fue sometida a un segundo PE en vacío, la región de linealidad se mantuvo en un rango de 0.09 a 0.54 Gy con un coeficiente de regresión de $R=0.98$, la supralinealidad se extendió en rango de 0.91–3 Gy, la sublinealidad de 3–4.5 Gy, y el fenómeno de saturación inició en 4.5 Gy, respectivamente. Al parecer las altas dosis de radiación *gamma* y el TT en la muestra M4 generan distintos efectos como mejorar la eficiencia en la TL y, especialmente cuando el PE es en vacío, un cambio en el fenómeno de no linealidad. La Figura 3.43 ilustra el comportamiento termoluminiscente como función de la dosis de exposición a la radiación beta; la figura insertada muestra la región de linealidad.

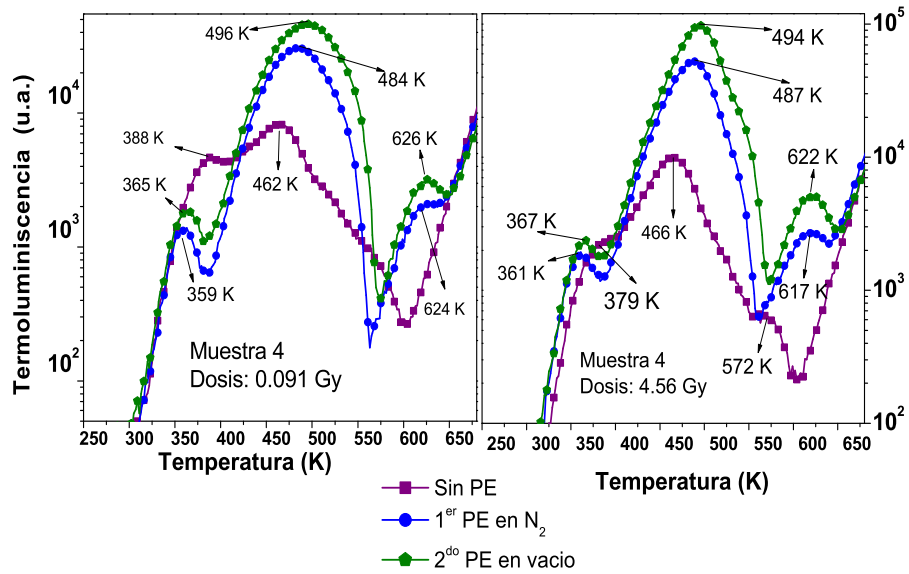


Figura 3.42: El efecto de altas dosis de radiación gamma y *TT* sobre las curvas de brillo de la muestra M_4 a dos dosis: (a) 0.091 Gy y (b) 4.56 Gy.

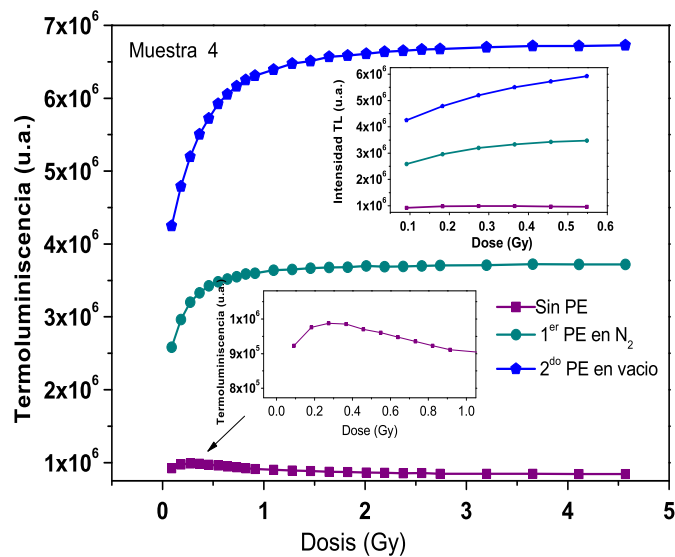


Figura 3.43: Respuesta TL en función de la dosis de radiación beta para la muestra M_4 . La figura insertada indica la región lineal alrededor de 0.09–0.54 Gy presentando un coeficiente de regresión de $R = 0.98$.

En la segunda figura insertada en 3.43 vemos un comportamiento “anómalo” en la curva de dosimetría antes de aplicar PE que posteriormente es corregido después de aplicar PE. Podemos mencionar además que este comportamiento ya se había presentado en la muestra M3, y de igual manera pudiera estar asociado a un fuerte reatrapamiento donde puede o no existir emisión de luz.

La muestra M4 mostró un pronunciado AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta*, causada por el vaciado de las trampas poco profundas localizadas en 373 y 455 K, y en una menor proporción el pico localizado en 488 K (ver Figura 3.44) [78]. La Figura 3.44.a muestra las curvas de AG antes de aplicar PE, y en la figura insertada vemos la curva de dosimetría AG, donde podemos notar un comportamiento “anómalo” tal como la TL antes de PE, al igual como vimos con la muestra M3. La Figura 3.44.(b y c) muestra las curvas de AG después del primer y segundo PE; las figuras insertadas en 3.44.(a, b, c) muestran las curvas de dosimetría AG, en las cuales se corrige el comportamiento “anómalo” después de aplicar el primer PE. Antes de aplicar PE presenta cero región de linealidad, después de aplicar el primer PE presento una región de linealidad en una en un rango de dosis de 0.09 – 0.54 Gy con un coeficiente de regresión de $R=0.95$, manteniéndose después del segundo PE.

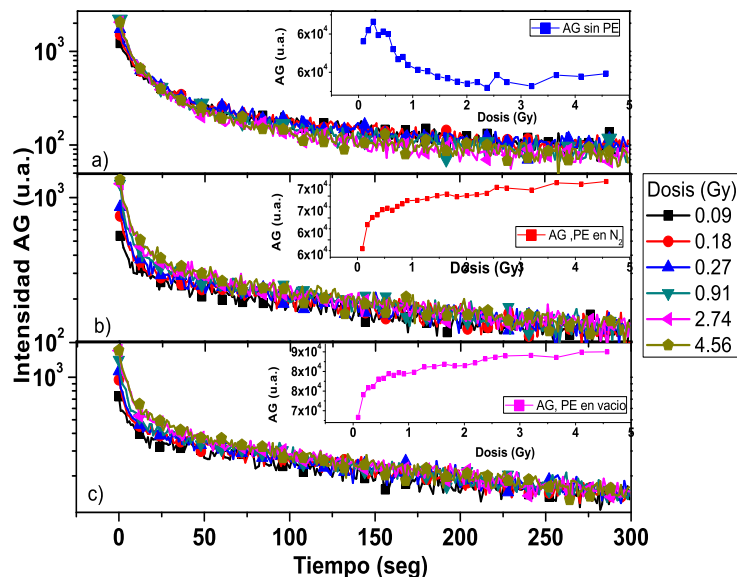


Figura 3.44: *Curvas de decaimiento AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis en un rango de 0.09 – 4.56 Gy. (a) AG sin PE, (b) AG con primer PE y (c) AG con segundo PE.*

La Figura 3.45 muestra el decaimiento IRSL antes de aplicar PE, que la podemos asociar a los picos localizados en 488 y 525 K y en una menor proporción al pico localizado en 620 K; la figura insertada en 3.45 representa la respuesta IRSL en función de la dosis de radiación beta en un rango de 0.09 – 4.56 Gy presentando una región de linealidad en un rango de 0.09 – 0.81 Gy con un coeficiente de regresión $R=0.95$.

La respuesta TL, AG en función de la dosis mejoró después de aplicar PE. En la Figura 3.46.a podemos ver cómo fue evolucionando el AG antes y después de PE, donde la señal

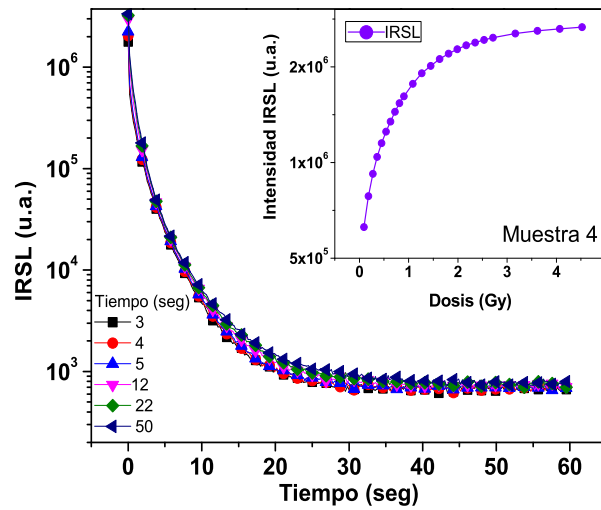


Figura 3.45: *Curvas de decaimiento IRSL de la muestra M₄ inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a diferentes dosis en un rango de 0.09 – 4.56 Gy. La figura inserta muestra la curva de dosimetría antes de PE.*

de AG se incrementa al aplicar PE. La Figura 1.33.b nos muestra la respuesta en función de la dosis de las tres técnicas TL, AG e IRSL antes de PE, donde notamos que las señales de AG y TL presentan un comportamiento “anómalo” ya mencionado anteriormente, a diferencia de la curva dosimétrica IRSL que no lo presenta, por lo que podemos asociarlo a los picos de baja temperatura localizados en 488 y 525 K. Las Figuras 3.46.(c y d) muestran el comportamiento de la dosimetría para AG y TL después de haber aplicado el primer y segundo PE que presentaron una mejor linealidad antes de PE fue IRSL en un rango de dosis de 0.09 – 0.081 Gy y después de PE tanto la curva de TL como AG presentaron una región de linealidad de 0.09 – 0.54 Gy.

Un dosímetro TL se debe evaluar también la estabilidad en la señal TL en función del número de lecturas sucesivas a una dosis de radiación fija (reproducibilidad) y el decaimiento en la señal TL conforme transcurre el tiempo de lectura (desvanecimiento en la señal). Para el caso de la reproducibilidad, consideraremos once lecturas a una dosis de 2.74 Gy antes y después de PE. La Figura 3.47.a muestra los resultados del método de McKeever, localizando los picos de TL alrededor de 378, 491, 525 y 620 K. El pico 525 K, es observado con esta técnica experimental. Después, usando el método de levantamiento inicial encontramos valores preliminares para la energía de 0.85, 0.75, 1.01, y 1.4 eV. Usando estos datos como parámetros iniciales de ajuste para nuestra curvas de TL antes y después de PE, además podemos mencionar la presencia de otro pico de TL ubicado en 455 K. Para realizar la deconvolución usamos el modelo de TL de cinética de orden general (2.16). La figura 3.47.b, muestra el ajuste de las curvas de TL antes de PE. La figura 3.47.c, muestra el ajuste de las curvas de TL después de PE y la figura insertada 3.47.c muestra el pico localizado a 372 K, en un rango de temperatura de 300 – 420 K. Podemos notar la aparición de un pico a altas temperaturas en 620 K, y un corrimiento de los picos a temperaturas más bajas. El valor de la energía para PK1 después de PE, disminuye así como la cinética; de igual manera PK1, PK2 y PK4 presentan un cambio en la cinética y energía, donde estas variaciones que

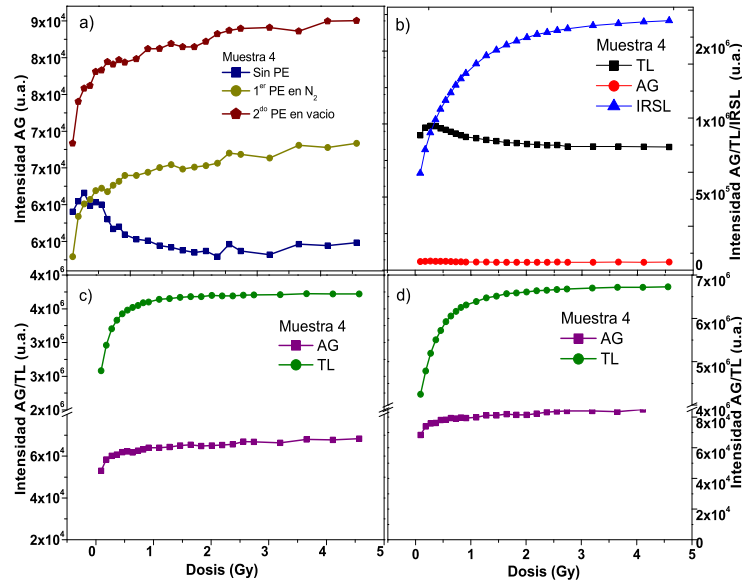


Figura 3.46: (a) Respuesta AG de M_4 en función de la dosis de radiación beta en un rango de dosis de 0.096 – 4.56 Gy antes y después de PE. (b ,c ,d) Evolución de la respuesta AG, TL e IRSL en función de la dosis de radiación beta antes y después de PE.

se presentan antes y después de PE puede deberse a los procesos de deconvolución, donde los valores considerados para la energía no fueron los más adecuados por lo que todos lo que el resto de los parámetros se ven afectados.

En la tabla 3.7 se muestran los parámetros promedio de ajuste obtenidos para los picos de once ciclos de TL antes y después de PE, donde la muestra fue irradiada a una misma dosis. El FOM obtenido fue de 2.02% y 0.98% antes y después de PE, respectivamente, mostrando una mejora significativa.

Tabla 3.7: Parámetros promedio para los picos aislados de la muestra M_4 expuesta a radiación β obtenido con el proceso de deconvolución, con un total de once ciclos. El FOM obtenido fue de 2.02% y 0.98% antes y después de PE, respectivamente.

Muestra 4	Parámetro	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
Antes PE	$E(eV)$	0.886	0.753	1.010	1.387	
	$T(K)$	391	464	504	567	
	b	2	1.00	1.269	1.882	
	$s(s^{-1})$	6.53×10^{11}	3.56×10^7	2.90×10^9	8.31×10^{11}	
Después PE	$E(eV)$	0.663	0.918	1.079	1.353	1.683
	$T(K)$	373	455	488	525	620
	b	1.023	1.427	1.197	1.010	1.963
	$s(s^{-1})$	2.99×10^8	3.69×10^9	3.59×10^{10}	3.59×10^{12}	1.14×10^{13}

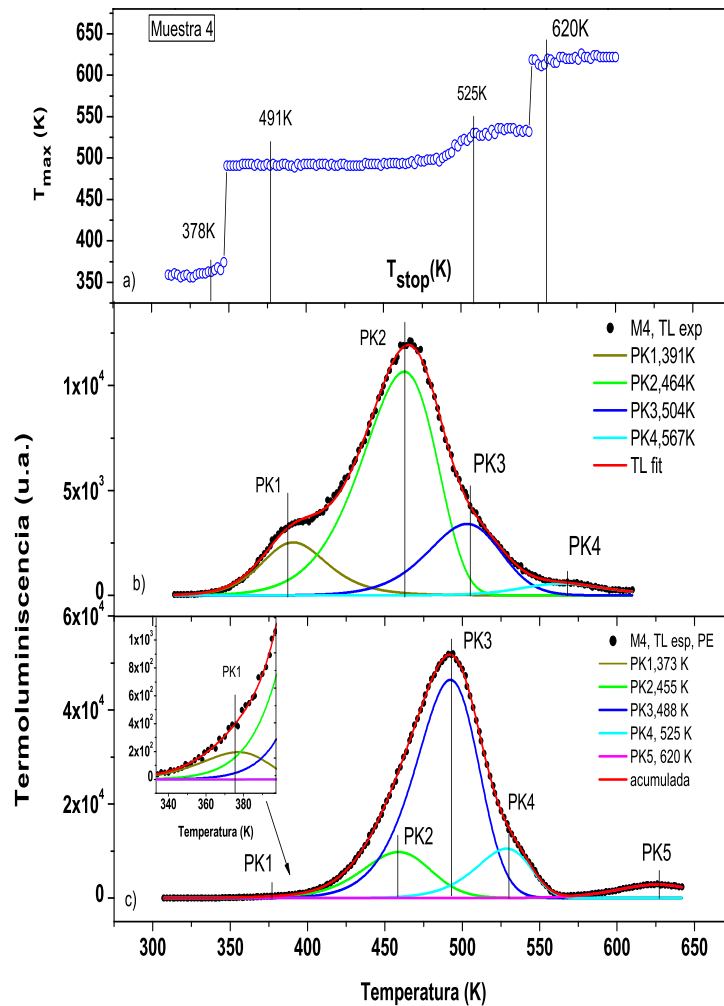


Figura 3.47: (a) Curva $T_{max} - T_{stop}$ de la muestra M_4 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy obtenida por el método de McKeever. (b) Deconvolución de la curva de TL para la muestra M_4 de diamante sintético HPHT Ib antes de TT. (c) Deconvolución de la curva de TL para la muestra M_4 de diamante sintético HPHT Ib irradiado con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy después de PE. Donde (b y c) las líneas punteada es la medición de la intensidad TL y la línea suave es el resultado del ajuste.

En la figura 3.48. (a y b) podemos observar el decaimiento de las curvas de TL de la muestra M_4 , irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de oscuridad en rangos de 0–24 hrs antes y después de PE. Los picos de baja temperatura son responsables del decaimiento de la TL, y después de la primera hora el total de la TL decae en un 48%. Los picos PK3, PK4, PK5 se mantienen en ese tiempo, tal como se muestra en la figura insertada en 3.48. (a y b), antes y después de PE respectivamente. En 3.48. (c) vemos cómo se incrementa en intensidad la señal de decaimiento después de aplicar PE.

