



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**División de Ciencias Exactas y Naturales**

Departamento de Investigación en Física

Efecto del tratamiento térmico en muestras comerciales de  
microdiamante HPHT en sus propiedades luminiscentes y  
dosimétricas sometido a radiación beta

**TESIS**

Para obtener el grado

**Doctor en Ciencias (Física)**

Presenta:

**María Claudia Calderón Martínez**

Director de tesis: Rodrigo Meléndrez Amavizca

Asesor de tesis: María Inés Gil Tolano

Hermosillo, Sonora, México, noviembre del 2022

# 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



## **PRODUCTOS OBTENIDOS**

### **Artículos publicados en revistas indizadas**

**M.C. Calderón-Martínez**, M.I. Gil-Tolano, S. Navarro-Espinoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Optical properties and functional groups characterization of commercial HPHT micro-diamond samples, *Opt. Mater. (Amst)*. 131 (2022) 112592. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112592>.

**M.C. Calderón-Martínez**, M.I. Gil-Tolano, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Thermal annealing effect on the thermoluminescence properties of commercial HPHT diamond powders, *Phys. Status Solidi. (a)* (2022) 2200279. <https://doi.org/10.1002/pssa.202200279>.

M.I. Gil-Tolano, **M.C. Calderón-Martínez**, J. Román-Lopez, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence response of detonation diamond microparticles exposed to beta and alpha radiation, *Diam. Relat. Mater.* 106 (2020), 107823. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107823>.



## **PARTICIPACIÓN EN EVENTOS INTERNACIONALES**

- **Hasselt Diamond Workshop 2022- SBDD XXVI, marzo 9-11, Hasselt-Bélgica (Modalidad presencial).**

Trabajo presentado (cartel): *Thermal annealing effect on the thermoluminescence Properties of commercial HPHT microdiamonds powders*. Autores: María Claudia Calderón-Martínez, María Inés Gil-Tolano, Rodrigo Meléndrez, Valery Chernov, Marcelino Barboza-Flores, Epifanio Cruz-Zaragoza.

- **15th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2022, junio 6-9, Kanazawa-Japón (Modalidad híbrida).**

Trabajo presentado (cartel): *Raman, XRD, XPS, and FTIR Characterization on Commercial HPHT nanodiamond powders*. Autores: María Claudia Calderón-Martínez, María Inés Gil-Tolano, Karla Santacruz-Gómez, Rodrigo Meléndrez, Valery Chernov, Marcelino Barboza-Flores.

- **XXX International Materials Research Congress (IMRC), agosto 14-19, Cancún, México (Modalidad híbrida).**

Trabajo presentado (oral): *Thermal annealing effect on afterglow and optically stimulated luminescence properties of beta-irradiated commercial HPHT microdiamonds powders*. Autores: María Claudia Calderón-Martínez, María Inés Gil-Tolano, Rodrigo Meléndrez, Valery Chernov, Marcelino Barboza-Flores.

*Ian José que el conocimiento abra tantas puertas en tu vida como elevado sea tu espíritu y entiendas que, aunque este no es el camino más fácil, si es el más placentero mientras mantengas la humildad de aprender de los errores.*

*Con todo mi amor, tu mamá.*

## AGRADECIMIENTOS

*“El agradecimiento es la memoria del corazón”*

Lao Tse

En el transcurso de estos años de doctorado alejados de mi tierra natal y familia quedaría corto este escrito para agradecer a todos los que han enriquecido a mi vida con su presencia.

Primeramente, agradezco a Dios y la vida por darme el discernimiento para ver y entender que todo tiene una razón de ser y que muchas desgracias son bendiciones disfrazadas.

Agradezco a mi madre, *Elianeth Martínez*, sé que sin su apoyo este trabajo hubiese sido más difícil de sobrellevar. Gracias por dejarme ser.

A mi familia, que me hacen sentir orgullosa del camino que he tomado para mi vida.

A mis amigos, los viejos y nuevos, que me han dado la confianza de ser parte de sus vidas, espero que la distancia no rompa los lazos formados.

A mi amigo, *Jorge Iván*, gracias por tu apoyo y compañía. Espero que nuestros triunfos siempre estén a la par el uno del otro.

A el *Dr. Marcelino Barboza*, gracias con compartir su vasto conocimiento, por los consejos e instrucciones para desarrollar un buen y correcto trabajo. Muchas gracias por la confianza depositada y por su apoyo para el desarrollo del presente trabajo.

A el *Dr. Diego Soto*, gracias por su amistad, por las conversaciones y consejos que hicieron más amena mi paso por la universidad.

A la *Dra. María Inés Gil* por su apoyo y asesoramiento que fueron de suma importancia para el desarrollo del presente trabajo

A la *Dra. Susana Álvarez* por su ayuda en las medidas Raman y PL, también por sus recomendaciones y consejos.

A mi director de tesis, *Dr. Rodrigo Meléndrez*, tengo tanto que agradecerle gracias por estar presente en mi vida, por su apoyo incondicional y su dedicación para el desarrollo de este trabajo de tesis, por los cafés, las charlas, los consejos, por la confianza depositada y por demostrarme con su ejemplo lo alto que se puede llegar siendo aplicado y honesto en lo que se hace.

Agradezco el apoyo del *Ing. Roberto Mora Monroy* por su ayuda en las mediciones XPS. Agradezco el uso de las instalaciones de espectroscopía Raman (Laboratorio de Biofísica, DIFUS), SEM/XRD (Laboratorio de Cristalografía y Geoquímica, DG) y FTIR (DIPM) de la Universidad de Sonora.

Al consejo Nacional de Ciencias y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico, con el cual fue posible realizar mis estudios y culminar con este trabajo de tesis.

Al Departamento de Investigación en Física (DIFUS) por brindarme la oportunidad de avanzar en mi formación académica siendo parte del programa de doctorado 2018-2022.

A los distinguidos miembros del jurado de tesis *Dr. Pedro Salas Castillo (CFATA-UNAM)*, *Dr. Epifanio Cruz Zaragoza (ICN-UNAM)*, *Dr. Marcelino Barboza Flores (DIFUS-UNISON)*, *Dr. Raúl Pérez Salas (DIFUS-UNISON)* y *Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca (director, DIFUS)*, muchas gracias por sus acertadas observaciones que enriquecieron enormemente el escrito de mi trabajo de tesis.

Faltan muchos a quienes agradecer y sé que todavía falta mucho camino por delante, espero poder retribuir todo el apoyo, consejos y la confianza depositada en mi persona.

Infinitamente agradecida.

María Claudia Calderón

*“El que tiene imaginación, pero no tiene conocimiento, tiene alas, pero no pies”*

**Michael Faraday**

*“El que no hace un esfuerzo para ayudarse a sí mismo, no tiene derecho a solicitar ayuda a los demás”*

**Demóstenes de Atenas**

## RESUMEN

En el presente trabajo, se informa sobre un estudio comparativo del efecto del tratamiento térmico (TT) acumulativo, a temperaturas de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora, en las propiedades luminiscentes (TL, AG y OSL) de cuatro muestras comerciales de polvo de microdiamante HPHT (MD-HPHT) con un rango de tamaño de 10-600 micras adquiridos a PlasmaChem. Las mediciones e irradiaciones para el análisis luminiscente fueron realizadas con el lector RISØ TL/OSL (radiación  $\beta$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) modelo DA-20. El análisis de las curvas de brillo TL, decaimientos AG y OSL, así como el comportamiento con la dosis y repetibilidad se estudiaron con y sin TT. Las curvas de brillo TL se componen principalmente de dos bandas anchas, la primera se ubica de temperatura ambiente (TA) a 127 °C y la segunda entre 127-400 °C. TT a temperaturas más altas (800 y 1000 °C) producen un desplazamiento del pico máximo de TL hacia zonas de mayor temperatura. Después de TT a 1000 °C, la repetibilidad de las curvas TL, AG y OSL se mejoró significativamente con desviaciones por debajo del 3.5 % para cada uno de los casos estudiados. Se observó que el desvanecimiento de la señal TL en 24 horas inmediatamente después de la irradiación a TA fue alrededor del 49-60 % sin TT y del 18-26 % después del TT a 1000 °C, en contraste con un fuerte desvanecimiento de la señal OSL a TA. Adicionalmente, se proporciona una caracterización detallada de las muestras por Raman, PL, FTIR, XRD, SEM, EDS y XPS, con el fin de evaluar la calidad del cristal de diamante, los defectos y la composición de la superficie de las muestras de microdiamantes disponibles comercialmente. Las propiedades y aplicaciones potenciales de (MD-HPHT) dependen de las características morfológicas y estructurales, el contenido de impurezas, la química de la superficie, el proceso HPHT, la limpieza y los métodos de purificación utilizados. Comúnmente esta importante información es desconocida y no proporcionada por los proveedores. Los resultados demuestran que las muestras MD-HPHT poseen propiedades ópticas, estructurales y superficiales comparables a las del diamante sintético de alta calidad, lo cual evidencia el potencial prospectivo del uso de microdiamantes HPHT en el desarrollo de detectores y dosímetros de radiación adecuados para la evaluación de la dosis de radiación ionizante.

**Palabras clave:** Microdiamante HPHT, radiación  $\beta$ , luminiscencia, dosimetría, tratamiento térmico.

## ABSTRACT

In the present work, a comparative study of the thermal annealing (TA) effect, at temperatures of 400, 500, 800, and 1000 °C, on the luminescence (TL, AG, and OSL) properties of four samples of commercial HPHT microdiamonds (MD-HPHT) powder with 10-600 microns size range is reported. The samples were purchased from PlasmaChem. The measurements and irradiations for the luminescent analysis were performed using RISØ TL/OSL reader ( $\beta$ -radiation,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ). The TL glow curves analysis, AG and OSL decay curves, including the dose behavior were studied with and without TA. The TL glow curves are composed of mainly two broad bands located around room temperature (RT) to 127 and 127-400 °C. TA at higher temperatures produces a shift of the maximum TL peak towards the higher temperature side. After TA at 1000 °C, the TL, AG, and OSL repeatability was significantly improved with deviations below 3.4% for each of the cases studied. The TL fading in 24 hours immediately after irradiation at RT was observed to be around 49-60% without TA and 18-26% after TA at 1000 °C, in contrast to a strong OSL signal fading at RT. In addition, we provide a detailed characterization of samples by Raman, PL, FTIR, XRD, SEM, EDS, and XPS, with the purpose to assess the diamond crystal quality, defects, and surface composition of commercially available microdiamonds specimens. The properties and potential applications of (HPHT-MD) depend on the morphological and structural characteristics, impurities content, surface chemistry, HPHT process, cleaning, and purification methods used. Commonly this important information is unknown and not provided by the suppliers. The results demonstrate that the HPHT-MD samples possess optical, structural, and surface properties comparable to those of high-quality synthetic diamonds, which evidences the prospective potential of the use of HPHT microdiamonds in the development of detectors and radiation dosimeters suitable for the evaluation of the dose of ionizing radiation.

**Keywords:** HPHT microdiamond,  $\beta$  radiation, luminescence, dosimetry, thermal annealing.

# INDICE

LISTA DE TABLAS .....	xii
LISTA DE FIGURAS .....	xv
ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	xxii
HIPÓTESIS.....	xxiv
OBJETIVOS .....	xxv
Objetivo General .....	xxv
Objetivos Específicos.....	xxv
INTRODUCCIÓN.....	xxvi
Capítulo 1 .....	1
<b>CARACTERÍSTICAS, DEFECTOS Y ESTRUCTURA DEL DIAMANTE.....</b>	<b>1</b>
1.1 Estructura Cristalina del Diamante.....	1
1.2 Diamante Sintético.....	3
1.2.1 <i>Diamante HPHT</i> .....	4
1.3 Defectos y/o Centros Ópticos en Diamante Producidos por Efecto de la Radiación y Temperatura.....	6
Capítulo 2 .....	8
<b>DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL .....</b>	<b>8</b>
2.1 Técnicas de Caracterización.....	8
2.1.1 <i>SEM</i> .....	8
2.1.2 <i>EDS</i> .....	9
2.1.3 <i>XRD</i> .....	10
2.1.4 <i>XPS</i> .....	11
2.1.5 <i>Raman</i> .....	12
2.1.6 <i>FTIR</i> .....	14
2.2 Técnicas Luminiscentes .....	16
2.2.1 <i>PL</i> .....	18
2.2.2 <i>TL</i> .....	19
2.2.3 <i>OSL</i> .....	24
2.2.4 <i>AG</i> .....	26
2.3 Desarrollo Experimental .....	27
2.3.1 <i>Material</i> .....	27



2.3.2 Equipos de laboratorio utilizados y condiciones de trabajo .....	28
2.3.2.1 Caracterización. ....	28
2.3.2.2 Análisis TL, OSL y AG. ....	31
2.3.2.3 Tratamientos térmicos .....	35
Capítulo 3 .....	36
ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	36
3.1 Caracterización del Material.....	36
3.1.1 Morfología Superficial y Análisis Estructural Determinado por el Análisis SEM, XRD, Raman y PL.....	36
3.1.1.1 Efecto del TT en el estudio de Raman y PL. ....	48
3.1.2 Composición superficial determinada por los estudios FTIR, XPS y EDS.....	51
3.2 Análisis Luminiscente.....	61
3.2.1. Propiedades de la Curva de brillo TL, Decaimientos AG/OSL – Dosis y Efecto del TT .....	61
3.2.2. Comparativo entre las curvas de brillo TL .....	80
3.3. Repetibilidad y Fading .....	84
3.4. Deconvolución de la Curva de Brillo TL y Parámetros Cinéticos.....	95
CONCLUSIONES.....	98
PERSPECTIVAS .....	101
REFERENCIAS.....	102
Apéndice A .....	117
Apéndice B .....	118
Apéndice C .....	120
Apéndice D .....	122
Apéndice E .....	123
Apéndice F.....	125
Apéndice G .....	127

## LISTA DE TABLAS

<b>Tablas</b>	<b>N°</b>	<b>Página</b>
<b>Tabla 2.1:</b> Lista de las muestras de microdiamante sintético y su rango de tamaño suministrada por el proveedor.		27
<b>Tabla 2.2:</b> Relación entre las muestras y las masas utilizadas para el estudio luminiscente (TL, AG y OSL).		28
<b>Tabla 3.1:</b> Parámetros del pico y banda Raman en las muestras MD-HPHT presentados en la figura 3.3.		42
<b>Tabla 3.2:</b> Parámetros del pico y banda Raman en las muestras MD-HPHT presentados en la figura 3.4.		43
<b>Table 3.3:</b> Composición elemental de las muestras MD-HPHT mediante el estudio de XPS.		54
<b>Table 3.4:</b> Composición elemental y concentración en peso de las muestras MD-HPHT.		60
<b>Tabla 3.5:</b> Comportamiento del estudio de repetibilidad de las diferentes muestras de MD-HPHT con las técnicas TL, AG y OSL expuesta a una dosis de radiación $\beta$ de 11 Gy en muestras as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.		87
<b>Tabla 3.6:</b> Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL en las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy as grown y sometidas a TT previos de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.		91-92
<b>Tabla 3.7:</b> Porcentajes de pérdida de la señal OSL en las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy sometidas a TT previos de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.		95
<b>Tabla 3.8:</b> Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD1		97

sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 500 y 1000 °C (1 hora). C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.

**Tabla E1:** Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD1 expuesta a radiación beta. 123

**Tabla E2:** Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD2 expuesta a radiación beta. 123

**Tabla E3:** Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD3 expuesta a radiación beta. 124

**Tabla E4:** Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD4 expuesta a radiación beta. 124

**Tabla F1:** Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD1 expuesta a radiación beta. 125

**Tabla F2:** Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD2 expuesta a radiación beta. 125

**Tabla F3:** Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD3 expuesta a radiación beta. 126

**Tabla F4:** Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD4 expuesta a radiación beta. 126

**Tabla G1:** Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD1 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo. 127

**Tabla G2:** Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD2 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo. 128

**Tabla G3:** Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD3 129

sometida a una dosis de 11 Gy y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C, durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.

**Tabla G4:** Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD4 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C, durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.

130

## LISTA DE FIGURAS

<b>Lista de figuras</b>	<b>N° Página</b>
<b>Figura 1.1:</b> Estructura cristalina del diamante. Parámetro de red $a_0=3.57 \text{ \AA}$ .	1
<b>Figura 1.2:</b> Clasificación de diamantes, la cual se basa en la presencia o ausencia de impurezas de nitrógeno y de boro, y de sus configuraciones en la red cristalina del diamante.	3
<b>Figura 1.3:</b> Esquema de los diferentes procesos de conversión de grafito a diamante.	5
<b>Figura 2.1:</b> Diagrama general de la composición y funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	9
<b>Figura 2.2:</b> Esquema del funcionamiento general de un equipo de XRD.	11
<b>Figura 2.3:</b> Esquema del funcionamiento general del equipo XPS.	12
<b>Figura 2.4:</b> Equipo FTIR y esquema de operación del experimento con el módulo ATR.	15
<b>Figura 2.5:</b> Representación simplificada de niveles de energía que representan las bandas deslocalizadas (bandas de valencia y banda de conducción) y las transiciones electrónicas en un material luminiscente durante a) el proceso de irradiación y b) el proceso de estimulación-medida.	17
<b>Figura 2.6:</b> Representación de una forma del diagrama de Jablonski.	19
<b>Figura 2.7:</b> Transiciones permitidas (excitación térmica, re-atrapamiento y recombinación) para el modelo simple de termoluminiscencia.	21
<b>Figura 2.8:</b> Modelos simples para la OSL. a) Modelo simple (OTOR), b) modelo que contiene una trampa competidora profunda adicional, c) modelo que contiene una trampa competidora poco profunda y d) modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo competidor.	24
<b>Figura 2.9:</b> Composición interna del equipo RISØ TL/OSL modelo DA-20.	31
<b>Figura 2.10:</b> Esquema del procedimiento experimental para la obtención de las curvas TL, AG y OSL.	33

<b>Figura 2.11:</b> Esquema del experimento de repetibilidad en las muestras de MD-HPHT.	34
<b>Figura 2.12:</b> Esquema del procedimiento experimental del proceso de Fading TL.	34
<b>Figura 2.13:</b> Esquema del estudio luminiscente (TL, AG, OSL) y los TT empleados.	35
<b>Figura 3.1:</b> Imágenes SEM de las muestras comerciales de MD-HPHT mostrando formas cubo-octaédricas con caras {100} y {111}. a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	37
<b>Figura 3.2:</b> Patrón de XRD de las muestras MD-HPHT a) MD1 y b) MD3, el cual muestra los picos de difracción característicos para el diamante (111), (220), (311) y (440).	39
<b>Figura 3.3:</b> Espectro Raman para las muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4 obtenido utilizando el láser Nd:YAG con $\lambda_{exc}$ de 532 nm. El pico principal corresponde a la línea Raman de primer orden para diamante.	40
<b>Figura 3.4:</b> Espectro Raman para las muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4 obtenidos mediante el láser Excelsior® CW Laser $\lambda_{ex}$ de 473 nm. El pico principal corresponde a la línea Raman de primer orden para el diamante.	42
<b>Figura 3.5:</b> Espectros PL para las muestras MD-HPHT obtenidas usando a) $\lambda_{ex}$ de 532 nm y b) $\lambda_{ex}$ de 488 nm de luz de 20 mW. Las intensidades se normalizaron en función de la masa empleada.	45
<b>Figura 3.6:</b> Espectros PL para las muestras MD-HPHT foto-excitados con $\lambda_{ex}$ 473 nm. Las muestras presentan dos formas de espectro diferentes a) y b).	46
<b>Figura 3.7:</b> Espectros PL comparativos para un microdiamante de la muestra MD2 foto-excitado con $\lambda_{ex}$ de 473 nm en dos sitios diferentes a) Región 1 y b) Región 2.	47
<b>Figura 3.8:</b> Mapa Raman (20 $\mu\text{m}$ x 20 $\mu\text{m}$ ) para la intensidad del pico Raman del diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown.	49

<b>Figura 3.9:</b> Histogramas del ancho de banda del pico Raman del diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown y sometido a TT de 400 y 500 °C (1 hora).	49
<b>Figura 3.10:</b> Histogramas de las áreas relativas entre los centros NV en los espectros PL para el diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown y sometido a TT de 400 y 500 °C (1 hora).	50
<b>Figura 3.11:</b> Espectros FTIR de las muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	52
<b>Figura 3.12:</b> Espectros XPS de baja resolución para las muestras MD-HPHT a) MD1 y b) MD3.	53
<b>Figura 3.13:</b> Deconvolución del espectro XPS de alta resolución de la muestra MD1 en las regiones a) C (1s) y b) O (1s).	55
<b>Figura 3.14:</b> Deconvolución del espectro XPS de alta resolución de la muestra MD2 en las regiones a) C (1s) y b) O (1s).	56
<b>Figura 3.15:</b> Espectros EDS de la muestra MD1 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD1-A y b) MD1-B indicados en el recuadro.	57
<b>Figura 3.16:</b> Espectros EDS de la muestra MD2 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD2-A y b) MD2-B indicados en el recuadro.	58
<b>Figura 3.17:</b> Espectros EDS de la muestra MD3 tomados dos sitios diferentes en un mismo microdiamante a) MD3-A y b) MD3-B indicados en el recuadro.	59
<b>Figura 3.18:</b> Espectros EDS de la muestra MD4 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD4-A y b) MD4-B indicados en el recuadro.	59
<b>Figura 3.19:</b> Curvas de brillo TL de muestras de microdiamantes MD1 (a), MD2 (b), MD3 (c) y MD4 (d) irradiadas con una dosis de 0.1 Gy.	62
<b>Figura 3.20:</b> Curvas de brillo TL de muestras de microdiamantes MD1 (a), MD2 (b), MD3 (c) y MD4 (d) irradiadas con una dosis de 0.5 Gy.	63
<b>Figura 3.21:</b> Curvas de brillo TL de la muestra MD1 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.	64

<b>Figura 3.22:</b> Curvas de brillo TL de la muestra MD2 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.	65
<b>Figura 3.23:</b> Curvas de brillo TL de la muestra MD3 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.	67
<b>Figura 3.24:</b> Curvas de brillo TL de la muestra MD4 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.	67
<b>Figura 3.25:</b> Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación $\beta$ de 11 Gy (a) y 57 Gy (b) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).	69
<b>Figura 3.26:</b> Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) de muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación $\beta$ de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).	70
<b>Figura 3.27:</b> Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).	71
<b>Figura 3.28:</b> Curvas AG de la muestra MD1 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	72
<b>Figura 3.29:</b> Curvas AG de la muestra MD4 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	72
<b>Figura 3.30:</b> Respuesta AG de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación $\beta$ de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).	73
<b>Figura 3.31:</b> Respuesta AG en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).	74
<b>Figura 3.32:</b> Curvas OSL de la muestra MD1 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	76



<b>Figura 3.33:</b> Curvas OSL de la muestra MD4 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	76
<b>Figura 3.34:</b> Curvas OSL de la muestra MD1 sometido a un TT a 800 °C (1 hora) expuesta a una dosis de a) 345 Gy y b) 1.7 kGy. Las figuras insertadas corresponden al comparativo de las curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL.	77
<b>Figura 3.35:</b> Respuesta OSL de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación $\beta$ de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).	78
<b>Figura 3.36:</b> Respuesta OSL en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C. Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).	79
<b>Figura 3.37:</b> Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD1 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.	81
<b>Figura 3.38:</b> Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD2 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.	82
<b>Figura 3.39:</b> Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD3 sometida previamente a un TT de a) 500 °C y b) 1000 °C durante 1 hora.	83
<b>Figura 3.40:</b> Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD4 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.	83
<b>Figura 3.41:</b> Repetibilidad TL de las muestras MD-HPHT expuestas a una dosis de radiación $\beta$ de 11 Gy en muestras as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C (1 hora), a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	86
<b>Figura 3.42:</b> Curvas de brillo TL para la muestra MD1 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de a) 400 °C y b) 1000 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.	89

<b>Figura 3.43:</b> Curvas de brillo TL para la muestra MD2 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de a) 400 °C y b) 1000 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.	89
<b>Figura 3.44:</b> Curvas de brillo TL para las muestras a) MD1 y b) MD4 expuestas a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de 500 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.	90
<b>Figura 3.45:</b> Curvas OSL para la muestra MD1 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidos a un TT previo de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 800 °C y d) 1000 °C durante 1 hora.	93
<b>Figura 3.46:</b> Curvas OSL para la muestra MD4 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidos a un TT previo de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 800 °C y d) 1000 °C durante 1 hora.	93
<b>Figura 3.47:</b> Curvas de decaimiento OSL para las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidas a TT previo de 400 a 1000 °C (1 hora), a) MD1 b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	94
<b>Figura 3.48:</b> Curvas de brillo típica TL con puntos de datos experimentales, ajustada mediante cuatro picos TL para la muestra MD1 sometida a una dosis de 11 Gy a) as grown, b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C.	95
<b>Figura B1:</b> Curvas AG de la muestra MD2 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	118
<b>Figura B2:</b> Curvas AG de la muestra MD3 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	118
<b>Figura B3:</b> Curvas OSL de la muestra MD2 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	119
<b>Figura B4:</b> Curvas AG de la muestra MD3 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.	119

<b>Figura C1:</b> Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).	120
<b>Figura C2:</b> Respuesta AG en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).	120
<b>Figura C3:</b> Respuesta OSL en función de la dosis de radiación $\beta$ en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).	121
<b>Figura D1:</b> Repetibilidad AG para las muestras MD-HPHT a una dosis de 11 Gy sin y con diferentes TT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	122
<b>Figura D2:</b> Repetibilidad OSL para las muestras MD-HPHT a una dosis de 11 Gy sin y con diferentes TT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.	122

## ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Algunas de las abreviaturas corresponden a los nombres de las técnicas en inglés, por fines prácticos se utilizarán éstos en el transcurso de este escrito.

AG: Afterglow (Luminiscencia Persistente).

As grown: Muestras sin ninguna modificación, tomadas directamente de los contenedores dadas por el proveedor.

Ci: Curie o curio, es la unidad de desintegración radiactiva. mCi: milicurie, equivalente a  $10^{-3}$  Ci.

CVD: Chemical Vapor Deposition (Deposición química de vapor).

EDS: Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectrometría de Dispersión de rayos X).

FTIR o FT-IR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

Gy: Gray.

HCl: Ácido Clorhídrico.

HF-CVD: Hot filament CVD (CVD por filamento caliente).

HMX: Ciclotetrametilentanitramina u Octógeno [ $C_4H_8N_8O_8$ ].

HNO<sub>3</sub>: Ácido Nítrico.

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>: Ácido sulfúrico.

HPHT: High-Pressure High-Temperature (Alta presión-alta temperatura).

IR: Infrarrojo (a).

LEDs: Diodos emisor de luz.

MD: Microdiamante.

MDD: Microdiamante por detonación.

MD-HPHT: Microdiamante HPHT.

MW-CVD: Microwave Plasma CVD (CVD por plasma de microndas).

ND: Nanodiamante.

NaOH: Hidróxido de sodio.

OSL: (Optically Stimulated Luminescence) Luminiscencia Ópticamente Estimulada.

Pa: Pascal, unidad de presión. GPa: gigapascal, equivalente a  $10^9$  Pa.

PL: Fotoluminiscencia.

PMT: Tubo fotomultiplicador.

RDX: Ciclotrimetilentrinitramina o Hexógeno [ $C_3H_6N_6O_6$ ].

SEM: Scanning Electron Microscope (Microscopia Electrónica de Barrido).

TL: Termoluminiscencia.

TLD: Dosímetro Termoluminiscente.

TNT: Trinitrotolueno [ $C_6H_2(NO_2)_3$ ].

TT: Tratamiento térmico.

UV: Ultravioleta.

XRD: X-ray powder diffraction (Difracción de Rayos X).

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy (Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X).

## **HIPÓTESIS**

Muestras de polvos comerciales de microdiamante HPHT (MD-HPHT) presentan un comportamiento luminiscente idóneo para aplicaciones dosimétricas con las técnicas TL, AG y OSL al ser sometidas a tratamientos térmicos acumulativos.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Estudiar el efecto del tratamiento térmico en muestras comerciales de microdiamante HPHT en sus propiedades luminiscentes y dosimétricas sometido a radiación beta.

### **Objetivos Específicos**

- Determinar los defectos, contaminantes y/o impurezas presentes en las muestras comerciales de MD-HPHT dadas por el proveedor y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.
- Estudiar la respuesta luminiscente (TL, AG, PL, OSL) en muestras comerciales de MD-HPHT expuestas a radiación beta y sometidas a diferentes tratamientos térmicos.
- Analizar el efecto del tratamiento térmico en la emisión de los centros  $NV^0$  y  $NV^-$  en las muestras comerciales de MD-HPHT.

## INTRODUCCIÓN

La accesibilidad a diamantes monocristalinos de alta calidad sintetizado por CVD y/o HPHT ha estimulado el desarrollo de novedosas aplicaciones que involucran: a detectores de radiación y dosímetros [1], imágenes y terapias biomédicas [2, 3], así mismos dispositivos electrónicos y fotónicos [4] basados en películas y cristales de micro y nano diamantes. Esta investigación se centra, inicialmente, en el estudio de propiedades ópticas de MD-HPHT disponibles comercialmente, con la finalidad de realizar una identificación detallada de grupos ópticos, morfológicos, estructurales y funcionales en muestras de diferentes tamaños en los polvos de MD-HPHT. La falta de información y/o no divulgación de esta caracterización por parte de proveedores comerciales sobre los polvos de diamante fomentaron el estudio antes mencionado. El conocimiento del origen sintético de las partículas de diamante, los tratamientos químicos, las impurezas y la concentración de nitrógeno son importantes ya que estas características están relacionadas con la luminiscencia UV-IR observada debido a defectos ópticamente activos que involucran defectos intrínsecos y asociados con las impurezas. La investigación actual y sistemática de los fenómenos luminiscentes estimulados térmica y ópticamente en partículas de diamante depende del conocimiento de los defectos asociados con nitrógeno, así como las impurezas unidas a defectos estructurales [5]. Por lo tanto, la espectroscopía óptica y el análisis estructural de las partículas de diamante se recomiendan sustancialmente antes de cualquier evaluación, ya sea de los efectos de la radiación, el almacenamiento de portadores de carga y el análisis luminiscente.

Comúnmente, los diamantes HPHT se obtienen mediante una fuente de carbono (típicamente grafito o polvo de diamante) y metales o aleaciones de metales que cumplen el rol de catalizador-solvente a una presión de 5-6 GPa y temperaturas entre 1300 a 1600 °C [6]. La disponibilidad comercial de diamante HPHT ha incrementado significativamente el número de estudios en la última década, relacionados con las condiciones de síntesis y crecimiento [7], y el uso de diferentes aditivos que permiten simular de manera idónea las condiciones naturales de crecimiento del diamante [8-12]. Las propiedades excepcionales del diamante, como la alta estabilidad química y la biocompatibilidad, estimularon las investigaciones sobre la modificación y funcionalización de la superficie, lo que permitió el



desarrollo de aplicaciones fotocatalíticas de películas delgadas de diamante [2, 3, 13]. Los métodos de funcionalización de la superficie del diamante dependen de la presencia de contaminantes y la concentración de dopaje, por lo que es indispensable caracterizar e identificar los defectos intrínsecos y los relacionados con las impurezas, los contaminantes de la superficie y los grupos asociados con el carbono. Durante el proceso de crecimiento del diamante, las moléculas disponibles influyen en la terminación de la superficie del diamante recién formado, que suele ser hidrógeno para las películas de diamantes CVD [14] y oxígeno para los diamantes HPHT expuestos a tratamientos térmicos que produce oxidación en la superficie [15]. En los diamantes CVD, los átomos de hidrógeno pueden ser reemplazados por oxígeno y otros elementos, debido a tratamientos térmicos, de plasma y electroquímicos [14]. Los diamantes con terminación superficial O presentan una superficie que contiene principalmente los grupos funcionales C-OH y C=O, cuando la superficie está completamente oxidada el grupo C-O-C es dominante [9, 16, 17].

En el caso de los nanodiamantes, su superficie presenta una composición bastante heterogénea, pudiendo contener diferentes grupos moleculares e iónicos, incluidos  $-CH_x$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ , C-O-C e impurezas metálicas producidas durante los procesos de síntesis, purificación y desagregación [18]. Las diversas condiciones de síntesis y tratamientos dan como resultado diferentes composiciones superficiales, que han sido ampliamente estudiadas por FTIR, XPS y EDS. FTIR se ha utilizado con éxito para analizar los grupos funcionales de la superficie de los ND debido a su alta sensibilidad, fácil operación y naturaleza no destructiva [19, 20]. Se sabe que FTIR es un método altamente sensible para estudiar las estructuras de carbono de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , y carbono amorfo en ND, lo que permite un método poderoso para la caracterización y el análisis de la modificación de la superficie y la funcionalización; los cuales son factores clave en el desarrollo de aplicaciones biomédicas y de sensores pertinentes y novedosos [21].

Los exhaustivos estudios sobre nanodiamantes y diamantes a granel contrastan ampliamente con un pequeño número de estudios que involucran MD; sin embargo, se ha observado que el MD posee una estructura cristalina y propiedades similares en comparación con las del diamante macrocristalino, como lo indica el análisis de espectroscopía en MD

natural, el análisis de composición funcional por FTIR [22] y las propiedades de PL en MD sintéticos [23]. Además, existen estudios sobre la aplicación de MD como detector y dosímetro de campos de radiación [24] y como dosímetros termoluminiscentes con radiación alfa y beta [25].

La física del fenómeno TL y los conceptos fundamentales relacionados con las aplicaciones como dosímetros en varios fósforos TL han sido revisados a fondo [26–30]. Varios materiales TL con las características requeridas para funcionar como TLD en el campo de aplicaciones ambientales, clínicas y personales están disponibles comercialmente. LiF: Mg, Ti (TLD-100) es el TLD más utilizado introducido en los años cincuenta para fines de dosimetría personal [27]. Los materiales de dosimetría TL de alta sensibilidad adecuados para la dosimetría ambiental son LiF: Mg, Cu, P y  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: C, que fueron desarrollados después del TLD-100 y actualmente son usados e investigados arduamente con el fin de comprender mejor las propiedades de interés en la dosimetría de radiación como sensibilidad, dosis-respuesta, respuesta con la energía de excitación, límites de detección, desvanecimiento y condiciones de TT [26–29].

Como se mencionó anteriormente, las propiedades requeridas para ser un material idóneo para dosimetría termoluminiscente son exhibir alta sensibilidad, correlación lineal entre la intensidad de TL en función de la dosis de radiación, respuesta independiente de la tasa de dosis, estabilidad de almacenamiento de radiación y reproducibilidad. Adicionalmente, la dosimetría personal requiere un fosforo o material TL con un valor del  $Z_{\text{eff}}$  cercano al tejido blando humano ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ) que se ha logrado con algunos dosímetros comerciales como LiF: Mg, Ti ( $Z_{\text{eff}} = 8,2$ ), LiF: Mg, Cu, P ( $Z_{\text{eff}} = 8,2$ ), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Mn ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Cu ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ), MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Dy y Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>: Mn ( $Z_{\text{eff}} = 8,4$ ) [27]. Los TLD también son adecuados para la evaluación de dosis en la región periférica cercana al órgano sometido a radiación durante la radioterapia. La dispersión de fotones y la radiación secundaria resultante de la exposición primaria en pacientes pueden contribuir a niveles de dosis significativos en órganos críticos fuera de la región de tratamiento, dañando el tejido sano. Los TLD se han utilizado con éxito para investigar dosis testiculares incidentales en pacientes con cáncer de próstata tratados con

radioterapia de intensidad modulada (IMRT) [31], pacientes con carcinoma rectal [32] y pacientes con cáncer de cabeza y cuello [33].

Sin duda, los dosímetros de termoluminiscencia se utilizan ampliamente en los procedimientos de detección de radiación, evaluación de dosis y radioterapia. La amplia aplicación de TLD en dosimetría personal, ambiental y médica se debe a que funciona para cualquier tipo de radiación, incluida la radiación  $\alpha$ , radiación  $\gamma$ , los rayos X, partículas  $\beta$ , los neutrones y los haces de partículas de alta energía (electrones de alta energía, protones, muones, entre otras). Además del interés justificado en mejorar las aplicaciones del TLD, existe un gran esfuerzo de investigación en el desarrollo de nuevos materiales de dosimetría TL con mayor sensibilidad, buena relación dosis-respuesta y un régimen de radiación más amplio. Recientemente se revisaron varios fósforos TL basados en materiales micro y nanocristalinos, vidrios, materiales inorgánicos y compuestos con la finalidad de ser utilizados en TLD [34], lo que indica el compromiso de los investigadores de contribuir aún más a la ciencia y la innovación en el campo de la dosimetría termoluminiscente.

A fines de la década de 1990, el método CVD para producir películas de diamantes sintéticos de alta calidad [35] permitieron investigar las características principales de la curva de brillo TL y las propiedades dosimétricas de los diamantes CVD [36–38]. La importancia de estos primeros hallazgos de dosimetría de TL se debe a que los diamantes CVD comparten las mismas propiedades físicas y químicas que los diamantes naturales a granel, ya que son materiales resistentes a la radiación, no tóxicos, químicamente inertes y equivalentes a tejidos blandos ( $Z_{\text{eff}} = 6$ ) que son excelentes características materiales para la evaluación de dosis en protocolos de TLD médicos y en aplicaciones de radioterapia. La mejora y el control de los diferentes parámetros involucrados en el método CVD permitieron producir películas policristalinas de diamantes sintéticos con contenido de impurezas estructurales, morfológicas y dopantes a la medida, mejorando el desempeño como TLD de los diamantes CVD; encontrando que las propiedades de TL y el rendimiento del TLD dependen de la mezcla de los gases precursores utilizados [39, 40], del tipo de reactor (CVD de microondas o CVD de filamento caliente) [40, 41], de la incorporación de impurezas residuales [42], de los dopantes utilizados y de la incorporación de nitrógeno en las películas de diamante [43]. Una proporción

específica de nitrógeno incorporado en la mezcla de gases precursores aumentaría el rango lineal con la dosis y el régimen de dosis de irradiación [43-45]. Sin embargo, las películas de diamante CVD no dopadas intencionalmente con nitrógeno exhiben la presencia de centros NV (nitrógeno-vacancia) y agregados de N, como lo demuestra la espectroscopía de catodoluminiscencia, quizás debido al nitrógeno residual en la mezcla de gas precursor [41]. Por otro lado, las propiedades TL de los cristales HPHT han sido investigadas indicando que tienen características adecuadas para aplicaciones de dosimetría de radiación ionizante [46].

Como se mencionó anteriormente, la falta de información referente a defectos, contaminantes y propiedades luminiscentes de MD comercial ha motivado a investigar primeramente las características morfológicas y estructurales del diamante HPHT comercial con intervalo de tamaño de 10-600  $\mu\text{m}$ , y la identificación de los grupos funcionales presentes. Los hallazgos de la composición elemental y los grupos funcionales en las superficies de diamante pueden ser útiles para seleccionar muestras de alta calidad con grupos funcionales de superficie específicos que pueden ser adecuados para diversas aplicaciones, como aplicaciones fotoelectroquímicas, biomédicas y fotocatalíticas [18].

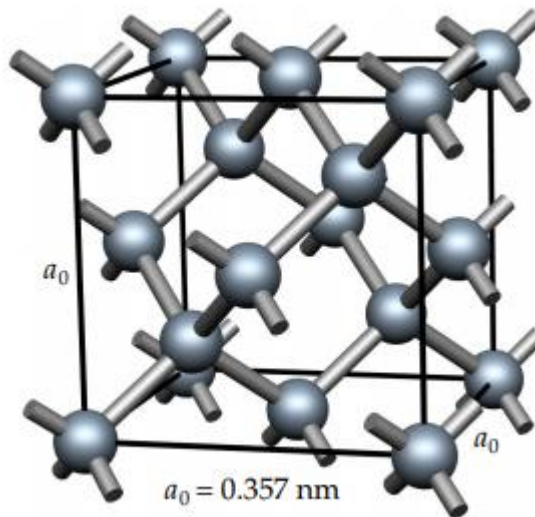
El presente trabajo de tesis está organizado por 3 capítulos, referentes a antecedentes, desarrollo experimental y análisis de resultados. En la parte de antecedentes se explica de manera concisa las características y propiedades generales del material de trabajo, así de los estudios que se tienen referente a defectos presentes y producidos en el material por radiación y calentamiento. En el segundo capítulo se describe el material empleado y cada una de las técnicas utilizadas, así como las condiciones experimentales de cada equipo al momento de realizar cada uno de los experimentos. Por último, en el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos en cada fase y experimento. Al final se encuentran plasmadas las conclusiones obtenidas del análisis de los resultados obtenidos.

## CARACTERÍSTICAS, DEFECTOS Y ESTRUCTURA DEL DIAMANTE

En este capítulo se describe de manera concisa el material de trabajo (diamante), sus principales características, estructura cristalina, su clasificación con base a las impurezas presentes en la red cristalina y defectos producidos por irradiación y temperatura.

