

II. MATERIALES Y MÉTODOS

II.1 Cristales de halogenuros alcalinos

Los cristales halogenuros alcalinos se obtuvieron a partir de muestras comerciales de KCl y KBr, contaminados con 0.01 % de Eu^{2+} . Estos cristales se crecieron bajo una atmósfera de argón controlada utilizando la técnica de Czochralski en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM). El europio divalente se agregó a la mezcla fundida en la forma de EuX_2 ($X = \text{halógeno}$), la cual se redujo previamente a partir de EuX_3 .

Antes de los experimentos de TL los cristales se mantuvieron a una temperatura de $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante una hora y se enfriaron rápidamente al contacto con una placa masiva de metal. Esto se realiza con el fin de redistribuir la concentración de impurezas que se encuentran agregadas inicialmente en el cristal.

Las medidas de TL se efectuaron utilizando muestras previamente expuestas a una radiación ionizante del tipo β o radiación no ionizante (UV). En el primer caso, se utilizó una fuente de radiación de ^{90}Sr y la dosis se estimó en términos del tiempo que permaneció expuesta la muestra bajo este tipo de radiación, ya que este tiempo es proporcional al número de revoluciones que realiza el dispositivo en el que se coloca el cristal a irradiar. En nuestras medidas se manejaron dosis del orden de mGy. Respecto a las muestras sometidas a radiación UV, se utilizó una lámpara de Hg-Xe con su respuesta espectral completa, o una lámpara de deuterio de 50 W marca Oriel monocromada por un

monocromador GM-252 con distancia focal de 0.25 m y con flujo aproximado de 0.01 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Las muestras se irradiaron a temperatura ambiente y dependiendo de las propiedades termoluminiscentes analizadas se eligieron intervalos adecuados de temperatura para estudiar procesos que involucran la recombinación y transporte de carga, así como, la generación de la curva TL a temperatura ambiente y su dosimetría termoluminiscente. Se compararon y se correlacionaron las respuestas de estos fenómenos térmicamente estimulados con los correspondientes procesos activados por medios ópticos con el propósito de establecer y describir fenomenológicamente la dependencia de las respuestas de TL y LOE.

II.2 Películas de diamante

El método de depósito por vapor químico (CVD) es uno de los métodos más sencillos para la producción de películas de diamante. Este método involucra una reacción química de una fase gaseosa la cual se lleva a cabo sobre la superficie de un sustrato, lo cual eventualmente causa el depósito de la película sobre el sustrato elegido. Todas las técnicas de CVD para producir películas de diamante requieren un medio para activar la fase gaseosa que contiene las moléculas de carbón precursoras. Esta activación puede involucrar métodos térmicos (filamento caliente), descargas eléctricas (RF o microondas) o una combustión (flama de oxiacetileno). La figura 12 ilustra algunos de los métodos experimentales más populares.

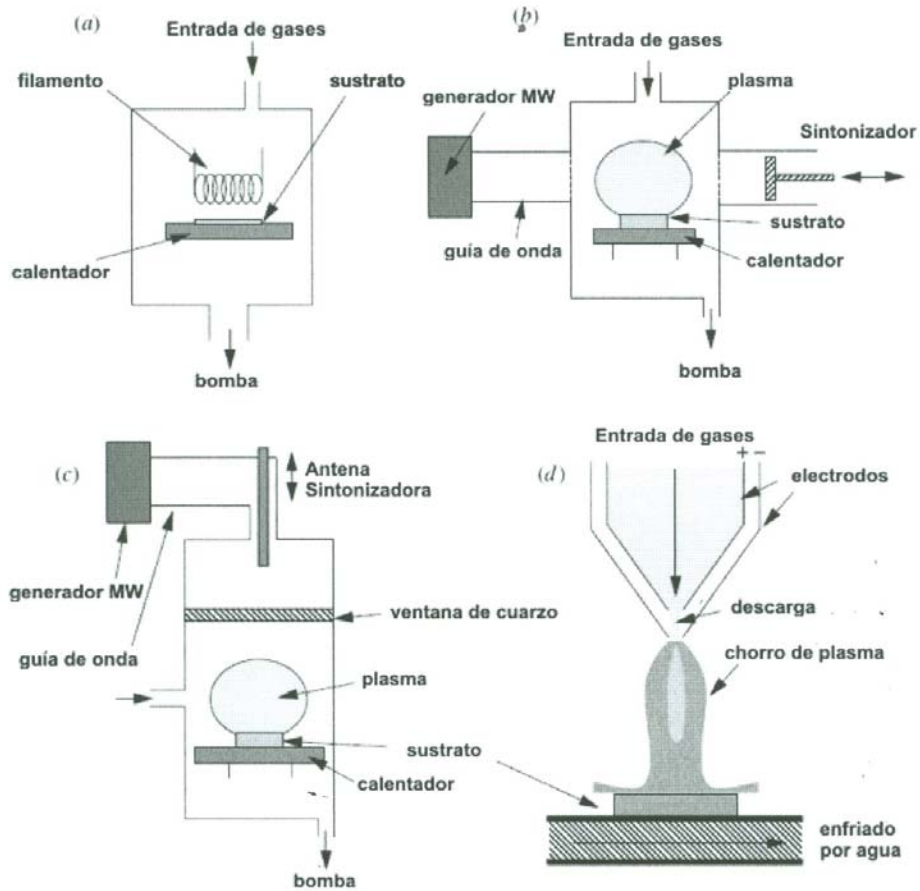


Figura 12. Esquemas de los tipos más comunes de reactores de baja presión para el crecimiento de películas por CVD. (a) Filamento caliente, (b) Tipo NIRIM con un reactor de plasma por microondas, (c) Tipo ASTEX con un reactor de plasma por microondas y (d) Chorro de arco DC (plasma por flama). (Adaptado de May, 2000).