En la Figura 3.49, vemos las curvas de TL resultantes a un tiempo cero, después de AG e IRSL. Después de AG hay una disminución en PK1 manteniéndose los picos PK3, PK4 y PK5, recambiándose los defectos asociados a los picos de baja temperatura PK1 y PK2 por

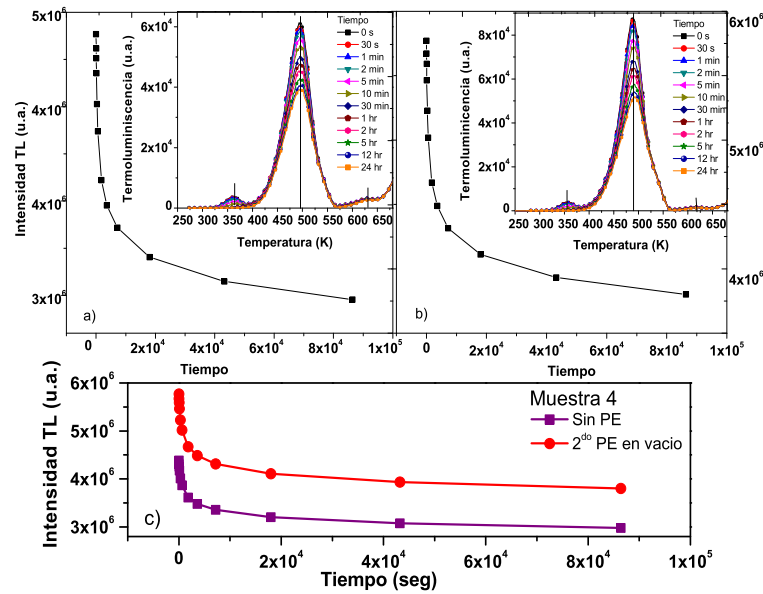


Figura 3.48: Decaimiento de las curvas de TL para la muestra M_4 , irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad durante una hora antes y después de PE. La figura (a y b) muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo. (c) muestra cómo se incrementa la señal después de PE.

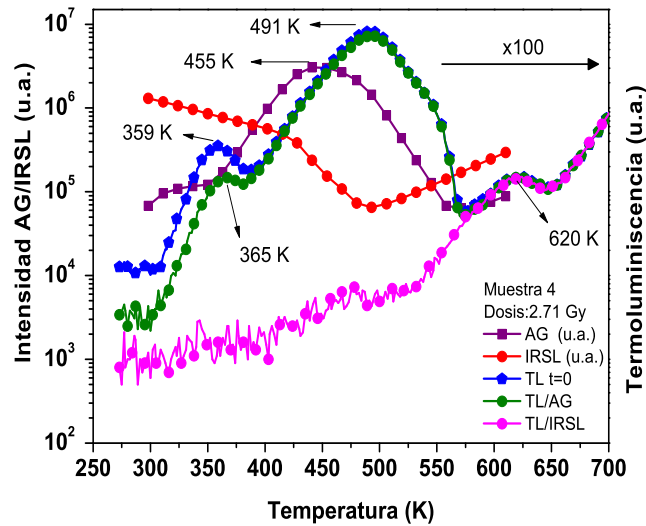


Figura 3.49: Decaimiento de las curvas de TL para la muestra M_4 , irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad durante una hora antes y después de PE. La figura (a y b) muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo.

lo que podemos decir que estos picos de TL son los responsables de la emisión de la AG. Después de aplicar IRSL, en la curva TL resultante sólo se presenta el pico PK5, así que la IRSL recombina los defectos asociados a PK3 y PK4 de TL, por lo que los picos PK3 y PK4 son los responsables de la IRSL. En esta misma figura podemos notar la emisión de la AG e IRSL a medida que aumentamos la temperatura. Además, en la señal de AG notamos la presencia del PK2, por lo que podemos confirmar la presencia de este pico de TL.

Para ver la reproducibilidad de la muestra M4, analizamos los once ciclos de TL antes mencionados, los cuales están sujetos a una dosis de $2.74 K$. La Figura 3.50.a muestra la reproducibilidad antes PE; la muestra M4 presenta una estabilidad de TL durante las once lecturas de salida, con un desvanecimiento en la acumulada por debajo del 10.46%, y por pico, $Pk1 = 21\%$, $PK2 = 12\%$, $Pk3 = 9\%$ y $Pk4 = 19\%$. La figura 3.50.b muestra la reproducibilidad después de PE, donde M4 se tiene buena estabilidad de TL durante las once lecturas de salida, con un desvanecimiento en la acumulada por debajo del 0.26%, y por pico, $Pk1 = 19\%$, $PK2 = 5\%$, $Pk3 = 1.3\%$, $Pk4 = 6.3\%$, $Pk5 = 3.4\%$. Mostrando un coeficiente de variación por debajo del 1% así como los picos PK2, PK3, PK4, PK5 mostraron una mejoría. Los errores obtenidos por pico de TL son producto de los procesos de deconvolución por lo que estos pueden variar. En la tabla 3.8 se presenta un resumen de lo anterior.

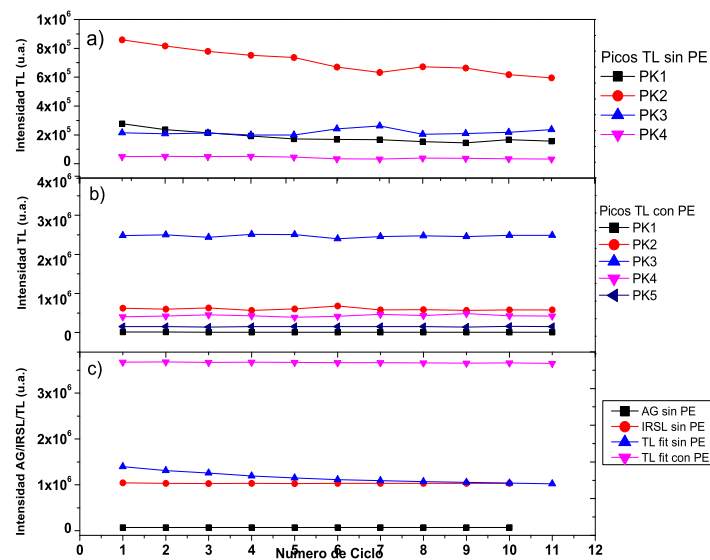


Figura 3.50: *Reproducibilidad de TL de muestra M4 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy. antes (a) y después de PE (b).*

Tabla 3.8: *Reproducibilidad por medio de las tres técnicas TL (por pico), AG e IRSL. Donde \bar{x} =Promedio del área bajo la curva, σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación, TL_a = antes de PE y TL_b =después de PE*

Pico TL_a	PK1	PK2	PK3	PK4	
\bar{x}	1.86×10^5	7.08×10^5	2.18×10^5	4.17×10^4	
σ	4.07×10^4	8.59×10^4	1.97×10^4	8.03×10^3	
C_V	0.218	0.121	0.090	0.192	
Error (%)	21.8	12.1	9.04	19.2	
Pico TL_b	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
\bar{x}	9.36×10^3	5.99×10^5	2.47×10^6	4.32×10^5	1.52×10^5
σ	1.81×10^3	3.45×10^4	3.26×10^4	2.73×10^4	5.28×10^3
C_V	0.193	0.057	0.0132	0.0631	0.0346
Error (%)	19.3	5.76	1.32	6.31	3.46
Técnica	TL_a	TL_b	AG	IRSL	
\bar{x}	1.16×10^6	3.67×10^6	7.00×10^4	1.03×10^6	
σ	12.2×10^5	9.76×10^3	4.03×10^2	3.82×10^3	
C_V	0.106	0.0026	0.0057	0.0036	
Error (%)	10.6	0.26	0.57	0.36	

La Figura 3.51 muestra un análisis de desvanecimiento por pico en relación con T_{max} e intensidad, donde podemos ver claramente cómo se comportan las curvas de TL antes y después de PE. Los círculos vacíos indican antes de PE y los llenos después de PE. Podemos notar que después de PE la posición de los picos se comporta de una manera más estable que antes de PE, así como un corrimiento de la posición de los picos a temperaturas más bajas. Podemos ver que PK2 disminuye y PK3 y PK4 se incrementan, lo cual pudiera estar relacionado con la formación de centros I^0 y centros ND1. Además el PK5 lo pudiéramos asociar a la formación de agregados de I^0 [38]. Otra característica que podemos ver es la formación de centros N-V, para confirmar todo lo anterior es necesario realizar un experimento de absorción óptica.

Nuevamente tenemos que PE favoreció a definir una región de linealidad en función de la dosis absorbida en un rango de $0.09 - .57 Gy$ para TL y AG, corrigiéndose el comportamiento “anómalo” mostrado antes de PE, en el caso de la IRSL esta presenta un rango de linealidad de $0.09 - 0.81 Gy$, siendo esta la que presenta un rango mayor. Las curvas de TL presentaron una estabilidad de 48% después de una hora. AG, TL e IRSL presentaron una reproducibilidad por debajo del 1%. Por lo que, con todo lo anterior podemos decir que tiene condiciones para aplicación dosimétrica de TL, AG e IRSL bajo radiación *beta*.

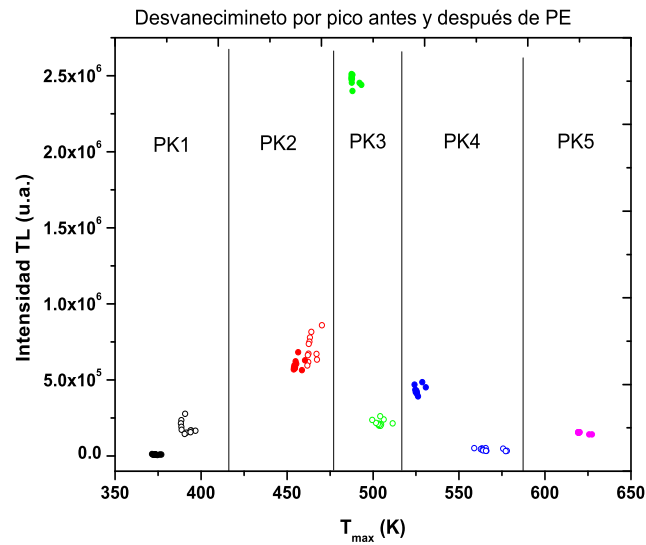


Figura 3.51: *Decaimiento por pico de TL de muestra M4 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, antes (círculos vacíos) y después de PE (círculos llenos).*

Muestra 5 (M5)

La figura 3.52 muestra las curvas de TL para la muestra M5 antes de ser sometida a algún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico. El pico TL de mayor intensidad está situado en 467 K, la banda de TL es asimétrica en el rango de temperatura de 410 – 538 K, y hay una segunda banda a bajas temperaturas en el rango de temperatura de 305 – 408 K. Como podemos ver, esta muestra no presenta picos de alta temperatura, al igual que las muestras M2, M3 y M4.

Se realiza un primer PE en atmósfera de nitrógeno, y posteriormente es expuesta a radiación *beta* seguida de las lecturas de TL y AG, ver figura 3.53. El pico TL principal está situado en 496 K, presentando una banda ancha de TL asimétrica en el rango de temperatura de 404 – 475 K, y podemos ver un segundo pico ubicado en 367 K presentando una banda estrecha en un rango de 300 – 404 K. Además podemos notar la presencia de un posible pico a altas temperatura situado en 629 K.

Se realizó un segundo PE, en esta ocasión en vacío. Con una dosis acumulativa de 500 kGy de radiación *gamma*, y realizados los experimentos bajo exposición a radiación *beta*, las curvas de brillo de la muestra irradiada presentaron máximos de temperatura para el pico TL principal en 496 K, y al parecer un pico TL de alta temperatura en 622 K. Se observó un aumento de la TL al incrementarse la dosis de radiación ionizante *beta*, teniendo un corrimiento a temperaturas más bajas, ver figura 3.54.

Las curvas de brillo típicas después del primer PE en atmósfera de N₂ exhibieron notoriamente una banda de termoluminiscencia. También presentaron una pequeña banda de TL de baja intensidad, comparado con el pico de mayor intensidad y apenas perceptible en la región de temperatura 309 – 385 K, con máximos de temperatura en 367 K, atribuida a la impureza nitrógeno [96]. Sin embargo, con el sucesivo PE en vacío 359 K, se favoreció

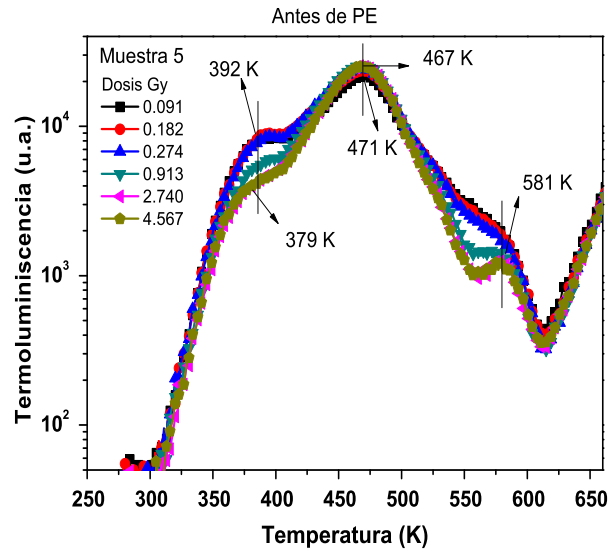


Figura 3.52: Curvas de brillo de la muestra M5 sin ningún tipo de radiación ionizante y/o tratamiento térmico.

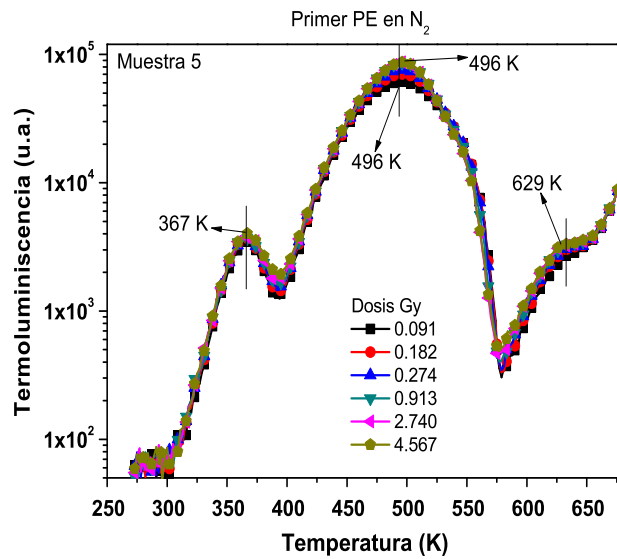


Figura 3.53: Curvas de brillo de la muestra M5 expuesta a un rango de dosis 0.091 – 4.56 Gy con radiación beta en un primer PE en N_2 .

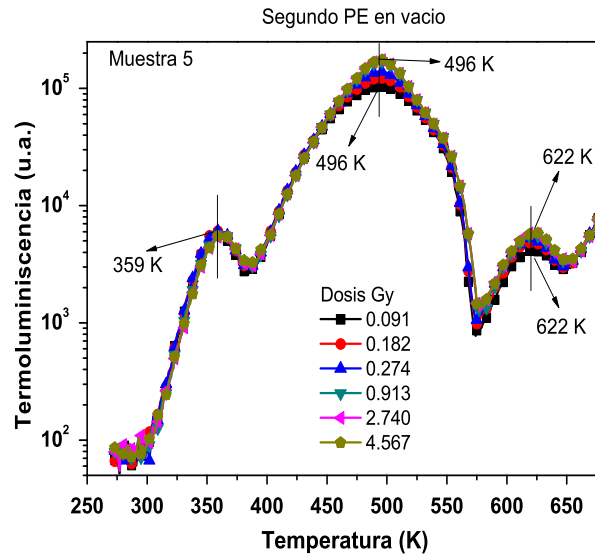


Figura 3.54: Curvas de brillo de la muestra M5 expuesta a un rango de dosis 0.091–4.56 Gy con radiación *beta* con un segundo PE en vacío.

la definición de las bandas de TL a baja temperatura, haciéndolas más estrechas así como incrementando su respuesta termoluminiscente, además de mantener la posición.

El efecto de la exposición a diferentes dosis de radiación *gamma* acumulativa y posterior TT a 1073 K durante una hora, sobre las curvas de brillo de la muestra M5 es principalmente el corrimiento del máximo de temperatura y el incremento en la señal termoluminiscente. La muestra incrementó su sensibilidad como consecuencia a la exposición previa a diferentes dosis de radiación *gamma* y/o TT. En la Figura 3.55 pueden observarse las curvas TL de la muestra M5 a 0.091 y 4.56 Gy, respectivamente, después del tratamiento mencionado. Podemos notar que después de PE el pico de baja temperatura disminuye en intensidad haciéndose más estrecho, además se favoreció a la aparición de un pico de TL ubicado en 624 K tal como pasó con las muestras anteriores M2, M3 y M4, lo cual puede estar relacionado con la formación de agregados de auto-intersticiales [38].