### 1.1 Estructura Cristalina del Diamante

La característica fundamental de la estructura del diamante reside en la coordinación tetraédrica de cada átomo de carbono ( $sp^3$ , distancia y ángulo de enlace  $1.544 \text{ \AA}$  y  $109.5^\circ$ , respectivamente). En la figura 1.1 se observa la estructura cristalina para el diamante, la cual es una variante de la estructura cristalina centrada en las caras, con parámetro de red de  $3.57 \text{ \AA}$ .



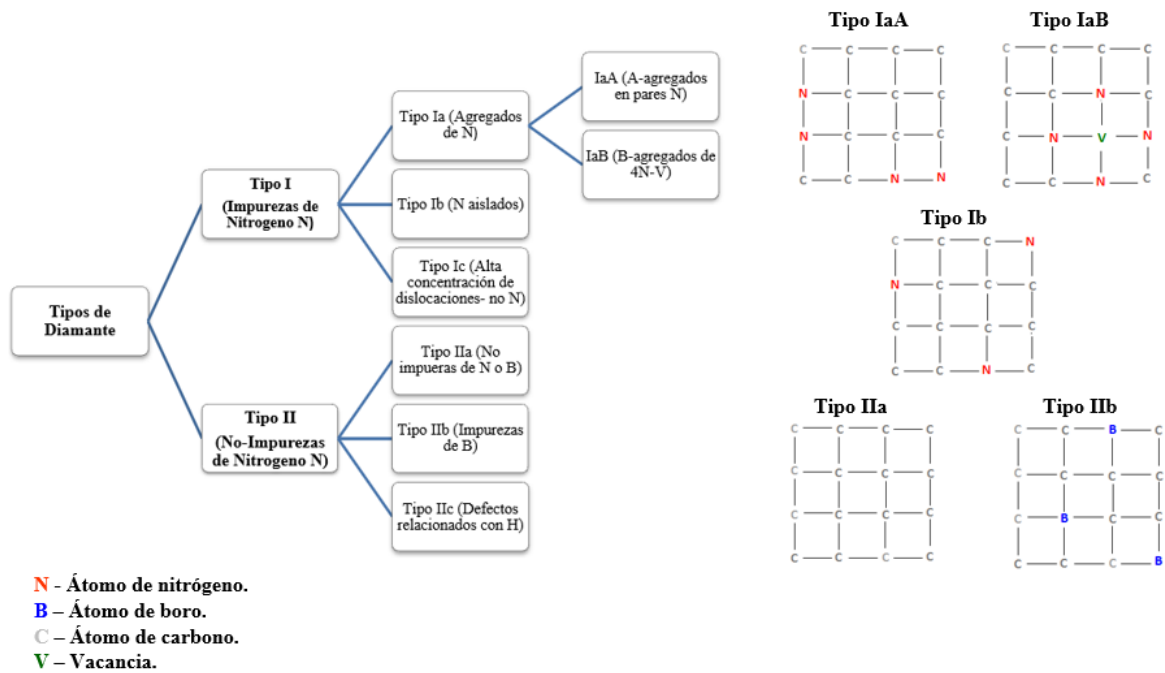
**Figura 1.1:** Estructura cristalina del diamante. Parámetro de red  $a_0=3.57 \text{ \AA}$  [47].

La estructura del diamante puede describirse como la superposición de dos redes cúbicas centradas en las caras, de forma que una se ha desplazado un cuarto de la diagonal del cubo con respecto a la otra.

El diamante presenta propiedades físicas y químicas de gran interés como su alta dureza (10 en la escala de Mohs), resistencia a la radiación, compatibilidad biológica ( $Z=6$  comparable con tejido humano  $Z_{\text{ef}}=7.4$ ), resistencia a los ácidos, alta conductividad térmica. Por otro lado, presenta una amplia banda prohibida de aproximadamente 5.5 eV [48], la cual presenta variación con la temperatura (ancho de banda de 5.48 eV a 77 K y 5.47 eV a 300 K). Este valor de banda prohibida le confiere al diamante cierta ventaja en fenómenos luminiscentes, ya que existe la posibilidad de encontrar una gran variedad de defectos que puedan conformar defectos asociados a trampas de electrones y centros de recombinación. De esta manera, la abundancia de defectos como centros ópticos determinan, principalmente, la eficiencia óptica del diamante.

La coloración del diamante está relacionado a defectos de red e impurezas, donde la mayoría de las impurezas son de tipo sustitucional. La categorización de los diamantes con base al tipo de impureza se clasifica en la presencia o ausencia de ciertas impurezas de nitrógeno y boro en la red cristalina y como éstas se distribuyen en ésta. El nitrógeno es, la impureza más común encontrada en los diamantes, y es responsable del color amarillo y marrón. El boro es responsable del color azul grisáceo. También es posible cambiar el color en los diamantes por irradiación y deformaciones plásticas.

En la figura 1.2 da una clasificación de los diamantes con base al tipo y configuración de impurezas en la red cristalina del diamante. Los diamantes tipos I y II, se basan en la absorción de nitrógeno, boro y defectos relacionados con el hidrógeno [49, 50].



**Figura 1.2:** Clasificación de diamantes, la cual se basa en la presencia o ausencia de impurezas de nitrógeno y de boro, y de sus configuraciones en la red cristalina del diamante [49].

## 1.2 Diamante Sintético

El crecimiento de diamantes de manera natural requiere de temperaturas y presiones muy altas. Los diamantes naturales se forman a grandes profundidades, alrededor de 177 y 241 Km por debajo de la superficie. A esta profundidad las presiones pueden llegar a casi 50000 atm y las temperaturas pueden oscilar entre 900 y 1300 °C, bajo estas condiciones el carbono es comprimido a su forma más compacta dando lugar a los diamantes [51].

Los métodos de producción de diamante sintético intentan recrear las condiciones de alta presión y temperatura en las cuales son formados los diamantes naturales. En la actualidad en los métodos de síntesis de diamante tenemos al método CVD, HPHT y detonación. Los dos primeros son altamente usados, siendo el método CVD más popular para producir diamantes sintéticos para joyería y aplicaciones dosimétricas [52], mientras el método HPHT es usado más a menudo para aplicaciones de uso industrial, este método será descrito con detalle más adelante.

El método de crecimiento CVD consiste en poner una mezcla de gases, en los cuales se incluye carbono, nitrógeno y oxígeno. A continuación, es agregado un sustrato a la cámara, el cual consiste generalmente en una semilla de diamante, aunque también suele usarse grafito. Luego, la cámara se calienta a temperaturas que oscilan de 800 a 900 °C, valiéndose del uso de microondas, láser o un filamento caliente. La energía de la fuente de calor hace que el carbono se precipite fuera de la mezcla gaseosa y se adhiera al sustrato, que comienza a cristalizarse en un diamante [51].

Los diamantes por detonación están basados en la utilización de explosivos, por lo general se utilizan mezclas de TNT/RDX o TNT/HMX [53, 54], pero el método de implementación de las detonaciones es variado [55]. Se reporta que dependiendo de las condiciones iniciales en la explosión se tendrá mezcla de carbón en polvo que contendrá diamantes de tamaño nano a micro, y que la estructura de diamante es menos homogénea para los ND [53], de esta forma los MDD son obtenidos cuando la explosión se realiza en agua. En los ND esta estructura consiste en un núcleo de diamante del orden de 4-6 nm y capas de mezcla de carbono no amorfo que rodean este núcleo [53, 55], las cuales contienen diferentes grupos funcionales: C-H, C-O, C-N. Para el caso de los MDD se presenta una gran cantidad de elementos añadidos (Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Fe, entre otros), con una composición general de 99.36 % de C y en mayor proporción Al y Fe [53]. Los procesos de limpieza consisten por lo general del uso de mezclas de  $\text{HNO}_3$  (ácido nítrico) y tratamientos térmicos a presiones elevadas [55], lo cual proporciona características de purificación altas para ND.

### ***1.2.1 Diamante HPHT.***

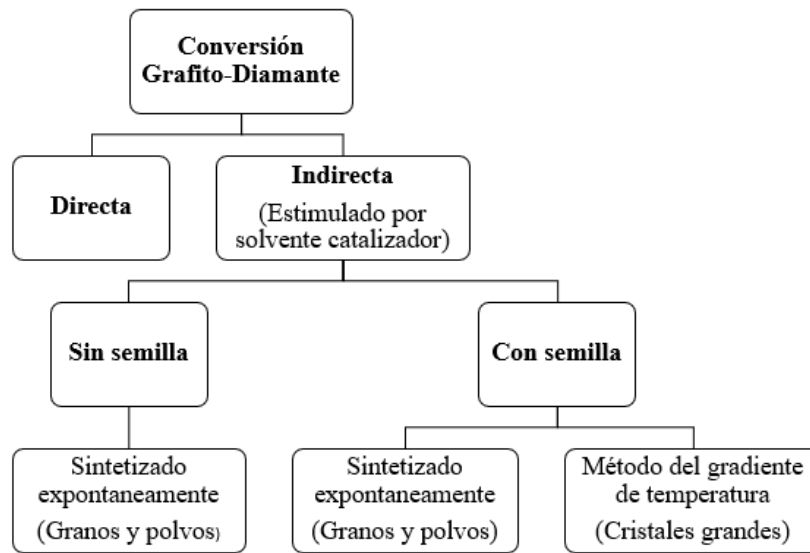
El método de crecimiento HPHT fue el primero desarrollado para la síntesis de diamante en la década de 1950 por la compañía General Electric. En la actualidad, la gran mayoría de la síntesis HPHT tiene su origen en el método de gradiente de temperatura, el cual fue desarrollado por primera vez en 1959 [56].

La cámara utilizada en la síntesis HPHT simula las condiciones naturales de crecimiento de los diamantes. En la cámara o prensa se comprime grafito, generalmente, y



se trabajan con presiones y temperaturas elevadas que dependerán del proceso de conversión del grafito a diamante [57], así como los sistemas de metales y aditivos utilizados [7-12].

El proceso de conversión de grafito a diamante puede tomar diferentes rutas, como se evidencia en el diagrama plasmada en la figura 1.3.



**Figura 1.3:** Esquema de los diferentes procesos de conversión de grafito a diamante [57].

La conversión grafito-Diamante de manera directa es más rápido que el proceso indirecto, pero requiere de equipo especializado de alta presión que sean capaz de generar y mantener presiones superiores a 13 GPa a temperaturas mayor a los 2000 °C. En la conversión directa los diamantes resultantes tienden a ser del orden de nanómetros hasta milímetros, los cuales pueden ser de naturaleza policristalina [56].

La conversión indirecta del grafito a diamante es estimulada por el uso de solvente-catalizador, bajo este enfoque se basa la producción comercial de diamante. En la cámara o prensa la fuente de carbono se comprimirá bajo presiones de 5-6 GPa y temperaturas en el rango de 1300-1600 °C por periodos que pueden ir desde horas hasta semanas [6]. La fuente de carbono, generalmente grafito, es introducido a la prensa disueltos en metales fundidos, o

aleaciones de metales, donde entre los más comunes se encuentra el Ni, Co y Fe. Estos metales tienen la función de estimular y acelerar la conversión a diamante, disminuyendo los requisitos de presión y temperatura para la nucleación del diamante [6, 57].

En la actualidad los estudios referentes al método y proceso de síntesis HPHT está enfocado en el análisis de los diferentes sistemas de metales y/o aleaciones implementadas, entre los cuales se encuentran los sistemas Ni-Mn-C [12], Mg-Si-C [58], Fe-Ni-Ti-C [59], Mg-Ge-C [60]. Por otro lado, se ha analizado el efecto del uso de diversos aditivos en la síntesis HPHT, como es el caso del uso de silicatos ( $\text{Si}_3\text{O}_8$ ) [9], ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) [10], Halogenuros adamantanos ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$ ) [11], óxido níquelico ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) [61], entre otros.

### **1.3 Defectos y/o Centros Ópticos en Diamante Producidos por Efecto de la Radiación y Temperatura**

En los diamantes de tipo I la impureza predominante es el nitrógeno, según como se encuentre en la red cristalina tendrá otra clasificación (ver figura 1.2), los daños producidos por la radiación en diamantes han sido ampliamente estudiado. A temperatura ambiente las vacancias (V) e intersticiales (I) son inmóviles, sin embargo, los intersticiales migran si se les irradia con electrones a TA [62]. Como se mencionó anteriormente, el principal efecto de la radiación en el diamante es la producción de V y  $\text{I}^0$ , donde la concentración de dichos defectos dependerá del tipo de diamante, en el caso de diamantes más puros (IIa) la producción de daños (defectos) es menor que en el diamante que contiene nitrógeno, también la formación de defectos tiene relación con el tipo de radiación ( $\gamma$  y  $\beta$ , siendo menor en la primera) [63].

Los diamantes HPHT crecidos a temperaturas relativamente bajas ( $T \sim 1300\text{-}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) el nitrógeno se encuentra presente de forma predominante como centros de donantes de sustitución única central ( $\text{N}^0$ ), los cuales son conocidos como diamante tipo Ib [64]. En el diamante los defectos pueden ser producidos de diferentes maneras, entre las más habituales se encuentran la irradiación, deformación plástica y calor. Las impurezas predominantes en

el material producidas por irradiación (beta) son vacancias neutras y negativas ( $V^0$  y  $V^-$ ), auto-intersticiales ( $I^0$ ) y centros 3H [65]. El estudio de las curvas de calentamiento relacionados con los defectos 2.367 eV, 2.535 eV e  $I^0$ , ha sido ampliamente estudiado y discutido para diamantes tipo I [63-68]. Estos estudios sugieren que la irradiación con electrones del diamante Ib produce pocos intersticiales, ya que son capturados por los centros  $N^0$ , de aquí el defecto  $N^0$ -I existe al menos en las dos configuraciones correspondientes a los centros 2.367 eV y 2.535 eV [68]. Dichas configuraciones a  $T \sim 230$  °C intercambian las concentraciones y se desintegran a temperaturas próximas a 400 °C. Para temperaturas alrededor de 500 °C se disipa la concentración de intersticiales, dicho comportamiento no es exclusivo del diamante Ib, sino que también se evidencia en diamantes Ia y IIa. A calentamientos por encima de los 600 °C las vacancias se hacen móviles, y es atrapada por una de las formas del nitrógeno, lo cual origina nuevos centros ópticos. En el caso del diamante Ib, una vacancia atrapada por un nitrógeno aislado produce el centro NV con una línea del fonón cero a 1.945 eV.

En otros estudios se ha observado experimentalmente que mediante implantación de iones pueden ser creados defectos como centros (NV) y además que la eficiencia de la creación depende en gran medida de la energía de implantación [69]. En la actualidad, se han realizado estudios concernientes a la alta emisión de los centros NV para el caso de microdiamantes dopados con baja concentración de nitrógeno [23]; en los cuales se determina que un subsecuente tratamiento térmico, después de ser irradiado con electrones (2-10 MeV), proporciona mayor homogeneidad en la distribución de vacancias y mayor probabilidad de formación de centros (NV).

# DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe las técnicas empleadas para el desarrollo del presente trabajo, así como la clasificación del material empleado, los equipos de laboratorio y las condiciones experimentales para cada técnica utilizada.

### **2.1 Técnicas de Caracterización**

La caracterización de un material (sólido) por diferentes técnicas nos permiten determinar cualitativamente y/o cuantitativamente la constitución de dicho material tanto en bulto, así como en su superficie. Pudiendo de esta forma determinar y analizar estructuras y composición.

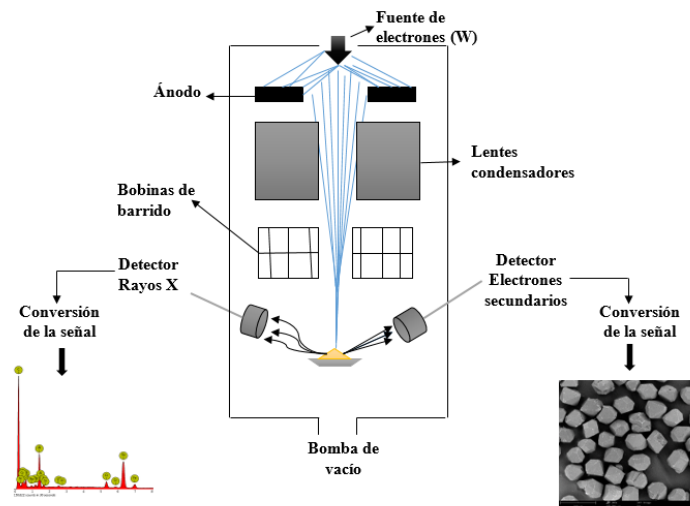
Para la caracterización del material, el estudio se centra en algunas técnicas usadas en el análisis de materiales referentes a técnicas de espectroscopía y micrografía, las cuales se describen brevemente a continuación.

#### **2.1.1 SEM**

La técnica SEM es utilizada para obtener imágenes, así como analizar la superficie del material. Permite determinar morfologías y realizar análisis cuantitativos y semicuantitativos de la composición superficial del material. La preparación de las muestras para las medidas SEM es relativamente fácil, ya que se requiere solamente que el material sea conductor.

El mecanismo SEM consiste en un potente dispositivo de aumento que utiliza un haz de electrones para generar una imagen con los electrones secundarios o retro dispersado de la muestra a observar, mediante el barrido de un haz de electrones acelerados y enfocados sobre su superficie. El equipo SEM cuenta con una fuente de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas. La función del emisor o fuente es generar un haz de electrones (llamados electrones incidentes) con una aceleración entre 5-15 kV, el cual viaja

a través de la columna (vacío de  $10^{-4}$  Pa, general para cualquier equipo SEM). En la columna el haz de electrones pasa a través de las diferentes lentes condensadoras (lentes electromagnéticas) y un sistema de deflexión que permite manipular el haz de electrones para poder llevar a cabo un barrido superficial de la muestra mediante el uso de las bobinas de barrido. Una vez los electrones interactúan con la muestra se pueden generar diferentes tipos de señales, tales como electrones secundarios, retro dispersados, rayos X, entre otros; en función del volumen de interacción. El equipo cuenta con diferentes detectores para las diferentes señales generadas después de la interacción. En la figura 2.1 podemos observar la función de dos de los detectores presentes en el equipo. Adicionalmente, esta técnica permite observar, además de la topografía de la muestra, cambios en la densidad y composición superficial de ésta con profundidades máximas de operación del orden de  $1\ \mu\text{m}$ .



**Figura 2.1:** Diagrama general de la composición y funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

### 2.1.2 EDS

La técnica de EDS es una técnica de tipo analítica que permite la caracterización química de un material a partir de su análisis elemental. El EDS permite determinar y analizar los rayos X característicos emitidos por la muestra, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de la composición de su superficie.

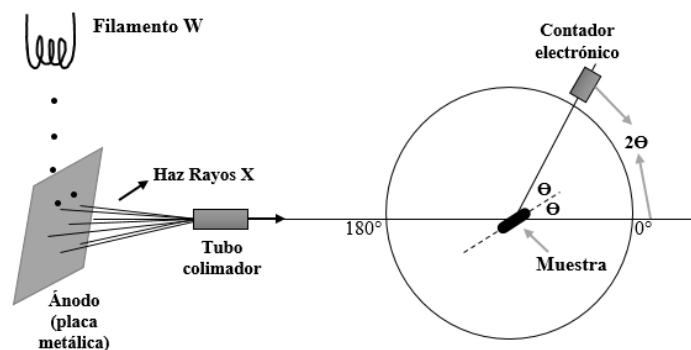
La interacción de los electrones y la muestra a analizar en un sistema SEM, como puede apreciarse en la figura 2.1, pueden generar que un electrón de las capas internas sea excitado y sea expulsado de dicha capa, creando un hueco que será ocupado por un electrón; la diferencia de energía entre las capas puede liberarse en forma de rayos X, siendo dicha energía característica de la estructura atómica del elemento emisor.

### **2.1.3 XRD**

El XRD es una técnica analítica que permite determinar las fases y estructura cristalina de un sólido. Para producir difracción es necesario que la longitud de onda  $\lambda$  de la partícula u onda incidente sea del orden de la constante de red y que los centros de dispersión estén distribuidos de una manera muy regular en el espacio.

El principio físico en el cual se basa el funcionamiento de la técnica XRD es conocido como la ley de Bragg, para lo cual se plantea que el cristal este hecho por planos separados por una distancia  $d$ , que los rayos X son reflejados especularmente por los iones de cada plano y, además, es necesario que exista interferencia constructiva para obtener un máximo de difracción. En otros términos, la hipótesis de Bragg consiste en imaginar la difracción como una reflexión de los rayos X originada por “espejos” imaginarios formados por planos de átomos en la red cristalina y debido a la naturaleza repetitiva del cristal estos planos estarían separados entre sí por una distancia constante  $d$ .

En general los equipos XRD cuentan con una fuente de rayos X que pasan a través de un colimador antes de interaccionar con la muestra situada en el eje del goniómetro y una rendija situada sobre el círculo del goniómetro reenfoca el haz de rayos X una vez difractado por la muestra dirigiéndolo hacia el detector o contador electrónico, registrando de este modo la intensidad de los rayos X recibida frente al doble del ángulo de Bragg ( $2\theta$ ). En la figura 2.2 se observa un diagrama del funcionamiento general de un equipo XRD.



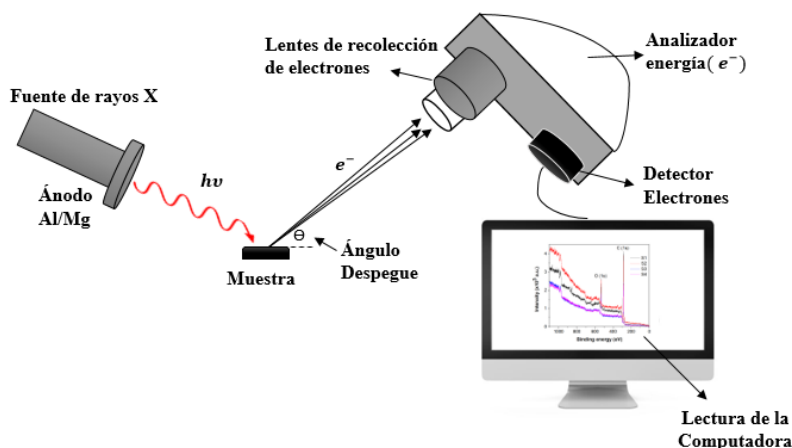
**Figura 2.2** Esquema del funcionamiento general de un equipo de XRD.

### 2.1.4 XPS

La técnica XPS permite el análisis químico de la superficie. Esta técnica permite determinar cuantitativamente la composición elemental de la superficie de un material, así mismo determinar los estados de enlace de los elementos presentes. La técnica permite determinar todos los elementos químicos a excepción del hidrogeno y helio a través de establecer las energías de enlace. La profundidad de operación de la técnica XPS generalmente ronda 10 nm.

El equipo de XPS cuenta con una fuente de rayos X que interaccionan con una muestra, generalmente sólida, ya que se requiere de alto vacío para su operación. El sistema cuenta con detectores para los electrones que salen desprendidos de la muestra después de la interacción (ver figura 2.3), en el cual se analizan las energías cinéticas con la que éstos llegan y se determina de que elemento provienen dichos electrones, mediante la energía de enlace determinada por la ecuación 2.1, donde  $h\nu$  corresponde a la energía suministrada por la fuente,  $KE$  la energía cinética de los electrones proveniente de la muestra y  $\phi_s$  la función de trabajo del espectrómetro.

$$E_B = h\nu - KE - \phi_s \quad (2.1)$$



**Figura 2.3:** Esquema del funcionamiento general del equipo XPS.

### 2.1.5 Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica, que basa su funcionamiento en el efecto Raman. Esta técnica puede proporcionar información tanto química como estructural, brindando información adicional sobre los modos de frecuencia más baja y las vibraciones que brindan información sobre la red cristalina y la estructura molecular; así mismo la técnica es utilizada para identificar sustancias a través de su Raman característico o “huella dactilar” molecular.

El principio físico del efecto Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz. Cuando la luz incidente sobre una molécula es dispersada por esta, el campo electromagnético oscilante del fotón incidente induce una polarización sobre la nube electrónica de la molécula, la cual deja a la molécula en un estado de mayor energía junto a la energía del fotón transferido a la molécula. Esto puede considerarse como la formación de un complejo entre el fotón y la molécula de muy corta duración, el cual comúnmente se denomina estado virtual de la molécula; y ya que el estado virtual no es estable, el fotón se vuelve a emitir casi inmediatamente como luz dispersada.



Como se mencionó anteriormente, para que ocurra el efecto Raman o tener “Raman activo” se requiere que exista un cambio en la polarización. Se tiene que el campo eléctrico oscilante del fotón incidente será de la forma [70]:

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.2)$$

Donde  $\nu$  es la frecuencia del fotón incidente. El campo eléctrico polariza a la molécula y la hace oscilar con la misma frecuencia. Por lo cual el momento dipolar inducido asociado es:

$$\mu = \alpha E \Rightarrow \mu = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu t \quad (2.3)$$

Siendo  $\alpha$  la polarización de la molécula, la cual no es constante. Por lo que para pequeños desplazamientos  $\alpha$  puede ser expandido de la forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q + \dots \quad (2.4)$$

Siendo  $Q$  una coordenada normal que varía periódicamente, la cual puede definirse como:  $Q = Q_0 \cos 2\pi\nu_v t$ , siendo  $\nu_v$  la frecuencia vibracional de la molécula. Reemplazando este valor en la ecuación 2.4 y sustituyendo a su vez la nueva expresión para  $\alpha$  en la ecuación 2.3, se obtiene la siguiente ecuación para el momento dipolar.

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 (\cos 2\pi\nu_v t)(\cos 2\pi\nu t) \quad (2.5)$$

Por lo tanto:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu t + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} \frac{Q_0 E_0}{2} [\cos 2\pi(\nu - \nu_v) t + \cos 2\pi(\nu + \nu_v) t] \quad (2.6)$$

La ecuación anterior muestra que el dipolo oscilante tiene tres componentes de frecuencia a saber. El primer término está asociado a la dispersión Rayleigh, el segundo y tercer término se asocia a la dispersión Raman (Raman Stokes y anti-Stokes respectivamente). El corrimiento Raman depende del valor de la variación de la

polarizabilidad con respecto a la coordenada normal, la cual puede asociarse a modos vibracionales. Si el cambio de polarizabilidad con la vibración es cero, entonces el corrimiento Raman también será cero, es decir, la vibración no es Raman activa.

### **2.1.6 FTIR**

Esta técnica suministra un espectro de las bandas de los grupos funcionales de las sustancias inorgánicas y/u orgánicas, por lo cual permite realizar una identificación de los materiales.

El funcionamiento de cualquier espectrómetro IR consiste en que la radiación infrarroja, proveniente de la fuente IR, el haz de luz se divide en dos, una parte se dirige al espejo móvil y otra al espejo fijo. Después, este haz es recombinado, y dependiendo pueden ser de dos maneras: constructiva o destructivamente, la señal obtenida (interferograma) es una señal compleja, que puede ser trasladado a un espectro de infrarrojo, por medio de un algoritmo matemático llamado transformada de Fourier.

Primeramente, la espectroscopía de absorción IR es una técnica de absorción de tipo lineal, en la cual son utilizados los modos vibratorios intrínsecos de las moléculas para identificarlos. Debido a que cada grupo funcional químico se encuentra asociado con su propio conjunto de modos vibratorios con sus correspondientes frecuencias.

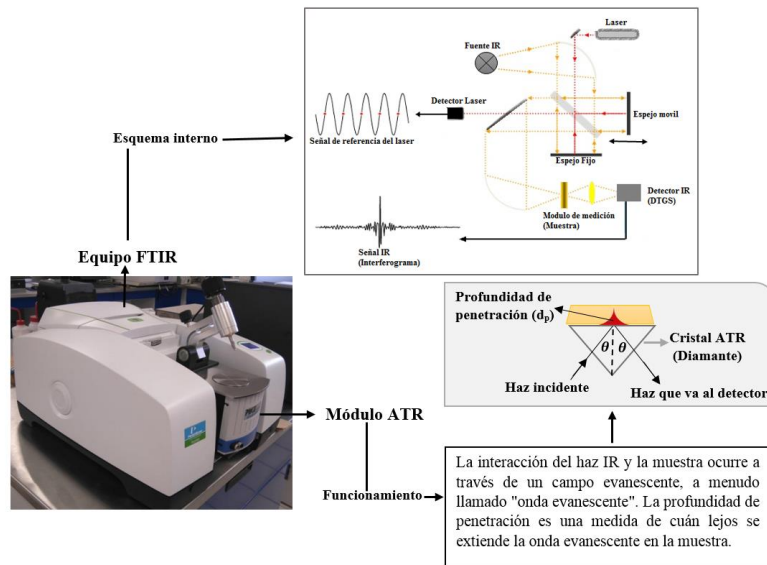
Los espectros IR se obtienen trazando la intensidad (ya sea por transmitancia o mediante absorbancia) frente al número de onda, la cual es proporcional a la diferencia de energía entre el estado base y los estados vibratorios excitados. En el proceso de absorción IR los componentes principales son la frecuencia de radiación y el momento dipolar molecular.

La regla de selección en la espectroscopía IR para tener IR activo consiste en que es necesario que exista un cambio en el momento dipolar provocado por la vibración molecular dando lugar a la absorción IR. El principio físico consiste en que el campo eléctrico oscilante proveniente de la radiación IR genera fuerzas en el dipolo molecular, incrementando y disminuyendo alternativamente el espacio entre dipolos. Bajo este criterio se tiene que el campo eléctrico es considerado uniforme sobre la molécula ya que  $\lambda$  es mucho más grande

que la mayoría de las moléculas. Bajo los términos de la mecánica cuántica, la absorción IR se considera una transición que transcurre por un operador dipolar eléctrico donde el cambio en el momento dipolar,  $\mu$ , con respecto a un cambio en la amplitud vibratoria,  $Q$ , es mayor que cero.

$$\text{Es decir: } \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right) \neq 0 \rightarrow \text{IR activo}$$

En la figura 2.4 se observa el equipo utilizado para las medidas FTIR, en el cual para las medidas se hizo uso del módulo ATR (Reflectancia total atenuada). Para realizar las medidas FTIR se puede hacer usos de diversos métodos de obtención, que consisten en métodos de transmisión y métodos de reflectancia [19]. En este trabajo solo abordaremos los métodos referentes a los métodos de reflectancia, específicamente en el método de ATR.



**Figura 2.4:** Equipo FTIR y esquema de operación del experimento con el módulo ATR.

El método ATR consiste en el principio físico de reflexión interna total de la luz IR mediante un interfaz entre dos medios de diferente densidad óptica [71]. En tal configuración, el material a estudiar puede ser depositado en un material transparente IR, cuya peculiaridad será tener un alto índice de refracción (densidad óptica), por lo cual los materiales más usados son Ge, ZnSe, Si o diamante. La luz infrarroja que pasa a través del elemento de reflexión

interna (cristal ATR) en ángulos por encima del ángulo crítico sufre una reflexión interna total que produce una onda evanescente que se propaga a través de la muestra. La absorbancia se mide a partir del volumen de muestra penetrado por esta onda evanescente que decae exponencialmente, cuyo espesor generalmente se describe por la profundidad de penetración [19]. La profundidad de penetración es una medida de cuán lejos se extiende la onda evanescente en la muestra.

## **2.2 Técnicas Luminiscentes**

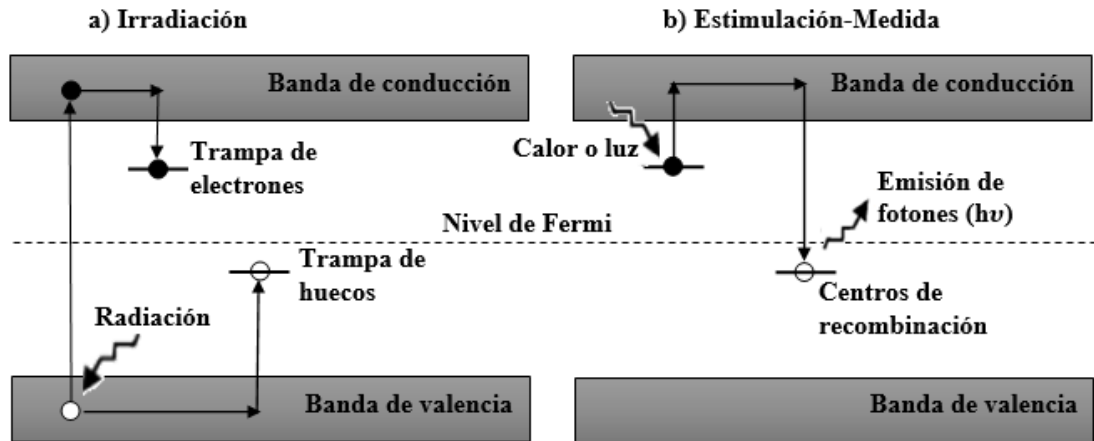
La luminiscencia es la emisión de luz de un material, esta emisión tiene lugar cuando un electrón mediante una transición electrónica radiativa pasa de un nivel de energía mayor a uno menor. El electrón mediante absorción de energía pasa de un estado de menor energía a un nivel energético mayor (estado excitado) y debido a que los estados excitados son inestables dicho electrón sufrirá una transición, de regreso a su estado fundamental no excitado, la diferencia de energía resultante en esta transición es emitida en forma de fotón (luz), también es posible que se libere en forma de calor o ambos. La fuente de energía o excitación pueden ser radiación ultravioleta, rayos X, partículas beta, radiación gama, reacciones químicas, entre otras.

Los fenómenos de luminiscencia son varios y reciben su nombre dependiendo del tipo de excitación de la que se absorbe la energía. Al hacer uso de procedimientos, herramientas y pautas al analizar dichos fenómenos, referimos que el análisis se realiza mediante técnicas. Las técnicas luminiscentes en las cuales se centra el trabajo presentado son la fotoluminiscencia, AG y las técnicas de luminiscencia estimulada, en específico las técnicas TL y OSL.

En los sólidos inorgánicos, independiente del tipo de enlace que presenten, los estados electrónicos se encuentran agrupados en bandas de energía, donde la estructura de dichas bandas permite diferenciar a los conductores, aislantes y semiconductores. En los sólidos cristalinos aislantes perfectos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separados por una diferencia de energía de varios eV, en la cual no existen niveles energéticos

intermedios, comúnmente denominada banda prohibida. Bajo esta premisa no sería posible que se diera lugar los fenómenos de luminiscencia, pero ya que naturalmente los sólidos no son perfectos, estos pueden presentar impurezas dentro de la red que puedan ubicarse dentro de esta banda de energía prohibida, dando lugar a estados metaestables [27]. La creación local de niveles de energía metaestables en la banda prohibida obedece al hecho de que las impurezas o defectos presentes en el material perturben el diagrama de energía [29].

Durante el proceso de irradiación (figura 2.5a), la interacción de la radiación con la materia puede producir la liberación de electrones a la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia. Estos electrones-huecos pueden moverse por las respectivas bandas hasta que son recombinadas o atrapadas por los defectos presentes en la banda prohibida, indicados como trampas de electrones y trampas de huecos (figura 2.5a). durante el proceso de estimulación-medida (figura 2.5b), la emisión luminiscente surge de la estimulación mediante calor o luz que libera las cargas atrapadas. Una vez es liberado el electrón este puede recombinarse en algún centro de recombinación disponible.



**Figura 2.5:** Representación simplificada de niveles de energía que representan las bandas deslocalizadas (bandas de valencia y banda de conducción) y las transiciones electrónicas en un material luminiscente durante a) el proceso de irradiación y b) el proceso de estimulación-medida. Basada en el diagrama planteado en [72].

Los fenómenos de luminiscencia estimulada resultan de la relajación de estos defectos para volver al estado fundamental mediante la emisión de luz [72]. El modelo presentado en la figura 2.5 es un modelo simplificado, en la realidad los materiales luminiscentes presentan diversos defectos que pueden no dar lugar a señales luminiscentes (TL-OSL) observables, pero pueden actuar como competidores para las transiciones presentadas en la figura 2.5.

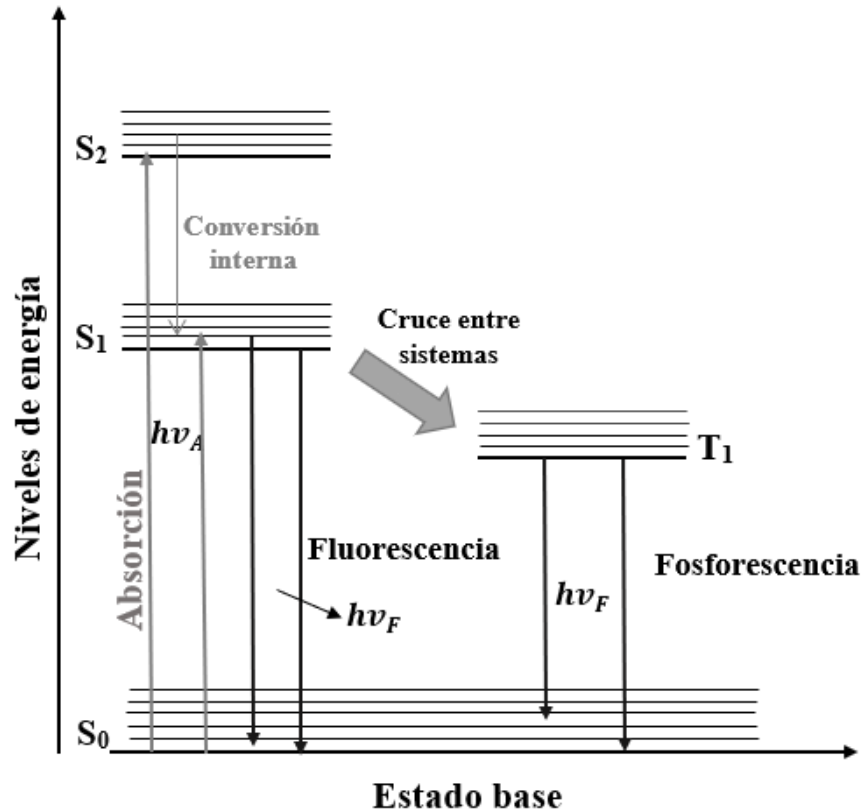
### **2.2.1 PL**

La espectroscopía PL es una técnica de no contacto, no destructiva que permite determinar la estructura electrónica de los materiales. Entre los usos principales se encuentran la evaluación de la calidad del material, la comprensión de los mecanismos de recombinación, la identificación de los niveles de superficie, interfase e impurezas, la determinación de la banda prohibida, la evaluación de la calidad del material y detección de defectos y niveles de impurezas [73].

La técnica consiste en hacer coincidir sobre la muestra un haz de luz monocromática. Los fotones se dirigen a la muestra, donde son absorbidos y transmiten el exceso de energía al material en un proceso denominado foto excitación. Este proceso hace que los electrones en la banda de valencia del material pasen a un estado electrónico superior. Una forma en que la muestra puede disipar este exceso de energía es mediante la emisión de luz, para el caso del proceso de foto excitación, esta emisión o luminiscencia es denominado fotoluminiscencia, que implica tanto a la fluorescencia como a la fosforescencia.

El proceso que ocurre entre la absorción y emisión de la luz en el proceso de foto excitación son usualmente ilustrados por el diagrama de Jablonski [74]. Los estados base, singlete, doblete y triplete están representados por  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  y  $T_1$  respectivamente en la figura 2.6. Las transiciones entre estados se representan como líneas verticales, para ilustrar la naturaleza instantánea de la absorción de la luz. Entre singletes y estados dentro de estos existen transiciones, llamadas conversiones internas y relajaciones vibracionales. Cuando la emisión o luminiscencia proviene de la transición entre el singlete al estado base el fenómeno

es denominado fluorescencia y cuando la luminiscencia proviene de la transición entre el estado triplete y el estado base de esta haciendo referencia al fenómeno de fosforescencia.



**Figura 2.6:** Representación de una forma del diagrama de Jablonski.

### 2.2.2 TL

La luminiscencia estimulada térmicamente (TSL), comúnmente conocida como TL, es la emisión de luz de un aislante o semiconductor después de la estimulación térmica. La emisión de luz ocurre solo en materiales (generalmente llamados fósforos termoluminiscentes, detectores de radiación o dosímetros) previamente expuestos a una fuente de radiación ionizante externa. Luego de la interacción del campo de radiación con el material, la energía es absorbida generando el atrapamiento de electrones y los huecos producidos durante la exposición a la radiación. El atrapamiento de los portadores de carga se debe a la presencia de

defectos intrínsecos y aquellos creados intencionalmente por impurezas y materiales dopantes. El calentamiento del fósforo desencadena la liberación de los portadores de carga atrapados y la recombinación con un centro luminiscente, seguido de un proceso de excitación y emisión de luz. Se observa que la luz emitida es proporcional a la exposición a la dosis de radiación lo que constituye la base de las aplicaciones de los fósforos TL como detectores y dosímetros con un gran impacto en la dosimetría personal, ambiental y clínica.

La luminiscencia (fotones) emitida es recolectada y graficada como intensidad vs temperatura en la forma de uno o más picos TL, cuya posición se relaciona con la profundidad de la trampa, el factor de frecuencia y la rapidez de calentamiento. Si se observa una curva de brillo de forma continua, y no como un pico, se relaciona a que lo más probable es que ésta esté compuesta por varios picos sobrepuestos derivados de trampas de energías muy similares entre sí.