Como ya mencionamos anteriormente, una de las características TLD es que la muestra presente una respuesta lineal en función de la dosis de radiación. En esta muestra en particular antes de PE no hay presencia de linealidad, al igual que M4; después del primer PE en N_2 la región de linealidad se encontró aproximadamente en 0.09 a 0.18 Gy. Los efectos de no linealidad de la respuesta termoluminiscente con la dosis absorbida se observaron para supralinealidad en 0.27 a 0.54 Gy, y saturación en 3 Gy, respectivamente. No obstante, cuando la muestra se le aplicó un segundo PE en vacío la supralinealidad se extendió en 0.54 a 3 Gy, la sublinealidad en 3 a 4.5 Gy, y el fenómeno de saturación inició en 4.5 Gy, respectivamente. Parece que las altas dosis de radiación *gamma* y el TT en la muestra M5 generan distintos efectos como la eficiencia en la TL, especialmente cuando el PE es en el vacío, así como un cambio en el fenómeno de no linealidad. La Figura 3.56 ilustra el comportamiento termoluminiscente como función de la dosis de exposición a la radiación *beta*, y la figura insertada muestra la región de linealidad. Además, nuevamente podemos notar un comportamiento “anómalo”, que presentaron M3 y M4 el cual pudiera deberse a

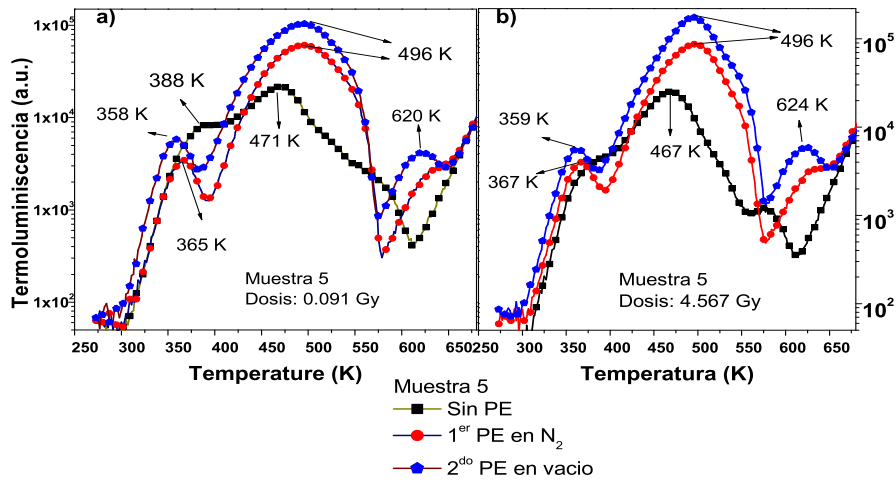


Figura 3.55: El efecto de altas dosis de radiación gamma y TT sobre las curvas de brillo de la muestra M5 a dos dosis: (a) 0.091 Gy y (b) 4.56 Gy.

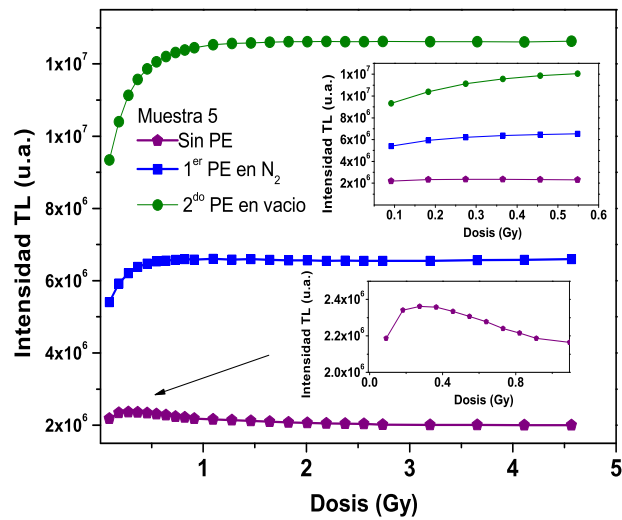


Figura 3.56: Respuesta TL en función de la dosis de radiación beta para la muestra M5. La figura insertada indica la región lineal alrededor de 0.09 – 0.5481 Gy, con un coeficiente de regresión $R=0.97$

un fuerte reatrapamiento, que pudiera o no existir una emisión de luz, el cual el corregido después de aplicar el primer PE.

Otra de las características en un material TLD es la sensibilidad a la radiación ionizante y no ionizante, y el decaimiento en la señal TL. Como podemos ver, para la muestra M5 se observa un pronunciado AG inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta*, causada por un vaciado de las trampas poco profundas, ver figura 3.57 [78], en la cual se muestra el comportamiento de cómo va mejorando la linealidad antes y después de aplicar PE en un rango de dosis de $0.096 - 4.56 \text{ Gy}$. Tal como lo vemos en la figura 3.57.(a,b y c), mejoró la linealidad, aumentando de $0.54 - 0.91 \text{ Gy}$, al igual que la desaparición del comportamiento “anómalo” en las señales AG.

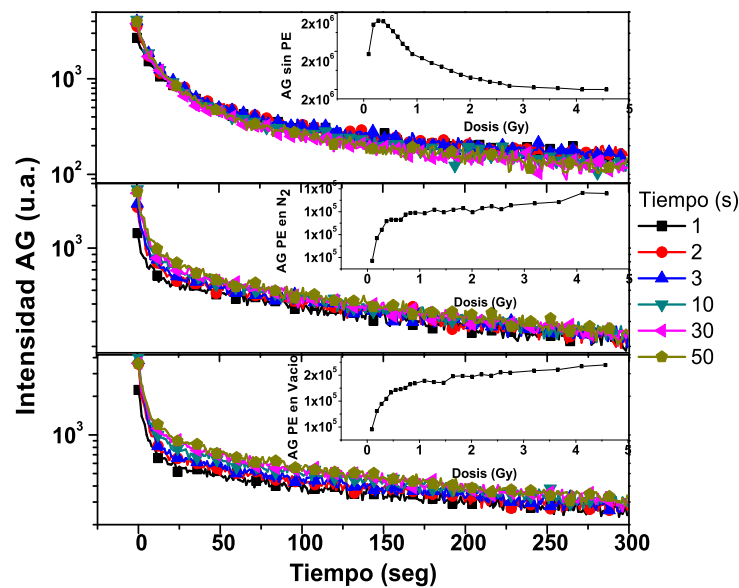


Figura 3.57: Curvas de decaimiento AG de la muestra M5 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación *beta* a una dosis 2.74 Gy .(a) sin PE, (b) primer PE y (c) segundo (PE).

La figura 3.58 nos muestra el decaimiento IRSL antes de aplicar PE, el cual la podemos asociar a los picos localizados en $489, 528$ y 613 K . La figura insertada en 3.58 representa la respuesta IRSL en función de la dosis de radiación *beta* en un rango de $0.09 - 4.56 \text{ Gy}$, presentando una región de linealidad en un rango de $0.09 - 0.54 \text{ Gy}$ con un coeficiente de regresión $R=0.95$. Podemos mencionar que no se presenta el comportamiento “anómalo” visto en la dosimetría de AG y TL antes de PE, y dado que la IRSL es asociada a los picos localizados en 489 y 529 K y que la AG está asociada a las trampas poco profundas, entonces podemos relacionar el comportamiento “anómalo” con los picos de baja temperatura localizados en 372 y 455 K .

La respuesta de TL y AG en función de la dosis de radiación *beta* fue mejorando después de aplicar PE. En la Figura 3.59 podemos ver cómo fue evolucionando el AG antes y después de PE, al igual que su señal se incrementa al aplicar PE. En 3.59.(b) se observan las curvas de dosimetría de las tres técnicas TL, AG e IRSL antes de PE, donde las señales de AG y TL presentan un comportamiento “anómalo” ya mencionado anteriormente, a diferencia

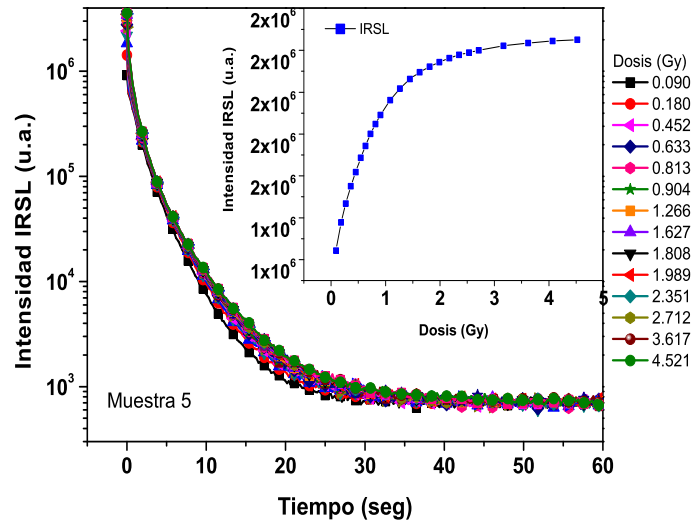


Figura 3.58: Curvas de decaimiento IRSL de la muestra M5 diamante sintético HPHT Ib inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a una dosis 2.74 Gy.

de la curva de IRSL que no la presenta, por lo que podemos asociarlo a los picos de baja temperatura localizados anteriormente. En 3.59. (c y d) vemos el comportamiento de la dosimetría para AG y TL después de haber aplicado el primer y segundo PE.

Para analizar la reproducibilidad consideremos once lecturas sucesivas a una dosis de 2.74 Gy antes y después de PE. Para estimar el número de picos de TL empleamos el método de McKeever. La figura 3.60.a muestra los resultados de este proceso, localizando los picos de TL alrededor de 370, 488, 528 y 613 K. El pico 528 K es observado con esta técnica experimental, para así obtener un mejor ajuste de las curvas de TL. Después, usando el método de levantamiento inicial encontramos valores preliminares del valor de la energía 0.86, 0.71, 1.11, y 1.86 eV. Usamos estos datos como parámetros iniciales de ajuste para nuestras curvas de TL antes y después de PE. La figura 3.60.b muestra el ajuste de las curvas de TL antes de PE. En la figura 3.60.c vemos el ajuste de las curvas de TL después de PE, donde la figura insertada muestra el pico localizado a 366 K, en un rango de temperatura de 300 – 420 K; además, podemos notar la aparición de un pico a altas temperaturas en 620 K.

En la tabla 3.9 se muestran los parámetros promedio de ajuste obtenidos para los picos de once ciclos de TL antes y después de PE, donde la muestra fue irradiada a una misma dosis, mediante el proceso de deconvolución. Se obtuvo un FOM de 1.83% y 1.05% antes y después de PE, respectivamente. Después de PE vemos un cambio en la cinética de algunos de los picos, y en así el valor de sus energías, al igual que un desplazamiento de los picos a bajas temperaturas; esto es congruente con lo visto anteriormente en el comportamiento de las curvas de TL, como lo ya reportado en [84, 5]. Las variaciones de los parámetros pueden deberse a los valores considerados para la energía y por consiguiente los demás parámetros.

En la figura 3.61.(a y b) podemos observar el decaimiento de las curvas de TL de la muestra M5, irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad en rangos de

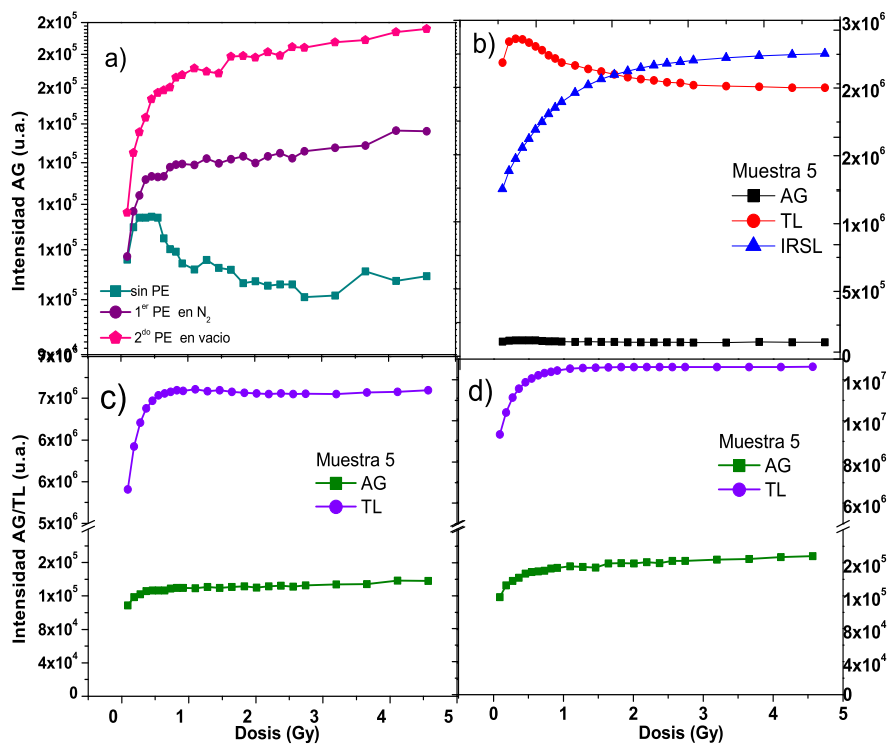


Figura 3.59: (a) Curvas de decaimiento AG de la muestra M5 inmediatamente después de haber sido irradiada con radiación beta a una dosis 2.74 Gy, (b) Curvas de decaimiento AG, IRSL y TL, (c y d) Curvas de decaimiento AG y TL después de PE.

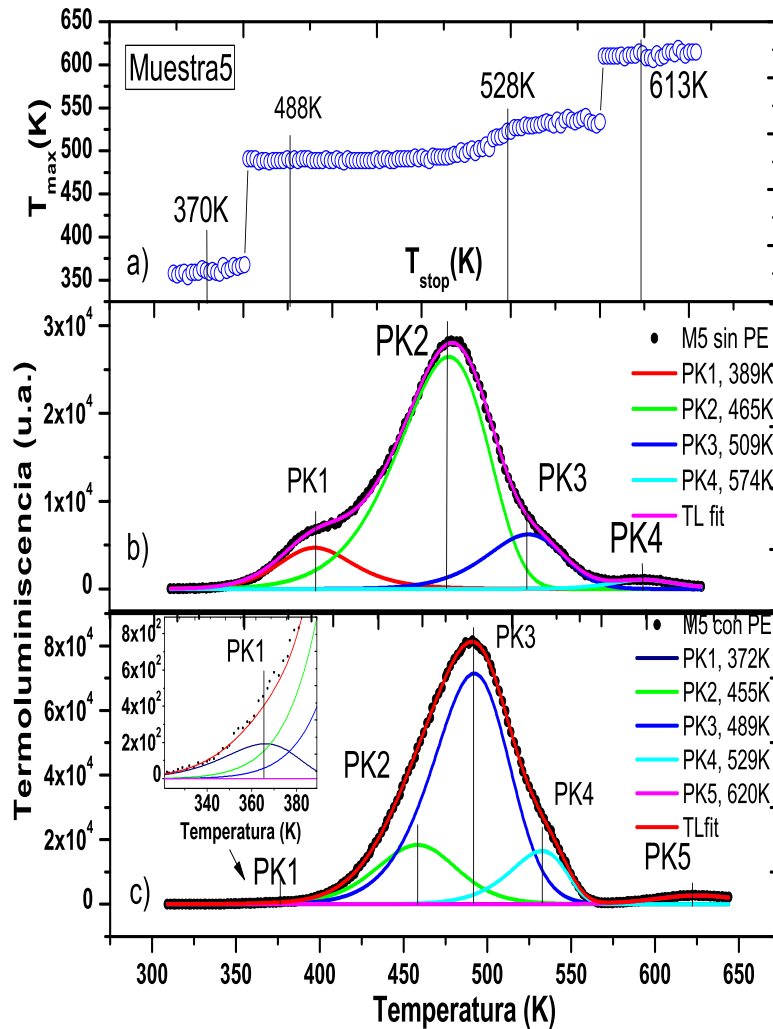


Figura 3.60: (a) Curva $T_{max} - T_{stop}$ de la muestra M5 irradiado con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy obtenido por el método de McKeever. (b) Deconvolución de la curva de TL para la muestra M5 antes de PE. (c) Deconvolución de la curva de TL para la muestra M5 irradiado con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy después de TT. Donde la línea punteada es el resultado de la intensidad TL y la línea suave es el resultado del ajuste.

Tabla 3.9: *Parámetros promedio para los picos aislados de la muestra M5 expuesta a radiación β obtenido con el proceso de deconvolución, con un total de once ciclos. Se obtuvo un FOM de 1.83% y 1.05% antes y después de PE, respectivamente*

Muestra 5	Parámetro	PK1	Pk2	PK3	PK4	PK5
Antes PE	$E(eV)$	0.904	0.719	1.140	2.050	
	$T(K)$	389	465	509	574	
	b	2	1.00	1.233	1.731	
	$s(s^{-1})$	2.18×10^{12}	1.20×10^7	1.45×10^{12}	7.61×10^{20}	
Después PE	$E(eV)$	0.656	0.897	1.024	1.453	1.824
	$T(K)$	372	455	489	529	620
	b	1.061	1.494	1.303	1.000	1.976
	$s(s^{-1})$	9.82×10^9	2.07×10^9	1.05×10^{10}	2.55×10^{13}	2.09×10^{14}

0-24 hrs. antes y después de PE. Los picos de baja temperatura PK1 y PK2 son responsables del decaimiento de la TL, y después de la primera hora, el total de la TL decae en un 50%. Los picos PK3, PK4, Pk5 se mantienen en ese tiempo, tal como lo muestra la figura insertada, antes y después de PE respectivamente; además, se presenta un aumento en intensidad después de PE.

En la figura 3.62, podemos observar las curvas de TL resultante a un tiempo cero, después del AG e IRSL. Después de haber aplicado AG hay una disminución en PK1 y PK2 manteniéndose los picos PK3, PK4 y PK5, y recambiándose los defectos asociados a los picos de baja temperatura PK1y PK2, por lo que podemos decir que estos picos de TL son los responsables de la emisión de la AG. Después de aplicar IRSL, la curva TL resultante sólo presenta el pico PK5, así que la IRSL recombina los defectos asociados a los picos PK3 y PK4 de TL, por lo que estos últimos son los responsables de la IRSL. En esta misma figura podemos notar la emisión de la AG e IRSL a medida que aumentamos la temperatura, en donde la señal de AG denota la presencia de PK2, por lo que con esto podemos confirmar la presencia de éste en las curvas de TL.

Para ver la reproducibilidad de la muestra M5, analizamos los once ciclos de TL antes mencionados, los cuales están sujetos a una dosis de 2.74 K. La figura 3.63.a muestra la reproducibilidad antes PE, la muestra M5 presenta una estabilidad de TL durante las once lecturas de salida, con un desvanecimiento en la acumulada por debajo del 10.70%, y por pico, $PK1 = 25\%$, $PK2 = 9\%$, $PK3 = 11\%$ y $PK4 = 19\%$. La figura 3.63.b muestra la reproducibilidad después de PE, donde M5 presenta una buena estabilidad de TL durante las once lecturas de salida, con un desvanecimiento en la acumulada por debajo del 0.40%, y por pico, $PK1 = 36\%$, $PK2 = 7\%$, $PK3 = 1.5\%$, $PK4 = 5\%$, $PK5 = 3.3\%$. Se observa un desvanecimiento por debajo del 1%, y los picos PK2,3,4,5 presentaron una mejoría. En ambos casos con radiación *beta* a la misma dosis de 2.74 Gy. En la tabla 3.11 se presenta un resumen de lo anterior. Podemos mencionar que los errores obtenidos para los picos de TL son producto de los procesos de deconvolución por lo que estos pudieran variar.

La Figura 3.64 muestra un análisis de desvanecimiento por pico en relación con T_{max} e intensidad, donde podemos ver claramente cómo se comportan las curvas de TL antes y después de PE. Los círculos vacíos indican antes de PE y los llenos después de PE. Podemos notar que después de PE la posición de los picos se comporta de una manera más estable

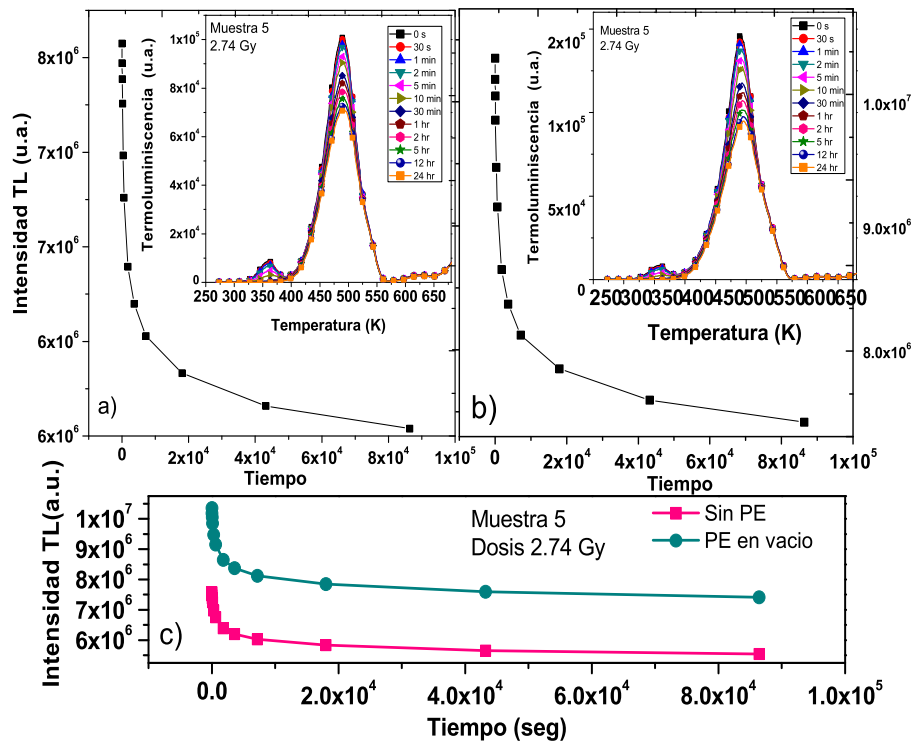


Figura 3.61: Decaimiento de las curvas de TL para la muestra M5, irradiada a una dosis de 2.74 Gy en condiciones de obscuridad en rangos de 0-24 hrs. antes y después de PE. La figura (a y b) muestra un decaimiento típico para curvas de TL en función del tiempo. (c) Muestra cómo se incrementa la respuesta después de PE en un 50%.

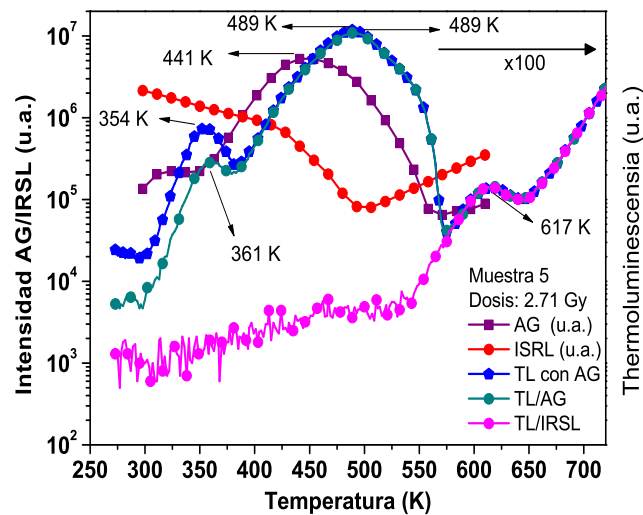


Figura 3.62: Curvas resultantes de TL a $t=0$, después de AG e IRSL.

Tabla 3.10: *Reproducibilidad por medio de TL (por pico). Donde \bar{x} =promedio del área bajo la curva, σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación, TL_a = antes de PE y TL_b =después de PE*

Pico TL_a	PK1	PK2	PK3	PK4	
\bar{x}	3.27×10^5	1.82×10^6	3.58×10^5	5.27×10^4	
σ	8.46×10^4	1.79×10^5	4.01×10^4	1.02×10^4	
C_V	0.258	0.099	0.111	0.194	
Error (%)	25.8	9.90	11.1	19.4	
Pico TL_b	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
\bar{x}	1.11×10^4	1.27×10^6	4.21×10^6	6.66×10^5	1.41×10^5
σ	4.00×10^3	9.48×10^4	6.63×10^4	3.97×10^4	4.69×10^3
C_V	0.360	0.074	0.015	0.059	0.033
Error (%)	36.0	7.48	1.57	5.9	3.32
Técnica	TL_a	TL_b			
\bar{x}	2.55×10^6	6.29×10^6			
σ	2.73×10^5	2.56×10^4			
C_V	0.107	0.0040			
Error (%)	10.7	0.40			

que antes de PE así como un corrimiento de la posición de los picos a temperaturas más bajas, La disminución de PK2 y el aumento en intensidad de PK3, lo cual pudiera estar relacionado con la formación de I^0 y centros ND1 [38]. La formación de PK5 a altas temperaturas pudiera estar relacionado con la formación de agregados de I^0 [38], así como la generación de centros N-V.

Nuevamente tenemos que la muestra presenta un buen comportamiento dosimétrico lineal de AG, TL e IRSL en este rango de dosis de $0.09 - 1 Gy$, estabilidad del decaimiento de TL del 50% después de una hora, y reproducibilidad de TL, AG e IRSL así como por picos de TL PK3, PK4 y PK5. Por lo anterior podemos decir que esta muestra tiene una buena aplicación dosimétrica de TL, AG e IRSL bajo radiación *beta*.

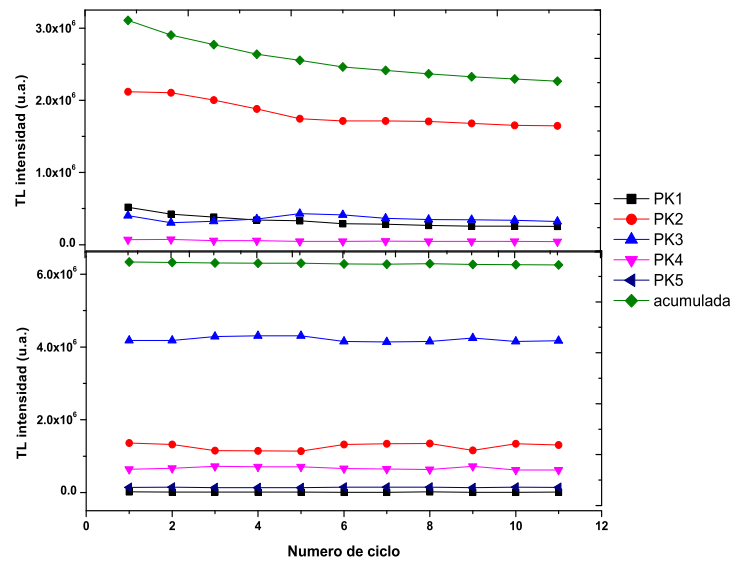


Figura 3.63: *Reproducibilidad de TL de muestra M5 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, (a) Antes y (b) después de PE.*

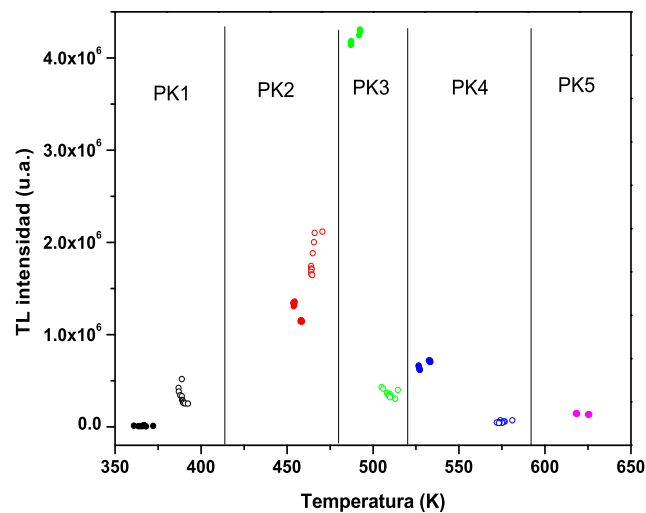


Figura 3.64: *Decaimiento por pico de TL de muestra M5 irradiada con radiación beta a una dosis de 2.74 Gy, antes (círculos vacíos) y después de PE (círculos llenos)*

3.2.3 Propiedades TL, AG e IRSL en Cristales de diamante HPHT Ib bajo irradiación *Beta*

Notamos que inmediatamente después de la irradiación, los cristales de diamante HPHT Ib presentan una luminiscencia persistente causada por el vaciamiento térmico de las trampas responsables de los picos de baja temperatura TL alrededor de 373 y 454 K.

En la tabla 3.14 se muestra un resumen de los valores obtenidos para los parámetros antes y después de aplicar los procesos de estabilización (PE) que ya mencionamos anteriormente. Las curvas de brillo de TL de todas las muestras de diamantes tienen diferentes picos antes y después de aplicar PE, pero las muestras M3-M5 presentan una mayor regularidad en la posición de los picos, teniendo las posiciones 373, 455, 498, 532 y 620 K no cambian. Además notamos que M1 difiere un poco ya que esta muestra ya había tenido un tratamiento al igual que la muestra M2 utilizada en experimentos previos de TL.

Los picos de TL de temperatura baja se destruyen en las dos primeras horas después de estar en almacenamiento de oscuridad (desvanecimiento). TL y AG muestran irregularidades en las señales del comportamiento dosimétrico y reproducibilidad, aparentemente asociadas con los picos de TL a baja temperatura, situado a 373 y 454 K, lo cual pudiera estar asociado a un fuerte reatrapamiento donde puede o no existir una emisión de luz.

Tras el primer proceso de estabilización la TL, AG e IRSL, mejoran su rango de linealidad de la respuesta frente a dosis *beta*, en un rango de dosis de 0.09 a 1 Gy, y saturación alrededor de los 5 Gy.

La intensidad de los picos TL alrededor de 373 y 454 K presentan una disminución después de aplicar el primer PE. Después de 2 ciclos de PE e irradiación *gamma* la reproducibilidad de las señales de TL, AG e IRSL mejoró por debajo del 5%, (ver figura 3.65). En la tabla 3.11 se muestra un resumen de los parámetros de reproducibilidad antes y después de PE para cada una de las muestras. Se corrigió el comportamiento dosimétrico irregular, y disminuyó el desvanecimiento de la TL.

Notamos además que los picos de TL de baja temperatura PK1 pudieran deberse a impurezas de nitrógeno [96]; la disminución de PK2 e incremento de PK3 y PK4 después de PE pudieran deberse a la formación de uno o más auto-intersticiales y centros ND1. Además, PE favoreció a la definición de un pico de TL (PK5) a altas temperaturas, el cual pudiera estar relacionado con la formación de agregados de auto-intersticiales [38], así como la generación de centros N-V.

El buen comportamiento dosimétrico lineal en el rango de dosis de < 1 Gy para los picos de TL de alta temperatura, la estabilidad del decaimiento de TL después de una hora, y la reproducibilidad de TL, AG e IRSL son una buena aplicación dosimétrica de TL bajo radiación *beta*.

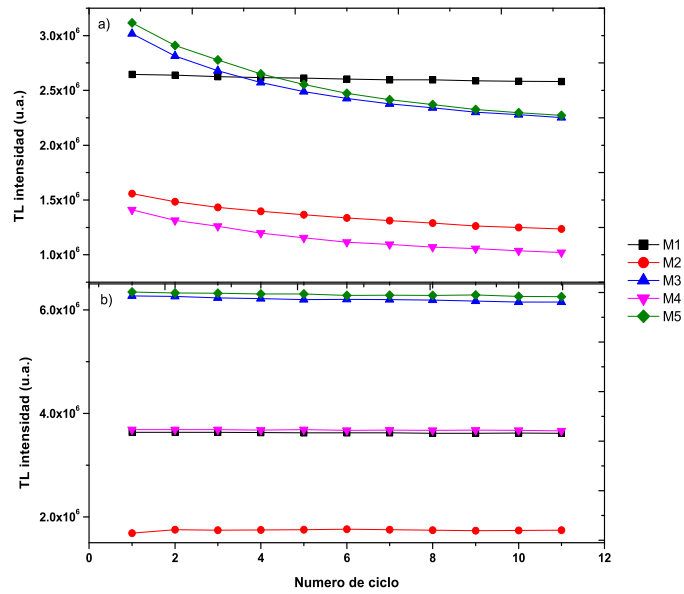


Figura 3.65: Reproducibilidad TL en diamante HPHT Ib en muestras, (a) “recién crecido” y (b) con el PE.

Tabla 3.11: Reproducibilidad por muestra M1-M5, antes y después de PE. Donde \bar{x} =promedio de área bajo la curva, σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación,

Muestra sin PE	M1	M2	M3	M4	M5
\bar{x}		1.35×10^6	1.82×10^6	3.58×10^5	5.27×10^4
σ		1.02×10^5	1.79×10^5	4.01×10^4	1.02×10^4
C_V		0.0761	0.099	0.111	0.194
Error (%)		7.61	9.90	11.1	19.4
Muestra con PE	M1	M2	M3	M4	M5
\bar{x}	2.61×10^7	1.75×10^6	4.21×10^6	6.66×10^5	1.41×10^5
σ	2.50×10^5	9.23×10^3	6.63×10^4	3.97×10^4	4.69×10^3
C_V	0.0095	0.0052	0.015	0.059	0.033
Error(%)	0.96	0.52	1.57	5.9	3.32

3.3 Exposición a radiación de rayos X a muestra (M1)

3.3.1 Detección de radiación por AG y TL

Las primeras mediciones de dosimetría AG y TL realizadas a la muestra (M1) después de haber sido irradiada con rayos X (0.75 mA, 35 kv, 0.624 Gy/s) fueron realizadas en el equipo Riso TL/OSL modelo DA-20. El rango de dosis utilizado fue de 0.6 – 37 Gy. Inmediatamente después de la irradiación se registra la lectura termoluminiscente; posteriormente se repite la misma dosis de exposición y se registra la AG a temperatura ambiente por 300 s, usando el tubo fotomultiplicador del equipo, aislado de la luz exterior, y finalmente se realiza otra lectura de TL para observar el efecto en las trampas del material [103].