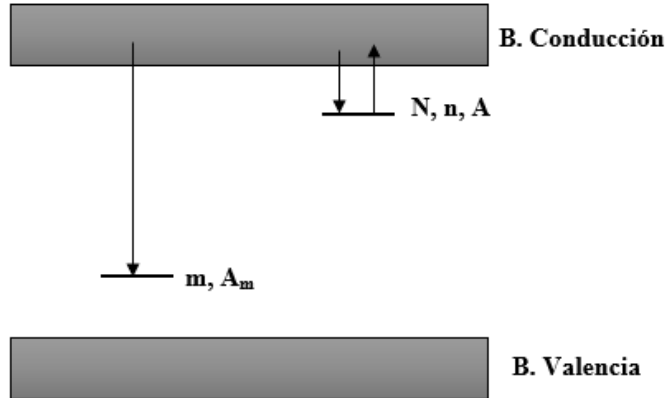
Bajo condiciones favorables e ideales, la intensidad de la luz TL emitida es proporcional a la dosis absorbida, por lo cual, usando una calibración adecuada, puede conocer la dosis aplicada en un campo de radiación dado [72].

La descripción de la TL puede ser formalizado bajo la siguiente afirmación “El fenómeno TL requiere la perturbación del sistema desde un estado de equilibrio termodinámico, por la absorción de energía externa, en un estado metaestable. Esto es seguido por la relajación térmica del sistema de regreso a su condición de equilibrio” [75]. Dicha afirmación describe a la mayoría de los fenómenos de relajación térmica.

Existen varios modelos que describen el comportamiento termoluminiscente de los materiales, en los que destacan los modelos de trampas discretas y continuos [27]. El modelo más sencillo de TL también conocido como OTOR (One Tramp, One Recombination), consiste en un sistema de dos niveles localizados entre las bandas de conducción y valencia, que actúan como trampa de electrones y un centro de recombinación, como se observa en la figura 2.7. Donde  $n$  es la concentración de trampas ocupadas,  $N$  es la concentración total de trampas en el cristal,  $A$  se asocia a las probabilidades de re-atrapamiento,  $m$  a los centros de



recombinación (estados metaestables) y  $A_m$  está relacionada con la probabilidad de recombinación de los portadores de carga.



**Figura 2.7:** Transiciones permitidas (excitación térmica, re-atrapamiento y recombinación) para el modelo simple de termoluminiscencia [27].

Se tiene que la probabilidad de liberación de los portadores de carga se rige por la ecuación de Arrhenius.

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Donde  $E$  (eV) se denomina energía de activación,  $s$  ( $s^{-1}$ ) es llamado el factor de frecuencia,  $k$  la constante de Boltzmann y  $T$  (K) la temperatura [29]. Por otro lado, la razón de vaciado de las trampas de electrones puede definirse como:

$$-\frac{dn}{dt} = np = n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

La intensidad TL es proporcional a la razón de rapidez de escape (e)

$$I_{TL}(t) - \eta \frac{dn}{dt} = \eta n \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2.9)$$

En función de las probabilidades de atrapamiento y recombinación, la intensidad TL puede definirse como:

$$I_{TL} = n \exp\left\{-\frac{E_t}{kT}\right\} \left[1 - \frac{(N-n)A_n}{(N-n)A_n + mA_{mn}}\right] \quad (2.10)$$

En la ecuación 2.10 el término en corchetes representa la probabilidad de que los electrones liberados térmicamente no serán recapturados, y la relación  $\frac{(N-n)A_n}{mA_{mn}}$  es la relación entre la probabilidad de re-atrapamiento y la probabilidad de recombinación [27].

Podemos resumir que los modelos TL discretos se basan en las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación de los electrones en el proceso termoluminiscente, partiendo de que la probabilidad por segundo del levantamiento de cargas atrapadas aumenta a medida que la temperatura aumenta. Entre los modelos más ampliamente utilizados se encuentra el modelo de Randall-Wilkins, el modelo de Garlick-Gibson y el de May-Partridge conocidos también como modelos de cinética de primer, segundo y orden general respectivamente [76].

A partir de la ecuación 2.10 y teniendo en cuenta las premisas de re-atrapamiento y recombinación se obtienen expresiones para los modelos de primer y segundo orden (ecuaciones 2.11 y 2.12, respectivamente).

Cinética de primer orden

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n s e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.11)$$

Cinética de segundo orden

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.12)$$

Cinética de orden general

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n^b s' e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.13)$$

Con  $n$  la concentración de electrones atrapados a un tiempo  $t$ ,  $N$  la concentración total de trampas,  $b$  el valor de la cinética y  $s$  característica constante de la trampa de electrones, llamada "factor de frecuencia pre-exponencial" o "frecuencia de intento de escape" ( $s^{-1}$ ).

La cinética se asocia a las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación, siendo  $b$  el orden de la cinética,  $b$  tendrá como valores límites 1 y 2. Siendo  $b=1$  se considera nula la probabilidad de que un electrón que ha sido liberado de una trampa vuelva a ser capturado por esta u otra trampa, para  $b=2$  el portador de carga capturado por una trampa durante el proceso de irradiación tiene probabilidades iguales de ser re-atrapado o recombinarse en un centro luminiscente. Hay que tener en cuenta que el modelo propuesto por May y Partridge, descrito en la ecuación 2.13, se basa en una ecuación empírica que no parte de una base física, donde se toman en cuenta situaciones experimentales que indiquen cinéticas intermedias.

Partiendo de la ecuación 2.13 y bajo ciertas consideraciones y desarrollo matemático se llega a que la ecuación de intensidad TL en función de valores experimentales será:

$$I(T) = I_M b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) \left[ (b-1) \frac{T^2}{T_M^2} \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(-\frac{E}{kT} \frac{T-T_M}{T_M}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_M}{E} \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (2.14)$$

La ecuación 2.14 depende de los valores experimentales  $I_M$  y  $T_M$ , obteniendo así una curva de ajuste para los valores experimentales obtenidos, la cual puede describirse dando lugar a la ecuación 2.15.

$$I(T) = I_m b^{\frac{b}{b-1}} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) \left[ (b-1)(1-\Delta) \frac{T^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT} \frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{\frac{-b}{b-1}} \quad (2.15)$$

$$\text{Donde: } \Delta = \frac{2kT}{E}, \Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m.$$

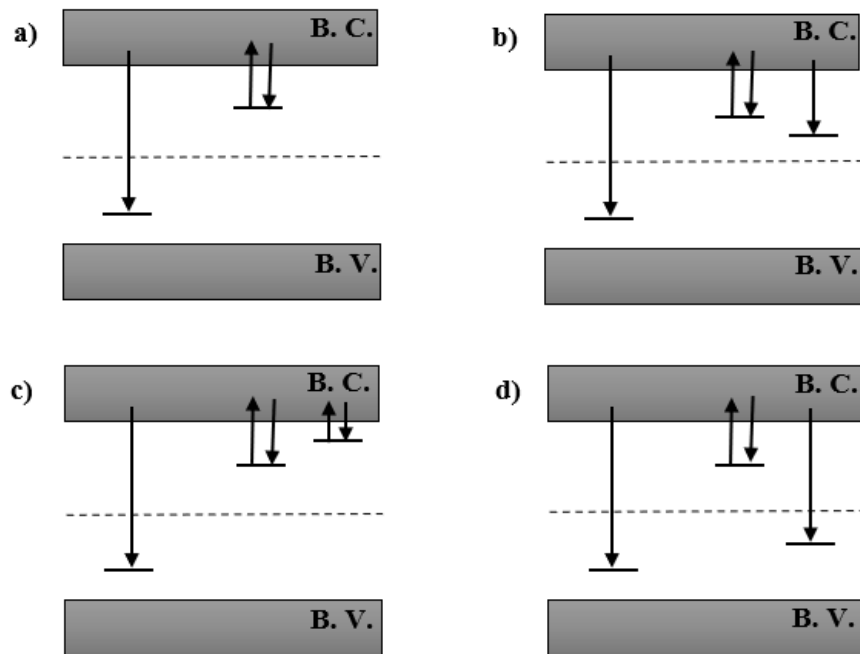
$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \frac{1}{Z_m} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.16)$$

Finalmente, la intensidad máxima de TL y el factor de frecuencia descritas con el modelo de cinética de orden general se describen en las ecuaciones 2.15 y 2.16 respectivamente, con  $T_m$  en Kelvin (K). Las cuales son usadas en el proceso de deconvolución de las curvas TL de las muestras de MD-HPHT descrito en la sección 3.4.

### 2.2.3 OSL

La señal OSL surge de la recombinación de cargas que se han liberado por la estimulación óptica de las trampas de electrones dentro del cristal. La iluminación de la muestra irradiada conduce a la absorción de la energía por los electrones atrapados, dando lugar a transiciones desde la trampa localizada hacia la banda de conducción. La recombinación de los electrones liberados con los agujeros localizados (centros de recombinación) produce emisión radiativa (luminiscencia), esta es la señal OSL.

Los métodos de medida para la obtención de la señal OSL son los de CW-OSL (Onda continua OSL), linealidad modulada (LM-OSL) y pulso (POSL), referentes a la potencia de la fuente que se utiliza para la estimulación. En los modelos CW-OSL la estimulación óptica utilizada para el vaciado de trampas y posterior recombinación de los electrones consiste en la utilización de una longitud de onda fija a una potencia determinada



**Figura 2.8:** Modelos simples para la OSL. a) Modelo simple (OTOR), b) modelo que contiene una trampa competidora profunda adicional, c) modelo que contiene una trampa competidora poco profunda y d) modelo que contiene un centro de recombinación no radiativo competidor [77].

De igual modo que para el caso de la TL, el modelo más simple corresponde a un sistema que contiene un tipo de trampa y centro de recombinación (OTOR). Con este modelo, representado en la figura 2.8a, es posible llegar a ecuaciones que describen el comportamiento OSL similares a las ecuaciones 2.11-2.13 en la sección anterior, en función de las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación en cada uno de los casos. Para el caso más simple, sin considerar re-atrapamiento, la expresión que gobierna la emisión OSL será:

$$I_{OSL} = n_0 p \exp(-tp) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.17)$$

Donde  $n_0$  corresponde a la concentración inicial de electrones atrapados y  $I_0$  es la intensidad inicial luminiscente a un tiempo  $t=0$  y  $\tau=1/p$  es la constante de decaimiento, que depende de la razón de estimulación óptica ( $p$ ). Para este caso es fácilmente observable 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.

La razón de estimulación óptica está en función del flujo de electrones incidentes ( $\Phi$ ) y la sección transversal de fotoionización ( $\sigma$ ), ecuación 2.18, siendo  $E_0$  la energía de estimulación óptica umbral requerido para la liberación de carga y el retorno del sistema al equilibrio [77].

$$p(E_0) = \Phi \sigma(E_0) \quad (2.18)$$

Un modelo más generalizado debe considerar que en los materiales reales contienen múltiples trampas y centros de recombinación (activos y no activos), algunos de las trampas pueden ser superficiales, otras ópticamente activas y otras más profundas. En las figuras 2.8b-2.8d se ejemplifican diferentes modelos que consideran más de un tipo de trampa y centro de recombinación. Un modelo aproximado para un sistema de múltiples trampas sería considerar la presencia de dos tipos de trampas activas ( $n_1$  y  $n_2$ ) y un tipo centro de recombinación, en este modelo la intensidad de la curva OSL será descrita por la ecuación 2.19 [78].

$$I_{OSL} = n_{10}p \exp\left(-\frac{t}{\tau_d}\right) + n_2p - n_c(N_2 - n_2)A_2 \quad (2.19)$$

#### 2.2.4 AG

La luminiscencia persistente puede ser definida como la emisión obtenida después de excitar un material y quitar la fuente de excitación [79]. La presencia del AG se debe a la presencia de estados metaestables o trampas con vida media corta, las cuales se localizan en la banda de energía prohibida o band gap del material luminiscente, pero muy cerca de la banda de conducción, este fenómeno es referido comúnmente como fosforescencia que, a diferencia de la fluorescencia, presenta vida media de los estados metaestables más largo con  $t$  en el rango de  $10^{-6}$  s incluso a segundos [80].

El proceso de luminiscencia será gobernado por el tiempo de vida de las trampas, debido a que los tiempos de vida de los estados excitados son más cortos en comparación a los tiempos de vida de las trampas. Por consiguiente, el índice de la disminución de la concentración de trampas o índice de des-atrapamiento de los electrones, estará dado por:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{n(t)}{\tau} \quad (2.20)$$

Siendo  $n(t)$  la concentración de trampas ocupadas al tiempo  $t$  y  $\tau$  el tiempo de vida promedio por trampa.

Resolviendo la ecuación diferencial anterior y teniendo en cuenta que la intensidad luminiscente es proporcional al des-atrapamiento de los electrones, la ecuación 2.21 indica que el mecanismo de decaimiento de fosforescencia está dada por el índice de decrecimiento de la densidad de trampas ocupadas resultantes en la recombinación de electrones desprendidos con los centros desocupados con  $c$  como constante de proporcionalidad y  $n_0$  la concentración inicial de trampas a un tiempo inicial, considerando nula la probabilidad de re-atrapamiento.

$$I(t) = \frac{cn_0}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.21)$$

Hay distintos modelos para explicar el mecanismo del AG, por lo general se llegan a modelos que describen al proceso AG como decaimientos exponenciales, como en la ecuación anterior.

## 2.3 Desarrollo Experimental

En esta sección se describe los equipos de laboratorio utilizado y condiciones experimentales implementadas para el desarrollo de este trabajo de tesis, así como la nomenclatura correspondiente a las muestras tomadas del material de estudio.

### 2.3.1 Material

El material corresponde a muestras de polvos comerciales de microdiamante HPHT, los cuales fueron adquiridos por la empresa PlasmaChem GmbH, con tamaños de grano de 10 a 600 micras [81]. No hay datos referentes sobre cuáles fueron las condiciones de crecimiento ni de las impurezas y/o inclusiones presentes en el material, así como las concentraciones de estas. Para los diferentes estudios realizados se requirió de distintas cantidades de dicho material.

Cada una de las muestras fueron categorizadas por el intervalo de tamaño que proporcione el proveedor, como se observa en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Lista de las muestras de microdiamante sintético y su intervalo de tamaño suministrada por el proveedor.

Nombre de la muestra	Descripción de las muestras dadas por el proveedor	Intervalo de tamaño ( $\mu\text{m}$ )
MD1	PL-DD-14-10-5g (Grade 1200 mesh)	10-14
MD2	PL-DD-110-80-5g (Grade 140-170 mesh)	80-110
MD3	PL-DD-300-250-5g (Grade 50-60 mesh)	250-300
MD4	PL-DD-600-500-5g (Grade 30-35 mesh)	500-600

Adicionalmente, para las medidas de luminiscencia estimulada (TL, AG, OSL) se utilizó cierta cantidad de material al realizar las medidas, como se detalla en la tabla 2.2. Con la finalidad de garantizar homogeneidad en las medidas y descartar como variable a la masa en el análisis luminiscente, se procuró utilizar la misma cantidad de material para cada muestra.

**Tabla 2.2:** *Relación entre las muestras y las masas utilizadas para el estudio luminiscente (TL, AG y OSL).*

<b>Muestras</b>	<b>Masas (g)</b>
MD1	0.0376
MD2	0.0383
MD3	0.0386
MD4	0.0385

### **2.3.2 Equipos de laboratorio utilizados y condiciones de trabajo**

Los equipos de trabajo y condiciones de operación correspondientes a los estudios de caracterización se describirán primeramente luego serán descritos los equipos y condiciones de estudio relacionados al análisis de luminiscencia estimulada.

#### **2.3.2.1 Caracterización.**

Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de SEM, XRD, Raman, PL, FTIR y XPS.

#### **I. SEM-EDS**

##### **Equipo Phenom Prox Desktop SEM**

Cuenta con un intervalo de magnificación óptica y electrónica de 20-135X y 80-150000X respectivamente. El voltaje de aceleración es predeterminado a 5, 10 y 15 kV, para las imágenes (Morfología) el voltaje utilizado es de 5 kV. El análisis EDS para determinar la composición se realizó con un voltaje de 15 kV y el detector con el que cuenta el equipo es un SDD (Silicon Drift Detector), que permite la detección de elementos desde el B al Am, con una resolución de energía de  $K_{\alpha} \leq 132$  eV para el Mn. La punta generadora de electrones es de Tungsteno (W). El análisis EDS da resultados semicuantitativos, solo nos brinda



información de la composición, pero no certeza del porcentaje en partes por millón de los elementos presentes.

## **II. XRD**

### **Equipo BRUKER D8 ADVANCE ECO**

El equipo cuenta con una fuente de cobre y filtro de níquel. La línea de emisión utilizada para las medidas fue la línea de emisión  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) para el Cu, El ángulo de exploración  $2\theta$  se barrió desde  $10^\circ$  a  $140^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  a una velocidad de 0.6 segundos. El voltaje y amperaje utilizado fue de 40 kV y 35 mA respectivamente, que son los límites máximos de operación del equipo.

## **III. Raman y PL**

Las medidas de Raman y PL fueron realizadas bajo condiciones y equipos diferentes, primeramente, tenemos las medidas realizadas con un sistema abierto, en el cual se realizaron medidas de micro raman y micro PL.

- **Equipo micro-Raman y PL**

El equipo es un sistema abierto, conformado por el espectrómetro iHR550 de Horiba, rejillas de plano holográfico, filtros Semrock, láser 473 nm; un dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector, microscopio y dos objetivos con amplitud 10X y 100X, colocados en una mesa anti-vibraciones. El espectrómetro iHR550 está construido como una cascara de aluminio de una sola pieza, posee una distancia focal de 0.55m, consta además de dos puertos de entrada y dos de salida disponibles; cada puerto de salida se puede configurar para su uso con un detector de Array, como un CCD o con una ranura para su uso con un PMT. Bajo este sistema los experimentos de Raman y fotoluminiscencia (PL) se realizaron utilizando un láser de diodo de 473 nm (Excelsior® CW Laser, Spectra-Physics) con una potencia incidente de aproximadamente 1.4 mW. La luz se enfocó y recogió con un objetivo de 100x o 10x. Se

realizaron espectros PL y Raman en al menos 5 puntos de cada muestra, con mediciones de 10 acumulaciones y tiempos de adquisición de 0.1 segundos.

- **Equipo WITec Alpha300 RA**

El microscopio confocal Raman puede equiparse con varios láseres de excitación, para este trabajo se hizo uso del láser Nd:YAG de frecuencia duplicada de 532 nm a una potencia de 5.5 mW. Las muestras se colocaron sobre un sustrato de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>, 13 mm Ø × 1.0 mm, Crystal Ltd., Reino Unido) con una gota de agua ultrapura que se dejó evaporar en un desecador. El láser se enfocó en las muestras a través de un objetivo de 50X con una apertura numérica de 0.55. Se usó una rejilla de 1200 ranuras/mm para dispersar la luz. Se realizaron espectros en al menos 10 puntos de cada muestra, con mediciones de 10 acumulaciones y tiempos de adquisición de 10 segundos.

- **Equipo Fluorolog-3 modelo FL3-22**

El equipo cuenta con un monocromador de doble rejilla tanto en la posición de excitación como en la de emisión. La adquisición espectral de emisión de PL se realizó utilizando un láser de diodo de 488 nm y 532 nm (OBIS 488-LS y 532-LS, coherente) con una potencia incidente de aproximadamente 20 mW, y la rendija lateral de entrada y salida fue de 5 nm, el rango espectral fue de 500-850 nm con un incremento de 1 nm y un tiempo de integración de 2 segundos. Los espectros de PL se normalizaron con respecto a las masas utilizadas en las mediciones para cada una de las muestras.

#### **IV. FTIR**

##### **Equipo PerkinElmer Frontier FT-IR/FIR Spectrometer**

El método de análisis utilizado fue el de ATR, para este análisis se sustituye la porta muestra de transmisión por el módulo Módulo ATR MKII Golden Single Reflection System, el material ATR es diamante. Los espectros observados corresponden a un promedio de 16 escaneos realizados por el equipo, El rango espectral fue de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

## V. XPS

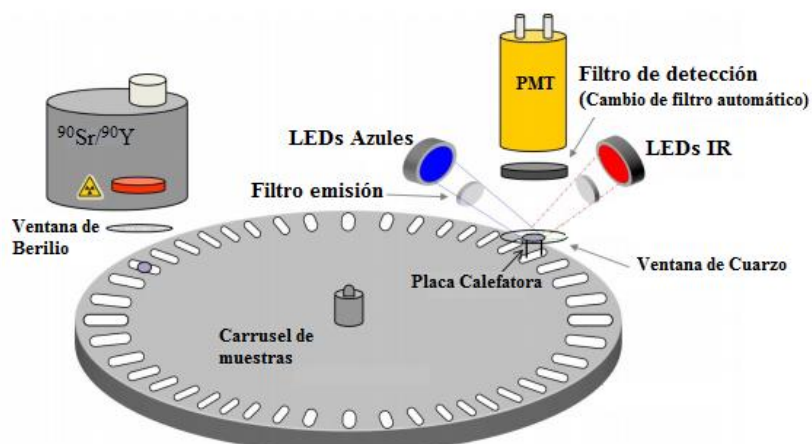
### Equipo PerkinElmer PHI 5100

Cuenta con una fuente de rayos X estándar dual de Al/Mg, 15 kV, 300 W y 20 mA. Se requiere realizar vacío. para hacer las medidas, el equipo empieza con un vacío de  $1.33 \times 10^{-6}$  Pa y cuando se empieza el experimento el vacío es de  $6.67 \times 10^{-7}$  Pa. El ánodo utilizado para las mediciones fue de Al, con energía de fotones de 1486.6 eV y función de trabajo de 3.89 eV. Se realizaron 3y 5 barridos con tiempo por paso de 50 milisegundos cada 0.5 eV para las diferentes muestras (5 barridos muestras MD1 y MD2, y 3 barridos muestras MD3 y MD4).

### 2.3.2.2 Análisis TL, OSL y AG.

#### Equipo TL/OSL modelo DA-20

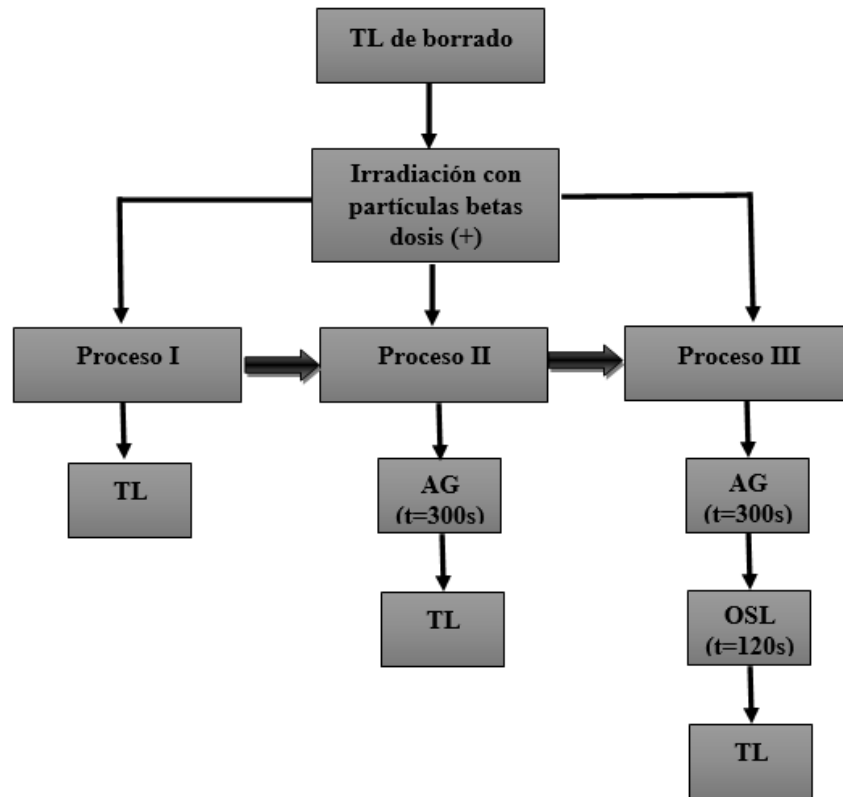
El equipo cuenta con una fuente de radiación beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ), que presenta una actividad inicial de 40 mCi, actualmente (agosto del 2022) cuenta con una razón de dosis de 5.38 Gy/min. y de rayos X (0.75mA, 35kV), con una dosis de radiación 0.624 Gy/s La fuente de radiación beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) 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 [82]. Cuenta con un intercambiador de muestras automático que evita la irradiación de otras muestras dentro del equipo, para los experimentos de OSL se cuenta con dos tipos de LEDs, como puede observarse en la figura 2.9. 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 preprogramado que permite el diseño de las secuencias de experimentación.



**Figura 2.9:** Composición interna del equipo RISØ TL/OSL modelo DA-20 [82].

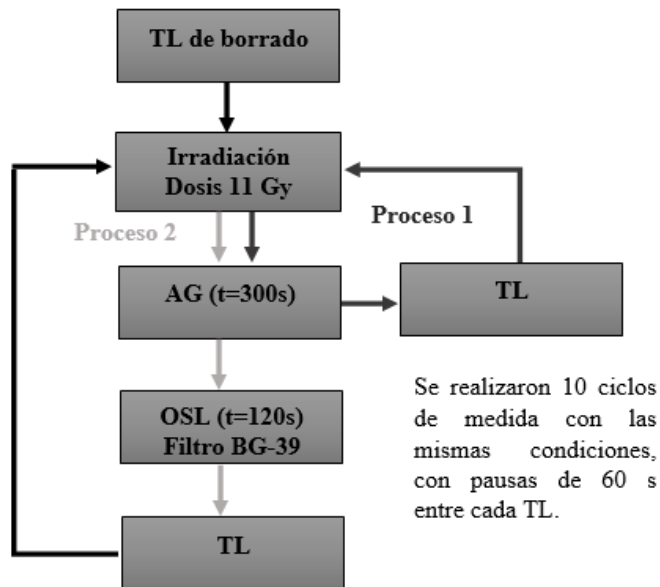
Las muestras fueron irradiadas con partículas beta ( $39 \text{ mCi}$ ,  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ,  $5.4 \text{ Gy/min}$ , con tiempos de irradiación desde 1 hasta 36000 segundo (10 horas)) y las mediciones OSL/TL fueron realizadas en el equipo RISØ TL/OSL modelo DA-20. La medida termoluminiscente fue desde temperatura ambiente hasta  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una razón de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C/s}$ . Para la obtención de las curvas OSL se utilizó el filtro BG 39, la estimulación fue llevada a cabo con un diodo laser de  $870 \text{ nm}$  durante 120 segundos, cuya potencia fue de  $130.5 \text{ mW/cm}^2$ .

En la figura 2.10 se observa el esquema experimental de la secuencia llevada a cabo para la obtención de las curvas TL, AG y OSL. La secuencia de medidas empieza con una TL de borrado previa a la irradiación y posteriores medidas TL, AG y OSL. La secuencia está conformada por tres procesos consecutivos, al finalizar cada proceso la muestra es irradiada otra vez antes de continuar con el siguiente proceso, con pausas de 60 segundos entre cada medida de TL.

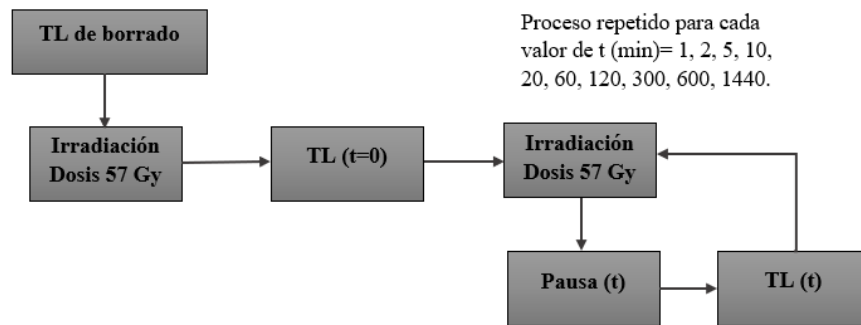


**Figura 2.10:** Esquema del procedimiento experimental para la obtención de las curvas TL, AG y OSL.

Para el estudio de repetibilidad las muestras fueron irradiadas con betas durante 300 segundos (11 Gy). Fueron realizadas 10 mediciones consecutivas con las mismas condiciones iniciales, la secuencia para el desarrollo de los experimentos consiste en dos procesos (1 y 2), después de terminar con el proceso 1, se continúa con el proceso 2 y se repite consecutivamente hasta completar 10 ciclos de mediciones bajo las mismas condiciones y dosis de irradiación como se ilustra en la figura 2.11.



**Figura 2.11:** Esquema del experimento de repetibilidad en las muestras de MD-HPHT.

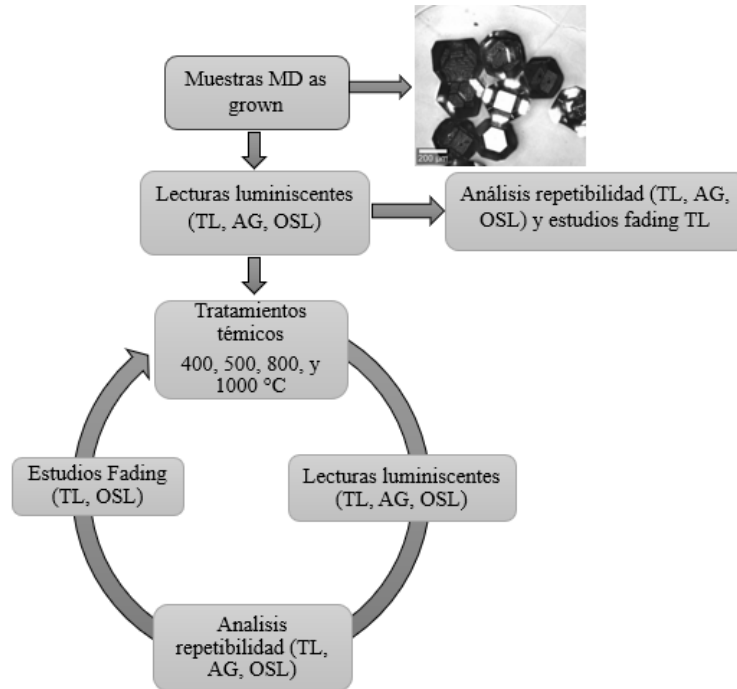


**Figura 2.12:** Esquema del procedimiento experimental del proceso de Fading TL.

Para el estudio de fading TL, las muestras fueron irradiadas previamente a una dosis de 57 Gy, las mediciones de la señal termoluminiscente se llevaron a cabo a diferentes tiempos de almacenamiento en condiciones de oscuridad y temperatura ambiente, una vez las muestras fueron irradiadas. Los tiempos de espera entre la irradiación y la medición de la señal TL fue desde un minuto hasta las 24 horas, como puede observarse en la figura 2.12.

### 2.3.2.3 Tratamientos térmicos

Las muestras fueron sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C, los cuales se llevaron a cabo durante 1h. Los TT se realizaron previamente a la exposición de la radiación seguida de la medida TL.



**Figura 2.13:** Esquema del estudio luminescente (TL, AG, OSL) y los TT empleados.

Los TT a 400 y 500 °C se realizó durante 1 hora en un horno de mufla Thermolyne™ al aire libre y los TT a 800 y 1000 °C se realizaron durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno, con la finalidad de evitar daños térmicos a las muestras.

En la figura 2.13 se ilustra el proceso del análisis luminescente y los TT, inicialmente en las muestras dadas por el proveedor, sin ningún tipo de modificación o tratamiento, se lleva a cabo el estudio luminescente (TL, AG, OSL) (ilustrado en la figura 2.10), luego se llevan a cabo los estudios de repetibilidad y fading (figura 2.11-2.12), después de este proceso las muestras son tratadas térmicamente y se repiten los procesos antes mencionados; lo cual se repite para todos los TT empleados.

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

Este capítulo tiene como objetivo presentar y dar a conocer de manera minuciosa los resultados obtenidos en los estudios de caracterización y estudios de luminiscencia en muestras comerciales de MD-HPHT.

### 3.1 Caracterización del Material

Como se hizo mención en la sección 2.3.1 el material de estudio fue clasificado según el rango de tamaño de los microdiamantes en cuatro muestras catalogadas como MD1 a MD4 (ver tabla 2.1), al no tener especificaciones de las condiciones de síntesis y por ende del tipo y nivel de defectos, impurezas y/o contaminantes presentes en el material, se hizo necesario el implementar diferentes técnicas de caracterización para establecerlos e inferir el nivel de participación en la respuesta luminiscente en las muestras.

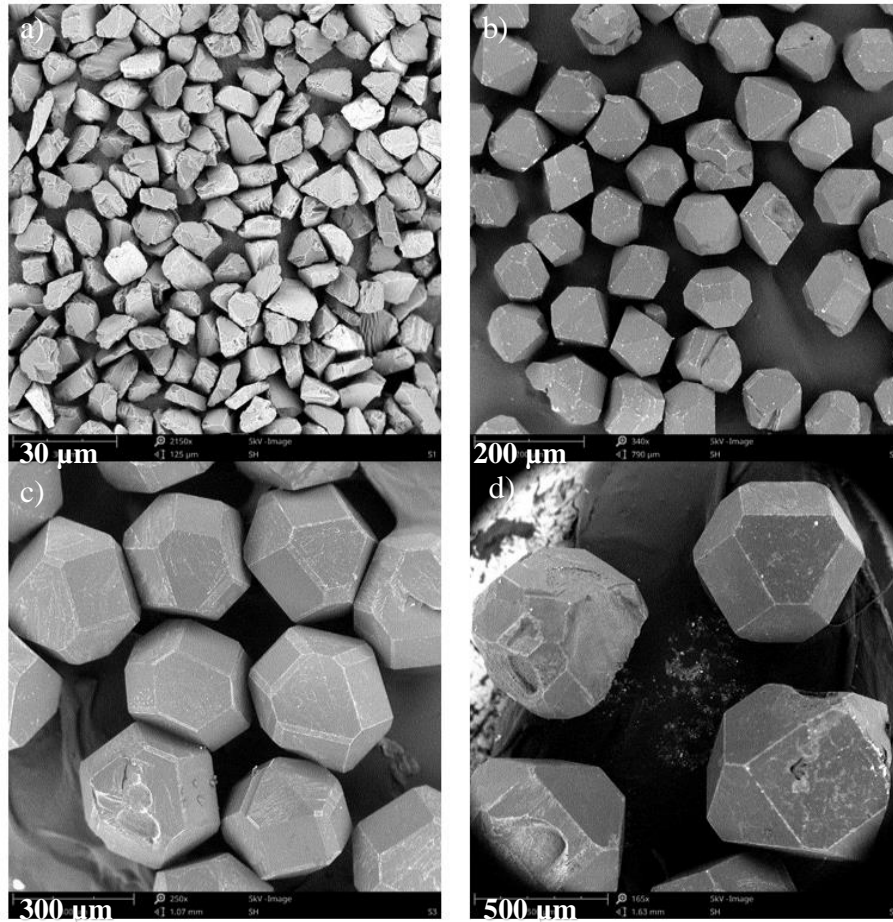
La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante los estudios SEM, XRD, Raman, PL, FTIR, XPS y EDS, dichos estudios proporcionarán información importante sobre las características estructurales, morfológicas, de carbono de hibridación  $sp^2/sp^3$  y de grupos funcionales presentes en los polvos comerciales de MD-HPHT.

#### *3.1.1 Morfología Superficial y Análisis Estructural Determinado por el Análisis SEM, XRD, Raman y PL*

Se determinó la morfología de las muestras mediante el SEM, en el cual mediante la técnica EDS permite determinar semi-cuantitativamente la composición elemental del material, mediante el análisis de los rayos X emitidos por las muestras. En la figura 3.1 se puede apreciar las micrografías de las muestras MD1, MD2, MD3 y MD4, las cuales exhiben la



diversidad estructural entre ellas. Los especímenes de microdiamantes exhiben diferentes morfologías; formas cúbicas, octaédricas, cubo-octaédricas y octaédricas truncadas las cuales son consistentes con los diamantes HPHT convencionales fabricados con sistemas Mg-Si-C y Fe-Ni-Ti-C [58, 59], dichas morfologías también han sido observadas en otros diamantes sintéticos [83] y también en microdiamantes naturales [84].



**Figura 3.1:** Imágenes SEM de las muestras comerciales de MD-HPHT mostrando formas cubo-octaédricas con caras  $\{100\}$  y  $\{111\}$ . a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.

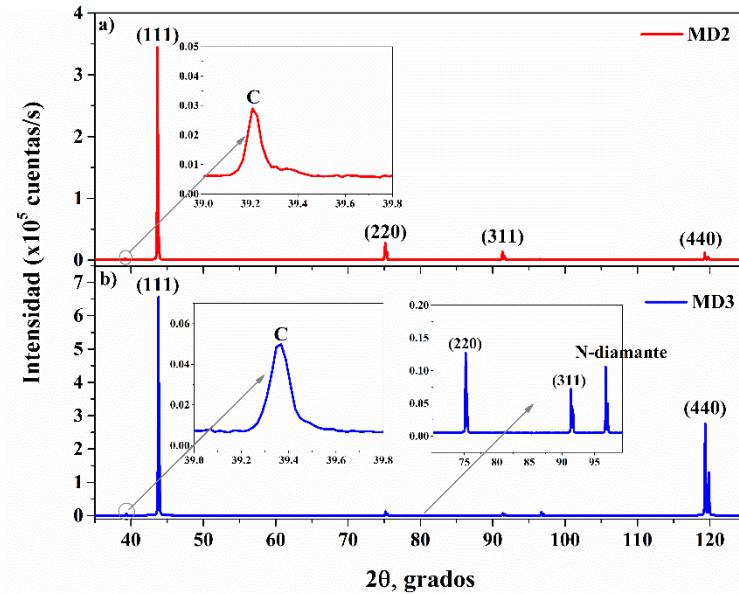
Las diferencias morfológicas entre las muestras de MD-HPHT pueden estar relacionadas con las condiciones iniciales de crecimiento en la síntesis de HPHT, como el

sistema de aleación de metales utilizado [8, 12, 58, 59, 83-85] y el uso de aditivos empleados en la síntesis [9-11, 61, 86]. Se ha descrito que los cristales de diamantes sintéticos de 100  $\mu\text{m}$  de morfología similar tienen una forma octaédrica cúbica con facetas en su mayoría hexagonales  $\{111\}$  y cúbicas  $\{100\}$ , y un patrón XRD que indica los reflejos del diamante (111) y (220) [12, 87]. Las morfologías de las muestras MD3 y MD4 (Fig. 1) son similares y muestran facetas octaédricas  $\{111\}$  y cúbicas  $\{100\}$ , con estructuras de diamante análogas informadas en otros lugares [87, 88]. Las caras del cristal muestran evidentes daños superficiales y partículas adheridas, probablemente producidas durante los procesos de fabricación y tratamiento.

La Figura 3.2 muestra los espectros XRD para las muestras de MD-HPHT MD2-MD3, las cuales exhiben el patrón de difracción característicos de las fases cristalinas del diamante, los cuales tienen como valores  $2\theta \sim 43.7^\circ, 75.4^\circ, 91.4^\circ$  y  $119.5^\circ$ , que corresponden a las reflexiones (111), (220), (311) y (440) respectivamente. El anterior resultado es común para todas las muestras de MD-HPHT. Se puede observar con facilidad que los espectros son dominados por dos picos intensos ubicados  $2\theta \sim 43.7^\circ$  y  $119.5^\circ$  que son característicos de los picos de difracción (111) y (440) para la fase cúbica en el diamante. Las diferencias en la intensidad de los picos de difracción indican que las muestras de microdiamantes en las muestras no están orientadas al azar y tienen una orientación preferida, que puede variar para diferentes muestras, como se ha observado en películas de diamante crecidas por HF-CVD [41].

Adicionalmente a los picos de difracción antes mencionado para el diamante, se evidencia que los difractogramas de todas las muestras presentan un pico alrededor de los  $39.3^\circ$  (figura 3.2a-b) que puede ser asociado a la presencia de carbono en la muestra, como se ha observado en películas de carbono tipo diamante [89] y en las muestras de mayor tamaño (MD3-MD4) exhiben adicionalmente otro pico alrededor de  $96.6^\circ$  (figura 3.2b), el cual, puede asociarse a la presencia de N-diamond [90, 91], como se ha observado igualmente en películas de carbono tipo diamante [89]. La estructura del N-diamond ha sido estudiada y dentro de las explicaciones se tiene que esta puede corresponder a una fase intermedia entre

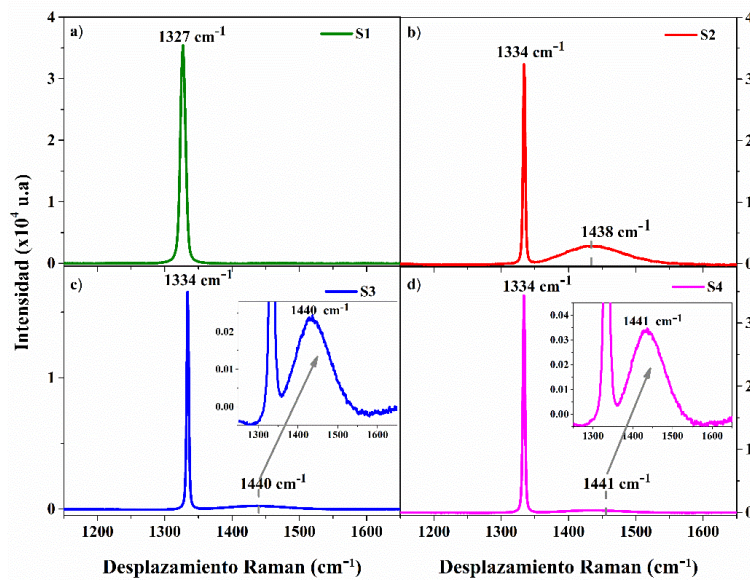
la estructura romboédrica del grafito y diamante [90], así mismo se ha analizado la transición grafito a diamante y el papel del diamante hexagonal como producto final [91].