Las curvas de brillo de TL inmediatamente después de irradiar con rayos X a diferentes dosis de radiación en el rango de 0.62 – 37.44 Gy se muestran en la figura 3.66. Una fuerte emisión a temperatura ambiente se presenta alrededor de los 300K; además la emisión de la TL aumenta con respecto a la dosis. Sólo el pico de TL localizado a 350K no se ve afectado en la posición a temperatura ambiente, pero finalmente se estabiliza alrededor de los 379K. Después de esto, la señal de AG a los 300 s es agotada. Además, otros tres picos de TL son observados, los cuales se encuentran localizados alrededor de 509K, 561K, y 609K.

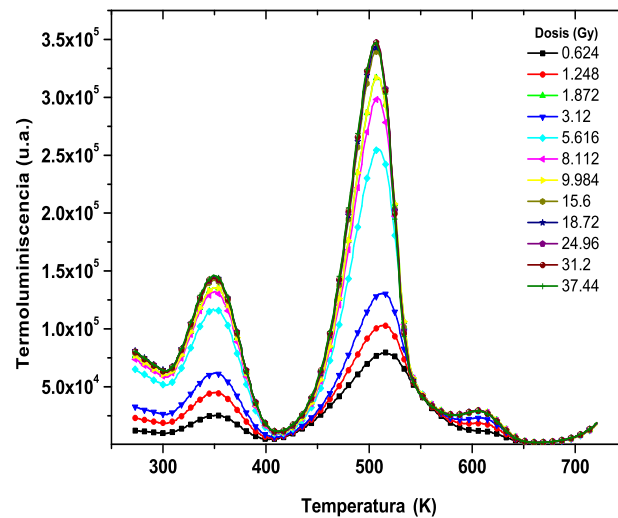


Figura 3.66: Curvas de Intensidad de diamante sintético HPHT del tipo Ib inmediatamente después de haber sido irradiado por rayos X, a una razón de calentamiento $\beta = 5Ks^{-1}$.

La muestra M1 muestra un pronunciado AG por 300s inmediatamente después haber sido irradiada por rayos X. La señal de AG se muestra en la figura 3.67, y es causada por vaciamiento térmico de las trampas poco profundas responsables de los picos de baja temperatura TL; es decir, de temperatura ambiente y 379K. La figura insertada en 3.67 muestra un comportamiento lineal como una función de la dosis de radiación en un rango de 0.6 a 5Gy. Para la dosis más alta de 5Gy se presenta una aparente saturación de AG.

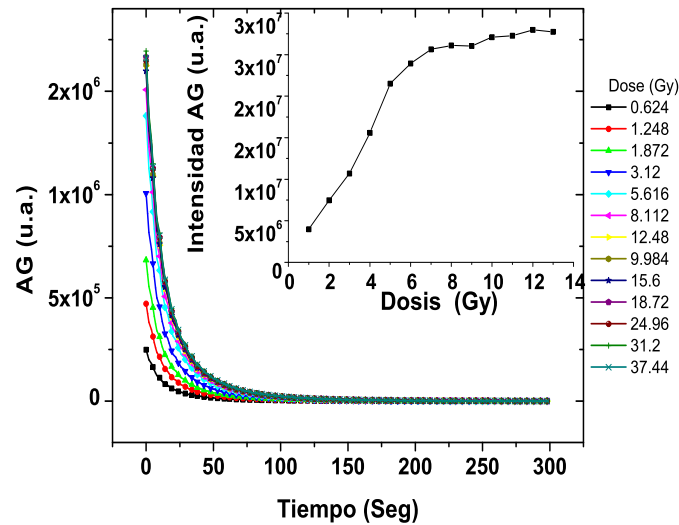


Figura 3.67: Curvas AG de diamante sintético HPHT del tipo Ib inmediatamente después de haber sido irradiado por rayos X a diferentes dosis. La figura insertada muestra las AG integradas como una función de la dosis de radiación.

Una vez tomada la lectura de AG, tomamos nuevamente las lecturas de termoluminiscencia de la muestra M1 irradiada con rayos X, las cuales ya no muestran AG a los 300 *seg*, como podemos ver en la figura 3.68. Podemos observar que a temperatura ambiente la emisión de TL desaparece y el pico a 379 *K* casi desaparece, persistiendo los picos de altas temperaturas alrededor de los 509, 561 y 609 *K*. Nuevamente integramos las curvas de TL en función de la dosis de radiación en el rango de 0.6 a 5 *Gy*, y tal como vemos en la figura insertada en 3.68 se observa un comportamiento lineal. Se observa además un comportamiento de saturación de TL para dosis altas alrededor de los 5 *Gy*.

3.3.2 Lectura de IRSL en M1

La muestra M1 se estimuló con un diodo láser infrarrojo a 870 *nm* por 60 *s*. después de haber sido expuesta a una dosis de 0.6 a 37 *Gy*; esto permitió obtener la luminiscencia emitida por la muestra en el rango de 300 – 600*nm*. Posteriormente a cada ciclo de radiación se obtuvo por 60 *s* el AG. La estimulación con 870 *nm* se fue incrementando hasta los 300*s* para determinar el tiempo adecuado de excitación óptica. La termoluminiscencia se registró antes y después de la IRSL. La figura 3.69 muestra la señal típica de IRSL en diamantes HPHT irradiados con rayos X a diferentes dosis. Las curvas IRSL tienen un decaimiento monótono durante el tiempo de estimulación. La Figura insertada en 3.69 muestra un comportamiento lineal al integrar las curvas de IRSL en función de la dosis de radiación en un rango de 0.6 a 37*Gy*, presentando una aparente saturación alrededor de los 5 *Gy*.

Por otro lado, la IRSL produce una recombinación en los picos de TL localizados alrededor de 509 y 561*K*, manteniéndose el pico de alta temperatura localizado a 609*K*, tal como podemos ver en la figura 3.70.

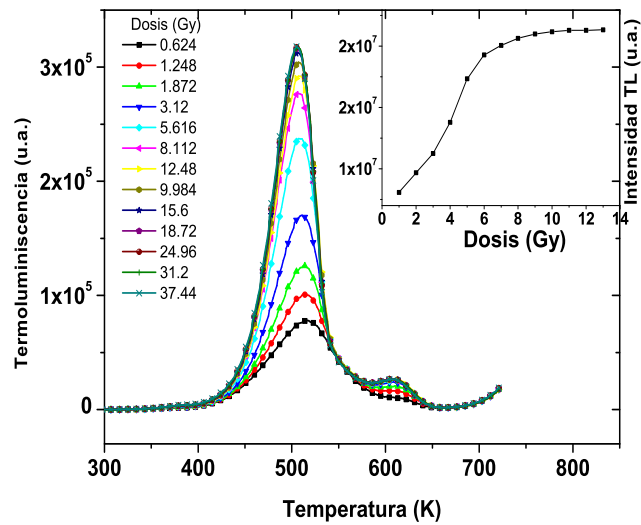


Figura 3.68: Curvas de intensidad de TL después de los 300s de decaimiento AG de la muestra M1 inmediatamente después de haber sido irradiada por rayos X a diferentes dosis. La figura insertada muestra las TL integradas como una función de la dosis de radiación.

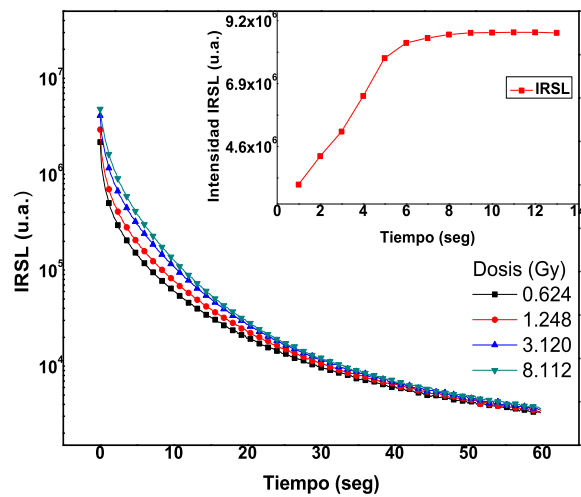


Figura 3.69: Curvas de IRSL, estimuladas con 870nm, después de los 300s de decaimiento AG de la muestra M1 inmediatamente después de haber sido irradiada por rayos X a diferentes dosis.

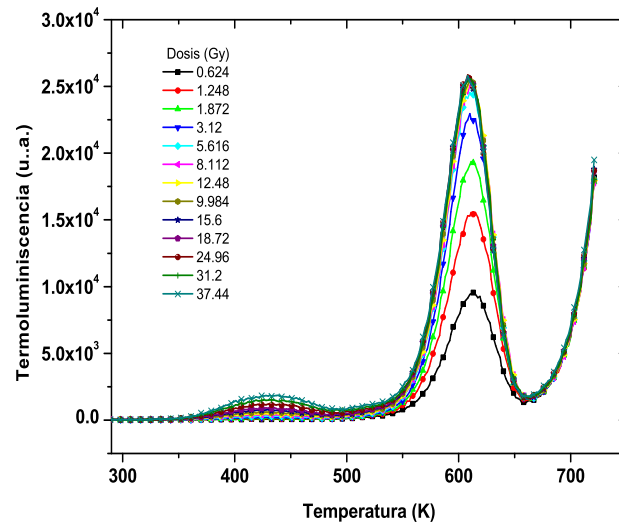


Figura 3.70: Curvas de TL de la muestra M1 inmediatamente después de la IRSL a diferentes dosis de irradiación con rayos X.

En la figura 3.71 podemos ver un comparativo de las curvas de TL a un tiempo cero, después de AG e IRSL. Podemos observar la señal de TL después de haber sido irradiada con rayos X a una dosis de 5.6 Gy . La emisión del pico localizado en un rango de $300 - 400 \text{ K}$ casi desaparece después de 300 s de tomada la lectura de AG. Por otro lado la IRSL produce una recombinación de los defectos asociados a los picos de TL localizados en 509 y 561 K , y solo el pico de TL de alta temperatura localizado en 609 K se mantiene.

Los resultados descritos anteriormente sugieren que el diodo laser infrarrojo libera portadores de carga en todas las trampas responsables de los picos TL observados en el muestra M1, como podemos ver la figura 3.71, persistiendo el pico de alta temperatura a 609 K . Este fenómeno puede involucrar la recombinación radiativa de diversos centros de vacancias e intersticiales. Esto nos pudiera dar evidencia del hecho de que están involucrados centros N-V, como centros I^0 en los proceso de TL. Además, lo que se observa en la figura 3.70 nos sugiere la existencia de trampas profundas relacionadas con los centros I^0 , como una fuente de movilidad de defectos a bajas temperaturas [98, 99].

En trabajos previos en diamante sintético se ha identificado que las mediciones de TL después de OSL corresponden a una termoluminiscencia ópticamente estimulada (OSL/TL); esto, al igual que la termoluminiscencia inducida por radiación ionizante, se ha atribuido al mismo tipo de niveles de atrapamiento inducidos por radiaciones que involucran a su vez diferentes centros luminiscentes [99].

Para analizar la reproducibilidad consideramos once lecturas sucesivas a una dosis de 2.74 Gy . Para estimar el número de picos de TL, empleamos el método de McKeever. La figura 3.72.a muestra los resultados de este proceso, localizando los picos de TL alrededor de $379, 509, 561$ y 609 K . El pico 561 K es observado con esta técnica experimental, obteniendo un mejor ajuste de las curvas de TL. Mediante el método experimental de levantamiento inicial, encontramos valores preliminares para la energía de activación de $0.62, 0.79, 1.5$, y

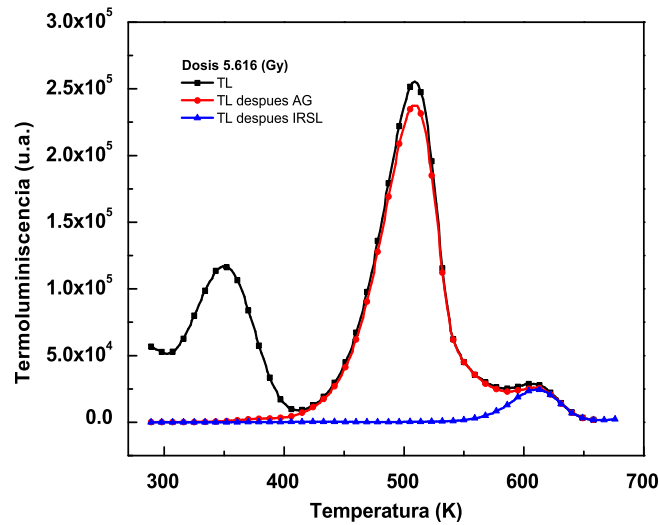


Figura 3.71: Evolución de las curvas de TL de la muestra M1 inmediatamente después haber aplicado AG y OSL a una misma dosis de 5.6 Gy.

1.9 eV, respectivamente.

Con estos resultados experimentales de ajuste de las curvas de TL usamos el programa Origin Lab. para realizar la deconvolución. El resultado del ajuste se muestra en la figura 3.72.b. La figura insertada en la figura 3.72.b muestra el pico localizado a 379 K mediante una amplificación en un rango de temperatura de 330 – 400 K. Los parámetros obtenidos para los picos de TL con el proceso de deconvolución se muestran en la tabla 3.12. Se obtuvo un FOM de 2.1%.

Tabla 3.12: Parámetros para los picos aislados de la muestra M1 expuesta a rayos X obtenido con el proceso de deconvolución. Se obtuvo un FOM de 2.1%.

Parámetro	PK1	Pk2	PK3	PK4
$E(eV)$	0.623	0.792	1.476	1.883
$T(K)$	379	509	561	609
b	2	1.003	1.151	1.519
$s(s^{-1})$	5.24×10^7	1.23×10^7	5.12×10^{12}	1.17×10^{15}

El decaimiento TL en M1 se puede observar en la figura 3.73, donde la muestra fue irradiada con rayos X a una dosis de 1.87 Gy en condiciones de oscuridad durante el tiempo indicado (mostrado dentro de la figura). Los picos a temperatura ambiente y 379 K son los responsables en gran medida del decaimiento de TL, y después de la primera hora el total de la TL decae un 60%. Los picos situados en 509, 561 y 609 K se mantienen en el tiempo, como lo muestra la figura insertada en 3.73.

Para el caso de la reproducibilidad, las mediciones de AG, TL e IRSL a una dosis de

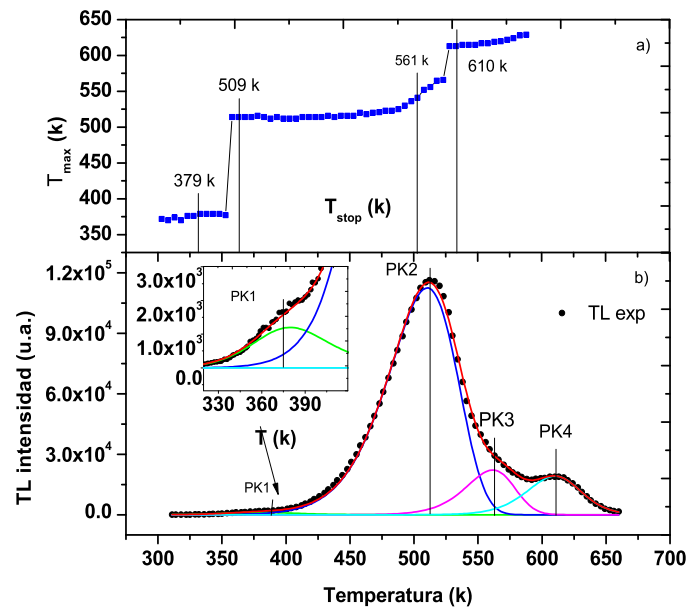


Figura 3.72: a). $T_{max} - T_{stop}$ curvas de diamante HPHT Ib irradiado con rayos X a 1.87 Gy obtenida con el método de Mckeever. b) Ajuste de las curvas de TL usando el programa Origin Lab para la deconvolución con los parámetros de ajuste dados en la tabla 3.12.

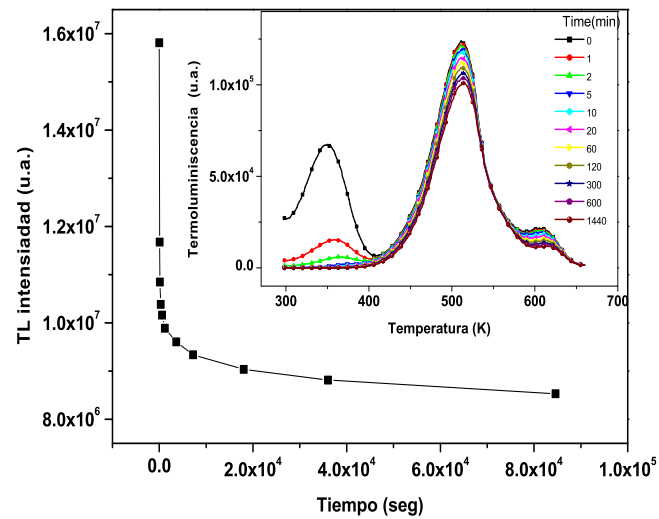


Figura 3.73: Decaimiento TL de diamante HPHT Ib irradiado con 1.87Gy y en condiciones de oscuridad por días. La figura insertada muestra el típico decaimiento de las curvas de TL como función del tiempo.