**Figura 3.2:** Patrón de XRD de las muestras MD-HPHT a) MD1 y b) MD3, el cual muestra los picos de difracción característicos para el diamante (111), (220), (311) y (440).

Las diferencias en la orientación cristalina y las características del patrón XRD pueden estar relacionadas con las variedades morfológicas observadas en las imágenes SEM de la figura 3.1, lo que es consistente con los resultados informados en películas orientadas al azar y con orientación preferencial en diamantes sintéticos, sintetizados por plasma de microondas CVD [87] y métodos HPHT [12]. Las diferentes morfologías y orientaciones están determinadas por las condiciones de crecimiento. Los diamantes HPHT sintéticos pueden exhibir una morfología cubo-octaédrica basada en las caras {111}, {100}, {110} y {113} [10, 85, 92]. Se han observado características similares de morfología y orientación en el diamante sintetizado por HF-CVD, que depende de la composición de la mezcla de gases utilizada [45, 93]. La mayoría de los microdiamantes HPHT que se muestran en las figuras 3.1b-3.1d exhiben formas cubo-octaédricas basadas en las caras {100} y {111}.

La espectroscopía Raman es una técnica de espectroscopía molecular no destructiva que permite determinar los enlaces de carbono (diamante  $sp^3$ , grafito  $sp^2$ , enlace  $sp^2$ - $sp^3$  desordenado y también carbono amorfo) sin destruir o alterar la muestra. Los valores para el pico y las bandas presentes en los espectros Raman se determinaron ajustando los datos de los espectros experimentales a una función lorentziana (pico Raman principal) y gaussiana (carbono amorfo). Como se ha descrito en la sección 2.3.2.1, las medidas Raman fueron realizadas con dos equipos y dos longitudes de onda diferentes.



**Figura 3.3:** Espectro Raman para las muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4 obtenido utilizando el láser Nd:YAG con  $\lambda_{exc}$  de 532 nm. El pico principal corresponde a la línea Raman de primer orden para diamante.

La figura 3.3 muestra el espectro Raman de las muestras MD1-MD4 obtenidos utilizando el láser Nd:YAG con  $\lambda_{exc}$  de 532 nm. Los espectros exhiben un pico principal alrededor de  $1327\text{ cm}^{-1}$  para la muestra MD1, y alrededor de  $1334\text{ cm}^{-1}$  para las muestras MD2-MD4 correspondiente a la línea Raman de primer orden para diamante, así como una evidente banda alrededor de  $1440\text{ cm}^{-1}$  que se ha relacionado con segmentos trans-poliacetileno ( $(C_2H_2)_n$ ) en los límites de grano [94]. Este compuesto polimérico generalmente se encuentra en los diamantes CVD [95], su presencia en diamantes HPHT puede asociarse

con un ambiente rico en hidrógeno durante las condiciones de crecimiento y con los diferentes aditivos utilizados como silicatos, ácido cítrico y adamantanos halogenados, entre otros [9-11]. Más adelante se demostrará que las muestras de MD-HPHT poseen diferentes grupos funcionales, incluidos los compuestos por H y O, lo que puede explicar el componente trans-poliacetileno observado en las muestras de MD-HPHT que se muestran en la figura 3.3.

La tabla 3.1 muestra los valores para la posición y el ancho completo a la mitad de los máximos (FWHM) para el pico Raman asociado al diamante y la banda asociada a la presencia de trans-poliacetileno para todas las muestras de MD-HPHT. Estos valores son útiles para evaluar las estructuras cristalinas y desordenadas de las muestras de diamantes [95, 96]. La forma y posición de los picos de diamante presentes en el espectro Raman se determinaron ajustando los datos espectrales experimentales a una función lorentziana y gaussiana, definidas por las ecuaciones 3.1 y 3.2, con un valor de coeficiente de determinación igual a 0.98.

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3.1)$$

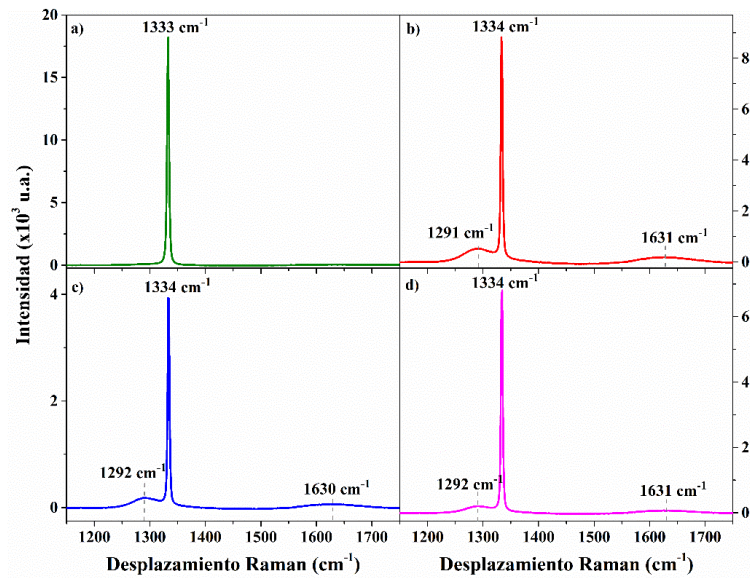
$$y = y_0 + \frac{A}{w \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}}} \exp\left(-4 \ln(2) \frac{(x - x_c)^2}{w^2}\right) \quad (3.2)$$

Donde  $x_c$  es el centro del pico,  $w$  es el FWHM,  $A$  es el área del pico e  $y_0$  es la intensidad inicial.

**Tabla 3.1:** *Parámetros del pico y banda Raman en las muestras MD-HPHT presentados en la figura 3.3.*

Muestras	$x_c$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$w$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Modelo
MD1	1326.97	7.36	Lorentz
MD2	1334.17	2.97	Lorentz
	1438.23	77.55	Gaussian
MD3	1334.02	2.99	Lorentz
	1439.95	57.59	Gaussian
MD4	1333.85	3.15	Lorentz
	1440.81	51.29	Gaussian

El análisis Raman con  $\lambda_{\text{exc}}$  de 532 nm, nos permite evaluar la calidad del diamante de las muestras MD-HPH asociadas con el pico Raman de primer orden para el C ( $\text{sp}^3$ ) alrededor de  $1334 \text{ cm}^{-1}$  y el componente trans-poliacetileno alrededor de  $1440 \text{ cm}^{-1}$ . El ligero desplazamiento del pico Raman de primer orden se debe al efecto del tamaño de las muestras de microdiamantes. Por otro lado, la presencia de la banda trans-poliacetileno indica que tal vez esta banda se deba al método de síntesis, tratamientos químicos o aditivos utilizados durante el proceso de fabricación [8-11].



**Figura 3.4:** *Espectro Raman para las muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4 obtenidos mediante el láser Excelsior® CW Laser  $\lambda_{\text{ex}}$  de 473 nm. El pico principal corresponde a la línea Raman de primer orden para el diamante.*

La figura 3.4 muestra los espectros Raman de las muestras de microdiamantes, obtenidos mediante el láser Excelsior® CW Laser con  $\lambda_{\text{ex}}$  de 473 nm, que presentan un pico estrecho de alrededor de  $1334 \text{ cm}^{-1}$  y dos bandas adicionales alrededor de  $1292$  y  $1631 \text{ cm}^{-1}$ . El pico de diamante Raman para el enlace de carbono hibridado  $\text{sp}^3$  está relacionado con el pico alrededor de  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , este valor es consistente con el crecimiento de diamantes HPHT con un sistema que contiene Mg [57]. Las bandas ubicadas en  $1280 \text{ cm}^{-1}$  y alrededor de  $1620$ - $1640 \text{ cm}^{-1}$  han sido observadas en diamantes CVD dopados e irradiados, que se atribuyen a la presencia de carbono amorfo con enlace  $\text{sp}^2$  [50].

Los parámetros del pico Raman para el diamante y bandas asociadas a la presencia de carbono amorfo se presentan en la tabla 3.2. Siendo  $x_c$  el centro del pico,  $w$  es el FWHM,  $A$  el área del pico e  $y_0$  la intensidad inicial.

**Tabla 3.2:** *Parámetros del pico y banda Raman en las muestras MD-HPHT presentados en la figura 3.4.*

Muestras	$x_c \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$w \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Modelo
MD1	1332.78	3.59	Lorentz
	1333.60	3.22	Lorentz
MD2	1291.16	59.09	Gaussian
	1631.19	120.40	Gaussian
MD3	1333.75	3.03	Lorentz
	1292.26	51.76	Gaussian
	1630.48	123.60	Gaussian
MD4	1333.80	3.06	Lorentz
	1292.03	52.35	Gaussian
	1631.11	122.86	Gaussian

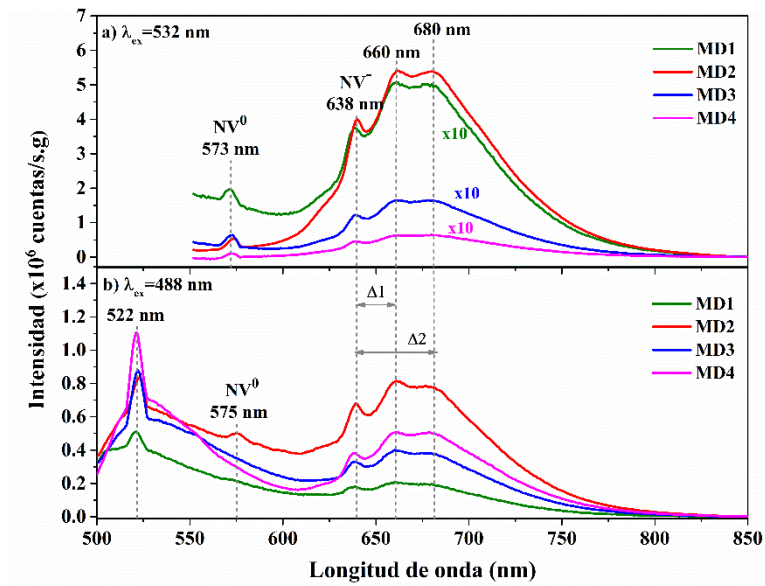
Queda claro entonces que el análisis Raman permitió evaluar además de la alta calidad de las muestras MD-HPHT, a través de la identificación del diamante Raman de primer orden alrededor de  $1334 \text{ cm}^{-1}$ , tanto con  $\lambda_{\text{ex}}$  de 532 y 473 nm, y otras componentes adicionales asociadas a la presencia de trans-policetileno ( $\lambda_{\text{ex}}$  de 532 nm) y dos componentes adicionales alrededor de  $1292$  y  $1631 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{ex}}$  de 473 nm) que permiten identificar las

contribuciones de carbono amorfo y enlaces  $sp^2$ , así como detectar la naturaleza de la síntesis de crecimiento y los posibles aditivos utilizados en el proceso HPHT.

Los espectros de PL de todas las muestras de MD-HPHT fotoexcitadas con longitudes de onda de 532 y 488 nm a temperatura ambiente se muestran en la figura 3.5a, 3.5b, respectivamente. Los espectros de PL se normalizaron en función de la masa utilizada en las medidas PL; las masas de las muestras fueron 0.695 g para MD2-MD4 y 0.23 g para la muestra MD1, la diferencia entre las masas utilizadas obedece a que para la muestra de menor tamaño solo se observaba una banda amplia utilizando la misma cantidad de masa que para las otras muestras (MD2-MD4), por lo que se realizaron diferentes pruebas variando la cantidad de masa encontrando que con 0.23 g se evidencia la presencia de los picos asociados a centros ópticos en el espectro PL al igual que con las otras muestras; cabe mencionar que para las muestras MD2-MD4 el proceso para determinar la masa utilizada para el estudio PL fue el mismo que en la muestra MD1.

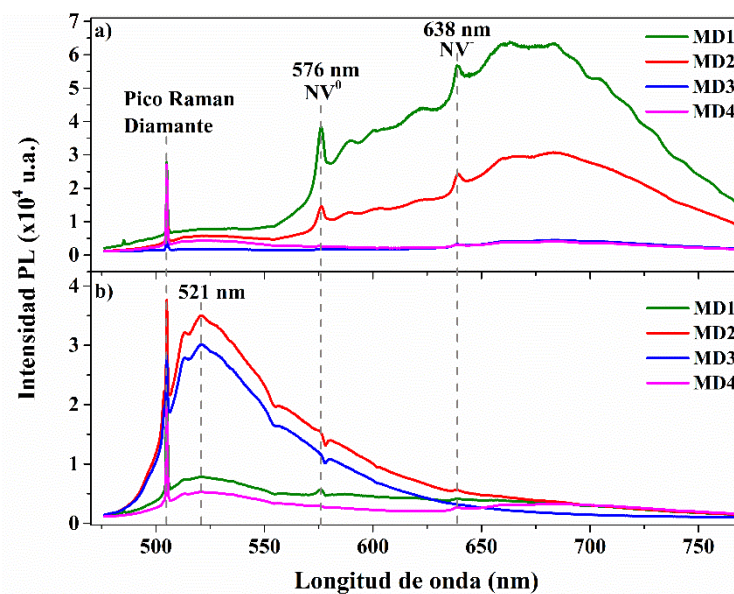
La excitación con láser de 532 y 488 nm es útil para analizar centros NV y defectos inducidos por radiación en diamantes sintéticos [97]. Los espectros de PL muestran dos bandas de emisión a 638 nm y 573 nm atribuidas a las líneas de fonones cero (ZPL) de los centros asociados a los estados de carga negativa y neutra de los centros de vacantes de nitrógeno  $NV^-$  y  $NV^0$ , respectivamente [98]. Estas bandas aparecen en todas las muestras, aunque en intensidades altas para las muestras MD3 y MD4, como se muestra en la figura 3.5a, y se encuentran típicamente en diamantes que contienen nitrógeno de diversos orígenes [22, 50, 99]. Además, se observa un pico de PL a 522 nm en todas las muestras cuando se excitan con un láser de 488 nm (figura 3.5b), que se ha observado en diamantes sintéticos que contienen níquel y nitrógeno, cultivados mediante el método de gradiente de temperatura [50, pp. 250]. Un complejo de defecto de níquel-nitrógeno a 523.2 nm ha sido identificado por PL excitado con luz de 365 y 430 nm en diamante sintético cultivado a partir del sistema Ni-Fe-C que contiene una alta concentración de nitrógeno y níquel [100]. La amplia banda de PL de 650 a 750 nm está bien documentada y se ha relacionado con diamantes sintéticos que contienen nitrógeno que crecen en presencia de Ni, Si y con centros de agregados de nitrógeno [45, 50].





**Figura 3.5:** Espectros PL para las muestras MD-HPHT obtenidas usando a)  $\lambda_{ex}$  de 532 nm y b)  $\lambda_{ex}$  de 488 nm de luz de 20 mW. Las intensidades se normalizaron en función de la masa empleada.

El estudio PL se complementó realizando otras medidas con otro equipo y láser de excitación, como se ha descrito en la sección 2.3.2.1. Las medidas de micro-PL para las muestras MD-HPHT excitadas con un láser de 473 nm se exhiben en la figura 3.6. Las muestras presentan dos comportamientos diferentes para los espectros PL (figura 3.6a, 3.6b), teniendo una forma similar a los espectros plasmados en la figura 3.5, con una alta contribución de defectos relacionados con la banda alrededor de 522 nm (figura 3.6b). El comportamiento antes mencionado es común para todas las muestras de MD-HPHT, en un principio dicho comportamiento fue asociado al hecho de que las medidas fueron realizadas en microcristales diferentes para cada muestra, pero al realizar medidas en un mismo microcristal se encontró que a pesar de ser el mismo MD y que la medida fue realizada en la misma cara, el espécimen presenta formas diferentes para los espectros PL al medir en dos puntos diferentes de la mencionada cara.

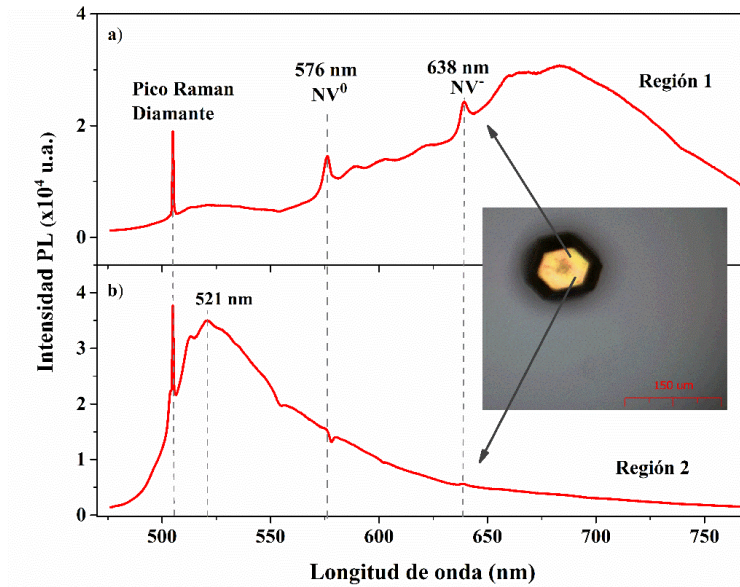


**Figura 3.6:** Espectros PL para las muestras MD-HPHT foto-excitados con  $\lambda_{ex}$  473 nm. Las muestras presentan dos formas de espectro diferentes a) y b).

La figura 3.7 muestra los espectros PL para un MD de la muestra MD2, que exhibe dos formas espectrales diferentes, del mismo modo que los espectros mostrados en la figura 3.6, para dos puntos distintos; las cuales están indicados por flechas como regiones 1 y 2, en donde fue realizado las medidas de PL. Adicionalmente, en los espectros PL también es posible observar una banda muy estrecha asociada al pico Raman, el valor relacionado a la posición del pico Raman en los espectros de PL dependerán de la longitud de onda de excitación utilizada, como se explica en el apéndice A.

Este resultado implica que los espectros PL dependen del sitio, debido a los defectos de la superficie no homogénea y la distribución de enlaces de carbono en el cristal. Los espectros PL para las regiones 1 y 2 (figuras 3.7a, 3.7b) exhiben dos bandas de emisiones a 575 nm y 638 nm atribuidas a las líneas de fonón cero (ZPL) del estado de carga neutral y negativo de los centros nitrógeno vacancia  $NV^0$  y  $NV^-$ , respectivamente [50]. En la Región 1, los centros de NV presentan altas intensidades en contraste con la Región 2. La relación de intensidades entre los centros de NV indica un comportamiento típico en diamantes que

contienen nitrógeno de diversos orígenes informados en otros lugares [58, 101]. Además, en la región 2, se observa un pico PL a 522 nm, que posiblemente puede estar relacionado con la composición de níquel y nitrógeno en diamantes HPHT cultivados por el método de gradiente de temperatura [102].



**Figura 3.7:** Espectros PL comparativos para un microdiamante de la muestra MD2 fotoexcitado con  $\lambda_{ex}$  de 473 nm en dos sitios diferentes a) Región 1 y b) Región 2.

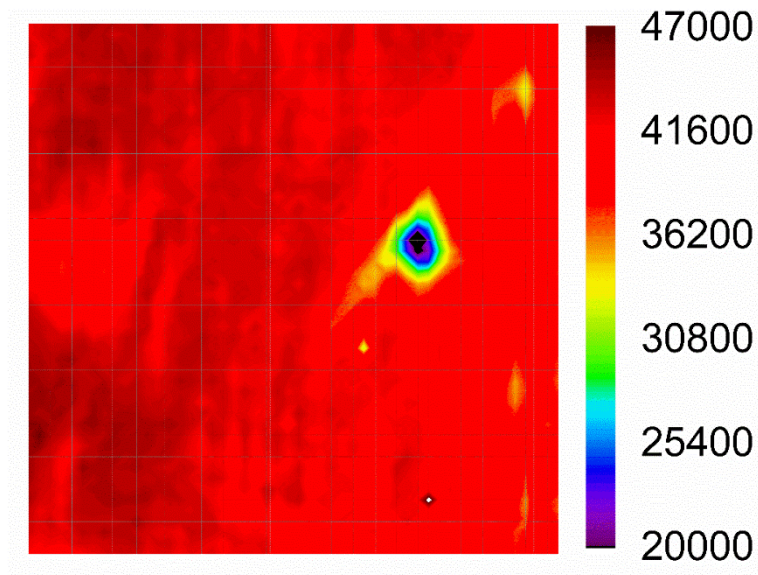
Los espectros PL que son mostrados en las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 indica que las muestras de MD-HPHT MD1-MD4 contienen impurezas de nitrógeno y níquel que son responsables de la firma óptica de diferentes tipos de defectos relacionados con el nitrógeno y el níquel. Adicionalmente, las diferencias en el comportamiento de los espectros PL demuestran la diversidad de defectos superficiales relacionados con los residuos de nitrógeno, níquel y otras impurezas que proporcionan información sobre las fuentes de carbono y el catalizador utilizado durante el procedimiento de síntesis.

### **3.1.1.1 Efecto del TT en el estudio de Raman y PL.**

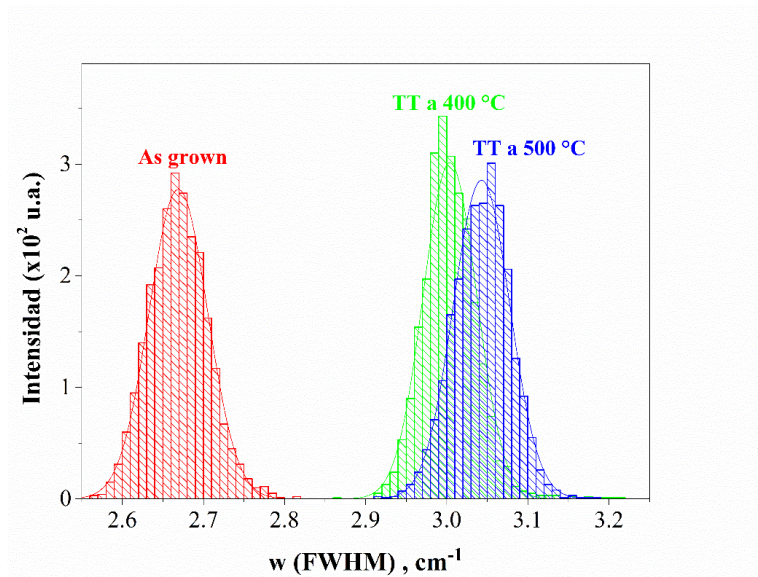
Los resultados encontrados en los estudios de PL constatan que las muestras presentan inhomogeneidad entre los contaminantes y/o defectos presentes en las muestras y entre especímenes para cada muestra, por lo que para determinar y analizar la contribución del TT en el comportamiento del Raman y PL para las muestras de MD-HPHT fue necesario diseñar un nuevo esquema y procedimiento experimental que permitiera inferir el efecto del TT.

Para este estudio se escogió un MD al azar de la muestra MD4, con la única condición de tener al menos una cara fácilmente distinguible. Con el MD escogido se eligió una cara y se tomó una sección cuadrada de  $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  para realizar las medidas. Para garantizar que se está trabajando y midiendo en la misma sección se tomó como punto de referencia un pequeño defecto presente en la superficie del MD, tal como se puede observar en la figura 3.8.

El láser utilizado para este estudio fue de 473 nm, igual que en los estudios anteriores para la PL. Para el estudio se realizó un barrido con el láser en toda la sección antes mencionada con pasos de  $1\ \mu\text{m}$  entre cada medida, obteniendo un total de 2500 espectros. Este estudio fue realizado para la misma sección en el mismo MD as grown y sometido a TT de 400 y 500 °C. En la figura 3.8 se muestra el gráfico del mapeo Raman para las medidas de intensidad en la sección tomada del MD, el gráfico muestra un patrón de colores asociados a la intensidad medida en cada punto, la mancha que representa a valores de intensidad más baja es debido a que hay un pequeño defecto (hueco) en la superficie del MD, el cual fue utilizado como punto de referencia para las medidas después de someter las muestras a los TT de 400 y 500 °C.



**Figura 3.8:** Mapa Raman ( $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ ) para la intensidad del pico Raman del diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown.



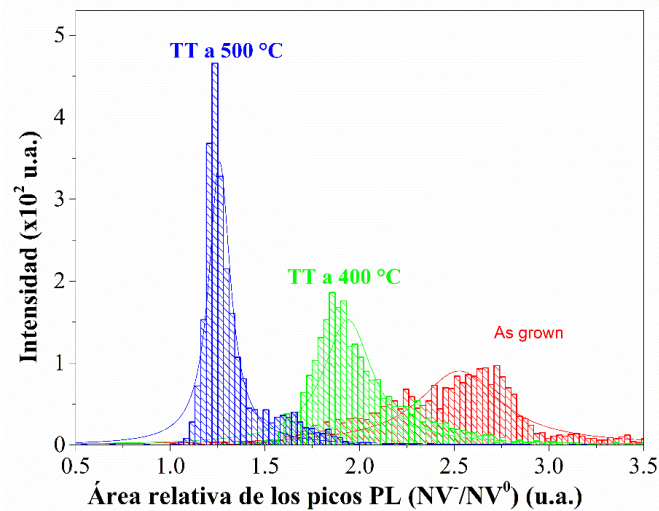
**Figura 3.9:** Histogramas del ancho de banda del pico Raman del diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown y sometido a TT de 400 y 500 °C (1 hora).

Se analizaron posición y ancho del pico Raman, así como la relación entre las intensidades de los centros NV. Para evidenciar el efecto del TT los datos fueron



representados mediante histogramas, ya que al tratar con una cantidad significativa de datos es necesario valernos de la estadística. En la figura 3.9 se exhibe el análisis estadístico de cómo afecta el TT al ancho de banda en el pico Raman, donde claramente se observa que el pico Raman se va ensanchando a medida que incrementa la temperatura del tratamiento al cual la muestra es sometida (400 y 500 °C). No se muestran el gráfico referente al efecto del TT con la posición Raman ya que los cambios son insignificantes.

En el análisis PL el estudio se enfocó en las intensidades de los centros NV y las relaciones entre estas. En la figura 3.10 se muestran el análisis entre las intensidades relativas entre los centros NV, se puede observar que a medida que la muestra se somete a los TT de 400 y 500 °C, la distribución entre las intensidades de los centros NV se va haciendo más uniforme y la intensidad se ve incrementada, lo cual es consistente con estudios realizados a diferentes tipos de diamante, en los cuales para TT a 400 °C hay un incremento en las vacancias negativas e  $I^0$ , permaneciendo la producción de vacancias negativas con el TT a 500 °C [63, 64].



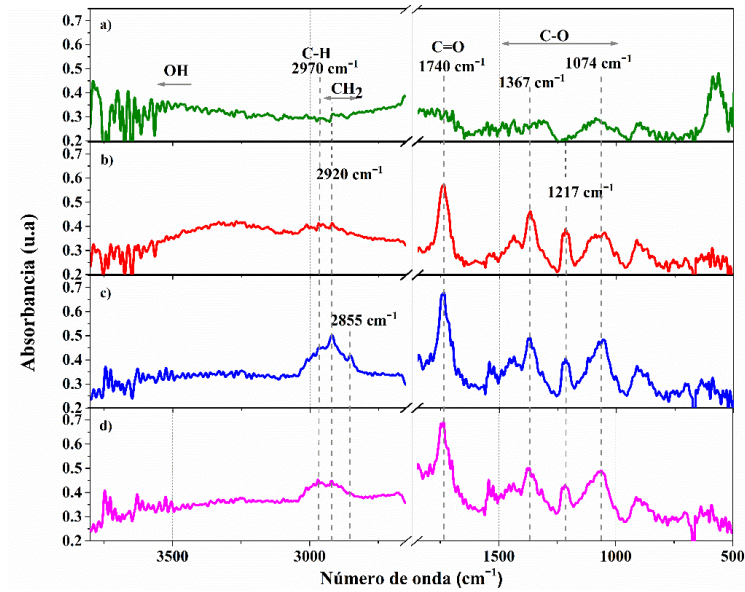
**Figura 3.10:** Histogramas de las áreas relativas entre los centros NV en los espectros PL para el diamante en un microdiamante de la muestra MD4 as grown y sometido a TT de 400 y 500 °C (1 hora).

### ***3.1.2 Composición superficial determinada por los estudios FTIR, XPS y EDS***

Se ha demostrado que la FTIR ofrece una forma única de identificar los grupos funcionales superficiales presentes en los ND sintéticos [19]. Para los polvos comerciales de ND analizados por espectroscopía FTIR se denota la presencia de grupos funcionales de carbono y moléculas adsorbidas en la superficie de las muestras, que estaban relacionadas con los grupos C=O (1740-1757  $\text{cm}^{-1}$ ), C-H (2853-2962  $\text{cm}^{-1}$ ) y Vibraciones O-H (3280-3675  $\text{cm}^{-1}$  de estiramiento y 1640-1660  $\text{cm}^{-1}$  de flexión), atribuidas a los grupos funcionales adsorbidos -COOH, -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>3</sub> y -OH unidos a la superficie de los ND [20].

Para el estudio FTIR de las muestras MD-HPHT se han utilizado diez especímenes diferentes seleccionados de las mismas muestras del lote para las muestras MD1-MD4. La figura 3.11 muestra los promedios de 10 mediciones para los diferentes especímenes del mismo lote de cada muestra de MD-HPHT. Los espectros de FTIR de las muestras indican una estructura máxima de FTIR análoga para todas las muestras, excepto para la muestra MD1 que tiene la distribución de tamaño de partícula más pequeña (10-14 micras). En las muestras MD3-MD4, la presencia de grupos funcionales C-H es evidente con carbono hibridado sp<sup>3</sup> ubicado en 2855, 2920 y 2970  $\text{cm}^{-1}$ , que están relacionados con los tramos alifático CH<sub>2</sub> simétrico, CH<sub>2</sub> antisimétrico y alqueno C-H, respectivamente [19]. Estas bandas se han observado en diamantes sintéticos, naturales, tratados con HPHT que contienen nitrógeno en forma sustitucional y diamantes tratados con procesos múltiples [102, págs. 176].

Asimismo, otro pico de alta intensidad ubicado en 1740  $\text{cm}^{-1}$  está asociado con la vibración de estiramiento del enlace C=O. La región de 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la huella digital FTIR para el material, contiene varios picos en todas las muestras, que están significativamente influenciados por los modos de flexión de los grupos funcionales de la superficie que dan lugar a vibraciones espectrales de alta intensidad en 1217  $\text{cm}^{-1}$  y en 1367  $\text{cm}^{-1}$ , y una banda de menor intensidad en 1074  $\text{cm}^{-1}$ .

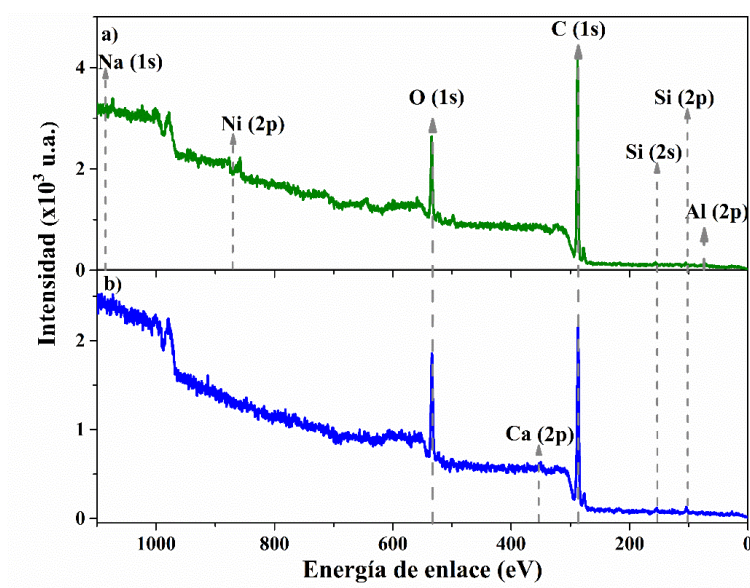


**Figura 3.11:** Espectros FTIR de muestras MD-HPHT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.

En la muestra MD1, se nota una banda ancha de baja intensidad en la región de 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace OH [19], posiblemente asociada con la condición de crecimiento y los aditivos utilizados durante el proceso de síntesis. Los espectros FTIR y los grupos de superficie medidos en las presentes muestras MD-HPHT son comparables con los informados para diamantes monocristalinos grandes HPHT [10] y nanodiamantes producidos comercialmente [21]. Por lo tanto, con la presencia de los grupos  $-\text{CH}_2-$  asimétricos con enlace  $\text{sp}^3$  (2920  $\text{cm}^{-1}$ ), el modo de estiramiento C-H debido al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo  $-\text{CH}_3$  con enlace  $\text{sp}^3$  (2960  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace C=O (1740  $\text{cm}^{-1}$ ), y los grupos OH correspondientes (3500-3750  $\text{cm}^{-1}$ ), sugieren que el hidrógeno y el oxígeno se incorporan en la superficie de los MD-HPHT. Los efectos de los aditivos de oxígeno e hidrógeno en la síntesis de monocristales HPHT grandes en la microestructura, las características Raman, FTIR y XPS se han investigado recientemente, lo que confirma la coexistencia de hidrógeno y oxígeno con la estructura cristalina de diamante sintetizada [10].



Se obtuvo información adicional sobre las composiciones y los grupos funcionales en las superficies de los MD al examinar los espectros XPS del estudio por baja resolución de las muestras de MD-HPHT. Los espectros XPS de baja resolución para las muestras MD1 y MD3 se muestran en la figura 3.12, lo que indica la presencia de carbono (C1s a 285 eV), oxígeno (O1s a 532 eV), silicio (Si 2s, 2p), aluminio (Al2p), níquel (Ni2p), sodio (Na1s) y calcio (Ca2p) para las muestras MD1 y MD3. En contra parte, para las muestras MD2 y MD4, los espectros XPS exhibieron solo C1s, O1s y Si. La composición elemental reveló que el carbono es el componente principal en la superficie de las muestras con una concentración atómica de alrededor del 79-86 %, seguido por el oxígeno con una concentración atómica de alrededor del 12-17 %, como se muestra en la tabla 3.3. Los otros elementos corresponden a menos del 5 % de la concentración atómica total en la superficie.

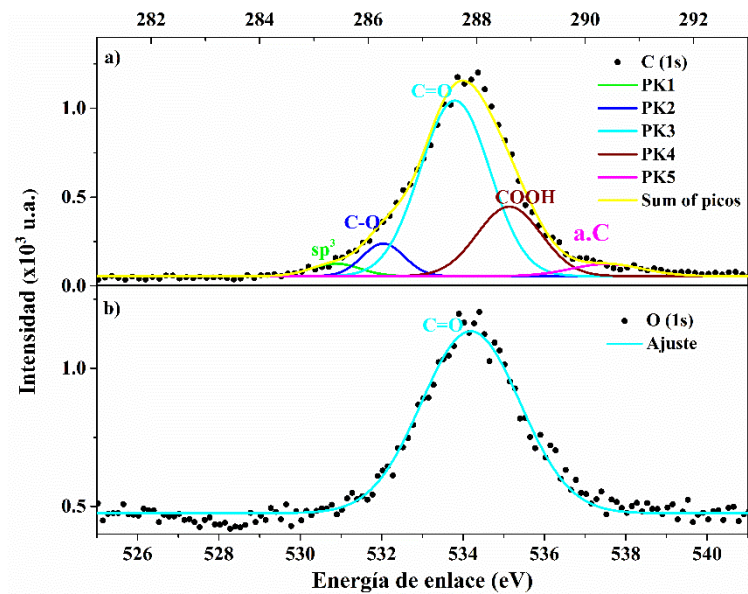


**Figura 3.12:** Espectros XPS de baja resolución para las muestras MD-HPHT a) MD1 y b) MD3.

**Table 3.3:** *Composición elemental de las muestras MD-HPHT mediante el estudio de XPS.*

<b>Muestras</b>	<b>Elemento</b>	<b>Concentración atómica [a. %]</b>
MD1	C	83.33
	O	13.10
	Si	1.24
	Al	1.20
	Ni	0.66
	Na	0.47
MD2	C	86.24
	O	12.73
	Si	1.03
MD3	C	79.47
	O	17.15
	Si	2.58
	Ca	0.80
MD4	C	86.55
	O	12.04
	Si	1.41

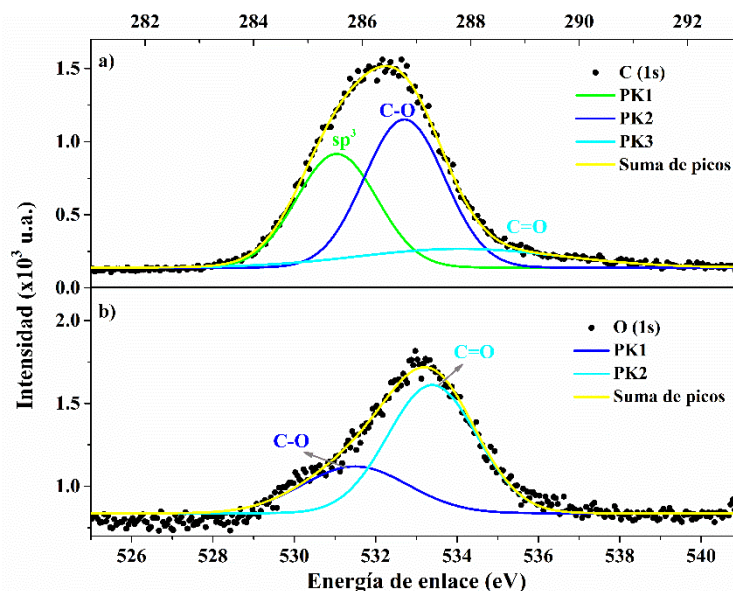
Previamente se mencionó la dependencia entre las propiedades superficiales con su terminación química y las principales terminaciones superficiales. La posición del pico para las regiones C1s y O1s es ligeramente diferente para los diamantes de superficie terminados en H y terminados en O [103]. La presencia del pico C-O en los espectros C1s puede indicar la naturaleza de la terminación superficial de las muestras porque estas contribuciones se observan claramente en los diamantes terminados en O, en contraste con los diamantes terminados en H en los que estas contribuciones están ausentes [103].



**Figura 3.13:** Deconvolución del espectro XPS de alta resolución de la muestra MD1 en las regiones a) C (1s) y b) O (1s).

Se llevó a cabo un estudio de alta resolución en las regiones de carbono y oxígeno, ya que la región C1s se usa comúnmente para caracterizar la química de la superficie con el análisis de los grupos funcionales presentes, de modo que el pico C1s se deconvolucionó utilizando cinco energías de enlace a 284.5 ( $sp^2$ ), 285.1 ( $sp^3$ ), 286.3 (C-O), 287.6 (C=O) y 290.4 eV (a-C), valores tomados de otros estudios XPS para diamante [104, 105]. El ajuste del pico C1s para las muestras MD1 y MD2 se presentan en las figuras 3.13a y 3.14b, respectivamente. La deconvolución para C1s y O1s exhibió una alta contribución de los grupos funcionales C-O y C=O en la superficie de las muestras, también inclusiones de carbono  $sp^2$  y carbono amorfo (a-C) para todas las muestras, y grupo COOH para la muestra MD1. Por lo tanto, las contribuciones de C-O generalmente se pueden vincular a las fases de carbono  $sp^2$  y evidencian la naturaleza superficial de la terminación O de las muestras [103]. Sin embargo, en la muestra MD2 no se evidencia la presencia de a-C en su superficie, siendo más notoria la contribución  $sp^3$ , lo cual puede relacionarse a que esta muestra presenta una menor contribución de los grupos funcionales en su superficie. Para las muestras MD3 y MD4 las deconvoluciones del pico C (1s) son similares a lo exhibido en la muestra MD1 (figura 3.13), a excepción del pico asociado al grupo COOH, que solo se observa en la

muestra MD1 como se mencionó anteriormente. Los grupos funcionales determinados son congruentes con los resultados anteriores en el análisis FTIR.

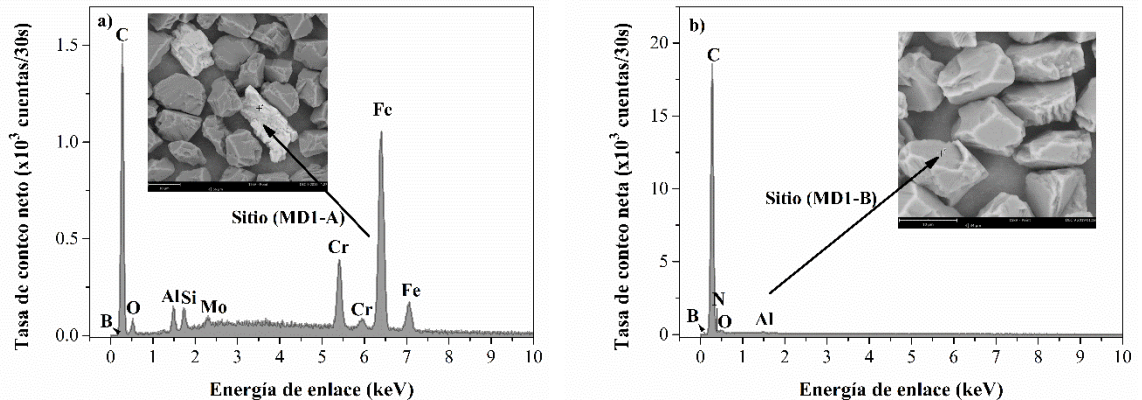


**Figura 3.14:** Deconvolución del espectro XPS de alta resolución de la muestra MD2 en las regiones a) C (1s) y b) O (1s).

Las mediciones de EDS se realizaron en diferentes lugares para distintos especímenes de cada lote de las muestras MD1-MD4. Los espectros EDS para dos sitios diferentes de los cristales de MD-HPHT se representan en las figuras 3.15-3.18 para las muestras MD1-MD4. El contenido elemental se describe en la tabla 3.4, el cual indica una fuerte dependencia de la composición en la ubicación del sitio bajo inspección. Se presentan diferencias en los tipos de elementos presentes en los puntos o sitios donde se llevaron a cabo las mediciones EDS y la estimación porcentual de las concentraciones por peso (wt %). Hay que tener en cuenta que la profundidad con que penetran los electrones en el análisis EDS es de 0.2-2  $\mu\text{m}$ , por lo cual las composiciones presentadas en las muestras de MD-HPHT es de manera superficial.

En la figura 3.15 se muestran los espectros EDS, para dos casos representativos de la muestra MD1, uno donde se exhiben el comportamiento general de los defectos presentes en los MD y otro donde visiblemente los MD son diferentes no solo por el tamaño, sino que también son más “brillantes” que los otros, lo que puede estar asociado a una mayor variedad

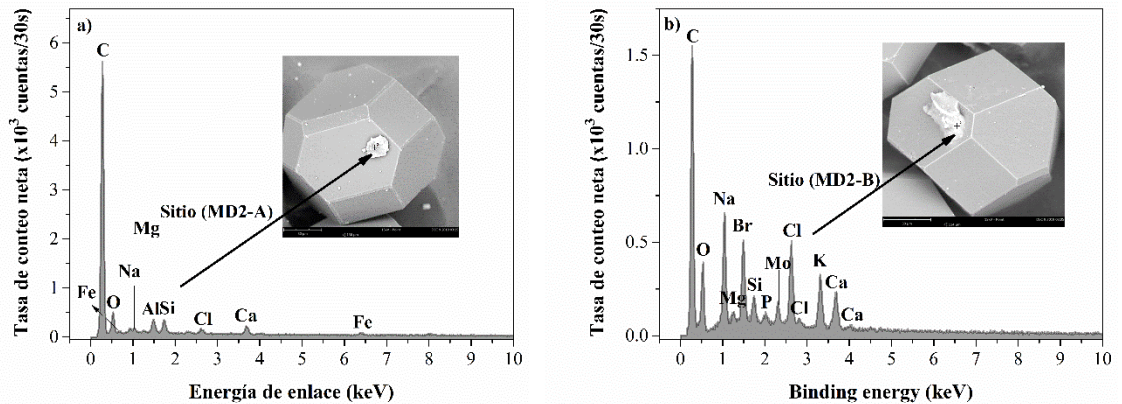
de elementos presentes. Las concentraciones de Carbono el primer caso (figura 3.15b) representan el 83.7 % de la concentración total en peso del sitio MD1-B, para la medida en el sitio MD1-A el carbono representa menos de la mitad de la concentración en peso, seguido del hierro (Fe) con un 39.3 %, lo cual lleva a pensar que existe la posibilidad que sean contaminantes (no diamante) resultantes de la síntesis, al ser la muestra más pequeña no se hizo posible, con las herramientas con los que se cuenta, realizar otro tipo de estudio a estos granos y determinar si efectivamente son diamantes recubiertos con una capa (aproximadamente de 0.2-2  $\mu\text{m}$ ) de diferentes elementos que opacan al carbono como elemento principal en el diamante.



**Figura 3.15:** Espectros EDS de la muestra MD1 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD1-A y b) MD1-B indicados en el recuadro.

Los resultados de las mediciones EDS para la muestra MD2 muestran que la composición principal es de carbono. Algunas de las zonas analizadas se presentan en la figura 3.16, los sitios donde se hicieron las medidas presentadas en las figuras 3.16a-3.16b se realizaron en dos MD diferentes, en la cual se observan partículas y bultos adheridos a las superficies de los MD-HPHT que tienen una composición muy variada con una composición principal de C, O, Al, Br, Na, Cl con una concentración total de 92.4 %, el restante 7.6 % está conformado por K, Mo, Ca, Si, Mg y P. Podemos ir deduciendo que estas partículas adheridas en los MD-HPHT son residuos del proceso de crecimiento de los diamantes y que

el proceso de limpieza no ha sido el óptimo, los valores de las concentraciones de algunas de las medidas realizadas se pueden observar en la tabla 3.4.



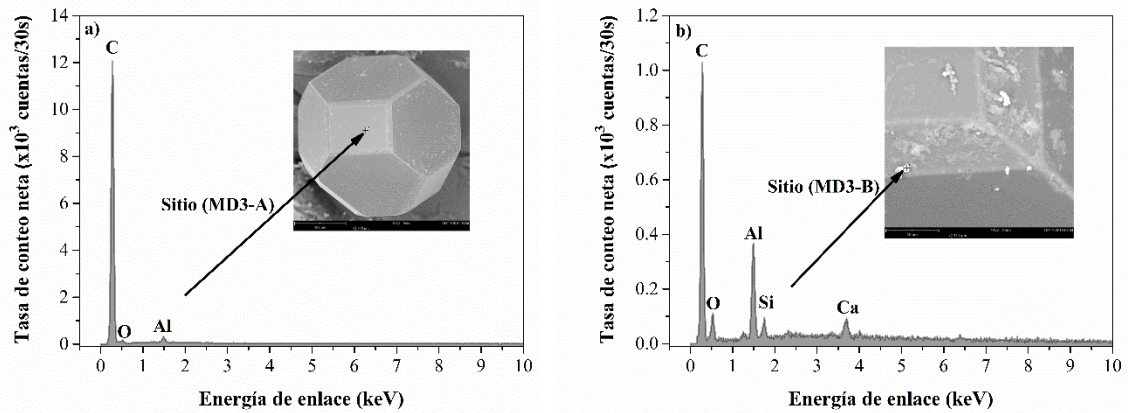
**Figura 3.16:** Espectros EDS de la muestra MD2 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD2-A y b) MD2-B indicados en el recuadro.

Para el análisis EDS de la muestra MD3, al igual que en las muestras anteriores, se realizaron distintas medidas en diferentes caras de distintos granos, en la figura 3.17 se presentan los resultados de las mediciones realizadas a un mismo microdiamante en una de las caras cuadradas, también se hizo medida en la cara hexagonal, y en el borde entre las caras hexagonal y cuadrada. La composición principal en las medidas realizadas en las caras es de carbono con un porcentaje por encima del 92 %, junto con el O y el Al. Las medidas del borde para partículas adheridas en éste presentan una composición más variada, como el presentado en la figura 3.17b.

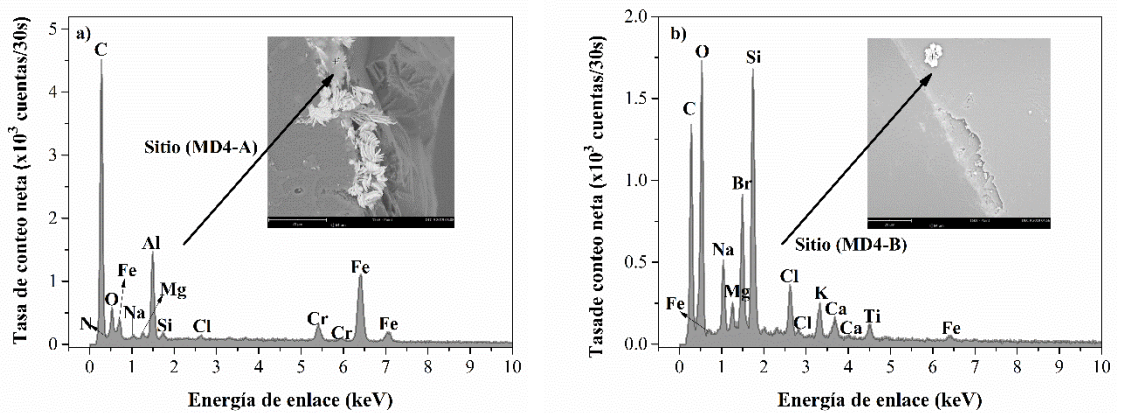
Por último, con relación a la composición dado por el estudio EDS para la muestra MD4 se encontró que en las diferentes medidas los elementos en común son C, O y Al, esta composición es única en las medidas realizadas en las caras de los diamantes, con una concentración de carbono por encima del 94 %. De manera similar que, en las muestras anteriores, hay presencia de contaminantes en las superficies de los MD y en los bordes de estos, con una aparente preferencia de encontrarlos en los últimos, las medidas de las dimensiones de algunas partículas adheridas en las caras de los diamantes (como las



presentadas en la figura 3.18b) están alrededor de las 10  $\mu\text{m}$ , estas dimensiones están acorde a las medidas de la muestra MD1.



**Figura 3.17:** Espectros EDS de la muestra MD3 tomados dos sitios diferentes en un mismo microdiamante a) MD3-A y b) MD3-B indicados en el recuadro.



**Figura 3.18:** Espectros EDS de la muestra MD4 tomados en dos microcristales distintos en diferentes sitios a) MD4-A y b) MD4-B indicados en el recuadro.

En general, en las caras de los microcristales de todas las muestras, los principales elementos químicos fueron C, O y Al con concentraciones en peso de alrededor de 44.2-94.5 %, 1.9-33.5 % y 0.1-1.3 %, respectivamente. Se identificaron varios elementos, incluidos Fe, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, Cr, B, N, Br y Mo. Las muestras de MD4 presentan incorporación de

material en los bordes de los microcristales como partículas adheridas y aglomerados (figuras 3.18a-3.18b). La presencia de estos elementos indica que los MD se sintetizaron utilizando el método de crecimiento en gradiente de temperatura HPHT (TGG). El método TGG puede incluir grafito, polvo de diamante, Mg-Ge-C como fuente de carbono; Fe-Ni, Fe-Ni-Co, Ni<sub>70</sub>Mn<sub>25</sub>Co<sub>5</sub> como catalizador metálico; NaN<sub>3</sub>, P<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Al, Ti para la generación de defectos relacionados con N; C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> como fuentes de hidrógeno y oxígeno [8, 9, 60]. La síntesis tiene lugar a presiones de 5-6 GPa y temperaturas alrededor de 1300-1600 °C.

**Table 3.4:** *Composición elemental y concentración en peso de las muestras MD-HPHT.*

Elementos	Concentración en peso [wt %]							
	MD1		MD2		MD3		MD4	
	MD1-A	MD1-B	MD2-A	MD2-B	MD3-A	MD3-B	MD4-A	MD4-B
C	49.1	83.7	78.7	63.5	94.5	76.2	58.9	44.2
B	----	5.1	----	----	----	----	----	----
N	----	8.7	----	----	----	----	5.5	----
O	1.9	2.4	15.5	15.3	4.8	15.6	8.6	33.5
Na	----	----	0.8	0.4	----	----	0.4	2.7
Mg	----	----	0.3	----	----	----	0.4	0.7
Al	0.9	0.1	1.3	----	0.7	5.5	4.3	----
Si	0.7	----	0.9	0.8	----	0.7	0.3	6.1
P	----	----	----	0.4	----	----	----	----
Cl	----	----	0.4	3.1	----	1.9	0.2	1.5
K	----	----	----	2.3	----	----	----	1.2
Ca	----	----	1.1	1.7	----	----	----	0.7
Ti	----	----	----	----	----	----	----	0.8
Cr	7.1	----	----	----	----	----	2.4	----
Fe	39.3	----	1	----	----	----	19	0.7
Br	----	----	----	5.8	----	----	----	7.8
Mo	1	----	----	2	----	----	----	----



### 3.2 Análisis Luminiscente

Se analizaron propiedades dosimétricas y comportamiento luminiscentes con las técnicas de TL, AG y OSL en polvos comerciales MD-HPHT, sometidos a un proceso de TT a 400, 500, 800 y 1000 °C. Es ampliamente conocido que el proceso de tratamiento térmico puede cambiar las características de la curva de brillo de TL y el comportamiento con la dosis en los diamantes HPHT, debido a la movilidad, destrucción y creación de defectos de nitrógeno e intersticiales que mejoran la reproducibilidad de TL y el comportamiento de linealidad con la dosis [106]. En esta sección se evidencia que los polvos MD-HPHT comerciales después del TT, independientemente de su rango de tamaño, propiedades dosimétricas como repetibilidad y fading se ven favorecidas, además de un incremento en la respuesta luminiscente (TL, AG y OSL) con los TT a temperaturas más altas, haciendo que los polvos de MD-HPHT sean un posible material idóneo TLD de radiación ionizante.

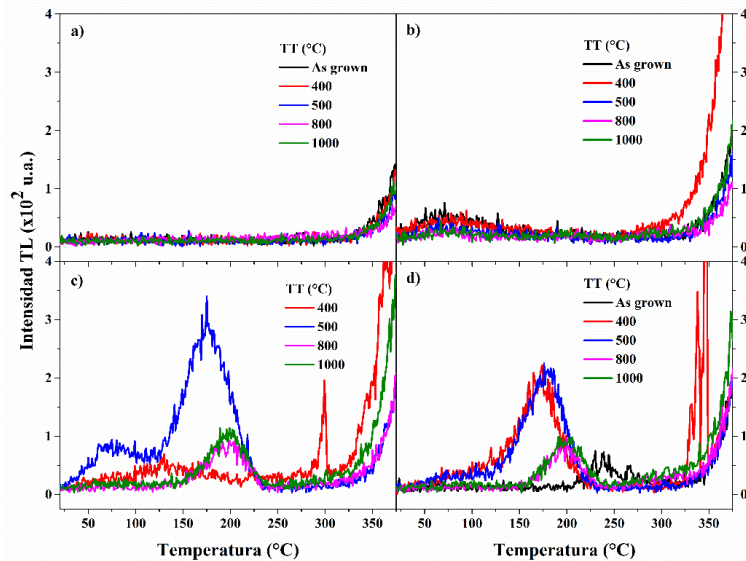
#### *3.2.1. Propiedades de la Curva de brillo TL, Decaimientos AG/OSL – Dosis y Efecto del TT*

Las curvas de brillo TL se registran inmediatamente son irradiadas las muestras ( $\beta$ , con dosis desde 0.1 Gy a 3.4 kGy) estimulando térmicamente con una rampa de temperatura desde TA a 400 °C. El proceso anterior da lugar a la liberación de los portadores de carga atrapadas en las trampas (defectos y/o impurezas) para posteriormente ser recombinados radiativamente en algún centro de recombinación, la luz emitida es captada por el tubo fotomultiplicador, la cual es medida en función de la temperatura de calentamiento en las muestras. Este vaciado térmico de los portadores de carga en función de la temperatura va formando picos o bandas, dependiendo del tipo y cantidad de trampas presentes en el material, denominado pico o banda TL.

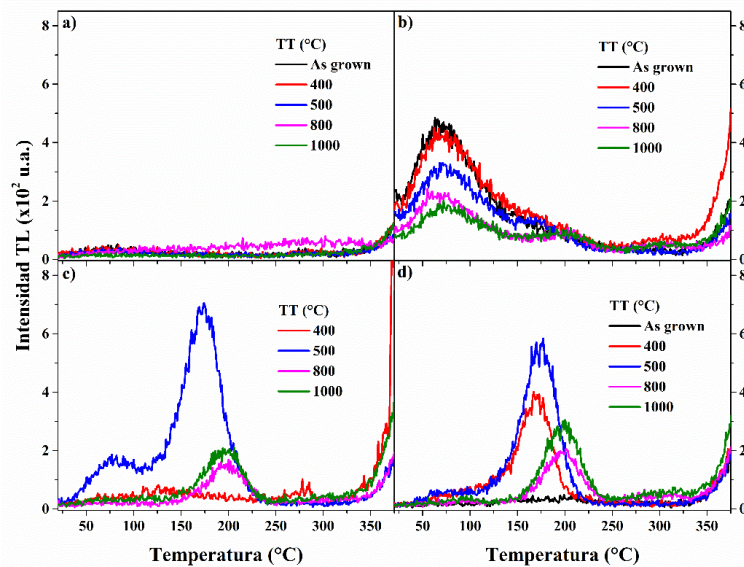
Primeramente, se realizó una medida inicial TL (denominada también TL de borrado) con el objetivo de eliminar posibles efectos de la luz ambiental que pueden ocasionar medidas erróneas en la señal TL recombinando los portadores de carga en los defectos generados que se tengan en ese momento. Las curvas de brillo TL de todas las muestras muestran dos bandas

anchas, la primera de TA-127 °C y la segunda de 127-400 °C, compuestas por varios picos superpuestos. Las curvas de brillo presentan una intensidad de TL que aumenta a medida que aumenta la dosis.

Las figuras 3.19 y 3.20 muestran las curvas de brillo TL para las muestras de MD-HPHT a las dosis más bajas. Como se hizo mención anteriormente, las muestras se irradiaron en un intervalo de dosis de 0.1 Gy a 3.4 kGy. Sin embargo, solo se incluyen en el manuscrito datos entre 0.5 Gy a 3.4 kGy. La razón para no incluir los datos de 0.1 Gy se debe a la presencia de un alto nivel de ruido con esta dosis de irradiación. A continuación, se muestran las mediciones de TL obtenidas con muestras irradiadas con una dosis de 0.1 Gy que muestran picos de intensidad largos y características de señal/ruido altas (figura 3.19). Para la dosis de 0.5 Gy se observa que la contribución del ruido es menor y que en la mayoría de las muestras la curva de brillo TL es definida (figura 3.20), por lo cual para los futuros estudios se trabajó a partir de esta dosis de irradiación



**Figura 3.19:** Curvas de brillo TL de muestras de microdiamantes MD1 (a), MD2 (b), MD3 (c) y MD4 (d) irradiadas con una dosis de 0.1 Gy.

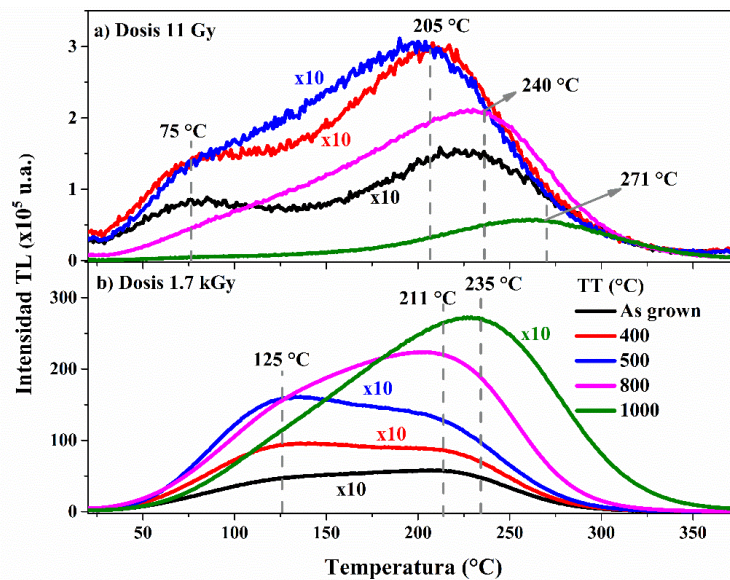


**Figura 3.20:** Curvas de brillo TL de muestras de microdiamantes MD1 (a), MD2 (b), MD3 (c) y MD4 (d) irradiadas con una dosis de 0.5 Gy.

Las figuras 3.21-3.24 muestran el comportamiento de las curvas de brillo TL de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de 11 Gy y 1.7 kGy sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C. La forma de la curva de brillo se compone de al menos cuatro componentes de pico con intensidades que varían en función de la dosis de radiación, como se demostrará más adelante. También se han observado formas y comportamientos similares de la curva de brillo de TL en diamantes CVD sintetizados por los métodos de HF-CVD y MW-CVD, lo que demuestra el excelente rendimiento de TL de los diamantes CVD en aplicaciones de radioterapia que involucran haces de electrones y fotones de alta energía [39, 107-112]. Se descubrió que las características de la curva de brillo TL dependen de los componentes del gas precursor, los parámetros de crecimiento, el tipo de síntesis de diamante CVD empleado y las concentraciones de dopaje e impurezas [112]. Es pertinente mencionar que investigaciones previas en cristales de diamante HPHT sintéticos comerciales expuestos a radiación  $\beta$  exhibieron una curva de brillo de TL no reproducible, pero los tratamientos térmicos a una temperatura de 800 °C mejoraron significativamente el factor de reproducibilidad de TL y el comportamiento de la dosis lineal [106, 113]. Según la

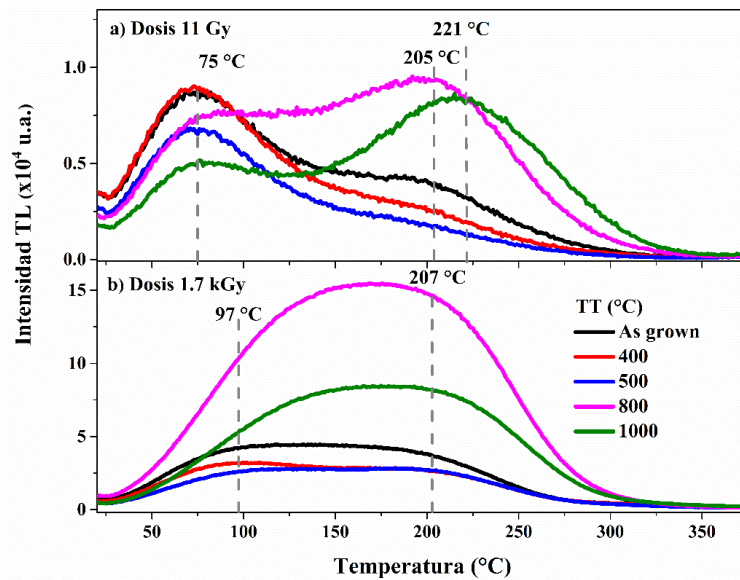
bibliografía, las películas de diamante CVD se consideraron adecuadas para la dosimetría de TL en aplicaciones de radioterapia, ya que las características de TL se pueden optimizar controlando las condiciones de crecimiento y el contenido de dopantes. Por otro lado, la presencia de impurezas de nitrógeno en los diamantes HPHT y el TT también permiten la optimización de las propiedades TLD requeridas para la evaluación de la dosis de radiación en radioterapia clínica.

Las figuras 3.21 y 3.24 muestran las curvas de brillo TL para las muestras de MD-HPHT MD1 y MD4 tratadas térmicamente e irradiadas con radiación  $\beta$ , que indican respectivamente una firma TL característica compuesta por dos bandas anchas principales ubicadas alrededor de 100 y 250 °C, que se identificaron en diamantes CVD y HPHT, como se discutió anteriormente. Las curvas de brillo TL para las muestras MD2 y MD3 se muestran en las figuras 3.22 y 3.23, respectivamente. No existe regularidad en el comportamiento de la TL en función de la temperatura del TT, lo que puede deberse a la presencia y movilidad de los centros I, I<sup>0</sup> y vacancias en este tipo de diamantes [65].



**Figura 3.21:** Curvas de brillo TL de la muestra MD1 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.

Como principal efecto de la exposición a diferentes dosis de radiación es el corrimiento de los máximos de temperatura y el incremento en la intensidad de la señal TL, asociado al incremento de defectos por efecto de la radiación. Los picos a baja temperatura por debajo de 137 °C son característicos de las impurezas presentes en el material [50], en trabajos de diamante CVD dopados con nitrógeno se encontró que las curvas de brillo TL no exhiben ningún pico TL a bajas temperaturas, que si se presenta con el diamante dopado (~411 K (138 °C)) [44], luego el pico encontrado por debajo de 100 °C podría ser asociado a defectos de nitrógeno sustitucional.



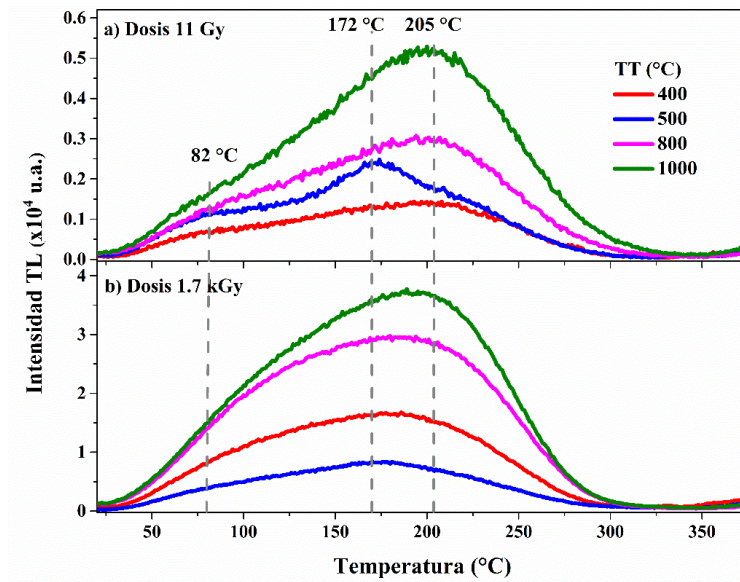
**Figura 3.22:** Curvas de brillo TL de la muestra MD2 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.

En la muestra MD2 hay una mayor definición de la banda a baja temperatura para dosis por debajo de 28 Gy, como se observa para dosis de 0.5 y 11 Gy (figuras 3.20b y 3.22a, respectivamente), se siguen presentando dos bandas TL con máximos de temperatura en 75 °C y alrededor de 205 °C en todos los casos estudiados (as grown y sometida a los diferentes TT) como se puede observar en la figura 3.22. A excepción de las otras muestras de MD-

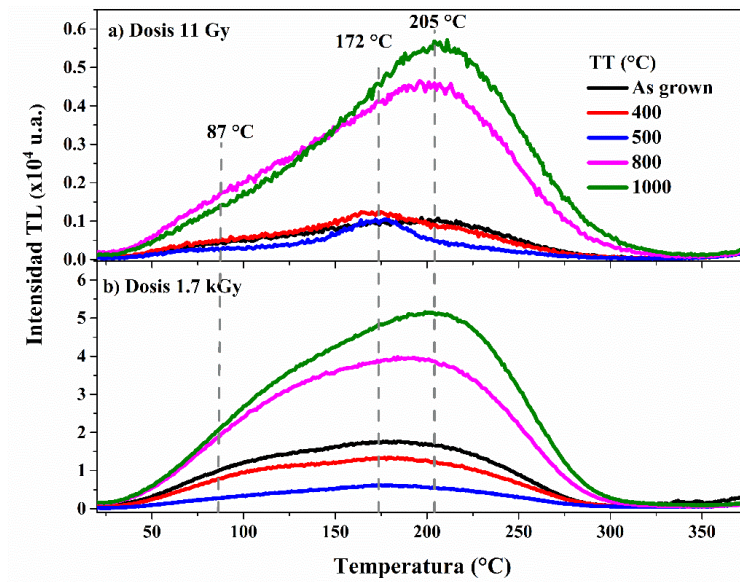
HPHT, la curva de brillo TL para la muestra MD2 después de ser sometida a un TT a 1000 °C sigue manteniendo las dos bandas iniciales, con un leve corrimiento del pico a alta temperatura (dosis de 11 Gy) alrededor de 221 °C (figura 3.22a).

El comportamiento de las muestras de mayor tamaño MD3 y MD4 es muy similar, la forma de las curvas de brillo TL as grown y luego de ser sometidas a los diferentes TT son muy similares entre ellas, como se evidencia en las figuras 3.23 y 3.24. Las muestras exhiben dos bandas del mismo modo que en las muestras anteriores, pero antes de que la muestra sea sometida a TT, estas muestras presentan un comportamiento más uniforme en relación a la forma de las curvas de brillo TL, con los diferentes tratamientos térmicos se observa la existencia de tres bandas con máximos de temperatura alrededor de 82, 172 y 205 °C, esta forma de las curvas de brillo TL es más evidente cuando las muestras son sometidas previamente a un TT de 400 y/o 500 °C y a dosis bajas, por debajo de 28 Gy (figuras 3.23a y 3.24a). Para dosis superiores a 28 Gy, la curva de brillo TL se presenta como una banda envolvente con el máximo ubicado a la derecha, solapando la banda de baja temperatura; en las curvas de AG se observa que las contribuciones de trampas asociadas al AG se ven incrementadas cuando las muestras son sometidas a los tratamientos térmicos antes mencionados.





**Figura 3.23:** Curvas de brillo TL de la muestra MD3 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.



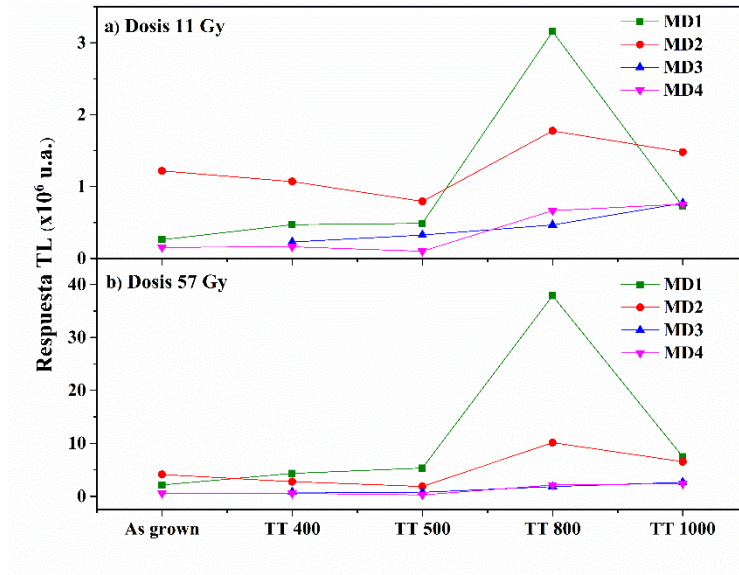
**Figura 3.24:** Curvas de brillo TL de la muestra MD4 expuesta a diferentes TT y dosis de a) 11 Gy y b) 1.7 kGy.

Las muestras comerciales de MD-HPHT MD1 y MD4 que se exhiben en las figuras 3.21 y 3.24, respectivamente, muestran los componentes de picos de brillo de intensidad TL más altos para la banda ancha a 250 °C cuando se someten a TT de 800 y 1000 °C. Esto significa que el TT de alta temperatura borra los defectos asociados con los estados de atrapamiento de baja temperatura, estimulando el atrapamiento del portador de carga generado por el proceso de irradiación en estados de atrapamiento profundos. A TT bajos, el atrapamiento de los portadores de carga puede ocurrir tanto en los estados de atrapamiento bajos como altos. Las intensidades de la curva de brillo TL para la muestra MD1 irradiada a 1.7 kGy aumentan a medida que aumenta la temperatura del TT, como se observa en la figura 3.21b. Ese no es el caso cuando el TT se realiza en una muestra irradiada a 11 Gy como se muestra en la figura 3.21a. La curva de brillo TL para la muestra MD4 irradiada a 11 Gy y 1.7 kGy se ilustra en las figuras 3.24a y 3.24b, respectivamente, lo que indica un aumento en la intensidad TL para los TT a 800 y 1000 °C e irradiación a 11 Gy y 1.7 kGy, sin regularidad para otras temperaturas del TT. La razón de tener tal comportamiento TL puede deberse a la alta falta de homogeneidad de la diversidad morfológica y estructural de los cristales HPHT, como lo demuestra la micrografía (figura 3.1), las medidas Raman (figuras 3.3 y 3.4) y la espectroscopía PL (figura 3.5-3.7) discutidos anteriormente.

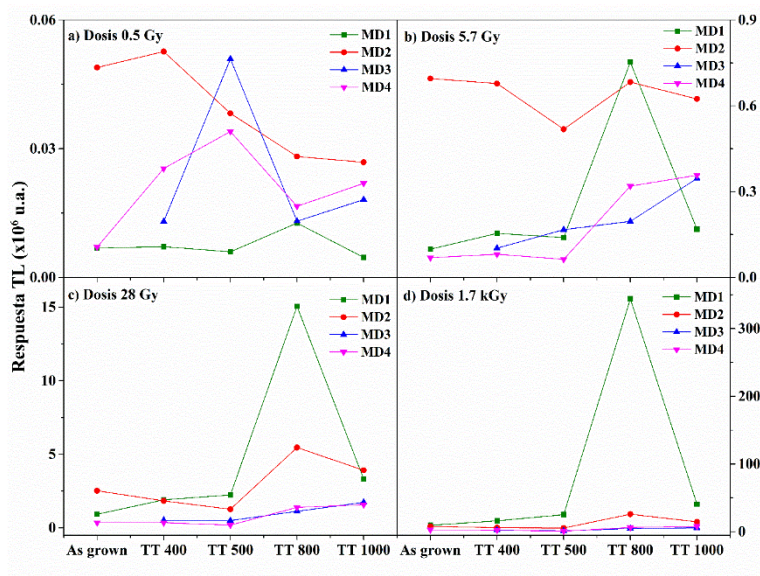
La presencia de defectos en las muestras de MD-HPHT pueden interactuar con los defectos (vacantes e intersticiales) creados por el proceso de irradiación. El proceso de TT de 400 a 1000 °C eventualmente aumentará un tipo de defecto a expensas de destruir otros defectos. Este proceso de destrucción-creación de defectos generados por el proceso calentamiento se muestra claramente en la figura 3.25, que representa la curva de brillo TL integrada en función de la temperatura del TT de 400 a 1000 °C. Es evidente en la figura 3.25 que los defectos se crean a temperaturas de 800 °C, mientras que la destrucción de los defectos se produce mediante el TT a 1000 °C. La respuesta de TL para las muestras MD1-MD4 en función del TT (400-1000 °C) expuestas a dosis de 0.5, 5.7, 28 Gy y 1.7 kGy se muestra en la figura 3.26. La creación a 800 °C y la destrucción de defectos a 1000 °C se observa de nuevo independientemente de la exposición a la dosis de radiación, excepto para



la dosis baja de radiación de 0.5 Gy. Se sabe que el diamante HPHT comercial puede contener unos pocos cientos de ppm de concentración de nitrógeno y en el caso del diamante tipo Ib, se encontró que el TT a temperaturas entre 275 y 400 °C produjo un aumento de los centros de  $I^0$ , así como una reducción de centros con vacancias. Además, para temperaturas de TT de hasta 900 °C, la reducción de los defectos relacionados con las vacancias y el aumento de los complejos N-V se han medido mediante espectroscopia de absorción [65]. Aunque la destrucción y creación de defectos en función de la temperatura del TT se muestran en las figuras 3.25 y 3.26, la identificación adecuada de los defectos participantes requiere más investigación.



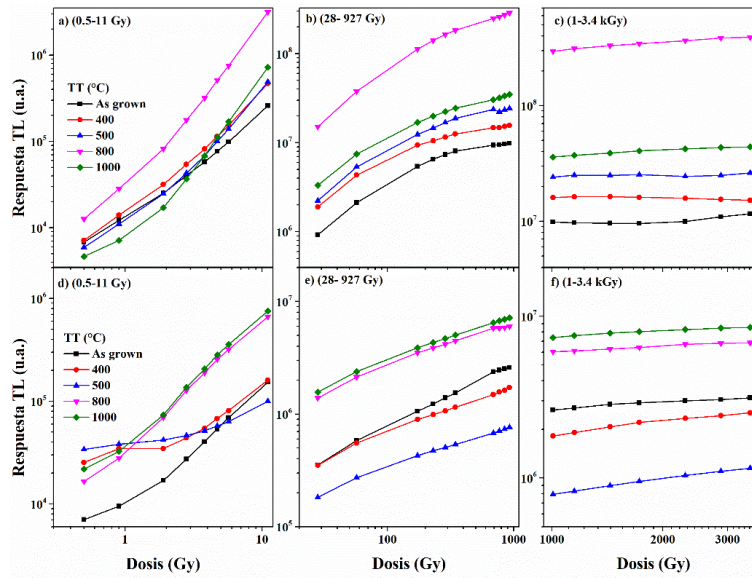
**Figura 3.25:** Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación  $\beta$  de 11 Gy (a) y 57 Gy (b) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).



**Figura 3.26:** Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) de muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación  $\beta$  de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).

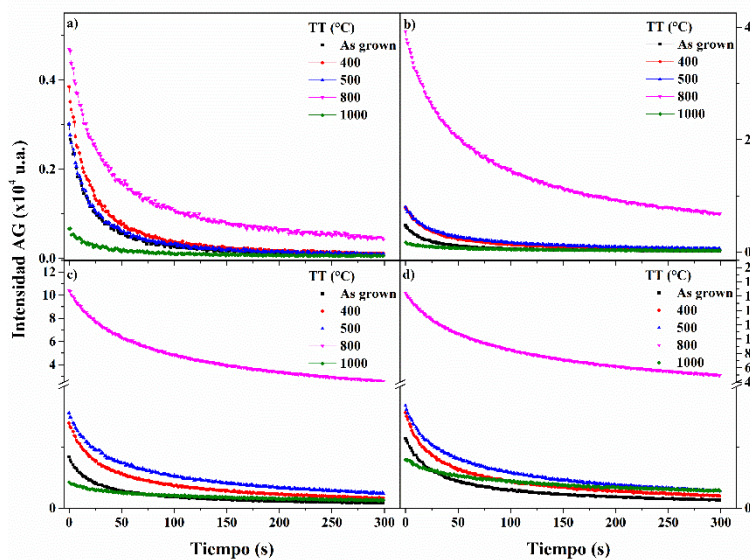
Las curvas de termoluminiscencia de las muestras fueron integradas en un intervalo de 27 a 327 °C, para obtener la respuesta TL en función de la dosis suministrada; ya que el área bajo la curva es representativa de la energía que es liberada en la recombinación de los electrones. La figura 3.27 describe la señal TL integrada en función de la dosis de irradiación para las muestras MD1 y MD4 expuestas a dosis de hasta 3.4 kGy, que se muestran en rangos de dosis de 0.5-11 Gy, 28-927 Gy y 1-3.4 kGy para mayor claridad. A pesar de la presencia de una distribución no homogénea de defectos y de los fuertes efectos producidos por el proceso del TT, el comportamiento de la dosis es bastante regular. Sin embargo, para los TT a 800 y 1000 °C parece aumentar la eficiencia de TL para todas las muestras excepto para MD1. El comportamiento de la dosis para las muestras MD2 y MD3 se muestra en la figura C1 (ver apéndice C). Cabe señalar que el comportamiento de la respuesta TL con la dosis de las muestras de MD-HPHT representan las típicas regiones lineales, superlineales, sublineales y de saturación comúnmente observadas en los diamantes sintéticos. Los hallazgos actuales del comportamiento de TL de las muestras de MD-HPHT investigadas indican que tienen propiedades de TL similares a las exhibidas por los diamantes comerciales

CVD y HPHT. Por lo tanto, se requiere más investigación para demostrar la potencial aplicación de las muestras de MD-HPHT como dosímetros TL adecuados para la radioterapia con haces de partículas y fotones.