1.87 Gy fueron repetidas 10 veces. Las mediciones integradas de AG, TL e IRSL de M1 muestran una buena estabilidad durante las 10 réplicas de lectura, con un decaimiento por debajo del 5% después de que la muestra fue irradiada con rayos X a una dosis fija, tal como se observa en la figura 3.74.a. En la figura 3.74.b, podemos ver la reproducibilidad por pico de TL, donde se muestra un decaimiento total por debajo de 0.39% y por pico $PK1 = 6.7\%$, $PK2 = 1.28\%$, $PK3 = 2.36\%$ y $PK4 = 2.8\%$. En la tabla 3.13 se muestra un resumen.

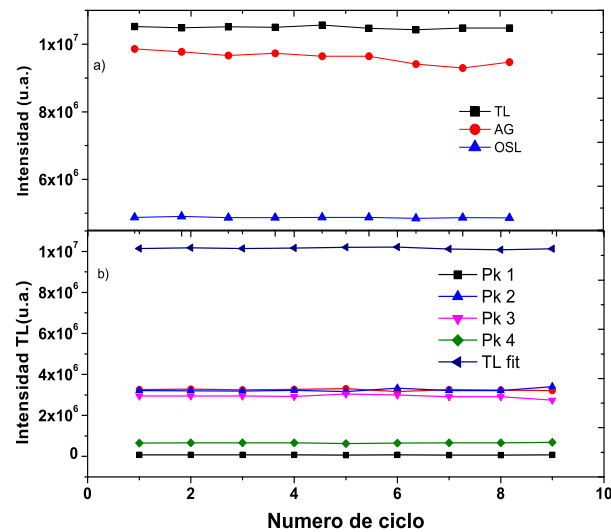


Figura 3.74: a). AG, TL e IRSL, reproducibilidad de diamante HPHT irradiado con rayos X a una dosis de 1.88 Gy. b) Reproducibilidad por pico de TL.

El buen comportamiento lineal de las curvas integradas en función de la dosis de radiación de rayos X de AG, TL e IRSL en un rango de 0.6 – 5 Gy. El comportamiento de la reproducibilidad de AG, TL e IRSL, la estabilidad del decaimiento después de una hora, sugiere a M1 como un buen dosímetro con irradiación de rayos X con estas técnicas.

3.3.3 Resumen de los resultados para M1 con rayos X

Los cristales de diamante HPHT exhiben un AG inmediatamente después de la irradiación con rayos X causado por el vaciamiento térmico de las trampas responsables de los picos de baja temperatura (temperatura ambiente y 379 K). Las curvas de brillo TL constan de cuatro picos centrados en 379, 509, 561 y 609 K, y se asocian a las energías de activación de 0.62, 0.79, 1.47 y 1.88 eV, respectivamente; de acuerdo con el método McKeever y al modelo teórico de TL 2.16. La estimulación con luz a 870 nm crea IRSL y recombina los defectos asociados a los picos de TL en 509, y 561 K, excepto el 609 K. Los picos a temperatura ambiente, y a 379 K están asociados a la decoloración TL. Los picos de TL en 509, 561 y 609 K son estables después de 24 horas de almacenamiento en condiciones de oscuridad. El diamante HPHT es buen dosímetro para rayos X en un rango de 0.6 – 5 Gy con las técnicas AG, TL e IRSL. Tiene una alta sensibilidad, pero al parecer se satura a dosis superiores a 10 Gy.

Tabla 3.13: *Reproducibilidad por técnica (TL, AG e IRSL) y por pico de TL. Donde \bar{x} =promedio del área bajo la curva, σ =desviación estándar, C_V =coeficiente de variación,*

Técnica	TL	AG	IRSL	
\bar{x}	1.05×10^7	9.61×10^6	4.87×10^6	
σ	3.77×10^4	1.82×10^5	1.51×10^4	
C_V	0.0035	0.019	0.0031	
Error (%)	0.35	1.9	0.31	
Picos TL	PK1	PK2	PK3	PK4
\bar{x}	7.28×10^4	3.24×10^6	2.93×10^6	6.58×10^5
σ	4.90×10^3	7.64×10^4	8.04×10^4	1.84×10^4
C_V	0.067	0.023	0.027	0.028
Error (%)	6.74	2.36	2.74	2.80

Tabla 3.14: *Parámetros promedio para los picos aislados de las muestras M1-M5 de diamante HPHT Ib expuestas a radiación β obtenidas con el proceso de deconvolución, de un total de once ciclos antes y después de PE.*

Muestra 1	Parámetro	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5
	$E(eV)$	0.680	0.768	1.083	1.097	2.096
	$T(K)$	387	475	501	536	605
	b	1.421	1.914	1.00	1.72	1.549
	$s(s^{-1})$	1.90×10^8	1.47×10^8	2.06×10^{10}	4.74×10^9	1.53×10^{17}
Muestra 2						
Antes PE	$E(eV)$	0.674	0.751	1.051	1.208	
	$T(K)$	408	475	526	575	
	b	2	1.187	1.999	2	
	$s(s^{-1})$	8.14×10^7	7.77×10^7	3.70×10^9	1.17×10^{10}	
Después PE	$E(eV)$	0.49	0.781	0.915	1.293	1.33
	$T(K)$	383	455	496	544	654
	b	1.726	1.022	1.20	1.13	1.989
	$s(s^{-1})$	5.86×10^7	1.41×10^8	4.73×10^8	2.91×10^{11}	2.96×10^{10}
Muestra 3						
Antes PE	$E(eV)$	0.886	0.719	1.144	1.368	
	$T(K)$	389	462	507	557	
	b	1.99	1.00	1.511	1.834	
	$s(s^{-1})$	1.56×10^{12}	1.75×10^7	1.02×10^{12}	2.92×10^{14}	
Después PE	$E(eV)$	0.869	0.926	0.991	1.266	1.925
	$T(K)$	373	454	490	527	622
	b	1.823	1.465	1.168	1.020	1.993
	$s(s^{-1})$	2.57×10^{11}	4.68×10^9	5.04×10^9	3.67×10^{11}	2.26×10^{15}
Muestra 4						
Antes PE	$E(eV)$	0.886	0.753	1.010	1.387	
	$T(K)$	391	464	504	567	
	b	2	1.00	1.269	1.882	
	$s(s^{-1})$	6.53×10^{11}	3.56×10^7	2.90×10^9	8.31×10^{11}	
Después PE	$E(eV)$	0.663	0.918	1.079	1.353	1.683
	$T(K)$	373	455	488	525	620
	b	1.023	1.427	1.197	1.010	1.963
	$s(s^{-1})$	2.99×10^8	3.69×10^9	3.59×10^{10}	3.59×10^{12}	1.14×10^{13}
Muestra 5						
Antes PE	$E(eV)$	0.904	0.719	1.140	2.050	
	$T(K)$	389	465	509	574	
	b	2	1.00	1.233	1.731	
	$s(s^{-1})$	2.18×10^{12}	1.20×10^7	1.45×10^{12}	7.61×10^{20}	
Después PE	$E(eV)$	0.656	0.897	1.024	1.453	1.824
	$T(K)$	363	455	489	529	620
	b	1.061	1.494	1.303	1.000	1.976
	$s(s^{-1})$	9.82×10^9	2.07×10^9	1.05×10^{10}	2.55×10^{13}	2.09×10^{14}

Conclusiones

Radiación beta

Notamos que inmediatamente después de la irradiación beta, los cristales de diamante HPHT Ib presentan una luminiscencia persistente causada por el vaciado térmico de las trampas responsables de los picos de baja temperatura TL (PK1 y PK2) alrededor de 373 y 454 K.

Las curvas de brillo de TL de todas las muestras de diamantes tienen diferentes picos antes y después de aplicar el proceso de estabilización. Teniendo posiciones alrededor de 389, 470, 503550 K (PK1, PK2, PK3 y PK4) antes de PE y de 373, 455, 498, 532 y 620 K (PK1, PK2, PK3, PK4 y PK5) después de PE. Además notamos que M1 difiere un poco ya que esta muestra ya había tenido un tratamiento al igual que la muestra M2 utilizada en experimentos previos de TL.

Los picos de TL de baja temperatura se destruyen en las dos primeras horas después de estar en almacenamiento en oscuridad (desvanecimiento). La TL y el AG muestran irregularidades en las señales del comportamiento dosimétrico. Aparentemente asociado con los picos de TL de baja temperatura, situados en 373 y 454 K (PK1 y PK2).

Tras el primer proceso de estabilización la TL, AG e IRSL, mejoran su rango de linealidad de la respuesta frente a dosis *beta*, en un rango de dosis de 0.09 a 1 Gy, y saturación alrededor de los 5 Gy.

La intensidad de los picos TL alrededor de 373 y 454 K (PK1 y PK2) presentan una disminución después de aplicar el primer PE. Después de 2 ciclos de PE la reproducibilidad de las señales de TL, AG e IRSL mejoró en promedio para todas las muestras del 11% a menos de 5%. Se corrigió el comportamiento dosimétrico irregular en las muestras que lo presentaron, y disminuyó el desvanecimiento de la TL.

Notamos además que el pico de TL de baja temperatura PK1 pudiera deberse a impurezas de nitrógeno; la disminución PK1 y PK2 e incremento de PK3 y PK4 después de PE pudieran deberse a la formación de uno o más auto-intersticiales y centros ND1. Además, el PE favoreció a la definición de un pico de TL (PK5) a altas temperaturas, el cual pudiera estar relacionado con la formación de agregados de auto-intersticiales, así como la generación de centros N-V.

El comportamiento dosimétrico lineal en el rango de dosis menor a 1 Gy y la reproducibilidad de la TL, AG e IRSL; la estabilidad del decaimiento de TL después de una hora (permanece el 60% de la intensidad inicial) nos hacen proponer este material como un

dosímetro de radiación *beta* después de aplicar al menos un PE.

Rayos X

Los cristales de diamante HPHT exhiben un AG inmediatamente después de la irradiación con rayos X causado por el vaciado térmico de las trampas asociadas a los picos de baja temperatura (temperatura ambiente y 379 K). Las curvas de brillo TL constan de cuatro picos centrados en 379, 509, 561 y 609 K, y se asocian a las energías de activación de 0.62, 0.79, 1.47 y 1.88 eV, respectivamente; de acuerdo con el método McKeever y al modelo teórico de Kitis de TL. La estimulación con luz a 870 nm crea IRSL y recombina los defectos asociados a los picos de TL en 509, y 561 K, excepto el 609 K. Los picos de TL en 509, 561 y 609 K son estables después de 24 horas de almacenamiento en condiciones de oscuridad.

El buen comportamiento lineal entre la señal integrada de AG, TL e IRSL versus la dosis de radiación de rayos X en el rango de 0.6–5 GY. El comportamiento de la reproducibilidad por debajo del 5% del AG, TL e IRSL y la estabilidad del decaimiento después de una hora (se mantiene el 40% de la señal inicial) sugieren que los cristales de diamante HPHT Ib son un buen dosímetro de radiación de rayos X con estas técnicas.

Apéndice A

Regresión no lineal

En estadística, la regresión no lineal es un problema de inferencia para un modelo tipo:

$$y = f(x, \beta) + \varepsilon \tag{A.1}$$

basado en datos multidimensionales x, y , donde f es alguna función no lineal respecto a algunos parámetros desconocidos β . Como mínimo, se pretende obtener los valores de los parámetros asociados con la mejor curva de ajuste (habitualmente, con el método de los mínimos cuadrados). Con el fin de determinar si el modelo es adecuado, puede ser necesario utilizar conceptos de inferencia estadística tales como intervalos de confianza para los parámetros así como pruebas de bondad de ajuste.

El objetivo de la regresión no lineal se puede aclarar al considerar el caso de la regresión polinomial, la cual es mejor no tratar como un caso de regresión no lineal. Cuando la función f toma la forma;

$$f(x) = ax^2 + bx + c \tag{A.2}$$

la función f es no lineal en función de x pero lineal en función de los parámetros desconocidos a, b , y c . Este es el sentido del término “lineal” en el contexto de la regresión estadística. Los procedimientos computacionales para la regresión polinomial son procedimientos de regresión lineal (múltiple), en este caso con dos variables predictivas x y x^2 .

Sin embargo, en ocasiones se sugiere que la regresión no lineal es necesaria para ajustar polinomios. Las consecuencias prácticas de esta mala interpretación conducen a que un procedimiento de optimización no lineal sea usado cuando en realidad hay una solución disponible en términos de regresión lineal.

Modelo de regresión no lineal

El modelo depende no linealmente de un conjunto de M parámetros a_k , $k = 1, 2, \dots, M$. Usamos la aproximación para definir a una función de mérito χ^2 y determinamos el mejor ajuste de los parámetros por esta minimización [106]. Nosotros esperamos que la función χ^2 puede ser aproximada por una forma cuadrática, la cual puede ser escrita como

$$\chi^2(a) \approx \gamma - \vec{d} \cdot a + \frac{1}{2} a \cdot \mathbf{D} \cdot a \tag{A.3}$$

donde \vec{d} es un vector- M y \mathbf{D} es una matriz de $M \times M$. Si la aproximación es buena, sabemos cómo pasar de los actuales parámetros de prueba a_{inc} para minimizarlos a a_{min} en un solo paso, es decir

$$a_{min} = a_{inc} + D^{-1} \cdot [-\nabla\chi^2(a_{inc})] \quad (\text{A.4})$$

La expresión (A.3) podría ser una mala aproximación local a la forma de la función que estamos tratando de reducir a_{inc} al mínimo. En ese caso, sobre todo lo que podemos hacer es una reducción del gradiente,

$$a_{next} = a_{inc} - c \times \nabla\chi^2(a_{inc}) \quad (\text{A.5})$$

donde la constante c no es lo suficientemente pequeño como para reducir la dirección cuesta abajo.

Para poder usar (A.4) o (A.5), nosotros podríamos ser capaz de calcular el gradiente de la función χ^2 para cualquier conjunto de parámetros a . Para poder usar (A.4) necesitamos la matriz D , la cual es la matriz de la segunda derivada (matriz de Hessian) de la función de mérito χ^2 , para cualquier a .

El modelo para ser ajustado es $y = y(x; a)$ y la función de mérito χ^2 es

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; a)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (\text{A.6})$$

de donde podemos obtener el gradiente de χ^2 con respecto al parámetro a . Al igual que podemos obtener la matriz de Hessian \mathbf{D} que es la segunda derivada de χ^2 . Haciendo $[\alpha] = 1/2\mathbf{D}$ en la ecuación (A.4), en términos de la cual la ecuación puede ser reescrita como un conjunto de ecuaciones lineales;

$$\sum_{l=1}^N \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A.7})$$

donde

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad \alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l}$$

En la ecuación (A.5), la precipitación descendiente de la fórmula, se traslada a

$$\delta a_l = c \times \beta_l \quad (\text{A.8})$$

Método de Levenberg-Marquardt

Este método está basado en dos ideas, la primera idea de Marquardt es que las componentes de la matriz de Hessian, incluso si no se les pueden usar en cualquier forma precisa, dan alguna información sobre el orden de la magnitud de la escala del problema [106].

Vemos que χ^2 es no-dimensional lo cual se puede ver de la expresión (A.6). La constante de proporcionalidad entre β_k y δa_k tiene las dimensiones de a_k^2 . Viendo las componentes de la matriz $[\alpha]$ vemos que solo tiene unas cantidades obvias con estas dimensiones y que es $1/\alpha_{kk}$ el recíproco de los elementos de la diagonal. De modo que debe de establecerse la escala de la constante, escala que podría ser demasiado grande.

Así que dividimos la constante por el mismo factor λ , con la posibilidad de ajuste $\lambda \gg 1$ para cortar debajo del grado. Es decir reemplazamos la ecuación (A.8) por

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \quad \text{o} \quad \lambda \alpha_{ll} \delta a_l = \beta_l \quad (\text{A.9})$$

La segunda idea de Marquardt es que la ecuación (A.9) y (A.7) pueden ser combinados si definimos una nueva matriz α' por la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \alpha'_{jj} &\equiv \alpha_{jj}(1 + \lambda) \\ \alpha'_{jk} &\equiv \alpha_{jk} \quad (j \neq k) \end{aligned}$$

y reemplazamos (A.9) y (A.7) por

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (\text{A.10})$$

Para λ muy grande la ecuación (A.10) puede llegar a ser idéntica a (A.9) esto es porque la matriz α' se ve obligada a ser dominante en la diagonal y por otro lado, cuando $\lambda \approx 0$, la ecuación (A.10) puede llegar a ser (A.7).

Figura de mérito

Una posibilidad que debe tomarse como una medida de la bondad de ajuste es una figura de mérito para los gráficos que ha resultado muy útil:

$$FOM = \frac{\sum_p |y_{experimental} - y_{ajustada}|}{\sum_p y_{ajustada}} \quad (B.1)$$

Donde FOM=Factor de mérito, p =número de puntos, $y_{experimental}$ =intensidad TL de los datos experimentales, $y_{ajustada}$ =valores de la función ajustada.

FOM esta es una expresión más conveniente que la χ^2 , porque la desviación estándar de la intensidad TL, utilizada en la expresión de la χ^2 , por lo general no es conocido en aplicaciones de TLD [58].