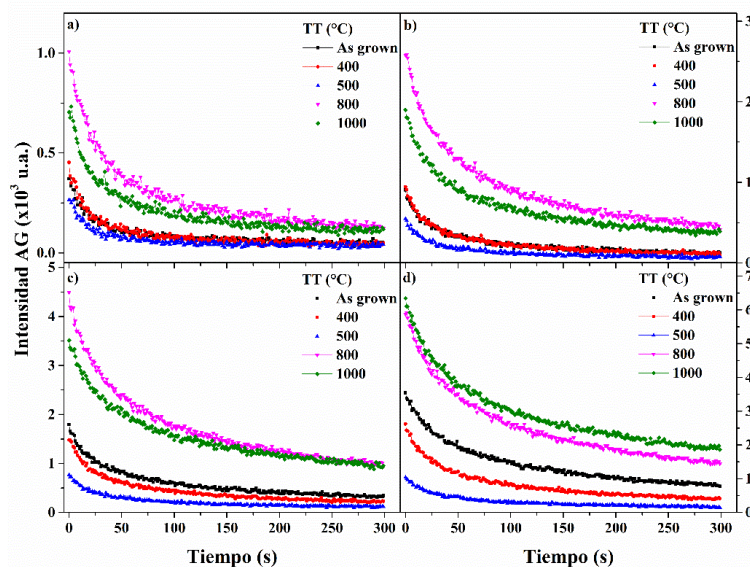


**Figura 3.27:** Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).

El AG fue registrado durante 5 minutos (300 s) a TA, para las muestras de MD-HPHT luego de ser expuestas a radiación beta, en el rango de dosis mencionado con anterioridad. Este estudio se realiza con la finalidad de determinar las trampas y/o defectos donde los portadores de cargas puedan ser recombinados a TA. En las figuras 3.28 y 3.29 se muestran las curvas de decaimiento AG para la muestra MD1 y MD4, respectivamente, a diferentes dosis. La forma de las curvas AG para las demás muestras es similar a estas (figuras B1 y B2, Apéndice B), en todas las muestras se evidencia un decaimiento exponencial de la intensidad AG en función del tiempo, relacionada a la recombinación de trampas poco profundas o a baja temperatura en mayor proporción, ya que existe una pequeña probabilidad de que trampas más profundas se recombinen a temperatura ambiente [114].



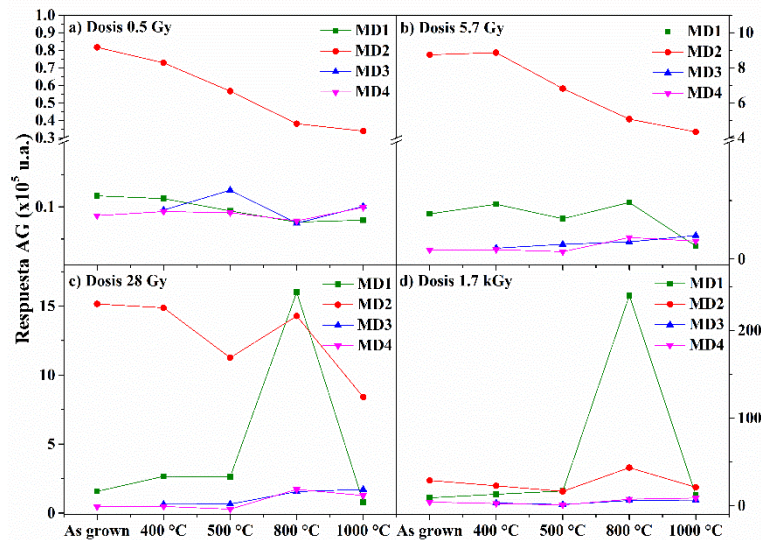
**Figura 3.28:** Curvas AG de la muestra MD1 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



**Figura 3.29:** Curvas AG de la muestra MD4 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



Si detallamos la figura 3.28 se observa que existe una relación entre las intensidades del AG con la dosis de radiación, y en el caso de la muestra MD1 hay un incremento en las intensidades AG al someter la muestra a los diferentes TT, a excepción del tratamiento a 1000 °C.

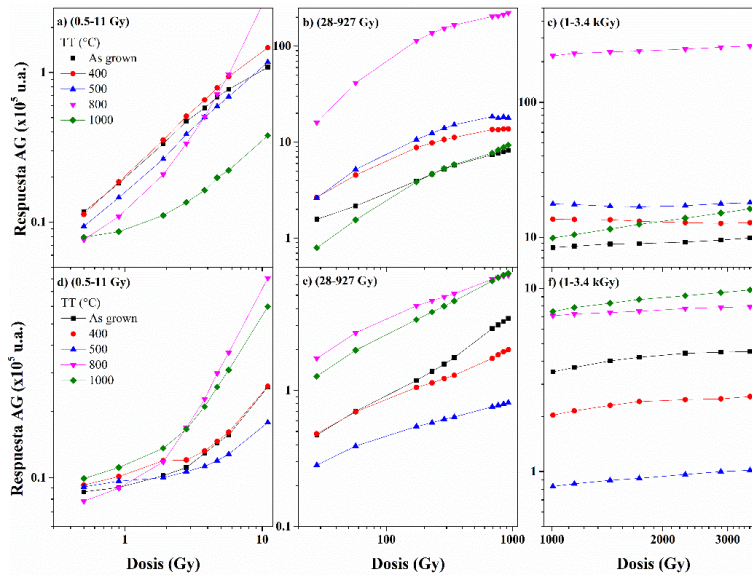


**Figura 3.30:** Respuesta AG de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación  $\beta$  de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).

Anteriormente, se hizo mención que la creación y destrucción de defectos relacionados con la señal TL pueden asociarse con los tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidos las muestras. Del análisis anterior, se concluyó que para dosis superiores a 0.5 Gy el TT a 800 °C se asocia con la creación de defectos y el TT a 1000 °C con la destrucción de estos. El análisis de la respuesta AG con el TT (figura 3.30), indica que las muestras presentan el mismo comportamiento en el análisis de la respuesta TL, con un incremento de la señal AG con el TT a 800 °C, a excepción de la muestra MD2 para la dosis de 5.7 Gy (figura 3.30b). Adicionalmente, la muestra MD2 presenta un comportamiento bastante regular para dosis bajas, con una tendencia a disminuir la intensidad AG en función de que incrementa el TT.

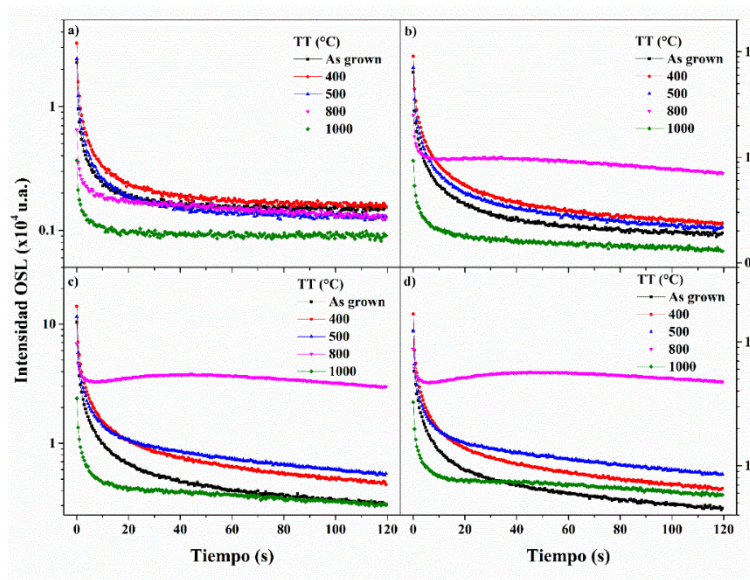
Al igual que en la TL, al integrar el área bajo la curva de la señal AG obtendremos información que permita correlacionar la energía liberada en la recombinación de electrones a TA. La figura 3.31 describe la señal AG integrada en función de la dosis de radiación para las muestras MD1 y MD4, donde el análisis dosis-respuesta para el AG se muestra en rangos de dosis. Para las muestras de menor tamaño (MD1 y MD2) es posible determinar regiones lineales para dosis por debajo de 11 Gy, para las muestras as grown y sometidas a TT a 400 y 500 °C. En contraste para las muestras de mayor tamaño (MD3 y MD4) la región de interés, por la aparente relación lineal entre la respuesta AG y la dosis, se encuentra en el rango de dosis intermedias de 28 a 927 Gy. Los gráficos de la respuesta AG en función de la dosis para la muestra MD2 y MD3 se presentan en la figura C2 (Apéndice C).

Para todas las muestras se ve un incremento en la sensibilidad en la señal AG cuando son sometidas al TT de 800 °C. Por otra parte, se observa que las muestras empiezan a presentar saturación para dosis superiores a 1 kGy, similar que en el análisis TL.

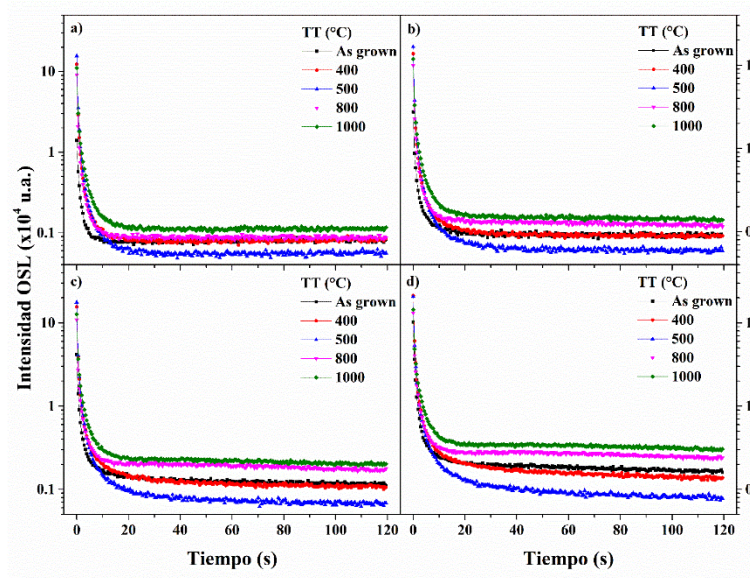


**Figura 3.31:** Respuesta AG en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).

Las curvas de OSL fueron obtenidas al estimular ópticamente el material con un láser de 870 nm (densidad de potencia 130 mW/cm<sup>2</sup>) durante 120 segundos, la curva característica para la OSL cuando el caso es de onda continua (CW) son decaimientos exponenciales asociados a los tiempos de recombinación de los electrones (portadores de cargas) una vez son arrancados de las trampas. A medida que transcurre el tiempo de excitación con el láser se espera que la población de electrones recombinados sea menor. En las figuras 3.32 y 3.33 se presentan las curvas de decaimiento OSL para las muestras MD1 y MD4, respectivamente. La forma de dichas curvas en todas las muestras de MD-HPHT corresponden a decaimientos exponenciales con una pronunciada caída hasta llegar a saturación al finalizar la estimulación con la luz láser, este comportamiento excluye a la muestra MD1 para dosis superiores de los 100 Gy tratada térmicamente a 800 °C. En este caso se observa que las curvas OSL presentan una pronunciada caída en los primeros segundos (<10 s) de la estimulación, luego se presenta un levantamiento de la curva formando una banda que decae suavemente. Las muestras de menor tamaño MD1 y MD2 presentan un incremento en la intensidad cuando son sometidas a un TT de 400 °C, para el caso de las muestras MD3 y MD4 el incremento en la señal OSL se ve favorecido con los TT de 800 y 1000 °C. Las figuras de las curvas OSL para las muestras MD2 y MD3 se observan en las figuras B3 y B4 (Apéndice B). Las curvas de decaimiento OSL presentan un decaimiento más suave cuando las muestras son sometidas a el TT a 500 °C a medida que transcurre el tiempo de exposición del láser con la muestra en comparación a los otros casos estudiados, como se puede observar en la sección 3.2.2, lo cual estima que la mayor contribución de la OSL en las curvas TL se presenta cuando la muestra es sometida al TT a 500 °C.



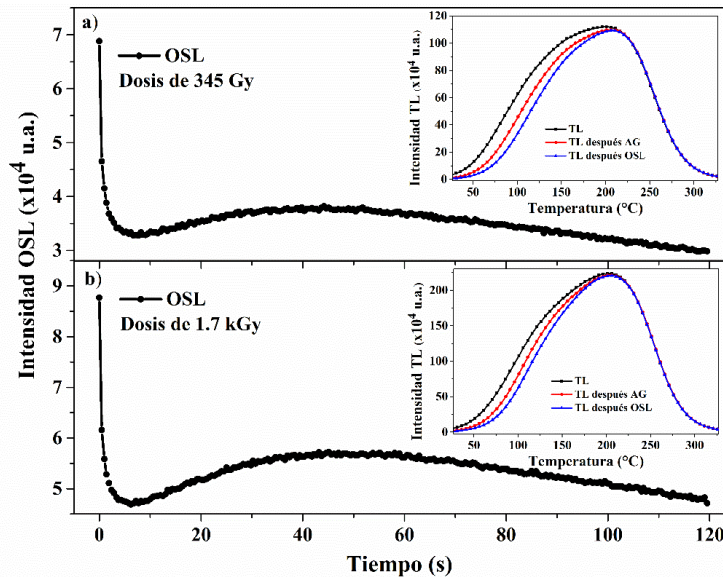
**Figura 3.32:** Curvas OSL de la muestra MD1 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



**Figura 3.33:** Curvas OSL de la muestra MD4 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



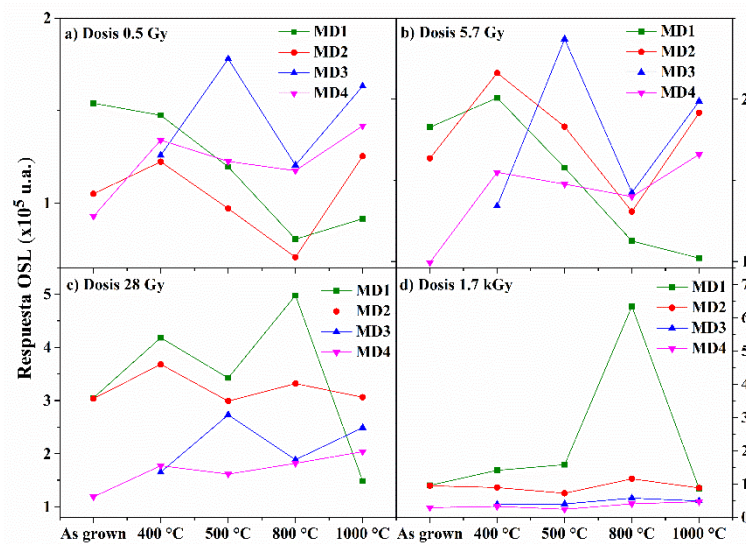
Analizando particularmente las curvas OSL “anómalas” de la muestra MD1 con el TT a 800 °C y dosis superiores a 100 Gy presentadas en la figura 3.34, se puede evidenciar que las curvas OSL presentan un decaimiento abrupto al principio de la estimulación óptica (menor a 5 segundos), luego la intensidad de la curva empieza a incrementar levemente hasta que en alrededor del minuto de estimulación la intensidad comienza a decrecer. Levantamientos iniciales en las curvas de OSL suelen asociarse a contribución de trampas pocos profundas activadas térmicamente [77], en la ecuación 2.19 se observa que la intensidad de las curvas OSL puede originarse también por la competencia de las trampas ópticamente activas con trampas activas térmicamente, aunque esto solo explica el comportamiento de tener un levantamiento inicial en las curvas OSL. Para algunos fósforos se plantea que este levantamiento se asocia al fenómeno de foto-trasferencia con un repoblamiento de trampas superficiales con electrones liberados de trampas más profundas [50].



**Figura 3.34:** Curvas OSL de la muestra MD1 sometido a un TT a 800 °C (1 hora) expuesta a una dosis de a) 345 Gy y b) 1.7 kGy. Las figuras insertadas corresponden al comparativo de las curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL.

Como se ha venido mencionado en el transcurso del trabajo, el TT a 800 °C se está asociando a la creación de defectos, discutido anteriormente para el análisis TL y AG, por lo que se podría inferir que a medida que la muestra es estimulada ópticamente los electrones recombinados podrían estar siendo atrapados por nuevas trampas que estarían simultáneamente recombinándose. Dichas trampas podrían estar siendo creadas con el TT a 800 °C y activadas con dosis superiores a 100 Gy.

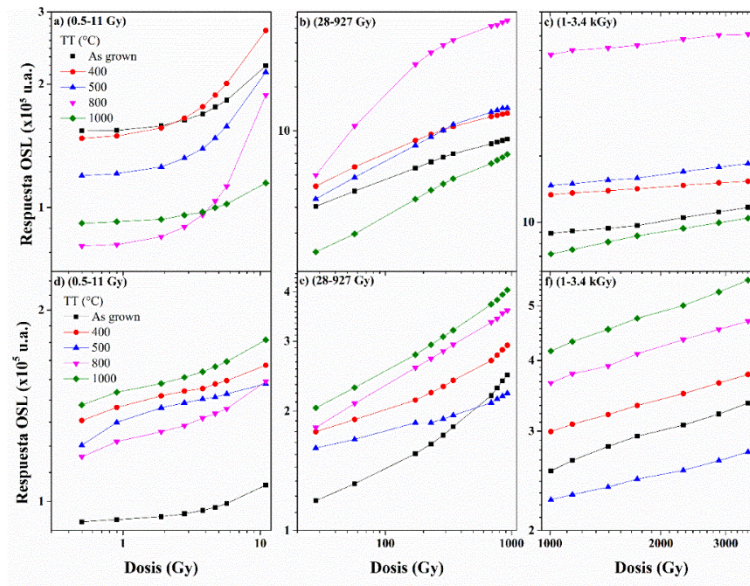
Del análisis de la respuesta TL y AG en función del TT, se ha concluido que el TT a 800 °C es asociado a la creación de defectos para dosis superiores a 0.5 Gy. Del mismo modo en el análisis de la respuesta OSL, mostrada en la figura 3.35, dicho comportamiento se mantiene para las muestras MD1 y MD2, pero para dosis superiores a 5.7 Gy. Para dosis bajas, hasta 5.7 Gy, la aparente creación de defectos se podría asociar con el TT a 500 °C (figuras 3.35a y 3.35b), del mismo para dosis menores a 57 Gy en las muestras MD3 y MD4 (figura 3.35c).



**Figura 3.35:** Respuesta OSL de las muestras MD1-MD4 expuestas a dosis de radiación  $\beta$  de 0.5 Gy (a), 5.7 Gy (b), 28 Gy (c) y 1.7 kGy (d) en función del TT de 400 a 1000 °C (1 hora).

La respuesta de la señal OSL en función de la dosis de radiación para las muestras MD1 y MD4 se presenta en la figura 3.36. El comportamiento con la dosis para las muestras

MD2 y MD3 se muestran en la figura C3. De manera general el comportamiento de la respuesta OSL con la dosis es bastante regular, encontrando regiones típicas, como las mencionadas en el análisis dosis-respuesta con las técnicas de TL y AG, a excepción de que para la OSL no se evidencia que las muestras presenten saturación con las dosis empleadas. Analizando individualmente las muestras, para la muestra MD4 se observa que los TT, a excepción del TT a 400 °C, mejoran la eficiencia de la OSL para dosis superiores a 1 kGy. En la muestra MD1 la eficiencia OSL es mejorada con los tratamientos para dosis superiores a 11 Gy y en la muestra MD2 este comportamiento se ve reflejado para dosis inferiores a 1 kGy y en el rango de 28-927 Gy para TT a 500 y 800 °C.



**Figura 3.36:** Respuesta OSL en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD1 a), b), c). Muestra MD4 d), e), f).

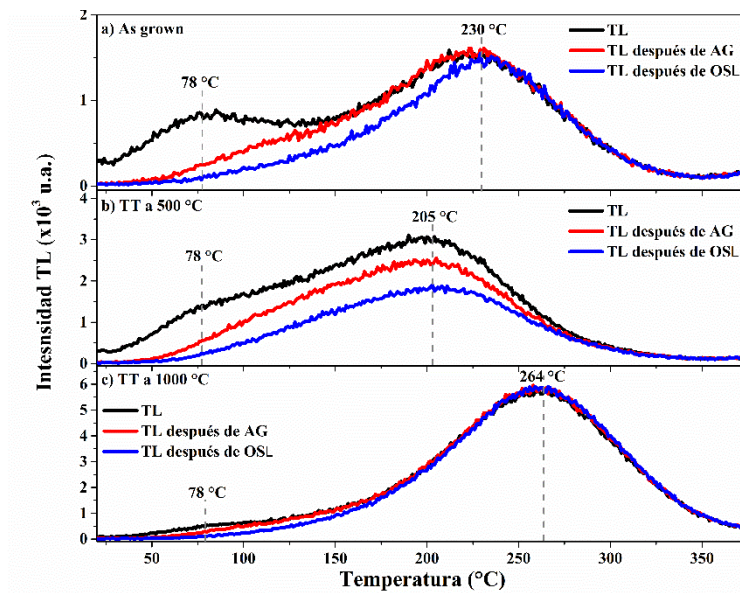
### ***3.2.2. Comparativo entre las curvas de brillo TL***

En las figuras 3.37-3.40 se presentan los comparativos de las curvas de brillo TL inmediatamente fueron irradiadas, y después de realizar mediciones AG y OSL de las cuatro muestras de MD-HPHT expuesta a una dosis de 11 Gy, as grown y sometidas a TT de 500 y 1000 °C. Este comparativo se realiza con la finalidad de relacionar los procesos involucrados en cada una de las técnicas. Para fines prácticos solo se muestran los resultados para los TT de 500 y 1000 °C, ya que como se pudo observar en los anteriores estudios hay una aparente relación entre la creación y destrucción de defectos con dichos TT, para dosis debajo de los 28 Gy.

Los picos alrededor de 78 °C corresponden a trampas que pueden ser recombinadas a TA, lo cual está asociado a la señal de la curva de AG. Todas las muestras presentan una disminución en la intensidad de esta banda, la otra banda con máximo de temperatura alrededor de 225 °C no presenta un cambio evidente ni en posición ni en intensidad para las muestras as grown. Las curvas de brillo TL de las muestras de MD-HPHT al ser sometidas a un TT a 500 °C presentan un corrimiento hacia la izquierda en la posición de los máximos de temperatura de las bandas, es decir, hay un corrimiento de los picos a zonas de menor temperatura, posiblemente asociado a efecto de fototransferencia de electrones atrapados en trampas profundas a trampas más superficiales.

En la muestra MD1 as grown la contribución del AG solo se puede asociar a la recombinación térmica de electrones a TA, la recombinación de las trampas mediante estimulación óptica (laser 870 nm) se puede relacionar a trampas por debajo de 230 °C, ya que la posición del pico no sufre cambios ni en posición ni en intensidad (figura 3.37a). Lo anterior puede ser confirmado si analizamos en la figura 3.37b la forma de la curva de brillo TL después de la medida OSL, se presenta una disminución en la intensidad en la banda con máximo de temperatura alrededor de 205 °C, lo cual indica que trampas a esta profundidad pueden ser recombinadas mediante la estimulación óptica. Por último, la muestra MD1 al ser sometida a un TT a 1000 °C presenta un corrimiento del máximo de temperatura TL significativo, asociado a creación o activación de nuevas trampas que son activas en TL, para

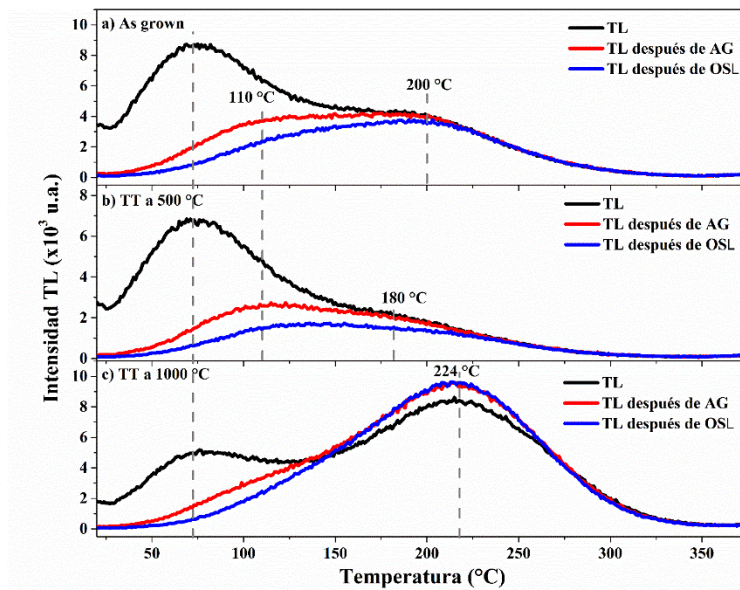
este caso se observa en la figura 3.37c que la contribución del AG y OSL es mínimo, ya que no existen electrones atrapados que puedan ser recombinados a TA o estimulados ópticamente.



**Figura 3.37:** Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD1 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.

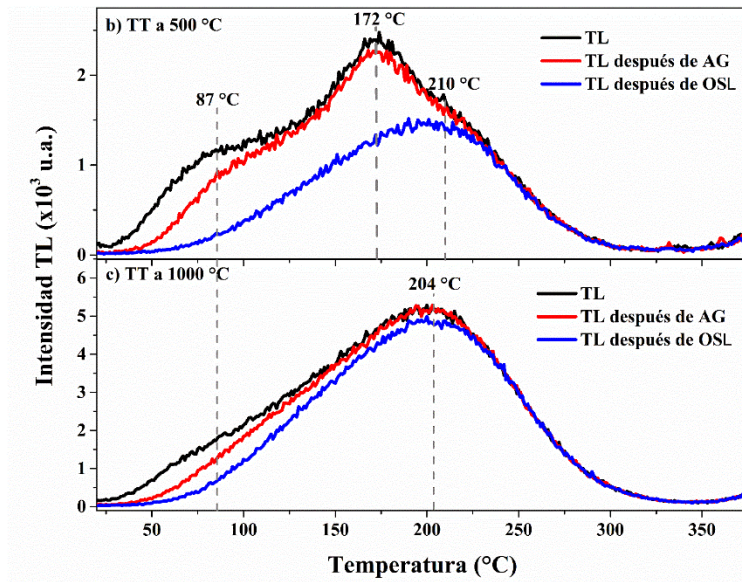
El comparativo entre las curvas TL antes y después de las medidas de AG y OSL se presentan en la figura 3.38, donde se evidencia que la muestra MD2 es la que posee una mayor intensidad AG, a diferencia de la muestra MD1 la banda a baja temperatura se sigue manteniendo una vez la muestra fuera sometida al TT a 1000 °C, indicando que existen trampas que pueden ser recombinadas a TA. Hay una mayor contribución de la OSL que en el caso anterior, ya que los máximos de temperatura de la banda se encuentran por debajo de 225 °C, pero hay un incremento en la intensidad de la banda a alta temperatura después de la medida de AG como se observa en la figura 3.38c. Las intensidades de la curva de brillo TL incrementa como aumenta la temperatura de calentamiento de los TT a los cuales la muestra es sometida.



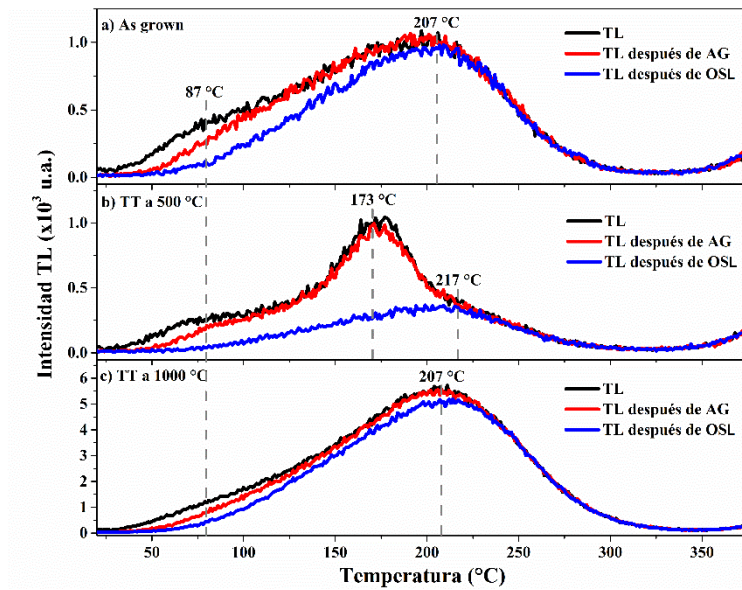


**Figura 3.38:** Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD2 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento de las curvas de brillo TL, y decaimiento AG y OSL son similares para las muestras MD3 y MD4. Para la muestra MD3 se presenta los comparativos entre las curvas TL antes y después de las medidas de AG y OSL para los casos donde la muestra ha sido sometida al TT de 500 y 1000 °C (figura 3.39) y para la muestra MD4 (figura 3.40), se exhiben los mismos casos que en las muestras MD1 y MD2. Las curvas de brillo TL para ambas muestras presentan dos bandas con un máximo de temperatura alrededor de 87 °C, en todos los casos estudiados (as grown y con los respectivos TT), la segunda banda presenta un máximo alrededor de 207 °C para la muestra as grown (MD4) y TT a 1000 °C, para estos casos la contribución de la OSL no es tan notoria como en el caso cuando las muestra son tratadas con el TT a 500 °C, como se observa en las figuras 3.39b y 3.40b, donde la curva de brillo TL presenta un corrimiento en la posición del máximo del pico TL, aproximadamente en 35 °C, indicando que trampas por debajo de 205 °C pueden ser recombinados mediante estimulación óptica (OSL). Las contribuciones del AG no son tan notorias como en las muestras de menor tamaño, se sigue manteniendo la banda a menor temperatura una vez se realiza la medida AG.



**Figura 3.39:** Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD3 sometida previamente a un TT de a) 500 °C y b) 1000 °C durante 1 hora.



**Figura 3.40:** Curvas de brillo TL antes y después de las medidas AG y OSL expuesta a una dosis de 11 Gy para la muestra MD4 a) as grown y sometida previamente a un b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C durante 1 hora.

La deconvolución de las curvas de brillo TL para las muestras de MD-HPHT, muestra que las curvas se ajustan mediante 4 picos TL, este proceso se describe en la sección 3.4. Los valores de los parámetros cinéticos calculados (tablas G1-G4) muestran que para las muestras as grown los picos TL se encuentran alrededor de 78-86 °C (C1), 143-148 (C2), 192-214 °C (C3) y 229-250 °C (C4), para el TT a 500 °C las posiciones de los picos estarán alrededor de 75-93 °C (C1), 118-149 °C (C2), 172-205 °C (C3) y 217-243 °C (C4), y para el caso del TT a 1000 °C las posiciones se ubican alrededor de 86-104 °C (C1), 146-193 °C (C2), 198-243 °C (C3) y 238-285 °C (C4). Del análisis anterior se ha observado que las contribuciones del AG se encuentran asociados a las trampas superficiales, relacionadas con la banda a menor temperatura y que para el caso de la contribución de la OSL se ha relacionado que para trampas por encima de 205 °C los portadores de carga no pueden ser liberados mediante estimulación óptica. Por lo cual, con base a lo antes planteado, los picos a menor temperatura C1 y C2 pueden relacionarse con el AG, para el caso de la OSL se puede plantear que los picos C1, C2 y C3 (a excepción de la muestra MD1) se asocian a trampas activas para la OSL, dejando al pico C4 como trampas activas puramente para la TL.

### **3.3. Repetibilidad y Fading**

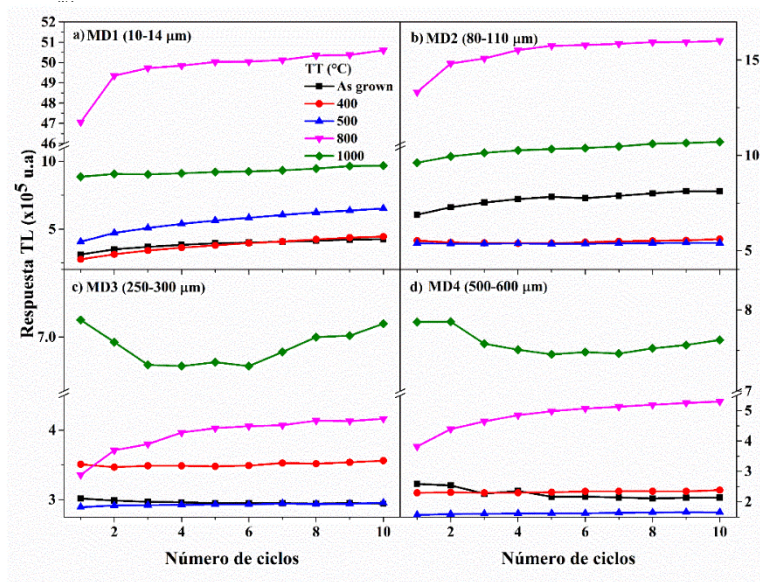
Para evaluar la posible aplicación dosimétrica de un material, es necesario investigar el desvanecimiento térmico y la repetibilidad de la señal TL bajo las mismas condiciones de irradiación y medida.

La reproducibilidad y repetibilidad de las mediciones del dosímetro, asociada al concepto de precisión, están en función de los errores aleatorios debido a fluctuaciones en las condiciones ambientales, de instrumentación, entre otros; además de la naturaleza estocástica de los campos de radiación. Entre las condiciones de repetibilidad se incluyen que el procedimiento de medición en cada caso sea el mismo, así mismo como los instrumentos de medición utilizando las mismas condiciones, bajo estos criterios la repetibilidad puede ser expresada cuantitativamente en términos de las características de dispersión de los resultados [115]. Por lo general la precisión en las medidas de las curvas



TL, AG y OSL pueden ser estimadas a partir de los datos experimentales de las mediciones repetidas, en término de la desviación estándar.

Se sabe que los diamantes CVD presentan propiedades notables en el campo de la dosimetría y los detectores de radiación, como un buen rendimiento y estabilidad de TL [116]. Las películas de diamante MWCVD exhiben una repetibilidad TL de 3% de desviación durante la medida de ciclos sucesivos [117]. El diamante HPHT presenta una forma de curva de brillo TL no reproducible debido a la presencia de defectos de nitrógeno [118]. Sin embargo, en el diamante HPHT tipo Ib, la repetibilidad mejoró hasta el 3 % cuando se emplearon tratamientos térmicos y/o radiación a dosis altas [106, 113]. Para analizar el comportamiento de repetibilidad de la curva de brillo TL, las muestras se irradiaron con una dosis de 11 Gy y la señal TL fue medida consecutivamente durante 10 ciclos. La figura 3.41 representa el comportamiento de repetibilidad de las curvas de brillo TL de las muestras de MD-HPHT as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C. Las muestras as grown mostraron valores de repetibilidad de 9.1, 5.1, 0.8 y 7.8 % para las muestras MD1, MD2, MD3 y MD4, respectivamente. Hay una desviación significativa de los valores de repetibilidad durante los primeros tres ciclos de medida debido al desvanecimiento térmico a TA exhibido por las muestras de MD. Por lo tanto, lo recomendable sería realizar el tiempo de medida de TL unos segundos después de la irradiación para mejorar el factor de repetibilidad. EL TT a 1000 °C mejoró significativamente, lo que indica desviaciones por debajo del 3.4 % para todas las muestras. Los valores del comportamiento del estudio de repetibilidad de las diferentes muestras de MD-HPHT con las técnicas TL, AG y OSL se muestran en la tabla 3.5.



**Figura 3.41:** Repetibilidad de TL de las muestras MD-HPHT expuestas a una dosis de radiación  $\beta$  de 11 Gy en muestras as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C (1 hora), a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.

Del mismo modo que el estudio para la repetibilidad de la señal TL en las muestras de MD-HPHT, las condiciones de medidas fueron las mismas para las técnicas AG y OSL. El comportamiento de repetibilidad de las curvas AG y OSL de las muestras de MD-HPHT as grown y sometidas a los TT antes mencionados se presentan en las figuras D1 y D2 (Apéndice D). Para la técnica OSL todas las muestras exhiben una alta precisión en las medidas consecutivas de las curvas OSL cuando las muestras de MD-HPHT son sometidas previamente a un TT a 800 °C, con una desviación en los datos por debajo del 3 %, siendo menor al 1 % en las muestras de mayor tamaño (MD3 y MD4). En el caso de la TL, a excepción de la muestra MD1, las muestras presentan repetibilidad con desviaciones por debajo del 2% al ser sometidas previamente a un TT a 400 o 500 °C. En contraste, la muestra MD1 es la que presenta una mayor estabilidad en las mediciones al ser sometida a un TT a 800 °C para cada una de las técnicas

En función de las muestras, la muestra MD2 es la que presenta una mejor precisión en las medidas consecutivas realizadas para la obtención de las curvas TL, AG y OSL, para

cada uno de los casos analizados y en función del TT térmico previo a las mediciones. Adicionalmente, todas las muestras sometidas a un TT a 1000 °C presentan desviaciones por debajo del 5 %, el valor de 5.27 % presente para la muestra MD1 con la técnica AG (tabla 3.5) podría ser considerado como efecto de los errores experimentales, indicando una gran estabilidad en las mediciones consecutivas de las curvas TL, AG y OSL.

**Tabla 3.5:** Comportamiento del estudio de repetibilidad de las diferentes muestras de MD-HPHT con las técnicas TL, AG y OSL expuesta a una dosis de radiación  $\beta$  de 11 Gy en muestras as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.

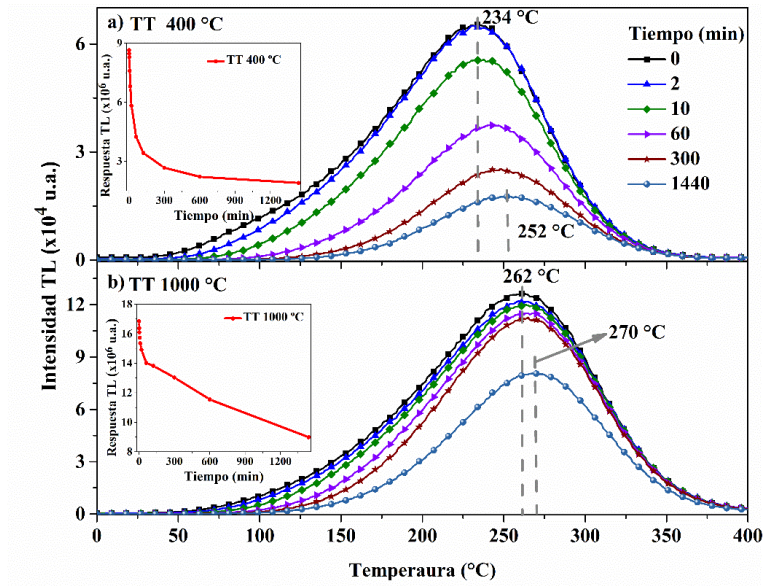
Muestras	Técnica	Desviación estándar relativa (%)				
		Sin TT	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
MD1	TL	9.13	14.52	14.08	2.03	2.87
	AG	1.52	3.91	3.82	3.11	5.27
	OSL	0.45	2.34	1.97	<b>1.2</b>	1.25
MD2	TL	5.06	1.34	0.34	5.39	3.31
	AG	0.58	1.19	0.57	4.29	2.89
	OSL	4.23	2.24	1.9	<b>2.95</b>	0.32
MD3	TL	0.81	0.84	0.59	6.42	0.94
	AG	1.25	3.04	2.26	5.17	4.47
	OSL	12.47	8.41	6.38	<b>0.47</b>	4.11
MD4	TL	7.76	1.28	1.83	9.51	1.95
	AG	1.89	2.44	1.65	6.68	4.27
	OSL	8.1	5.45	2.06	<b>0.45</b>	2.03

La pérdida de la señal TL/OSL a TA permite evaluar la posible aplicación de un material como dosímetro o detector de radiación. Para el estudio de fading TL/OSL de las muestras de MD-HPHT se tomaron tiempos de espera entre 1 a 1440 minutos, que dan lugar a un tiempo de espera máximo de un día, tomando como referencia las curvas TL/OSL

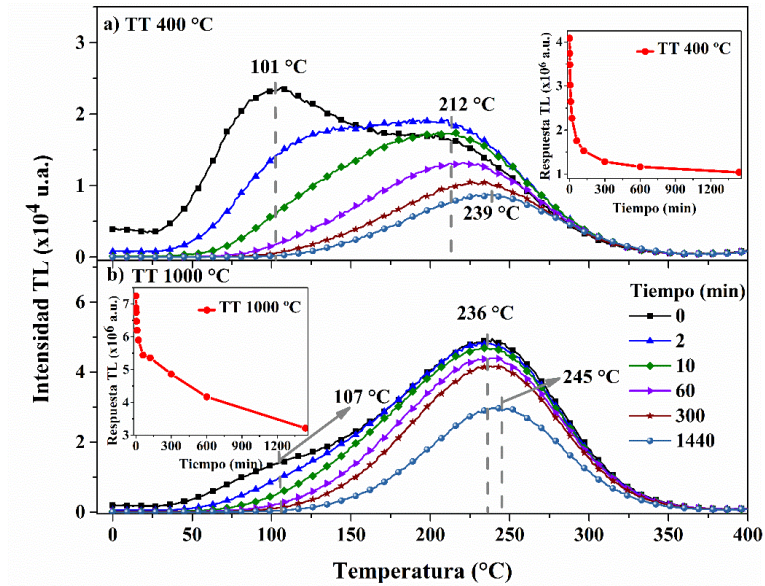
iniciales después de ser irradiado a una dosis de 57 Gy en condiciones de oscuridad y TA. La dosis escogida para el análisis se seleccionó con base en las intensidades de las curvas de brillo TL, al no tener evidencia de cuanto porcentaje de la intensidad inicial de la curva se perdería, se decidió tomar una dosis superior a la dosis extremo de la región lineal común a todas las muestras y que no difieran en forma a las curvas TL/OSL a dosis más bajas.

El desvanecimiento térmico de muestras irradiadas a 57 Gy, almacenadas de 0 a 24 h en condiciones de oscuridad a TA inmediatamente después de la irradiación se muestra en las figuras 3.42 y 3.43 para las muestras MD1 y MD2. Las muestras cultivadas muestran una disminución significativa de la TL del 49-67 % en las 24 h posteriores a la irradiación. La figura 3.43 exhibe el desvanecimiento de la señal TL de la muestra MD2 sujeta a TT de 400 y 1000 °C (figuras 3.43a y 3.43b, respectivamente). El TT a 400 °C produce un aumento del desvanecimiento de la señal TL del 75 % y el TT a 1000 °C del 56 % en el período de 24 h después de la irradiación. Los recuadros de las figuras 3.42 y 3.43 muestran la curva de desvanecimiento típica de TL en función del tiempo transcurrido después de la irradiación.

Las muestras MD1, MD3 y MD4 presentan un desvanecimiento de la señal TL del 78, 50 y 53 %, respectivamente, en el período de 24 h después de la irradiación sometida al TT a 400 °C. El TT a 1000 °C produce un desvanecimiento de la señal TL para las muestras MD1, MD3 y MD4 de 47, 59 y 57 %, respectivamente. Los valores para los datos representados en las figuras 3.42 y 3.43 se exhiben en la tabla 3.6, así mismo que para las otras muestras. Adicionalmente los valores completos para los valores del desvanecimiento TL se pueden observar en las tablas E1-E4 (Apéndice E). El fuerte desvanecimiento de la señal TL depende del tamaño y la temperatura del TT, que pueden cambiar debido a los numerosos defectos superficiales, características morfológicas y estructurales de las muestras de MD-HPHT. El desvanecimiento TL es un tema importante que considerar en las aplicaciones de dosimetría, ya que un número significativo de cargas creadas por la irradiación no contribuirán a la medida.

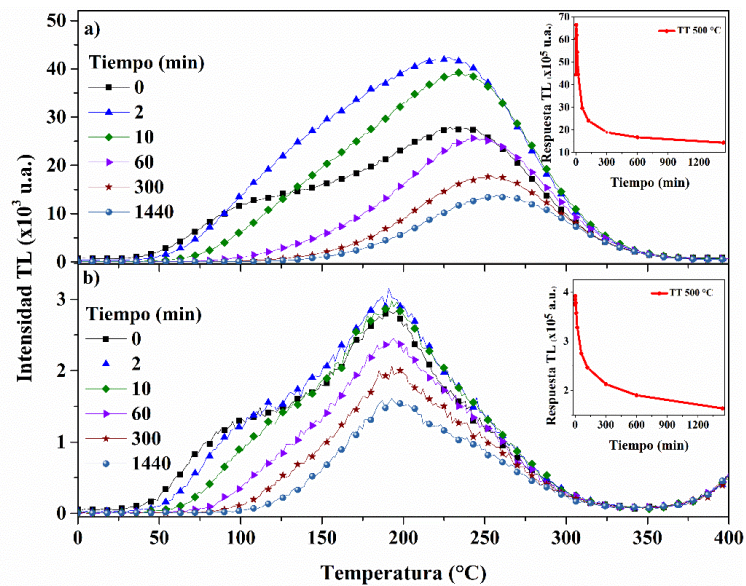


**Figura 3.42:** Curvas de brillo TL para la muestra MD1 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de a) 400 °C y b) 1000 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.



**Figura 3.43:** Curvas de brillo TL para la muestra MD2 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de a) 400 °C y b) 1000 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.

Las muestras MD1 y MD4 presenta un comportamiento singular en la evolución de las curvas de brillo TL en función del tiempo de almacenamiento, y por ende en las curvas de decaimiento TL cuando estas son sometidas a un TT de 500 °C; como se observa en la figura 3.44. Dicho comportamiento se refleja visualmente en el hecho de que la curva de brillo TL inicial presenta una menor intensidad que las curvas TL con tiempos de espera menor a una hora para la muestra MD1 (figura 3.44a) y menores a 10 minutos para la muestra MD4 (figura 3.44b), los valores negativos en la tabla 3.6 precisan este comportamiento. Algunos autores relacionan este comportamiento a efecto de re-atrapamiento por tunelaje [119].



**Figura 3.44:** Curvas de brillo TL para las muestras a) MD1 y b) MD4 expuestas a una dosis de 57 Gy y sometida a un TT previo de 500 °C durante 1 hora. Las respectivas curvas de decaimiento se muestran en los recuadros.

Inicialmente la curva de brillo TL para la muestra MD1 presenta dos bandas amplias con máximos de temperatura alrededor de 117 y 237 °C, para los primeros tiempos de espera la curva TL empieza a ensancharse e incrementar su intensidad del máximo de temperatura alrededor de 227 C, y a partir de 5 min de espera en condiciones de oscuridad y TA la intensidad de la curva de brillo TL disminuye con un corrimiento del máximo de temperatura



a zonas de mayor temperatura. En contraste para la muestra MD4 la forma de la curva se conserva, siendo menos evidente el incremento de la intensidad de la señal TL con los primeros tiempos de espera, el pico TL alrededor de 171 °C se mantiene, solo se ve disminuido en intensidad y para la banda a baja temperatura se presenta el vaciado característico de los portadores de carga a TA, asociados con el AG.

Las muestras de MD-HPHT, de manera general, presentan un menor porcentaje de pérdida de la señal TL cuando son sometidas a el TT a 1000 °C. Sin embargo, no se observa estabilidad en el fading, ya que en las curvas de decaimiento no se logra evidenciar que la curva empiece a mantener constantes los porcentajes de pérdida de la señal TL, como si se observa con el TT a 400 °C (recuadros en las figuras 3.42a y 3.43a). Por lo tanto, con el TT a 1000 °C los porcentajes de pérdida son menores, pero al presentar un decaimiento casi lineal al transcurrir el día entero de almacenamiento, es viable el suponer que el fading se lograría estabilizar a tiempos de almacenamientos mayores a los utilizados en este trabajo.

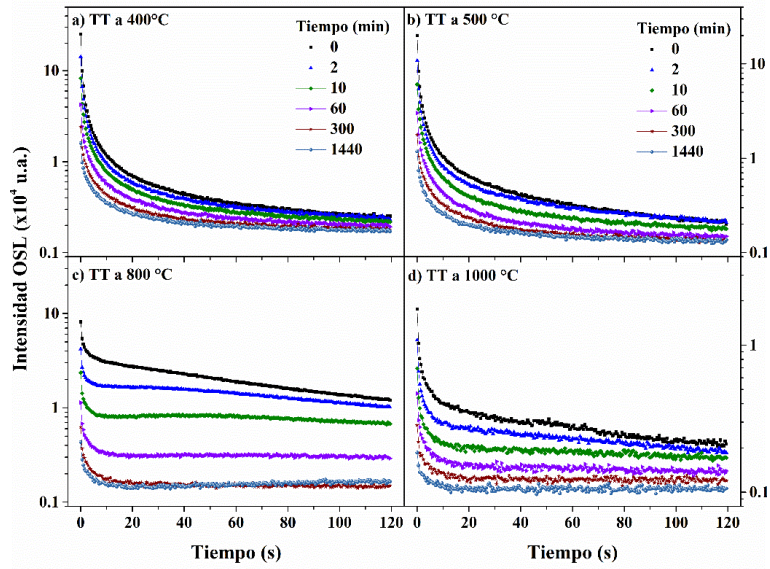
**Tabla 3.6:** Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL en las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy as grown y sometidas a TT previos de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.

Muestras	Tiempo (min)	Intensidad relativa- Porcentaje de pérdida (%)				
		As grown	Tratamiento térmico (°C)			
			400	500	800	1000
MD1	2	6.32	4.21	-49.32	3.09	4.53
	10	17.86	21.23	-22.23	13.95	8.91
	60	38.37	51.11	33.50	35.20	16.77
	300	53.65	69.30	57.50	56.08	22.65
	1440	64.93	78.27	67.78	61.26	46.66
MD2	2	14.54	14.72	20.18	6.84	6.94
	10	31.95	35.28	41.33	24.70	14.44
	60	51.21	57.10	61.17	50.18	24.89
	300	60.20	68.83	72.20	61.44	32.87
	1440	67.26	74.72	78.55	61.20	55.59
MD3	2	3.32	1.32	3.12	6.82	6.22
	10	13.87	9.46	16.75	20.63	19.56

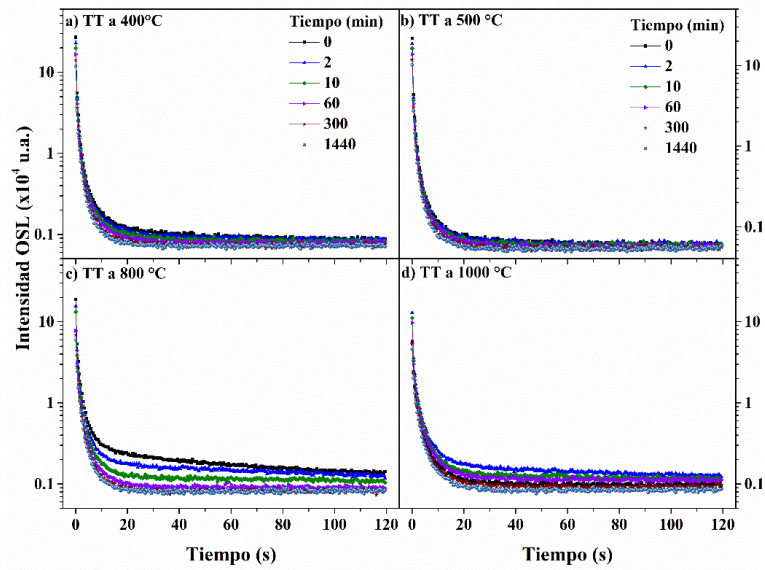
	60	25.86	24.48	33.28	36.81	33.26
	300	37.41	38.54	47.43	50.20	46.06
	1440	49.48	50.39	58.41	51.43	58.82
	2	4.49	3.64	-4.68	5.50	7.32
	10	12.00	12.03	4.47	17.96	17.78
<b>MD4</b>	60	24.65	28.44	26.44	33.98	29.49
	300	36.55	41.72	43.11	50.81	43.98
	1440	49.72	53.09	56.22	52.95	55.69

El estudio del fading OSL y análisis comparativo del efecto del TT, se llevó a cabo en las muestras de MD-HPHT expuestas a una dosis de 57 Gy y sometidas a TT a 400, 500, 800 y 1000 °C. Las muestras presentan un comportamiento regular en los porcentajes de pérdida de la señal OSL al transcurrir 24 h de almacenamiento de las muestras en condiciones de oscuridad a TA, dicho comportamiento se presenta para todos los TT, a excepción de las muestras MD1 y MD2 sometidas al TT de 800 °C, presentando los mayores porcentajes de pérdida y para la muestra MD4 sometida al TT de 1000 °C, con porcentajes de pérdida negativos para los primeros tiempos de almacenamiento. La evolución de las curvas OSL para las muestras MD1 y MD4 se pueden observar en las figuras 3.45 y 3.46, es evidente que las curvas presentan un comportamiento regular en la forma e intensidades de las curvas OSL, a excepción de la muestra MD1 tratada térmicamente a 800 °C (figura 3.45a) como se menciona anteriormente. Las curvas de decaimiento de la señal OSL se muestra en la figura 3.47, en los que se aprecia que los decaimientos logran empezar a estabilizarse a partir de una hora de almacenamiento y condiciones de oscuridad a TA, aunque se tienen porcentajes de pérdida altos con el TT a 800 °C (tabla 3.7).



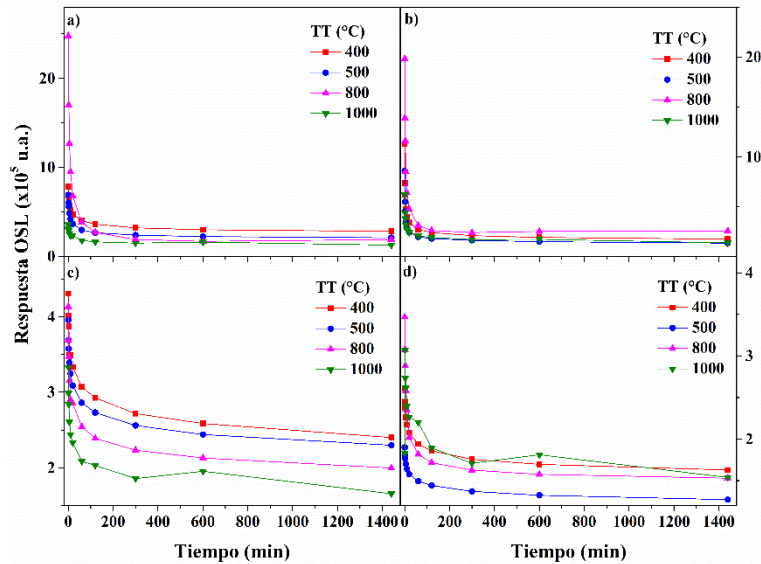


**Figura 3.45:** Curvas OSL para la muestra MD1 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidos a un TT previo de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 800 °C y d) 1000 °C durante 1 hora.



**Figura 3.46:** Curvas OSL para la muestra MD4 expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidos a un TT previo de a) 400 °C, b) 500 °C, c) 800 °C y d) 1000 °C durante 1 hora.

Para fines prácticos las muestras de mayor tamaño (MD3 y MD4) serían los más idóneos para ser propuestos para aplicaciones dosimétricas, ya que presentan menores porcentajes de pérdida de la señal OSL, así como un comportamiento bastante regular en el estudio fading con los diferentes tratamientos. Se ha observado en el transcurso del trabajo que estas muestras presentan comportamientos similares, pero al igual que en análisis del fading de la señal TL, la muestra MD4 presenta un comportamiento anómalo en el análisis fading cuando esta es sometida al TT de 1000 °C, dicho comportamiento se refleja en los valores negativos para los porcentajes de pérdida de la señal OSL para tiempos de espera menores a 5 h (tabla 3.7 y tabla F4). Con base a lo expuesto anteriormente, se puede inferir que hay trampas o defectos que propician este comportamiento anómalo que son comunes para la TL y OSL, posiblemente creados o activados con el TT a 1000 °C. Los valores de los porcentajes de pérdida de las muestras MD1-MD4 para todos los tiempos de almacenamiento se pueden observar en las tablas F1-F4 (Apéndice F).



**Figura 3.47:** Curvas de decaimiento (fading) OSL para las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy y sometidas a TT previo de 400 a 1000 °C (1 hora), a) MD1 b) MD2, c) MD3 y d) MD4.

**Tabla 3.7:** Porcentajes de pérdida de la señal OSL en las muestras MD-HPHT expuesta a una dosis de 57 Gy sometidas a TT previos de 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora.

Muestras	Tiempo (min)	Intensidad relativa- Porcentaje de pérdida (%)			
		Tratamiento térmico (°C)			
		400	500	800	1000
MD1	2	12.08	18.54	31.49	18.96
	10	33.53	39.33	61.58	35.16
	60	49.02	56.85	84.55	49.92
	300	59.00	65.35	92.32	58.20
	1440	63.99	69.58	92.34	64.34
MD2	2	45.02	46.89	41.34	38.28
	10	64.30	66.47	67.58	56.07
	60	75.60	76.71	84.08	66.23
	300	81.10	80.76	87.70	72.03
	1440	84.13	83.89	86.92	77.36
MD3	2	10.08	9.63	16.11	14.77
	10	18.95	17.90	29.83	26.71
	60	28.66	27.68	38.42	37.35
	300	36.88	35.29	45.94	44.23
	1440	44.23	41.89	51.64	50.21
MD4	2	9.05	7.10	16.93	-49.09
	10	16.82	13.73	32.30	-30.85
	60	25.62	21.39	47.60	-20.14
	300	32.75	27.81	53.09	6.82
	1440	37.65	33.12	55.93	16.07

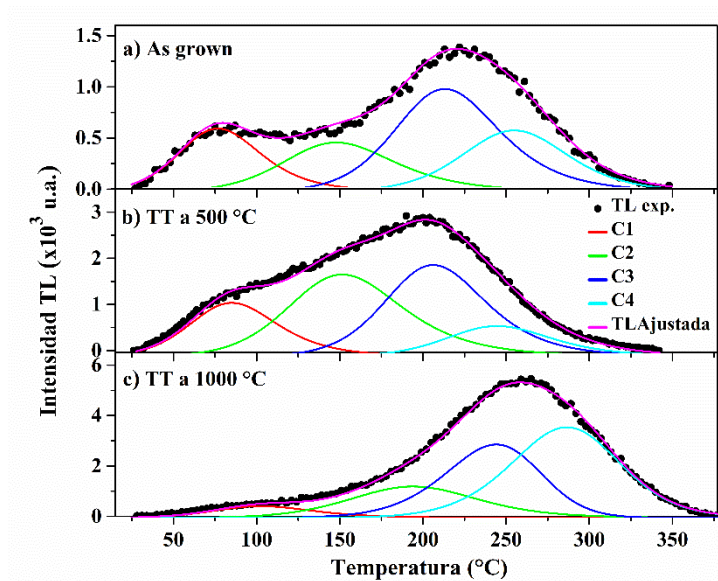
### 3.4. Deconvolución de la Curva de Brillo TL y Parámetros Cinéticos

Los parámetros cinéticos de las curvas de brillo TL de HPHT MD expuestas a radiación  $\beta$  se calcularon utilizando un procedimiento de deconvolución de curva de brillo, basado en el modelo teórico de Kitis para cinética de orden general (GOK). Para lo cual se hizo uso de las ecuaciones 2.15 y 2.16 descritas en la sección 2.2.2 del capítulo 2. Todas las muestras de MD-HPHT as grown y sometidas a TT de 400, 500, 800 y 1000 °C, fueron ajustadas con un total de cuatro picos, para cada caso analizado.

La figura de mérito (FOM) se utilizó para determinar la bondad de ajuste a través de la siguiente expresión [120].

$$FOM = \sum_{i=1}^n \frac{|\Delta y_i|}{A} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Donde  $n$  es el número de puntos de datos,  $A$  es la integral de la curva de brillo ajustada y  $\Delta y_i$  representa a la diferencia entre los valores de los puntos experimentales y ajustados.



**Figura 3.48:** Curvas de brillo típica TL con puntos de datos experimentales, ajustada mediante cuatro picos TL para la muestra MD1 sometida a una dosis de 11 Gy a) as grown, b) TT a 500 °C y c) TT a 1000 °C.

La figura 3.48 muestra la deconvolución de la curva de brillo TL mediante cuatro picos o componentes TL para la muestra MD1 as grown y sometida a TT de 500 y 1000 °C. La tabla 3.8 describe los parámetros cinéticos calculados y los valores de FOM. Los máximos de los picos de TL en la muestra MD1 as grown fueron 78, 148, 214 y 255 °C, que son similares a los informados en diamantes HFCVD y microcristales HPHT tipo Ib [45, 105, 112]. El valor de la cinética calculado (b) que se muestra en la tabla 3.8 es de segundo orden para muestras as grown y sometida a un TT a 500 °C, y valores intermedios para la cinética

para el TT a 1000 °C. Es importante notar que existen valores similares para los parámetros cinéticos en muestras de diamante CVD y HPHT, con algunas variaciones dependiendo de los parámetros de crecimiento y el método de síntesis. Los parámetros cinéticos para las muestras MD1-MD4 as grown y sometida a TT a 400, 500, 800 y 1000 °C se presentan en las tablas G1-G4 (Apéndice G).

**Tabla 3.8:** *Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD1 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 500 y 1000 °C (1 hora). C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.*

Tratamiento	Parámetros	C1	C2	C3	C4	FOM (%)
As grown	b	2	2	2	1.76	4.3
	E (eV)	0.59	0.62	0.9	0.99	
	T <sub>m</sub> (°C)	78	148	214	255	
	s (s <sup>-1</sup> )	2.81E+07	1.88E+06	1.69E+08	2.15E+08	
TT a 500 °C	b	2	2	2	2	3.4
	E (eV)	0.56	0.60	0.89	0.99	
	T <sub>m</sub> (°C)	83	149	205	243	
	s (s <sup>-1</sup> )	7.80E+06	1.03E+06	1.99E+08	4.08E+08	
TT a 1000 °C	b	2	1.69	1.30	1.54	3.1
	E (eV)	0.56	0.62	0.90	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	104	193	243	285	
	s (s <sup>-1</sup> )	2.56E+06	3.08E+05	4.71E+07	9.63E+07	

## CONCLUSIONES

Las muestras presentan diversas morfologías entre las cuales destacan formas octaédricas y cubo-octaédricas, con facetas en su mayoría hexagonales {111} y cúbicas {100}, las cuales son consistentes con diamantes HPHT. Las diferencias entre las morfologías presentadas obedecen posiblemente a diferentes procesos y condiciones de crecimiento de las muestras.

El análisis XRD evidencia un patrón XRD característico para el diamante, además de presentar información sobre la inclusión de carbono amorfo en las muestras. Con el estudio Raman las muestras presentan el pico característico para las vibraciones de carbono  $sp^3$  en el diamante alrededor de  $1334\text{ cm}^{-1}$ , así mismo se observan otras componentes en la estructura del diamante que exhiben contribuciones de carbono  $sp^2$  y dan información de un proceso de crecimiento rico en hidrogeno. El estudio del comportamiento de los espectros PL evidencian la diversidad de defectos superficiales relacionados con los residuos de nitrógeno, níquel y otras impurezas presentes, proporcionando información del proceso de síntesis, siendo probablemente utilizado el sistema Ni-Fe-C.

El análisis del efecto del TT en las medidas del Raman y la PL muestran que el pico Raman se va ensanchando a medida que incrementa el TT (400 y 500 °C). En el estudio para la PL, se evidencia un incremento en las intensidades relativas de los centros NV, consistente con el incremento en la producción de vacancias como efecto de la temperatura, como se ha observado en anteriores estudios para el diamante.

Las muestras exhiben variedad de grupos funcionales presentes, como se pudo determinar mediante el estudio FTIR y el análisis por alta resolución para el estudio XPS, estos resultados junto con los encontrados en Raman demuestran la coexistencia de hidrógeno y oxígeno en la estructura cristalina del microdiamante, así como la presencia de carbono amorfo en las muestras. Adicionalmente, los espectros XPS indicaron la presencia de C, O, Si, Al, Ni, Na y Ca, y al tener presente que en algunas muestras se observa la presencia de grupos OH, se puede inferir que las muestras fueron sometidas a un proceso de limpieza luego del crecimiento. Por otro lado, el estudio EDS exhibe que las muestras presentan una gran variedad de contaminantes, las cuales se presentan como partículas

adheridas a las caras de los MD, para las muestras de mayor tamaño (MD3 y MD4) los contaminantes tienden agruparse en los bordes de los cristales.

Los hallazgos relacionados con la química de la superficie, el análisis elemental XPS y los centros NV sugieren que los microdiamantes probablemente se sintetizaron mediante el método de crecimiento de gradiente de temperatura HPHT (TGG), utilizando una fuente de carbono, un catalizador metálico, aditivos y fuentes de oxígeno e hidrógeno, que podría explicar la mayoría de los elementos metálicos y el enlace de hidrógeno y oxígeno detectado en el presente trabajo.

Las propiedades de TL, incluidos los componentes del pico de brillo de TL, el desvanecimiento térmico, la repetibilidad de TL y el comportamiento de la dosis, fueron comparables a las que se encuentran en los diamantes comerciales CVD y HPHT. Las curvas de brillo TL se componen de al menos 4 picos (C1-C4), en los cuales se presenta un corrimiento de la posición del máximo de temperatura cuando las muestras son sometidas a TT a 1000 °C, produciendo además un cambio en las cinéticas en el pico C4 para las muestras MD1 y MD2. Para las muestras MD3 y MD4 se presenta un cambio en la cinética en el pico C3 cuando estas son sometidas a un TT a 500 °C.

El AG se encuentra relacionado con trampas a baja temperatura, que puedan ser recombinadas a TA, por lo tanto, la contribución de AG se asocia a trampas superficiales relacionadas con la banda TL a temperaturas menores a 145 °C. Para el caso de la OSL se ha establecido que para trampas por encima de 205 °C los portadores de carga no pueden ser liberados mediante estimulación óptica. Por consiguiente, los defectos asociados al AG corresponden a los picos C1 y C2, ahora bien, los picos C1, C2 y C3 se asocian a trampas activas para la OSL, a excepción del pico C3 para la muestra MD1. Dejando, por último, al pico C4 como trampas activas netamente para la TL.

Las curvas de OSL presentan un comportamiento anómalo a dosis superiores de los 100 Gy para la muestra MD1 TT a 800 °C, relacionado posiblemente a nuevos centros creados que pueden ser activados a dosis altas de radiación.

El TT a 400 - 1000 °C permitió investigar la creación y destrucción de centros de defectos en función de la temperatura del tratamiento. Encontrando que la respuesta TL y AG se ven afectados con los tratamientos a 800 y 1000 °C, y para el caso de la respuesta OSL TT a 500 °C, para dosis a partir de 5.7 Gy.

El comportamiento de la respuesta AG, TL y OSL con las dosis es bastante regular, pudiéndose observar regiones lineales para algunas muestras a dosis menores a 11 Gy con la técnica TL y OSL. Además de evidenciar saturación a dosis superiores a 1 kGy para AG y TL. En contraste, con la técnica de OSL no se alcanza a observar saturación hasta la dosis máxima utilizada de 3.4 kGy.

Las muestras presentan una alta precisión en las medidas consecutivas de las señales TL, AG y OSL, pero no en todos los casos. Se encontró que el TT a 800 y 1000 °C mejoró la respuesta a la dosis y la repetibilidad de TL. La muestra MD2 es la que mejor precisión en las medidas TL, AG y OSL presenta, con desviaciones estándar bajas para todos los casos analizados. El comportamiento de la repetibilidad en función de las técnicas analizadas evidencia que las muestras presentan buena repetibilidad con desviaciones por debajo del 2 % en las medidas OSL cuando las muestras se someten a TT a 800 °C. Al someter las muestras a un TT a 1000 °C todas presentan buena precisión en las medidas consecutivas TL, AG y OSL.

El vaciado térmico de trampas a TA son los responsables en mayor proporción del desvanecimiento de la señal TL. La estabilidad en los porcentajes de pérdida de la TL se logra a partir de las dos horas de almacenamiento en condiciones de oscuridad y TA. Las muestras MD sometidas a TT de 800 y 1000 °C presentan una menor pérdida de la señal TL/OSL, asociado al hecho de que se han blanqueado las trampas a menor temperatura, asociadas al desvanecimiento de la señal TL. Pero en el caso de la TL no se aprecia estabilidad en la curva de decaimiento con estas temperaturas de tratamiento.

Los hallazgos indican las aplicaciones potenciales de las muestras de MD-HPHT en la detección de radiación y la evaluación de la dosis de radiación ionizante.



## PERSPECTIVAS

- Analizar el efecto del TT en los defectos superficiales encontrados, para lo cual será necesario dar seguimiento a una muestra en específico sometiéndola a diferentes TT.
- Es de suma importancia evaluar el error probable al realizar medidas adicionales de los parámetros experimentales estudiados con anterioridad. Para futuros trabajos, se requiere repetir las medidas TL, AG y OSL en el equipo RISØ TL/OSL modelo DA-20, con la finalidad de constatar reproducibilidad y que la discrepancia en las impurezas detectadas en la sección 3.1 no afectan los resultados en el análisis luminiscente.
- La respuesta espectral de la emisión de la TL, AG y OSL, brindaría información relevante sobre los centros y los mecanismos de recombinación radiativa, al compararlos con la emisión de la PL. Para realizar las medidas de la emisión de la TL, AG y OSL en el equipo RISØ TL/OSL modelo DA-20, se requiere cambiar la rejilla de difracción o adaptar la sonda del CCD al equipo en el conector del PMT y luego empezar con las corridas de prueba.

## REFERENCIAS

- [1] C. Talamonti, K. Kanxheri, S. Pallotta, L. Servoli, Diamond Detectors for Radiotherapy X-Ray Small Beam Dosimetry, *Front. Phys.* 9 (2021) 632299. <https://doi.org/10.3389/FPHY.2021.632299>.
- [2] O.A. Shenderova, A.I. Shames, N.A. Nunn, M.D. Torelli, I. Vlasov, A. Zaitsev, Review Article: Synthesis, properties, and applications of fluorescent diamond particles, *Journal of Vacuum Science & Technology B.* 37 (2019) 030802. <https://doi.org/10.1116/1.5089898>.
- [3] H. Tinwala, S. Wairkar, Production, surface modification and biomedical applications of nanodiamonds: A sparkling tool for theranostics, *Mater. Sci. Eng. C.* 97 (2019) 913–931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.073>.
- [4] J. C. Arnault, S. Saada, V. Ralchenko, Chemical Vapor Deposition Single-Crystal Diamond: A Review, *Phys. Status Solidi – Rapid Res. Lett.* 16 (2022) 2100354. <https://doi.org/10.1002/pssr.202100354>.
- [5] C.F. Ruiz-Valdez, V. Chernov, R. Meléndrez, S. Álvarez-García, K. Santacruz-Gómez, D. Berman-Mendoza, M. Barboza-Flores, Raman and Thermoluminescence Studies of HPHT Synthetic Nanodiamond Powders, *Phys. Status Solidi.* 215 (2018) 1800267. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800267>.
- [6] S. Eaton-Magaña, J. Shigley, C. Breeding, Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review, *Gems Gemol.* 53 (2017) 262–284. <https://doi.org/10.5741/GEMS.53.3.262>.
- [7] M.L. Frezzotti, Diamond growth from organic compounds in hydrous fluids deep within the Earth, *Nat. Commun.* 10 (2019) 4952. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12984-y>.
- [8] Z. Yang, H. Li, M. Peng, J. Chen, F. Lin, Y. Su, Study on the HPHT synthetic diamond crystal from Fe-C(H) system and its significance, *Chinese Sci. Bull.* 53 (2008) 137–144. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0020-3>.

- [9] Z. Lu, H. Zhao, Y. Wang, S. Fang, Z. Cai, Z. Wang, H. Ma, L. Chen, H. Jia, X. Jia, Diamond growth and characteristics in the metal-silicate-H<sub>2</sub>O-C system at HPHT conditions, *Lithos.* 404–405 (2021) 106470. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106470>
- [10] C. Fang, Y. Zhang, W. Shen, S. Sun, Z. Zhang, L. Xue, X. Jia, Synthesis and characterization of HPHT large single-crystal diamonds under the simultaneous influence of oxygen and hydrogen, *CrystEngComm.* 19 (2017) 5727–5734. <https://doi.org/10.1039/C7CE01349C>.
- [11] E.A. Ekimov, M. V Kondrin, S.G. Lyapin, Y.V. Grigoriev, A.A. Razgulov, V.S. Krivobok, S. Gierlotka, S. Stelmakh, High-pressure synthesis and optical properties of nanodiamonds obtained from halogenated adamantanes, *Diam. Relat. Mater.* 103 (2020) 107718. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107718>.
- [12] L.T.S. Soffner, A.A.A. dos Santos, D.W. Trindade, M. Filgueira, M.G. Azevedo, HPHT diamond crystallization in the Ni-Mn-C system: Effect of Mg additions, *J. Cryst. Growth.* 550 (2020) 125888. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125888>.
- [13] J. Raymakers, K. Haenen, W. Maes, Diamond surface functionalization: from gemstone to photoelectrochemical applications, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 10134–10165. <https://doi.org/10.1039/C9TC03381E>.
- [14] S. Szunerits, C.E. Nebel, R.J. Hamers, Surface functionalization and biological applications of CVD diamond, *MRS Bull.* 39 (2014) 517–524. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.99>.
- [15] S. Stehlik, M. Mermoux, B. Schummer, O. Vanek, K. Kolarova, P. Stenclova, A. Vlk, M. Ledinsky, R. Pfeifer, O. Romanyuk, I. Gordeev, F. Roussel-Dherbey, Z. Nemeckova, J. Henych, P. Bezdicka, A. Kromka, B. Rezek, Size Effects on Surface Chemistry and Raman Spectra of Sub-5 nm Oxidized High-Pressure High-Temperature and Detonation Nanodiamonds, *J. Phys. Chem. C.* 125 (2021) 5647–5669. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09190>.

- [16] P.E. Pehrsson, T.W. Mercer, Oxidation of the hydrogenated diamond (100) surface, *Surf. Sci.* 460 (2000) 49–66. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00494-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00494-5).
- [17] P. John, N. Polwart, C.E. Troupe, J.I.B. Wilson, The Oxidation of Diamond: The Geometry and Stretching Frequency of Carbonyl on the (100) Surface, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 6600–6601. <https://doi.org/10.1021/ja029586a>.
- [18] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The properties and applications of nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.* 7 (2012) 11–23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>.
- [19] T. Petit, L. Puskar, FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation, *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 52–66. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>.
- [20] S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S.O. Kucheyev, Y. Gogotsi, Control of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11635–11642. <https://doi.org/10.1021/ja063303n>.
- [21] Ashek-I-Ahmed, L. Gines, S. Mandal, C.-Y. Song, O.A. Williams, M.N. Sarmiento, C.-L. Cheng, Facile Amine Termination of Nanodiamond Particles and Their Surface Reaction Dynamics, *ACS Omega.* 4 (2019) 16715–16723. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00776>.
- [22] K.S. Moe, J.-S. Yang, P. Johnson, X. Xu, W. Wang, Spectroscopic analysis of microdiamonds in ophiolitic chromitite and peridotite, *Lithosphere.* 10 (2017) 133–141. <https://doi.org/10.1130/L603.1>.
- [23] K. V Bogdanov, M. V Zhukovskaya, V.Y. Osipov, E. V Ushakova, M.A. Baranov, K. Takai, A. Rampersaud, A. V Baranov, Highly intensive emission of the NV<sup>-</sup> centers in synthetic HPHT microdiamonds at low nitrogen doping, *APL Mater.* 6 (2018) 86104. <https://doi.org/10.1063/1.5045535>.
- [24] M. Marinelli, G. Prestopino, C. Verona, G. Verona-Rinati, M. Ciocca, A. Mirandola, A. Mairani, L. Raffaele, G. Magro, Dosimetric characterization of a microDiamond detector in clinical scanned carbon ion beams, *Med. Phys.* 42 (2015) 2085–2093. <https://doi.org/10.1118/1.4915544>.

- [25] M.I. Gil-Tolano, M.C. Calderón-Martínez, J. Román-López, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence response of detonation diamond microparticles exposed to beta and alpha radiation, *Diam. Relat. Mater.* 106 (2020) 107823. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107823>.
- [26] S.W.S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564994>.
- [27] R. Chen, S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*; World Scientific, Farrer Road, Singapore, 1997. <https://doi.org/10.1142/2781>.
- [28] A.J.J. Bos, High sensitivity thermoluminescence dosimetry, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 184 (2001) 3–28. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)00717-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)00717-0).
- [29] A.J.J. Bos, Theory of thermoluminescence, *Radiat. Meas.* 41 (2006) S45–S56. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.01.003>.
- [30] T. Yanagida, G. Okada, N. Kawaguchi, Ionizing-radiation-induced storage-luminescence for dosimetric applications, *J. Lumin.* 207 (2019) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.004>.
- [31] O. Gul, H. Basaran, G. Inan, Evaluation of incidental testicular dose with thermoluminescence dosimetry during prostate radiotherapy, *Med. Dosim.* (2022). <https://doi.org/10.1016/j.meddos.2022.02.007>.
- [32] P. Haddad, Z. Karimi-Moghaddam, M. Esfahani, M. Afkhami, F. Farhan, F. Amouzegar-Hashemi, *Phys. Medica* 45 (2018) 143–145. <https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2017.12.016>.
- [33] R. Kinhikar, P. Gamre, C. Tambe, S. Kadam, G. Biju, C. S. Suryaprakash; Magai, D. Dhote, S. Shrivastava, D. Deshpande, Peripheral dose measurements with diode and thermoluminescence dosimeters for intensity modulated radiotherapy delivered with conventional and un-conventional linear accelerator, *J. Med. Phys.* 38 (201) 4–8. <https://doi.org/10.4103/0971-6203.106599>.

- [34] J. Li, G. Zuo, X. Pan, W. Wei, X. Qi, T. Su, W. Dong, Nitrogen-doped carbon dots as a fluorescent probe for the highly sensitive detection of Ag<sup>+</sup> and cell imaging, *Luminescence*. 33 (2018) 243–248. <https://doi.org/10.1002/bio.3407>.
- [35] J. M. T. Thompson, P. W. May, Diamond thin films: a 21st-century material, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 358 (2000) 473–495. <https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0542>.
- [36] E. Borchì, C. Furetta, G. Kitis, C. Leroy, R.S. Sussmann, A.J. Whitehead, Assessment of CVD Diamond as a Thermoluminescence Dosimeter Material, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 65 (1996) 291–295. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031644>.
- [37] U. Biggeri, E. Borchì, M. Bruzzi, C. Leroy, S. Sciortino, T. Bacci, L. Ulivi, M. Zoppi, C. Furetta, Investigation of thermoluminescent properties of synthetic (CVD) diamond, *Nuovo Cim. A*. 109 (1996) 1277–1288. <https://doi.org/10.1007/BF02773514>.
- [38] C. Furetta, G. Kitis, A. Brambilla, C. Jany, P. Bergonzo, F. Foulon, Thermoluminescence Characteristics of a New Production of Chemical Vapour Deposition Diamond, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 84 (1999) 201–205. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032717>.
- [39] M. Rębisz, M. J. Guerrero, D. Tromson, M. Pomorski, B. Marczewska, M. Nesladek, P. Bergonzo, CVD diamond for thermoluminescence dosimetry: optimisation of the readout process and application, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 796–801. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.061>.
- [40] B. Marczewska, P. Olko, M. Nesladek, M. P. R. Waligórski, Y. Kerremans, CVD Diamonds as Thermoluminescent Detectors for Medical Applications, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 101 (2002) 485–488. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a006033>.
- [41] K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Łoś, J. Winiecki, P. Malinowski, R. Fabisiak, W. Franków, Morphological, cathodoluminescence and thermoluminescence studies of defects in diamond films grown by HF CVD technique, *Opt. Mater.* 99 (2019) 109506. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109506>.

- [42] M. J. Guerrero, D. Tromson, M. Rebisz, C. Mer, B. Bazin, P. Bergonzo, Requirements for synthetic diamond devices for radiotherapy dosimetry applications, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 2046–2051. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.07.026>.
- [43] C. Descamps, D. Tromson, M.J. Guerrero, C. Mer, E. Rzepka, M. Nesladek, P. Bergonzo, Nitrogen-doped diamond: Thermoluminescence and dosimetric applications, *Diam. Relat. Mater.* 15 (2006) 833–837. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.12.042>.
- [44] T.L. Nam, U. Karfunkel, R.J. Keddy, A.G. Every, The effects of nitrogen impurity on the radiation detection properties of synthetic diamond, *Radiat. Eff. Defects Solids.* 116 (1991) 233–252. <https://doi.org/10.1080/10420159108213111>.
- [45] M. Barboza-Flores, S. Gastelum, E. Cruz-Zaragoza, R. Meléndrez-Amavizca, V. Chernov, M. Pedroza-Montero, A. Favalli, Thermoluminescence properties of undoped and nitrogen-doped CVD diamond exposed to gamma radiation, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 379–382. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.11.055>.
- [46] M. Benabdesselam, P. Iacconi, E. Gheeraert, H. Kanda, D. Lapraz, D. Briand, Thermoluminescent Properties of Ni and Co Doped Synthetic, High Pressure, High Temperature Diamonds: Application to Ionising Radiation Dosimetry, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 100 (2002) 329–332. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a005880>.
- [47] S. J. Sque, A First-Principles Study on Bulk and transfer Doping of Diamond, ph. D Thesis, University of Exeter, United Kingdom, (2005).
- [48] C. D. Clark, P. J. Dean, P. V. Harris, Intrinsic edge absorption in diamond, *Proc. R. Soc. Lond. A277* (1964) 312–329. <http://doi.org/10.1098/rspa.1964.0025>.
- [49] C.M Breeding, J. E. Shigley, The “Type” Classification System of Diamonds and Its Importance in Gemology *Gemos and Gemology*, 45 (2009) 96-111.
- [50] A.M. Zaitsev, *Optical Properties of Diamond: A Data Handbook*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2001, pp.197-200. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04548-0>.