Esto requiere que la norma de la desviación sea igual a la unidad lo cual significa que el valor de la χ^2 varía con la dosis (intensidad TL) y que su valor, en general, no está cerca de la unidad para un buen ajuste. Hemos encontrado que un valor FOM del orden de un pequeño porcentaje por lo general indica un buen ajuste. Con las curvas de intensidad valores FOM por encima del 5% son objeto de mayor investigación para determinar las razones de los más pobres ajustes.

Por supuesto, en una curva de intensidad con muchos picos de intensidad, la cancelación de error es mucho más probable que en una curva de intensidad, por ejemplo, con un pico. Se desprende que una FOM de 5% en la curva de múltiples picos podría considerarse mucho menos satisfactorio que una de FOM de 5% en la curva de intensidad de un único pico.

Bibliografía

- [1] Reuven Chen, Stephen W.S. McKeever, World Scientific, 283 (1997).
- [2] Kristianpoller N., Weiss D., Chen R. Irradiation effects in semiconduction, *Physica B*, 612-615, 308-310 (2001).
- [3] Chen R., Winer S.A.A., and Kritianpoller N. *The Journal and Chemical Physics* 60, 4804 (1974).
- [4] B. Marczevska, I. Kupriyanov, Yu. Pal'yanov, T. Nowak, P. Olko, M. R'bisz, and M.P.R. Waligórski, *Diam. Relat. Mater.* 16 (2007) 191-195.
- [5] M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Briand, A. Berkane-Krachai, E. Gheeraert and H. Kanda. *J. Appl. Phys.*, 88, (2000) 4648-4653.
- [6] Furetta, C., Kitis G, Brambilla A., Jany C., Bergonzo P., Foulon F., *Radiation Protection Dosimetry*, 84 (1999), 201-205.
- [7] Barboza-Flores, M., Meléndrez, R., Gastélum, S., Chernov, V.a, Bernal, R., Cruz-Vázquez, C., Brown, F., Pedroza-Montero, M.a, Gan, B., Ahn, J., Zhang, Q., Yoon, S.F., *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 199 (2003), Pages 125-130.
- [8] Barboza-Flores, M., Melendrez, R., Chernov, V., Cataneda, B., Pedroza-Montero, M., Gan, B., Ahn, J., Zhang, O., Yoon, S.F., 100 (2002), Pages 443-446.
- [9] Marczevska B., Olko P., Nesladek M., Waligorski M.P.R., Kerremansll Y., Horowitz Y.S., Oster L., *Radiation Protection Dosimetry*, 101 (2002), Pages 485-488.
- [10] C. De Angelis, M. Bucciolini, D. Viscomi, B. Marczevska, and S. Onori, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., A* 612 (2010) 576-579.
- [11] F. Schirru, I. Kupriyanov, B. Marczevska, and T. Nowak, *Phys. Status Solidi A*, 205, No. 9, (2008) 2216-2220.
- [12] S. Preciado-Flores, R. Meléndrez*, V. Chernov, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero and M. Barboza-Flores, (2007) *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials*, 204 (9), 3041-3046
- [13] S. Preciado-Flores, R. Meléndrez, V. Chernov, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero, and M. Barboza-Flores, *Phys. stat. sol. (a)* 204, No. 9, (2007) 3041-3046.
- [14] R. Pérez-Salas, R. Meléndrez, R. Aceves, and M. Barboza-Flores, *Appl. Phys. Lett.*, 63, (1993) 3017-3019.
- [15] V. Chernov, R. Meléndrez, S. Gastélum, M. Pedroza-Montero, T. Piters, S. Preciado-Flores, and M. Barboza-Flores. *Phys. Status Solidi A* 210, No. 10, (2013) 2088-2094.

- [16] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, and A. G. Wintle, (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2003), p. 101.
- [17] Azorín J. (1986), Review. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part D: Nucl. Tracks 11 (3) 159.
- [18] Azorín J. (1990), Ed. Técnico- Científicas, México, D.F.
- [19] Konstantin Iakoubovskii, tesis PhD, Katholieke Universities Leuven, (2000).
- [20] Kaiser W and Bond W L, Phys. Rev. 115, 857 (1959).
- [21] Wilks E. M., Wilks J., Ind. Diam. Review, 2, 82 (1982).
- [22] Bergman L., Stoner B.R., Turner K.F., Glass J.T., Nemanich R.J., J. Appl. Phys. 73, 3951 (1993).
- [23] Bergman L., McClure M.T., Glass J.T., Nemanich R.J., J. Appl. Phys. 76, 3020 (1994).
- [24] Windischmann H., in Properties, (edited by M. H. Nazare and A. J. Neves), 26, pp. 410 to 415 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001).
- [25] Wild C. and Koidl P., in Properties, Growth and Applications of Diamond, (edited by M. H. Nazare and A. J. Neves), 26, pp. 351 to 355 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001).
- [26] Vittone E and Manfredotti C, in Properties, Growth and Applications of Diamond, (edited by M H Nazare and A J Neves), 26, pp. 386 to 392 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001).
- [27] Zhirnov V V and Hren J J, in Properties, Growth and Applications of Diamond, (edited by M H Nazare and A J Neves), 26, pp. 362 to 374 (INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, 2001).
- [28] Davies G (ed.), Properties and growth of diamond, INSPEC (1994).
- [29] Singhal S. K., Kanda H., J. Cryst. Growth, 154, 297 (1995).
- [30] May P., Endeavour Magazine 19, 101 (1995).
- [31] Christopher M. Breeding and James E. Shigley, Vol. 45, No. 2, pp. 96 to 111. (2009).
- [32] Allers L., Howard A. S., Hassard J. F., Mainwood A., Diam. Rel. Mat., 6, 353 (1997).
- [33] Clark, C. D., Walker J., Proc. Roy. Soc. Lond. A, 334, 241 (1973).
- [34] Van Wyk J.A., Tucker O.D., Newton M.E., Baker J.M., Woods G.S., Spear P., Phys. Rev. B52, 12657 (1995).
- [35] Collins A.T., Szechi J., Tavender S., J. Phys. C, 21, L161 (1988).
- [36] R.C. Burns, V. Cvetkovic, C.N. Dodge, D.J.F. Evans, M.L.T. Rooney, P.M. Spear and C.M. Welbourn: J. Cryst. Growth 104 (1990)257.
- [37] A.T. Collins: J.Phys: Conds, Matter 14(2002) 3743.
- [38] A. T. Collins, new diamond and Frontier Carbon Technology, Vol. 17, No. 2 (2007).
- [39] A.T. Collins and A. Dahwich: J. Phys.: Condens: Matter 15 (2002) L591.

- [40] Allers L, Collins A T and Hiscock J 1998 *Diamond Relat. Mater.* 7 228 to 232.
- [41] K. Iakoubovskii, S. Dannefaer and A. Stesmans: *Phys. Rev. B* 71 (2005) 233201.
- [42] A. T. Collins and Ahmad Dahwich, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 L591 (2003).
- [43] Lomer J. N. and Wild A. M. A., *Phil. Mag.* 24, 273 (1971).
- [44] Massarani B. and Bourgoin J. C., *Phys. Rev. B* 14, 3682 (1976).
- [45] Vandersande J. W., *Inst. Phys. Conf. Ser. No23, Chap. 4, p. 308* (1975).
- [46] Hunt D. C., Twitchen D. J., Newton M. E., Baker J. M., Anthony T. R. and Banholzer W. F., *Phys. Rev. B*, 61, 3863 (2000a).
- [47] Breuer S. J. and Briddon P. R., *Phys. Rev. B*, 51, 6984 (1995).
- [48] Twitchen D. J., Hunt D. C., Wade C., Newton M. E., Baker J. M., Anthony T. R. and Banholzer W. F., *Physica B*, 273-274, 644(1999b).
- [49] Twitchen D. J., Newton M. E., Baker J. M., Tucker O. D., Anthony T. R. and Banholzer W. F., *Phys. Rev. B*, 54, 6988 (1996).
- [50] Twitchen D. J., Newton M. E., Baker J. M., Tucker O. D., Anthony T. R. and Banholzer W. F., *Mater. Sci. Forum*, 239-241, 107 (1997).
- [51] Jones R., 11th European Diamond Conference, 3-8 September, Porto, Portugal, oral report (2000).
- [52] Hunt D. C., Twitchen D. J., Newton M. E., Baker J. M., Kirui J. K., van Wyk J. A., Anthony T. R. and Banholzer W. F., *Phys. Rev. B*, 62, 6587 (2000b).
- [53] Y. Mita: *Phys. Rev B*53 (1996) 11360.
- [54] S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt and M.E. Newton: *J. Phys: Condens. Matter* 10(1998) 6171.
- [55] Aitken M.J. *An introduction to optical dating.* Oxford University Press. Oxford (1998).
- [56] Tesis Doctoral, Juan Azorín Nieto, (1993).
- [57] Schulmann J.H. (1 965) *Survey of Luminescence Dosimetry.* Proc. 1st Int. Conf. Lumin. Dosim. USAEC CONF-650637, NTIS, Springfield.
- [58] Vasilis Pagonis, George Kitis and Claudio Furetta, Springer, 2006
- [59] Y.S. Horowitz and D. Yossian, Vol. 60 No.1,1-11,(1995)
- [60] Randall J. T. and Wilkins M.H.F., *Proc. Roy. Soc.A*184,pag.366, (1945)
- [61] Garlick G.F.J. and Gibson A.F., *Proc.Phys.Soc.*60(1948)574
- [62] Claudio Fureta, World Scientific,(2003)
- [63] Reuven Chen, Stephen W.S. McKeever, World Scientific, pag(29-35), (1997)
- [64] Y.S. Horowitz and D. Yossian, Nuclear Technology Publishing, 60 No.1,1995,pag(1-11).
- [65] Vasilis Pagonis, George Kitis and Claudio Furetta, ,Springer, 2006.
- [66] S.W.S. McKeever, *Phys. Status Solidi a*, 62 (1980) 331.

- [67] Hoogenstraaten W. Electron Traps in Zinc-Sulphide Phosphors. Philips Res.Rept. 13 515. (1958)
- [68] Horowitz Y .S., Moscovitch M. and Oduko J. LiF TLD Via Computerized First Order Kinetics Glow Curve Analysis. Radiat. Prot. Dosim. 6(1) 157. (1986)
- [69] Horowitz Y.S., Moscovitch M. and Wilt M., Meth. Phys. Res. A244 556.(1986)
- [70] Cabral A., Jiménez H., Torres M., Fuentes G. A., Córdova A., Azorín J., Gutiérrez A., González P. and López J. A, M. Rev. Mex. Fis. 38 Supl.(1) 110.(1992).
- [71] A.S.Pradhan, Bhuwan Chandra and R.C.Bhatt, Radiat. Prot. Dosim. (1983) 159.
- [72] P.Allen and S.W.S. Mckeever, Radiat. Prot. Dosim. 33 (1990) 19.
- [73] H. Nanto, T. Usada, K. Murayama, S. Nakamura, K. Inabe and N.Takeuchi, Radiat. Pro. Dosim. 47(1993)293.
- [74] Reuven Chen, Stephen W.S. Mckeever, World Scientific, 236-238 (1997).
- [75] T. Aitasalo, P. Deren, J. HOLSA, H. Jungner, JC Krupa, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, J. Niittykoski y W. Strek. J. Chem estado sólido, 171:. 114, de 2003.
- [76] HW Leverenz. Science, 109 :183-189, 1949.
- [77] Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maitrejean, JP Jolivet, D. Gourier, M. y D. Bessodes Scherman. Proc. Natl Acad. Ciencia. EE.UU. 104 :9266-9271 2007.
- [78] V.Chernov, R. Meléndrez, S. Gastelum, M. Pedroza-Montero, T. Piters, S. Preciado-Flores and M. Barboza-Flores. Physica status solidi A 120, No 10, 2088-2094
- [79] Mahesh, K., Weng, P. S., Furetta, C. (1989), Thermoluminescence in Solids and its Applications, (1a ed.) England: Headley Brothers Ltd
- [80] Nam T., Keddy R., and Burns R. Medical physics 34, 596,-601 (1987).
- [81] Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon. S. F., Meléndrez R., Barboza-Flores M. Materials letters 56,80-84 (2002).
- [82] Descamps C., Tromson D., Mer C., Nesládek M., Bergonzo P., and Benabdesselam M. Phys. Stat. Sol. (a) 203 (12) 3161-3166 (2006).
- [83] Guerrero M.J., Tromson D., Rebisz M., Mer C., Bazin B., and Bergonzo P. Diamond and related materials 13, 2046-2051 (2004).
- [84] Meléndrez R., M. Schreck, V. Chernov, S. Preciado-Flores, M. Pedroza-Montero, and M. Barboza-Flores. Physica status solidi (a). 203 ()12 , 3167-3172(2006).
- [85] Preciado-Flores S., M. Schreck, R. Meléndrez, V. Chernov, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores. Pphysica status solidi (a) 207 (9) 3041-3046 (2007).
- [86] Guide to "The Riso TL/OSL Reader", Riso DtU, Denmark, February 2008.
- [87] Azorín J., 54 47(1984) .
- [88] Cameron J.R., Zimmerman D. and Bland R. Lumin. Dosim., Standford (1965)
- [89] Cameron J.R., De Werd L., Wagner J., Wilson C., Doppke K. and Zimmerman D. Proc. Solid St. Chem. Radiat. Dosim. Med. Biol. STI-PUB-138 IAEA, Vienna (1967).

- [90] Cameron J.R., Suntharalingam N. and Kenney N. *Electroluminescent Dosimetry* (The University of Wisconsin Press, Madison) (1968)
- [91] Claffy E.W., Klick C.C. and Attix F.H. *2nd Int. Conf. Lumin. Dosim., Gatlinburg* (1968).
- [92] Botter-Jensen Lars., Roskilde. February (2008).
- [93] Mareczewska B., Nowak T., Olko P., Gajewski W., Pal'yanov Yu., Kupriyan Waligórski M.P.R. 13, 918-22 (2004).
- [94] Mareczewska B., Kupriyanov I., Pal'yanov Yu., Nowak T., Olko P., Rebisz M.P:R. *Diamond and related materials* 16,191-195(2007)
- [95] Preciado Flores, Sandra Luz, Tesis doctoral, Universidad de Sonora, (2010)
- [96] M. Barboza-Flores, S. Gastelum, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, A. Favalli, *Radiation Measurements*, Vol. 43 Issue: 2-6 Pages: 379-382 (2008).
- [97] Collins Alan T. and Dahwich A. *Diamond related materials* 13, 1959-1692(2004).
- [98] Iakoubovskii K., Dannefaer S., and Stesmans A. *Phys. Rev. B* 71 (23)233201/1-233201/4(2005).
- [99] Kristianpoller N., Weiss D., and Chen R. *Physica B.* 612-615,308-310 (2001).
- [100] S.W.S. McKeever *Thermoluminescence of solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
- [101] Che R. Kirsh Y. *Analysis of thermally stimulated processes*. Vol 15, Pergamon Press, Oxford, 1981.
- [102] Alan T. Collins, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol 17, No. 2 (2007)
- [103] M. I. Gil Tolano, M. Pedroza Montero, R. Meléndrez, J. C. Lancheros Olmos, and M. Barboza Flores, B. Castañeda, D. Soto Puebla, V. Chernov, *Phys. Status Solidi A* 211, No. 10, 2359 - 2362 (2014).
- [104] Vasilis Pagonis, Gorge Kitis and Claudio Fureta, Springer(2006),11.
- [105] S.W.S. McKeever, *Phys. Status Solidi a*, 62 (1980)331.
- [106] William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling and Brian P. Flannery, Vol 1, (1986-1992), Cambridge University Press.

AG, TL, and IRSL dosimetric properties in X-ray irradiated HPHT diamond crystals

M. I. Gil-Tolano¹, R. Meléndrez^{*2}, J. C. Lancheros-Olmos², B. Castaneda³, D. Soto-Puebla², V. Chernov², M. Pedroza-Montero², and M. Barboza-Flores²

¹ Programa de Posgrado, Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, A. P. 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, México

² Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, A. P. 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, México

³ Departamento de Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N, Hermosillo, Sonora 83000, México

Received 29 March 2014, revised 22 May 2014, accepted 28 May 2014

Published online 3 June 2014

Keywords diamond, dosimetry, optically stimulated luminescence, thermoluminescence, X-ray irradiation

* Corresponding author: e-mail: rodrigo@cifus.uson.mx, Phone: +52 662 2592156, Fax: +52 662 2126649

HPHT diamonds have been studied for several years for their potential in different applications. In previous studies it has been found that the thermoluminescence (TL) glow curves of “as-grown” HPHT diamonds are non-reproducible. In this work, we study the afterglow (AG), thermoluminescent (TL), and optically stimulated luminescence (OSL) response of commercial samples of synthetic HPHT type-Ib diamond crystals exposed to X-ray irradiation (0.75 mA, 35 kV) at a dose rate of 0.624 Gy/s, after a high gamma (⁶⁰Co) dose irradiation of 500 kGy followed by a thermal treatment at 1073 K for 1 h in nitrogen atmosphere. Deconvolution of the TL glow curves shows four peaks, located around 379, 509, 561, and 609 K.