- [51] A. Butcher, Lab-Grown Diamond Production Methods, International Gem Society. Recuperado el 08 de julio, 2022, de <https://www.gemsociety.org/article/lab-grown-diamond-production-methods/>.
- [52] O. J. Brace, S. F. Alhujaili, J. R. Paino, D. J. Butler, D. Wilkinson, B. M. Oborn, A. B. Rosenfeld, M. L. F. Lerch, M. Petasecca, J. A. Davis, Evaluation of the PTW microDiamond in edge-on orientation for dosimetry in small fields. *J Appl Clin Med Phys*, 21 (2020) 278-288. <https://doi.org/10.1002/acm2.12906>.
- [53] V. P. Efremov, E. I. Zakatilova, I. V. Maklashova, N. V. Shevchenko, Thermal stability of detonation produced micro and nanodiamonds, *J. Phys.: Conf. Series*, 946 (2018) 012107. <https://10.1088/1742-6596/946/1/012107>.
- [54] K. Iakoubovskii, M. V. Baidakova B. H. Wouters, A. Stesmans, G. Adriaenssens, A. Vul, P.J. Grobet, Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond, *Diam. and Relat. Mater.* 9 (2000) 861-865. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(99\)00354-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(99)00354-4).
- [55] V. Y. Dolmatov, Detonation-synthesis nanodiamonds: Synthesis, structure, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.* 76 (2007) 339-36. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>.
- [56] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, R. H. Wentorf, Preparation of Diamond, *Nature*, 184 (1959) 1094–1098. <https://doi.org/10.1038/1841094a0>.
- [57] U. F. S. D’Haenens-Johansson, J. E. Butler, A. N. Katrusha, Synthesis of Diamonds and Their Identification. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88 (2022) 689–753. <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13>.
- [58] Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, A.F. Khokhryakov, Y.M. Borzdov, High-pressure crystallization and properties of diamond from magnesium-based catalysts, *CrystEngComm*. 19 (2017) 4459–4475. <https://doi.org/10.1039/C7CE01083D>.
- [59] V. Sonin, A. Tomilenko, E. Zhimulev, T. Bul’bak, A. Chepurov, Y. Babich, A. Logvinova, T. Timina, A. Chepurov, The composition of the fluid phase in inclusions in



synthetic HPHT diamonds grown in system Fe–Ni–Ti–C, *Sci. Rep.* 12 (2022) 1246. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05153-7>.

[60] A. Komarovskikh, V. Nadolinny, V. Plyusnin, Y. Palyanov, M. Rakhmanova, Photoluminescence of HPHT diamonds synthesized in the Mg–Ge–C system, *Diam. Relat. Mater.* 79 (2017) 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2017.09.012>.

[61] P. Mu, G. Zhou, L. Chen, Z. Zhang, Y. Zhang, W. Shen, Q. Wang, B. Wan, C. Fang, X. Jia, Effect of Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on diamond crystal growth in an Fe–Ni–C system under high temperature and high pressure, *CrystEngComm.* 23 (2021) 2809–2815. <https://doi.org/10.1039/D0CE01773F>.

[62] M. E. Newton, B. A. Campbell, D. J. Twitchen, J. M. Baker, T. R. Anthony, Recombination-enhanced diffusion of self-interstitial atoms and vacancy–interstitial recombination in diamond, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 618–622. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(01\)00623-9](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00623-9).

[63] K. Iakoubovskii, S. Dannefaer, A. Stesmans, Evidence for vacancy-interstitial pairs in Ib-type diamond, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 233201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.233201>.

[64] K. Iakoubovskii, I. Kiflawi, K. Johnston, A. Collins, G. Davies, A. Stesmans, Annealing of vacancies and interstitials in diamond, *Phys. B Condens. Matter.* 340–342 (2003) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2003.09.005>.

[65] A. T. Collins, Optical Centers Produced in Diamond by Radiation Damage, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 17 (2007) 47–61.

[66] A. T. Collins, The Fermi level in diamond, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 3743. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/14/307>.

[67] I. Kiflawi, A. T. Collins, K. Iakoubovskii, D. Fisher, Electron irradiation and the formation of vacancy–interstitial pairs in diamond, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 46216. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/4/046216>.

- [68] A. T. Collins, I. Kiflawi, The annealing of radiation damage in type Ia diamond, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 364209. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/36/364209>.
- [69] S. Pezzagna, B. Naydenov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, J. Meijer, Creation efficiency of nitrogen-vacancy centres in diamond, *New J. Phys.* 12 (2010) 65017. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/6/065017>.
- [70] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, 1<sup>st</sup> ed., John Wiley & sons, Ltd, Chichester, England, 2002, Chapter 3. [https://doi.org/10.1002/0470845767.fmatter\\_indsup](https://doi.org/10.1002/0470845767.fmatter_indsup).
- [71] N. J. Harrick, Total internal reflection and its application to surface studies, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 101 (2006) 928–959. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1963.tb54948.x>.
- [72] S. F. Kry, P. Alvarez, J. E. Cygler, L. A. DeWerd, R. M. Howell, S. Meeks, J. O’Daniel, C. Reft, G. Sawakuchi, E. G. Yukihara, D. Mihailidis, AAPM TG 191: Clinical use of luminescent dosimeters: TLDs and OSLDs, *Med. Phys.* 47 (2020) e19–e51. <https://doi.org/10.1002/mp.13839>.
- [73] S. Eaton-Magaña, C. Breeding, An Introduction to Photoluminescence Spectroscopy for Diamond and Its Applications in Gemology, *Gems Gemology.* 52 (2016) 2-17. <http://dx.doi.org/10.5741/GEMS.52.1.2>.
- [74] A. Jabłoński, Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Z. Physik.* 94 (1925) 38–46. <https://doi.org/10.1007/BF01330795>.
- [75] S. W. S. McKeever, R. Chen, Luminescence models, *Radiat. Meas.* 27 (1997) 625–661. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)00203-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)00203-5).
- [76] C. Furetta, G. Kitis, Models in thermoluminescence, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2277–2294. <https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000019989.60268.d7>.
- [77] L. Bøtter-Jensen, S. W. S. McKeever, A. G. Wintle, *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*; Elsevier Science B.V. Amsterdam, 2003. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50684-9.X5077-6>.

- [78] S.W.S. McKeever, L. Bøtter-Jensen, N. Agersnap Larsen, G.A.T. Duller, Temperature dependence of OSL decay curves: Experimental and theoretical aspects, *Radiat. Meas.* 27 (1997) 161–170. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(96\)00106-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(96)00106-0).
- [79] E. N. Harvey, *A History of luminescence: From the Earliest Times Until 1900*; American Philosophical Society, Philadelphia, USA, 1957 Chapter VIII. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.14249>.
- [80] R. Rojas-Hernández, *Diseño y síntesis de materiales nano estructurados basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes*, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, (2015).
- [81] PlasmaChem, General Catalogue Nanomaterials and related products. [https://www.plasmachem.com/download/PlasmaChemGeneral\\_Catalogue\\_Nanomaterials.pdf](https://www.plasmachem.com/download/PlasmaChemGeneral_Catalogue_Nanomaterials.pdf) / 2022, pp. 6.
- [82] L. Bøtter-Jensen, *Guide to Riso TL/OSL Reader*, Riso National Laboratory, Denmark, 2008.
- [83] V.N. Reutsky, P.M. Kowalski, Y.N. Palyanov, EIMF, M. Wiedenbeck, Experimental and Theoretical Evidence for Surface-Induced Carbon and Nitrogen Fractionation during Diamond Crystallization at High Temperatures and High Pressures, *Crystals.* 7 (2017) 190. <https://doi.org/10.3390/cryst7070190>.
- [84] V. Kvasnytsya, Crystal forms of natural microdiamonds, *Diam. Relat. Mater.* 39 (2013) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.08.005>.
- [85] V.V. Strelchuk, A. Nikolenko, P. Lytvyn, S.O. Ivakhnenko, T. Kovalenko, I.M. Danylenko, S. V Malyuta, Growth-sector dependence of morphological, structural and optical features in boron-doped HPHT diamond crystals, *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.* 24 (2021) 261–271. <https://doi.org/10.15407/spqeo24.03.261>

- [86] X.B. Liu, H.A. Ma, Z.F. Zhang, M. Zhao, W. Guo, M.H. Hu, G.F. Huang, Y. Li, X.P. Jia, Effects of zinc additive on the HPHT synthesis of diamond in Fe–Ni–C and Fe–C systems, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 468–474. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.022>.
- [87] B.B. Bokhonov, H. Kato, Selective growth of silver particles on the facets of synthetic diamond, *CrystEngComm.* 18 (2016) 7430–7434. <https://doi.org/10.1039/C6CE01536K>.
- [88] T. Chunjiu, G. José, A.J. Neves, C. Hugo, A.J.S. Fernandes, F. Lianshe, P. Sérgio, G. Liping, C. Gil, M.C. Carmo, Role of nitrogen additive and temperature on growth of diamond films from nanocrystalline to polycrystalline., *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 2722–2730. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.1450>.
- [89] H. Pang, X. Wang, G. Zhang, H. Chen, G. Lv, S. Yang, Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6403–6407. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.025>.
- [90] B. Wen, J. Zhao, T. Li, C. Dong, n-diamond: an intermediate state between rhombohedral graphite and diamond?, *New J. Phys.* 8 (2006) 62. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/8/5/062>.
- [91] S. Zhu, X. Yan, J. Liu, A.R. Oganov, Q. Zhu, A Revisited Mechanism of the Graphite-to-Diamond Transition at High Temperature, *Matter.* 3 (2020) 864–878. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.05.013>.
- [92] Y. Li, J. Liao, Y. Wang, Y. She, Z. Xiao, J. An, An innovation in obtaining the aggregation N of the synthesized diamond under HPHT conditions, *Opt. Mater.* 101 (2020) 109735. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109735>.
- [93] K. Fabisiak, W. Masierak, E. Staryga, M. Kozanecki, The diamond films and single diamond micro-crystals studied by micro-Raman spectroscopy, *Opt. Mater.* 30 (2008) 763–766. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2007.02.031>.

- [94] J.A. Montes-Gutiérrez, J.J. Alcantar-Peña, E. Obaldia, N.J. Zúñiga-Rivera, V. Chernov, R. Meléndrez-Amavizca, M. Barboza-Flores, R. Garcia-Gutierrez, and O. Auciello, Afterglow, thermoluminescence and optically stimulated luminescence characterization of micro-, nano- and ultrananocrystalline diamond films grown on silicon by HFCVD, *Diam. Relat. Mater.* 85 (2018) 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.03.031>.
- [95] A. Dychalska, P. Popielarsk, W. Franków, K. Fabisiak, K. Paprocki, and M. Szybowicz, Study of CVD diamond layers with amorphous carbon admixture by Raman scattering spectroscopy. *Mater. Sci. Poland.* 33 (2015) 799-805. <https://doi.org/10.1515/msp-2015-0067>.
- [96] S. Praver, R.J. Nemanich, Raman spectroscopy of diamond and doped diamond, *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2537–2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451>.
- [97] A.M. Zaitsev, K.S. Moe, W. Wang, Optical centers and their depth distribution in electron irradiated CVD diamond, *Diam. Relat. Mater.* 71 (2017) 38–52. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.11.015>.
- [98] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens, Luminescence excitation spectra in diamond, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 10174–10182. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.10174>.
- [99] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C. V Peaker, Nitrogen in Diamond, *Chem. Rev.* 120 (2020) 5745–5794. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00518>.
- [100] A. Yelisseyev, S. Lawson, I. Sildos, A. Osvet, V. Nadolinny, B. Feigelson, J.M. Baker, M. Newton, O. Yuryeva, Effect of HPHT annealing on the photoluminescence of synthetic diamonds grown in the Fe–Ni–C system, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 2147–2168. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00256-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00256-5).

- [101] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C. V Peaker, Nitrogen in Diamond, *Chem. Rev.* 120 (2020) 5745–5794. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00518>.
- [102] I.A. Dobrinets, V.G. Vins, A.M. Zaitsev, *HPHT-Treated Diamonds: Diamonds forever*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37490-6>.
- [103] G. Alba, M.P. Villar, R. Alcántara, J. Navas, and D. Araujo. Surface States of (100) O-Terminated Diamond: Towards Other  $1 \times 1$ :O Reconstruction Models. *Nanomaterials (Basel)*. 10 (2020) 1193. <https://doi.org/10.3390/nano10061193>.
- [104] F. Zhao, A. Vrajitoarea, Q. Jiang, X. Han, A. Chaudhary, J.O. Welch and R.B. Jackman, Graphene-Nanodiamond Heterostructures and their application to High Current Devices, *Scien. Reports* 5, (2015) 13771. <https://doi.org/10.1038/srep13771>.
- [105] A.T. Kozakov, A.G. Kochur, N. Kumar, K. Panda, A.V. Nikolskii and A.V. Sidashov. Determination of  $sp^2$  and phase fractions on the surface of diamond films from C1s, valence band X-ray photoelectron spectra and CKVV X-ray-excited Auger spectra. *App, Surf. Scien.* 536 (2021) 147807. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147807>.
- [106] A. Soni, R.K. Choudhary, G.S. Polymeris, D.R. Mishra, P. Mishra, M.S. Kulkarni, TL and OSL studies on undoped diamond films grown by hot filament chemical vapor deposition, *J. Lumin.* 177 (2016) 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.018>.
- [107] M. Benabdesselam, A. Petitfils, F. Wrobel, F. Mady, S. Marcié, E. Gheeraert, Behavior of CVD diamond-based TL dosimeters in radiotherapy environments using photon and electron beams from treatment accelerators, *Diam. Relat. Mater.* 20 (2011) 520–522. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.004>.
- [108] M. Benabdesselam, P. Iaconi, L. Trinkler, B. Berzina, J.E. Butler, Optical bleaching, TSL and OSL features of CVD diamond, *Radiat. Prot. Dosimetry.* 119 (2006) 390–393. <https://doi.org/10.1093/rpd/nci596>.

- [109] M. Benabdesselam, B. Serrano, P. Iacconi, F. Wrobel, D. Lapraz, J. Herault, J.E. Butler, Thermoluminescence properties of CVD diamond for clinical dosimetry use, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 120 (2006) 87–90. <https://doi.org/10.1093/rpd/nci595>.
- [110] M. Benabdesselam, P. Iacconi, J.E. Butler, J.M. Nigoul, TL characterisation of a CVD diamond wafer for ionising radiation dosimetry, *Diam. Relat. Mater.* 12 (2003) 1750–1754. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00195-X](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00195-X).
- [111] M. Mitura-Nowak, A. Karczmarzka, B. Marczevska, M. Marszałek, TL characterization of CVD diamond films deposited at different growth parameters, *Phys. Status Solidi*. 210 (2013) 2083–2087. <https://doi.org/10.1002/pssa.201300048>.
- [112] M. Gil-Tolano, R. Meléndrez-Amavizca, B. Castañeda, S. Alvarez-Garcia, M. Pedroza-Montero, D. Soto-Puebla, V. Chernov, M. Barboza-Flores, Thermoluminescence studies on HPHT diamond crystals exposed to  $\beta$ -irradiation, *Phys. Status Solidi*. 212 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssa.201532196>.
- [113] S. Preciado-Flores, R. Meléndrez-Amavizca, V. Chernov, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores, Thermal annealing effects on the TL response of beta-irradiated HPHT Ib type synthetic diamond, *Phys. Status Solidi*. 204 (2007) 3041–3046. <https://doi.org/10.1002/pssa.200776318>.
- [114] V. Chernov, R. Meléndrez, S. Gastélum, M. Pedroza-Montero, T. Piters, S. Preciado-Flores, M. Barboza-Flores, Afterglow and thermoluminescence properties in HPHT diamond crystals under beta irradiation, *Phys. Status Solidi*. 210 (2013) 2088–2094. <https://doi.org/10.1002/pssa.201300110>.
- [115] Barry N. Taylor and Chris E. Kuyatt (2001). Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results, [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/TN1297> [2022, august 03]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

- [116] P. Bergonzo, D. Tromson, C. Mer, Radiation detection devices made from CVD diamond, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) S105–S112. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/18/3/315>.
- [117] S. Gastéllum, E. Cruz-Zaragoza, A. Favalli, V. Chernov, R. Meléndrez, D. Soto-Puebla, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores, Dose rate effects on the thermoluminescence kinetics properties of MWCVD diamond films, *Phys. Status Solidi.* 204 (2007) 3053–3058. <https://doi.org/10.1002/pssa.200776315>.
- [118] R. Meléndrez-Amavizca, M. Schreck, V. Chernov, S. Preciado-Flores, M. Pedroza-Montero, M. Barboza-Flores, Afterglow, TL and IRSL in beta-irradiated HPHT type Ib synthetic diamond, *Phys. Status Solidi.* 203 (2006) 3167–3172. <https://doi.org/10.1002/pssa.200671105>.
- [119] G. Guérin, R. Visocekas, Volcanic feldspars anomalous fading: Evidence for two different mechanisms, *Radiat. Meas.* 79 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.05.003>.
- [120] H. G. Balian, N. N. Eddy, Figure-of-merit (FOM), an improved criterion over the normalized chi-squared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectral peaks, *Nucl. Instrum. Methods*, 145 (1977) 389-395. [https://doi.org/10.1016/0029-554X\(77\)90437-2](https://doi.org/10.1016/0029-554X(77)90437-2).



## Apéndice A

### PICOS RAMAN EN EL ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA

La posición del pico Raman en el espectro de PL en la figura 3.6 obedece a la longitud de onda de excitación del láser utilizado.

➤ Laser 473 nm

El espectro de PL comienza a formarse a partir de 473 nm, tenemos que para convertir nm a  $cm^{-1}$  se puede utilizar la relación dada por la ecuación A1.

$$cm^{-1} = \frac{10^7}{nm} \quad (A1)$$

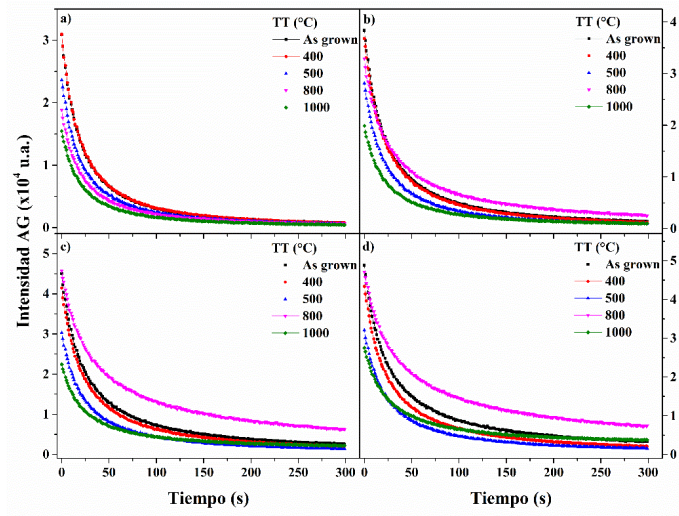
Partiendo de la premisa que la posición Raman para el diamante está alrededor de  $1332\text{ cm}^{-1}$ , dicha posición en este sistema estará dada por la diferencia entre el punto de partida y la anterior medida.

Punto de partida:  $473\text{ nm} = 21142\text{ cm}^{-1}$

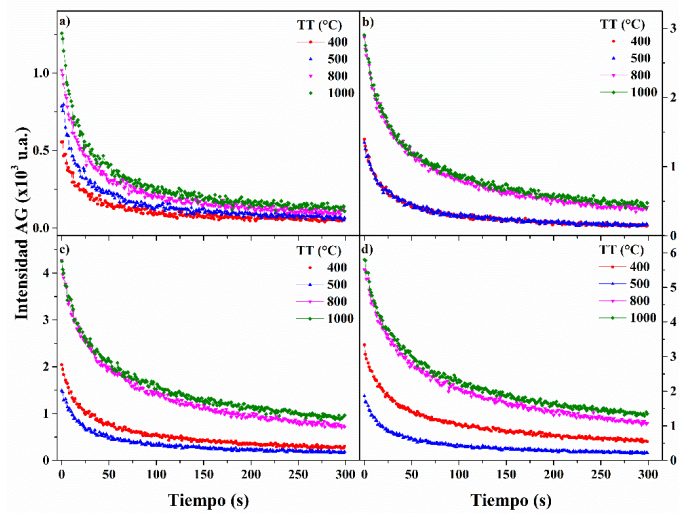
Luego la posición del pico Raman será  $19810\text{ cm}^{-1}$ , utilizando la ecuación A1 llegamos a que la posición del pico Raman está aproximadamente en  $504.8\text{ nm} \approx 2.45\text{ eV}$ .

## Apéndice B

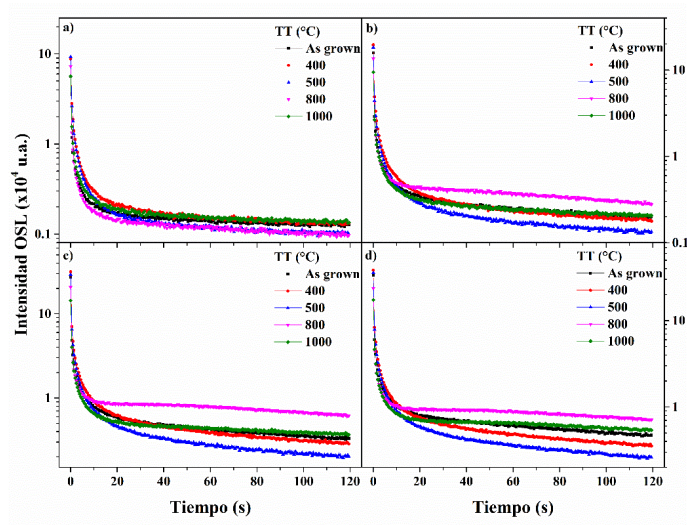
COMPORTAMIENTO DE LAS CURVAS AG Y OSL PARA LAS MUESTRAS MD2 Y MD3 SOMETIDAS A DIFERENTES TT



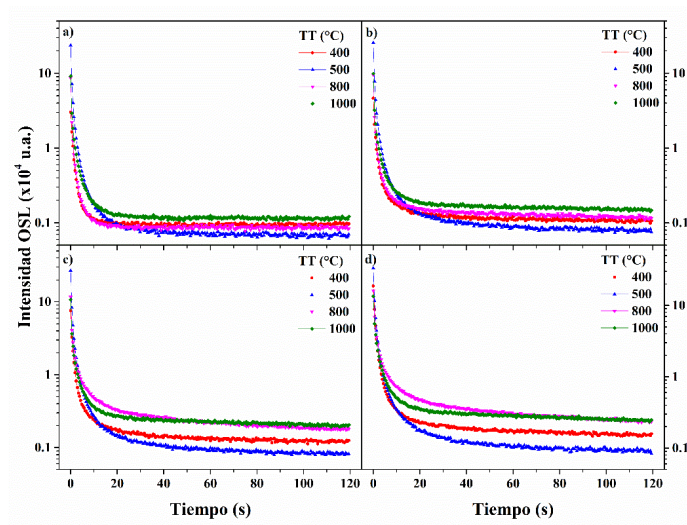
**Figura B1:** Curvas AG de la muestra MD2 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



**Figura B2:** Curvas AG de la muestra MD3 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



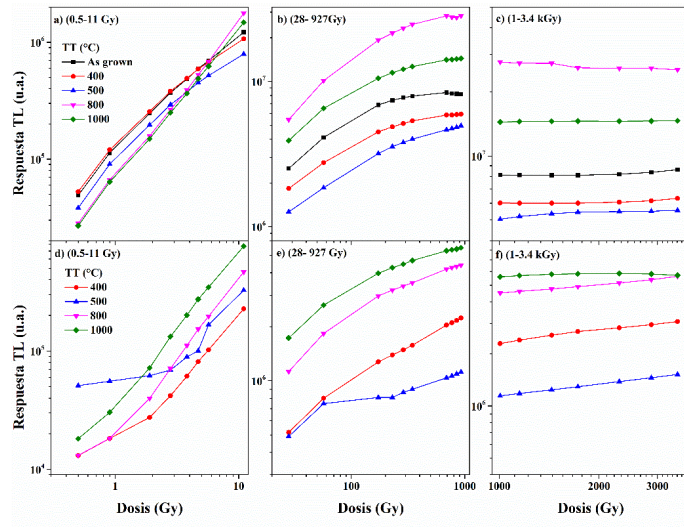
**Figura B3:** Curvas OSL de la muestra MD2 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.



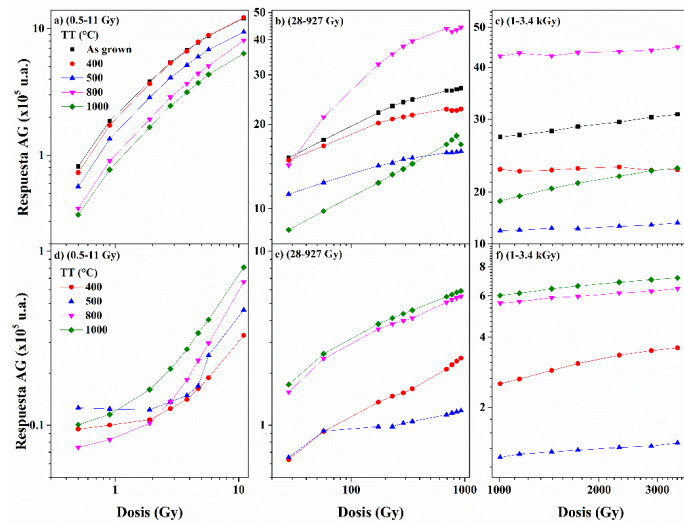
**Figura B4:** Curvas AG de la muestra MD3 as grown y sometida a diferentes tratamientos térmicos expuesta a radiación beta a diferentes dosis a) 11 Gy, b) 57 Gy, c) 345 Gy y d) 1.7 kGy.

## Apéndice C

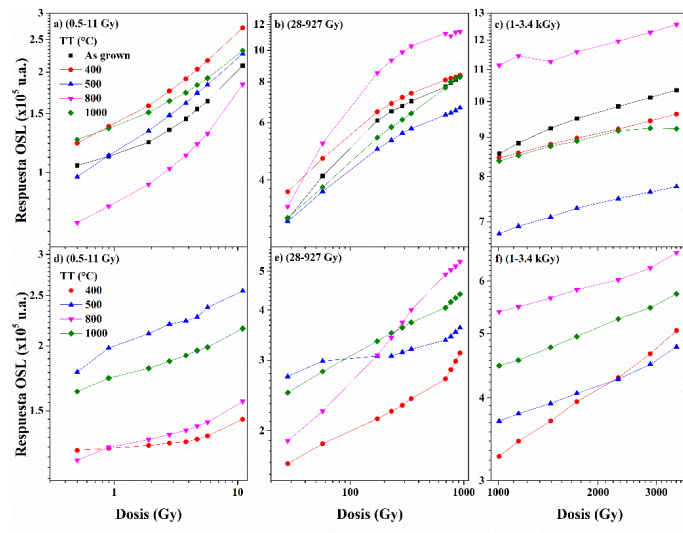
### COMPORTAMIENTO DE LA RESPUESTA TL, AG Y OSL PARA LAS MUESTRAS MD2 Y MD3



**Figura C1:** Respuesta TL (integrada entre 27 y 327 °C) en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).



**Figura C2:** Respuesta AG en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).

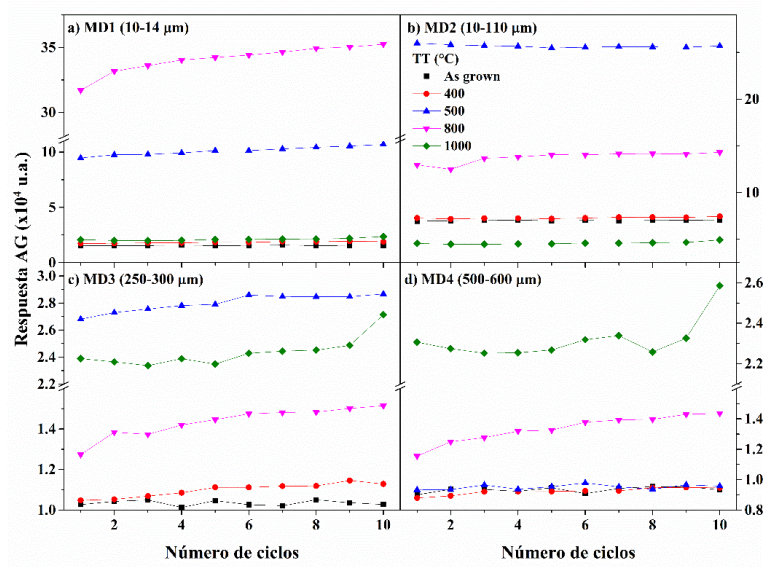


**Figura C3:** El comportamiento de la respuesta OSL en función de la dosis de radiación  $\beta$  en muestras as grown y sometidas a TT de 400 a 1000 °C (1 hora). Muestra MD2 a), b), c). Muestra MD3 d), e), f).

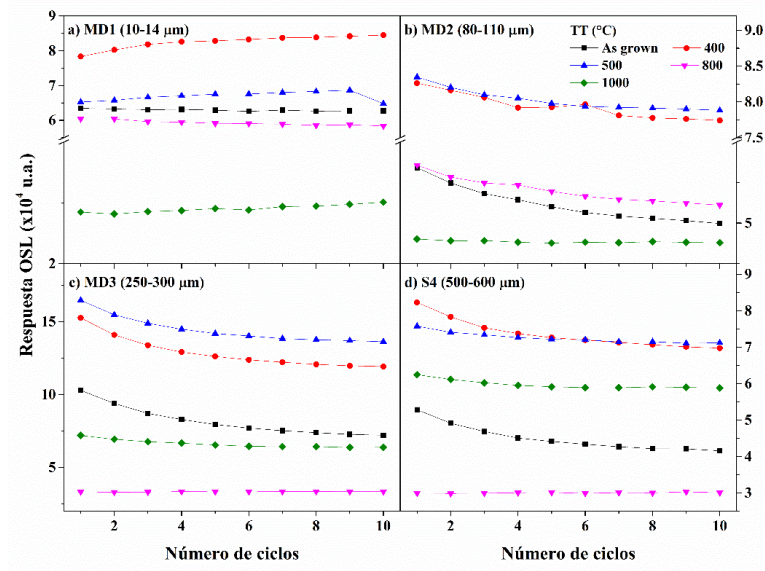


## Apéndice D

### CURVAS DE REPETIBILIDAD PARA LAS TÉCNICAS DE AG Y OSL



**Figura D1:** Curvas de repetibilidad AG para las muestras MD-HPHT a una dosis de 11 Gy sin y con diferentes TT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.



**Figura D2:** Curvas de repetibilidad OSL para las muestras MD-HPHT a una dosis de 11 Gy sin y con diferentes TT a) MD1, b) MD2, c) MD3 y d) MD4.

## Apéndice E

### TABLAS DE LOS PORCENTAJES DE PÉRDIDA TL DE LAS MUESTRAS DE MD-HPHT

**Tabla E1:** *Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD1 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)				
	As grown	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0	0
1	3.78	1.98	-35.78	0.44	2.83
2	6.32	4.21	-49.32	3.09	4.53
5	11.66	12.18	-39.03	8.36	6.66
10	17.86	21.23	-22.23	13.95	8.91
20	25.34	32.76	-0.01	21.26	11.47
60	38.37	51.11	33.50	35.20	16.77
120	45.99	60.55	45.87	45.35	17.94
300	53.65	69.30	57.50	56.08	22.65
600	58.69	74.62	62.51	62.04	31.47
1440	64.93	78.27	67.78	61.26	46.66

**Tabla E2:** *Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD2 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)				
	As grown	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0	0
1	8.98	8.45	13.56	3.09	5.00
2	14.54	14.72	20.18	6.84	6.94
5	23.93	26.00	32.24	15.77	10.63
10	31.95	35.28	41.33	24.70	14.44
20	40.07	44.60	49.71	35.13	18.53
60	51.21	57.10	61.17	50.18	24.89
120	55.80	62.68	66.66	57.07	26.03
300	60.20	68.83	72.20	61.44	32.87
600	63.54	71.68	75.30	61.26	42.42
1440	67.26	74.72	78.55	61.20	55.59

**Tabla E3:** *Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD3 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)				
	As grown	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0	0
1	3.32	1.32	3.12	6.82	6.22
2	5.46	1.84	5.46	9.19	9.20
5	9.48	5.80	10.89	14.88	13.56
10	13.87	9.46	16.75	20.63	19.56
20	18.07	14.60	22.44	25.94	25.46
60	25.86	24.48	33.28	36.81	33.26
120	30.75	30.57	39.42	43.72	37.83
300	37.41	38.54	47.43	50.20	46.06
600	42.82	44.18	52.62	51.83	51.92
1440	49.48	50.39	58.41	51.43	58.82

**Tabla E4:** *Porcentajes de pérdida de la señal de las curvas de brillo TL para la muestra MD4 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)				
	As grown	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0	0
1	2.20	2.22	-2.88	3.45	4.19
2	4.49	3.64	-4.68	5.50	7.32
5	8.43	7.60	-1.01	11.06	12.16
10	12.00	12.03	4.47	17.96	17.78
20	17.09	17.86	12.32	22.58	23.20
60	24.65	28.44	26.44	33.98	29.49
120	29.70	35.11	34.10	41.68	35.02
300	36.55	41.72	43.11	50.81	43.98
600	42.42	48.28	49.06	53.41	49.63
1440	49.72	53.09	56.22	52.95	55.69



## Apéndice F

### TABLAS DE LOS PORCENTAJES DE PÉRDIDA OSL DE LAS MUESTRAS DE MD-HPHT

**Tabla F1:** *Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD1 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)			
	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0
1	12.61	12.57	31.49	12.71
2	18.08	18.54	31.49	18.96
5	26.77	30.19	48.80	27.62
10	33.53	39.33	61.58	35.16
20	39.87	47.25	72.65	33.61
60	49.02	56.85	84.55	49.92
120	53.87	61.24	89.04	53.99
300	59.00	65.35	92.32	58.20
600	61.64	67.63	93.16	55.04
1440	63.99	69.58	92.34	64.34

**Tabla F2:** *Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD2 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)			
	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0.00
1	34.42	35.93	29.86	28.91
2	45.02	46.89	41.34	38.28
5	57.25	59.48	57.01	49.19
10	64.30	66.47	67.58	56.07
20	69.62	71.42	75.88	60.29
60	75.60	76.71	84.08	66.23
120	78.37	78.73	86.62	68.66
300	81.10	80.76	87.70	72.03
600	82.64	82.27	87.10	71.77
1440	84.13	83.89	86.92	77.36

**Tabla F3:** *Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD3 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)			
	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0
1	6.82	6.75	10.67	10.32
2	10.08	9.63	16.11	14.77
5	18.95	14.22	23.70	21.75
10	18.95	17.90	29.83	26.71
20	22.60	22.00	30.95	29.97
60	28.66	27.68	38.42	37.35
120	32.04	30.97	42.18	38.98
300	36.88	35.29	45.94	44.23
600	39.92	38.32	48.44	41.30
1440	44.23	41.89	51.64	50.21

**Tabla F4:** *Porcentajes de pérdida de la señal OSL para muestra MD4 expuesta a radiación beta.*

Tiempo (min)	Porcentajes de pérdida (%)			
	TT a 400 °C	TT a 500 °C	TT a 800 °C	TT a 1000 °C
0	0	0	0	0
1	6.23	4.74	11.28	-67.41
2	9.05	7.10	16.93	-49.09
5	13.29	10.59	25.67	-42.73
10	16.82	13.73	32.30	-30.85
20	20.45	16.92	41.84	-23.53
60	25.62	21.39	47.60	-20.14
120	28.79	24.11	50.55	-3.33
300	32.75	27.81	53.09	6.82
600	35.04	30.32	54.58	1.18
1440	37.65	33.12	55.93	16.07

## Apéndice G

### TABLAS DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EN LOS AJUSTES DE LAS CURVAS DE BRILLO TL EN LAS MUESTRAS DE MD-HPHT

**Tabla G1:** *Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD1 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.*

Tratamiento	Parámetros	C1	C2	C3	C4	FOM (%)
As grown	B	2	2	2	1.76	4.3
	E (eV)	0.59	0.62	0.90	0.99	
	T <sub>m</sub> (°C)	78	148	214	255	
	s (s <sup>-1</sup> )	2.81E+07	1.88E+06	1.69E+08	2.15E+08	
TT a 400 °C	b	2	2	2	2	4.1
	E (eV)	0.58	0.62	0.90	1.09	
	T <sub>m</sub> (°C)	79	147	205	243	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.92E+07	1.97E+06	2.54E+08	4.21E+09	
TT a 500 °C	b	2	2	2	2	3.4
	E (eV)	0.56	0.60	0.89	0.99	
	T <sub>m</sub> (°C)	83	149	205	243	
	s (s <sup>-1</sup> )	7.80E+06	1.03E+06	1.99E+08	4.08E+08	
TT a 800 °C	b	2	2	2	1.46	1.8
	E (eV)	0.56	0.60	0.90	0.99	
	T <sub>m</sub> (°C)	101	170	226	255	
	s (s <sup>-1</sup> )	2.98E+06	4.25E+05	9.46E+07	2.23E+08	
TT a 1000 °C	b	2	1.69	1.30	1.54	3.1
	E (eV)	0.56	0.62	0.90	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	104	193	243	285	
	s (s <sup>-1</sup> )	2.56E+06	3.08E+05	4.71E+07	9.63E+07	

**Tabla G2:** *Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD2 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.*

<b>Tratamiento</b>	<b>Parámetros</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>FOM (%)</b>
As grown	b	2	2	2	1.96	2.1
	E (eV)	0.58	0.65	0.87	0.96	
	T <sub>m</sub> (°C)	86	143	194	237	
	s (s <sup>-1</sup> )	8.62E+06	5.82E+06	2.04E+08	2.46E+08	
TT a 400 °C	b	2	2	2	2	2.4
	E (eV)	0.59	0.65	0.87	0.96	
	T <sub>m</sub> (°C)	93	137	187	233	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.20E+07	8.03E+06	2.91E+08	2.93E+08	
TT a 500 °C	b	2	2	2	2	2.6
	E (eV)	0.59	0.665	0.87	0.96	
	T <sub>m</sub> (°C)	93	133	183	232	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.25E+07	1.50E+07	3.67E+08	3.10E+08	
TT a 800 °C	b	2	2	2	1.82	1.7
	E (eV)	0.59	0.66	0.88	0.96	
	T <sub>m</sub> (°C)	101	150	200	237	
	s (s <sup>-1</sup> )	7.89E+06	5.55E+06	1.94E+08	2.45E+08	
TT a 1000 °C	b	2	2	1.86	1.58	1.7
	E (eV)	0.59	0.66	0.88	0.96	
	T <sub>m</sub> (°C)	104	163	213	254	
	s (s <sup>-1</sup> )	6.85E+06	3.10E+06	1.08E+08	1.16E+08	

**Tabla G3:** *Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD3 sometida a una dosis de 11 Gy y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.*

Treatment	Parámetros	C1	C2	C3	C4	FOM (%)
TT a 400 °C	b	2	2	1.91	1.70	3.6
	E (eV)	0.55	0.65	0.9	1.1	
	T <sub>m</sub> (°C)	83	146	199	239	
	s (s <sup>-1</sup> )	5.68E+06	4.96E+06	3.52E+08	6.29E+09	
TA a 500 °C	b	2	2	1.82	2	2.2
	E (eV)	0.57	0.64	0.89	1.09	
	T <sub>m</sub> (°C)	77	128	220	172	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.85E+07	9.33E+06	1.04E+08	2.93E+11	
TT a 800 °C	b	2	2	1.68	2	2.5
	E (eV)	0.57	0.64	0.89	1.09	
	T <sub>m</sub> (°C)	86	145	228	191	
	s (s <sup>-1</sup> )	9.50E+06	3.89E+06	7.01E+07	7.51E+10	
TT a 1000 °C	b	2	2	2	1.83	2.3
	E (eV)	0.57	0.65	0.9	1.1	
	T <sub>m</sub> (°C)	86	146	198	239	
	s (s <sup>-1</sup> )	9.25E+06	4.97E+06	3.65E+08	6.24E+09	

**Tabla G4:** *Parámetros cinéticos de los picos de brillo TL evaluados con la deconvolución de las curvas de brillo TL experimentales para la muestra MD4 sometida a una dosis de 11 Gy as grown y TT a 400, 500, 800 y 1000 °C durante 1 hora. C1-C4 indican los cuatro componentes de la curva de brillo TL utilizados en el cálculo.*

<b>Tratamiento</b>	<b>Parámetros</b>	<b>C1</b>	<b>C2</b>	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>FOM (%)</b>
As grown	b	2	1.93	1.86	1.76	3.8
	E (eV)	0.57	0.62	0.90	1.09	
	T <sub>m</sub> (°C)	84	147	192	229	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.02E+07	2.04E+06	5.54E+08	9.50E+09	
TT a 400 °C	b	2	2	1.52	2	3.8
	E (eV)	0.57	0.62	0.9	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	75	122	170	219	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.81E+07	6.81E+06	1.76E+09	2.00E+09	
TT a 500 °C	b	1.49	1.14	1.20	2	4.5
	E (eV)	0.57	0.62	0.9	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	75	118	171	217	
	s (s <sup>-1</sup> )	1.91E+07	9.31E+06	1.67E+09	2.21E+09	
TT a 800 °C	b	2	2	1.92	1.66	2.1
	E (eV)	0.55	0.62	0.9	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	87	145	195	234	
	s (s <sup>-1</sup> )	4.48E+06	2.25E+06	4.22E+08	9.66E+08	
TT a 1000 °C	b	2	2	1.90	1.73	1.8
	E (eV)	0.55	0.62	0.9	1.01	
	T <sub>m</sub> (°C)	90	151	199	238	
	s (s <sup>-1</sup> )	3.79E+06	1.69E+06	3.46E+08	7.81E+08	