The crystals exhibit evident AG recorded for 300 s immediately after X-ray irradiation, due to the thermal emptying of the traps responsible for the low-temperature TL peaks (below 400 K). The stimulation of irradiated crystals with 870-nm light, creates pronounced OSL and destroys all TL peaks with the exception of the high-temperature peak at 609 K. The dose responses of the integrated AG, TL, and OSL are linear in the range of 0.6–5 Gy and saturated at higher doses. The reproducibility of AG, TL, and OSL measurements is about 5%. The fading in the first hour of storage in dark conditions at RT of TL signal of HPHT diamond is mainly associated to the emptying of the traps responsible for the 379-K TL peaks.

© 2014 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction The use of high-pressure high-temperature (HPHT) synthetic diamonds as detectors of radiation has been the subject of research over recent years [1–4]. However, issues on the reproducibility of the TL glow curves have prevented its use as dosimeters, and thermal treatments have been proposed to improve reproducibility [5]. Dose assessment based on afterglow (AG), the light emission of the sample immediately after ionizing or non-ionizing irradiation during some time, developed for europium-doped alkali halides [6] has recently been used in HPHT diamond [7]. Another dosimetric technique is the optically stimulated luminescence (OSL). Commercially used on Al₂O₃:C [8], in OSL the luminescence is stimulated by light instead of heat, opening the way to operate a remote control by fiber optic. If we use the infrared light to stimulate the sample previously irradiated, it is called IRSL. This technique is compatible with in vivo, in situ, and in real-time applications. The aim of the present

work was to study a possibility of using commercially produced synthetic HPHT diamond crystals subjected to a thermal stabilization procedure as AG, TL, and OSL dosimeter of soft X-ray radiation.

2 Experimental details Synthetic HPHT type-Ib diamond crystals (Sumicrystal, UP-3510) were purchased from ProDiamond (Germany). The transparent yellow single crystals were around 3.5 × 3.5 × 1.0 mm³ size. Before the measurements the crystals were subjected to a stabilizing procedure including: (1) a high gamma (⁶⁰Co, 4.9 kCi, 1.1 Gy/s) dose irradiation made with a self-contained gamma research irradiator Gammacell 220 Excel (GC-220E) from Canadian Company MDS Nordion; and (2) a thermal treatment at 1073 K during 1 h in a nitrogen atmosphere in a homemade furnace. X-ray irradiations (0.75 mA, 35 kV, 0.624 Gy/s) and AG, TL, and OSL measurements were performed with a Risø TL/OSL reader model DA-20. The

AG decay curves were recorded immediately after X-ray irradiation for 300 s at room temperature (RT). TL glow curves were obtained from RT to 723 K. The heating rate of the TL readouts was 5 K/s. The IRSL curves were recorded under stimulation with LEDs emitting at 870 nm. The power density of LEDs was 145 mW/cm² at the sample position. A 2 mm Schott BG 39 filter for the IRSL was employed.

For the AG, TL, and IRSL detection, we used the photomultiplier tube of the RISO TL/OSL system, a bialkali EMI 9235QA that has an extended UV response and a maximum detection efficiency between 300 and 400 nm.

3 Results and discussion The TL glow curves of the HPHT diamond immediately after being irradiated with soft X-rays in the dose range of 0.6–10 Gy are shown in Fig. 1. The initial part of the curves (from 273 to 300 K) is due to the AG emission that will be described later. All the TL curves exhibit three pronounced peaks increasing with the irradiation dose. These broad TL peaks are located around 350, 509, and 609 K, but there may exist other TL peaks, because some of them show a shift versus dose irradiation and the 350 K TL peak, finally, is shifted to 379 K after 300 s of the AG signal.

The HPHT diamond crystals exhibit pronounced AG immediately after X-ray irradiation. The AG signal is shown in Fig. 2, and it is caused by thermal emptying of the shallow traps. The inset in Fig. 2 shows a linear behavior of the integrated AG as a function of radiation dose in the range of 0.6–5 Gy. For doses higher than 5 Gy an apparent saturation of the AG is observed. The TL glow curves of the HPHT diamond crystals irradiated with X-rays and recorded after the AG readout (300 s), are shown in Fig. 3. We can observe that the 379 K TL peak almost vanishes, only the higher-temperature TL peaks around 509 and 609 K persist. The inset in Fig. 3 shows a linear behavior of the integrated TL as a function of radiation dose in the range of 0.6–5 Gy. We see the same apparent saturation behavior of the TL for doses higher than 5 Gy.

The optical stimulated luminescence (OSL) is the luminescence of a sample previously irradiated, as a

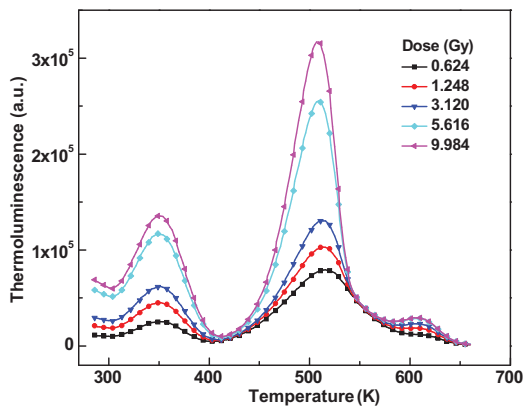


Figure 1 TL glow curves of HPHT diamond crystals immediately after X-ray irradiation at different doses.

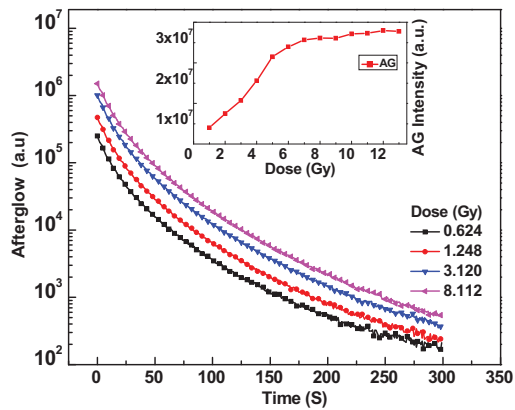


Figure 2 AG decay curves of HPHT diamond crystals recorded immediately after X-ray irradiation at different doses. The inset shows the integrated AG as a function of radiation dose.

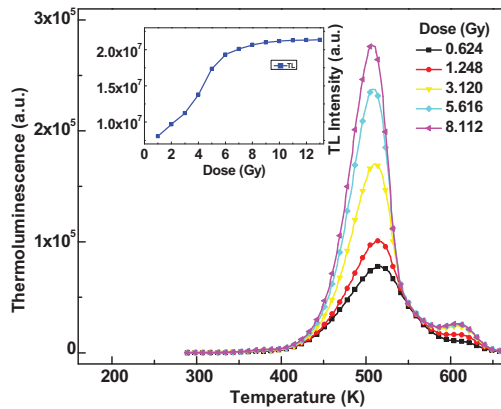


Figure 3 TL glow curves of HPHT diamond crystals recorded after X-ray irradiation with indicated dose and 300 s AG readout. The inset shows the integrated TL between 300 and 700 K as a function of X-ray radiation dose.

function of illumination time at fixed temperature. The stimulating light can be visible (OSL) or infrared (IRSL), and the signal decays to a low level as a function of illumination time. Figure 4 shows the typical IRSL signal in HPHT diamond crystals, irradiated with X-rays at different doses to create defects in the sample. The IRSL is recorded after the 300 s of the afterglow, stimulated with 870-nm light for 60 s. The IRSL has four times more intensity than the AG signal; the inset shows a linear behavior of the integrated IRSL (from 0 to 60 s) as a function of radiation dose in the range of 0.6–5 Gy. Apparent saturation of AG, TL and IRSL at doses higher than 5 Gy is observed.

In order to estimate the number of TL peaks the McKeever experimental method was employed [9, 10]. The technique begins by heating the previously X-ray irradiated sample to a temperature T_{stop} . The sample is then cooled to RT and reheated to obtain the total TL. The position of the first maximum T_m is noted. This process is then repeated using a new value of T_{stop} , increased in steps of 3 K.

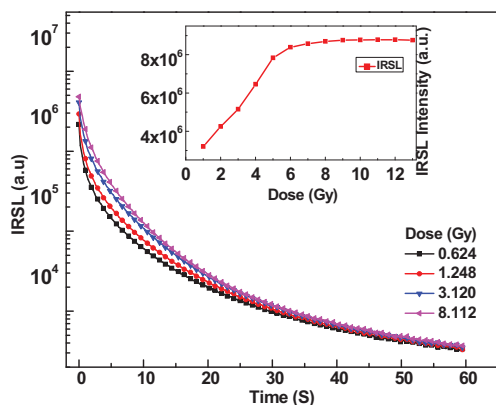


Figure 4 IRSL curves of HPHT diamond crystals recorded after X-ray irradiation with indicated dose and 300 s AG readout. The inset shows the integrated IRSL as a function of X-ray dose.

Figure 5a shows the result of this procedure, finding the TL peaks around 379, 509, 561, and 609 K. The 561 K TL peak was shown for this experimental technique, and we obtained a better fitting of the TL glow curves. Furthermore, using the experimental initial rise method, we found preliminary activation energies of 0.62, 0.79, 1.5, and 1.9 eV, respectively.

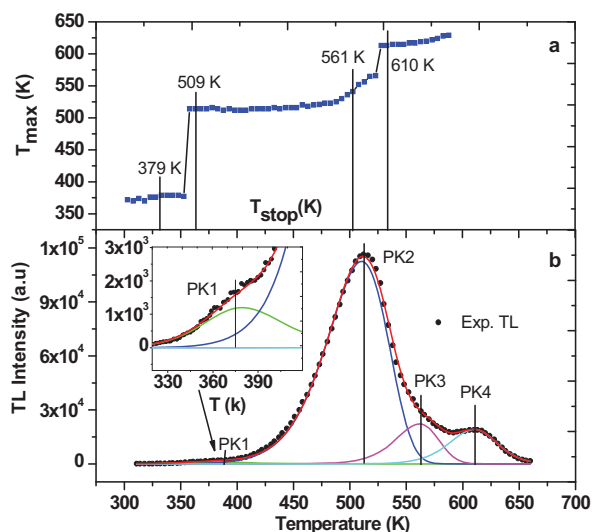


Figure 5 (a) T_m – T_{stop} curve of HPHT diamond crystal irradiated with X-rays at 1.87 Gy dose obtained by the McKeever method. (b) Fitting of the TL glow curve using the deconvolution Origin Lab program with the peak parameters presented in Table 1.

Table 1 TL peak parameters for isolated glow peaks for HPHT diamond subjected to X-rays obtained with the deconvolution procedure.

	Pk1	Pk2	Pk3	Pk4
E (eV)	0.623	0.792	1.476	1.883
T (K)	379	509	561	609
b	2	1.003	1.151	1.519
s (s^{-1})	5.24×10^7	1.23×10^7	5.12×10^{12}	1.17×10^{15}

E , T , b , and s correspond to activation energy in eV, temperature in K of TL peak maximum, the kinetics order and the frequency factor in s^{-1} , respectively.

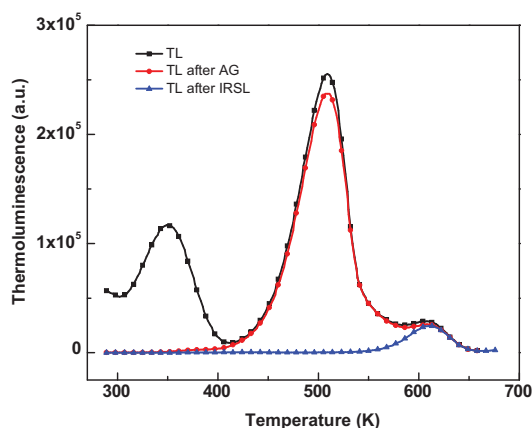


Figure 6 TL glow curves of the HPHT diamond crystals, irradiated with 5.6 Gy. TL glow curves immediately after the X-ray irradiation (black squares), TL glow curve after 300 s of AG readout (red circles) and TL glow curves after the IRSL for 60 s (blue triangles).

With these experimental results a fitting of the TL glow curve using the deconvolution Origin Lab program was done, the fitting curves shown in Fig. 5b. The inset of Fig. 5b shows a TL peak located at 379 K by amplification in the range of temperature of 330–400 K. The TL peak parameters found with the deconvolution procedure in Table 1. A FOM of 0.021 was obtained.

A comparative TL glow curves is shown in Fig. 6, we can observe the TL signal immediately after irradiation with X-rays at a dose of 5.6 Gy. The emission of the TL peaks in the range of 300–400 K almost vanish after 300 s of AG readout. On the other hand, the IRSL produced a recombination of the 509- and 561-K TL peaks, and only the highest-temperature TL peak located at 609 K persisted. TL fading of the HPHT diamond crystals, can be observed in Fig. 7, where the TL curves recorded after the X-ray irradiation with a dose of 1.87 Gy and storage in dark during indicated times are also presented (see the inset). The RT and 379 K TL peaks are responsible for the main TL fading, and after the first hour, the total TL decays by 60%. The 509, 561, and 609 K TL peaks remain stable in time, as shown in the inset of Fig. 7.

To test the reproducibility, the AG, TL, and OSL measurements of the HPHT diamond irradiated with 1.87 Gy were repeated ten times. The measured integrated AG, TL, and IRSL of the sample showed good stability during ten

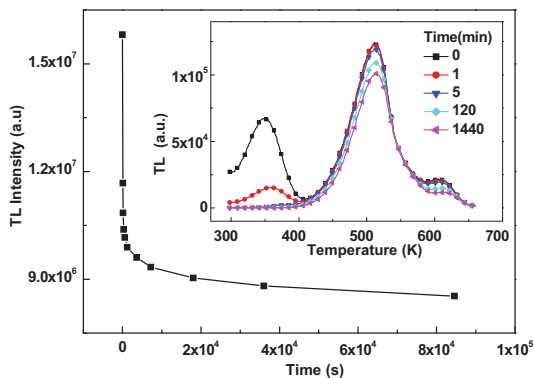


Figure 7 TL fading of the HPHT diamond crystals, irradiated with 1.87 Gy and storage for days in dark conditions. The inset shows the typical decays of the TL peaks as a function of storage time.

subsequent readouts, with a deviation of about 5% after the same soft X-ray irradiation dose.

The results obtained for the AG signal are associated to the RT and 379 K TL peaks and the IRSL experiments stimulated with 870 nm for 60 s and they are related to the recombination of the 509 and 561 K TL peaks. It is observed a good linear behavior between the integrated AG, TL, or IRSL signal versus X-rays dose irradiation in the range of 0.6–5 Gy. The performance of the AG, TL, and IRSL reproducibility, the stability of TL fading after 1 h, suggest the HPHT crystals diamond as a good dosimeter with soft X-ray irradiation with these techniques. On the other hand, we need to continue working with these kinds of material and techniques to improve the dosimetric behavior.

4 Conclusions The HPHT diamond crystals exhibit AG, immediately after X-ray irradiation caused by thermal emptying of the traps responsible for the low-temperature TL peaks (RT and 379 K).

The TL glow curves consist of four peaks centered in 379, 509, 561, and 609 K, and associated to activation energies of 0.62, 0.79, 1.47, and 1.88 eV, respectively, according to the McKeever method and a theoretical fitting.

The stimulation with 870-nm light creates IRSL and destroys the 509-, and 561-K TL peaks, except the 609-K peak.

The RT and 379 K TL peaks are associated to the TL fading. The 509, 561, and 609 K TL peaks are stable after 24 h of storage in dark conditions.

The HPHT diamond is a good dosimeter for soft X-rays in the range of 0.6–5 Gy with AG, TL, and IRSL techniques. It has high sensitivity but apparently saturates at doses higher than 10 Gy.

Acknowledgement The financial support from Conacyt (Mexico), grants No. 082765, 123904, INFRA-2012-01-188386 is greatly acknowledged.

References

- [1] C. De Angelis, M. Bucciolini, D. Viscomi, B. Marczevska, and S. Onori, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **612**, 576–579 (2010).
- [2] B. Marczevska, I. Kupriyanov, Yu. Pal'yanov, T. Nowak, P. Olko, M. R. bisz, and M. P. R. Waligórski, *Diam. Relat. Mater.* **16**, 191–195 (2007).
- [3] F. Schirru, I. Kupriyanov, B. Marczevska, and T. Nowak, *Phys. Status Solidi A* **205**, 2216–2220 (2008).
- [4] M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Briand, A. Berkane-Krachai, E. Gheeraert, and H. Kanda, *J. Appl. Phys.* **88**, 4648–4653 (2000).
- [5] S. Preciado-Flores, R. Meléndrez, V. Chernov, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero, and M. Barboza-Flores, *Phys. Status Solidi A* **204**, 3041–3046 (2007).
- [6] R. Pérez-Salas, R. Meléndrez, R. Aceves, and M. Barboza-Flores, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3017–3019 (1993).
- [7] V. Chernov, R. Meléndrez, S. Gastéllum, M. Pedroza-Montero, T. Piters, S. Preciado-Flores, and M. Barboza-Flores, *Phys. Status Solidi A* **210**, 2088–2094 (2013).
- [8] L. Botter-Jensen, S. W. S. McKeever, and A. G. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry* (Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2003), p. 101.
- [9] S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids* (Cambridge University Press, Cambridge, 1983).
- [10] R. Chen and Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Vol. **15** (Pergamon Press, Oxford, 1981).