El método de crecimiento que emplea el filamento caliente (HFCVD) usa una cámara de vacío que continuamente se bombea usando una bomba rotacional, mientras que los gases son medidos y calibrados en tasas adecuadas. Las válvulas en la cámara mantienen la presión de aproximadamente 20-30 torr y el sustrato se calienta hasta una temperatura de entre los 700-900 °C. El sustrato a recubrir se sitúa en el calentador a unos cuantos milímetros abajo del filamento el cual se calienta hasta más de 2200 °C. El filamento está hecho de un metal que puede sobrevivir a esas condiciones y no reacciona significativamente con el gas. El método HFCVD es relativamente barato y fácil de operar y produce películas de diamante con una razonable calidad policristalina a una tasa de crecimiento de 1-10 $\mu\text{m/h}$ aproximadamente (Figura 12a).

El proceso que describe al crecimiento de películas de CVD asistido por microondas (MWCVD) es muy parecido al que ocurre en el reactor de filamento caliente, y a pesar de que es mucho más caro es otra de las técnicas comúnmente usadas. En este reactor, la fuente de microondas, acoplada a la cámara vía una ventana dieléctrica (usualmente de cuarzo), produce una descarga; las microondas acoplan su energía con los electrones del gas, la cual se transfiere de uno a otro a través de colisiones. Por medio de este proceso las moléculas de gas se calientan y se disocian, formando especies activas las cuales finalmente se depositan como diamante sobre un sustrato que está inmerso en el plasma. Los dos tipos más comunes de reactores son el NIRIM (Figura 12b) y el ASTEX (Figura 12c). En el caso del reactor NIRIM un tubo de descarga de cuarzo se inserta a través de una guía de ondas apropiada para la propagación de microondas de 2.45 GHz. El arreglo es tal que el campo eléctrico máximo se centra en el medio del tubo de descarga

creando un plasma estable en esa posición. La posición exacta del plasma puede alterarse usando un acoplador en la guía de onda. El sustrato se introduce desde el fondo del tubo de descarga usando una varilla dieléctrica que previene la fuga de microondas hacia el exterior.

El otro tipo de reactor de microondas (figura 12c) fue diseñado a finales de los '80. En este reactor, las microondas se acoplan en una cavidad metálica enfriada por agua a través de una ventana de cuarzo usando una antena que convierte apropiadamente los modos de las microondas en la guía de ondas a modos dentro de la cavidad. El diámetro de la cámara interna se escoge de tal manera que sólo un modo radial de microondas puede sostenerse en la cavidad a 2.45 GHz. Los sustratos de hasta 10 cm de diámetro pueden cubrirse colocándolos justamente debajo del plasma. La potencia típica de funcionamiento en estos reactores es de 5 kW, que proporciona tasas de crecimiento de alrededor de 10 $\mu\text{m}/\text{h}$.

Los métodos que involucran un chorro de plasma o una antorcha de oxiacetileno son los métodos de crecimiento de películas de diamante alternativos más prometedores. En el método de flujo de plasma, el gas a flujos relativamente altos (litros/min comparados con cm^3/min) usados para HF y MWCVD, pasa a través de una descarga eléctrica de arco y forma un chorro de partículas ionizadas, átomos y radicales, los cuales se expanden en una cámara secundaria para chocar con el sustrato a alta velocidad. Los chorros de plasma son frecuentemente diferenciados por la presión dentro de la cámara secundaria, la cual puede estar de 100 torr a una atmósfera, y por los métodos en los cuales se mantiene la descarga eléctrica. El método más comúnmente usado para el chorro de plasma es el que emplea el

arco DC (figura 12d). En este caso se usa una corriente directa que produce a su vez corrientes relativamente estables a través de los gases ionizados en movimiento. Una variante en el chorro de plasma es la antorcha para soldar de oxiacetileno, también llamado método de combustión. Éste es un sistema muy barato y puede operarse a presión atmosférica sin necesidad de usar un equipo complejo de vacío. En estos sistemas, la antorcha se opera en un régimen donde el flujo de acetileno es ligeramente más alto que el flujo de oxígeno, lo que crea una región dentro de la flama (llamada la pluma de acetileno), la cual es rica en carbono. Si el sustrato se coloca dentro de esta región de la flama, se observa el crecimiento de una película a tasas de hasta 200 $\mu\text{m}/\text{h}$.

II.3 La química del crecimiento de diamante por CVD

El conjunto de procesos físico-químicos que pueden ocurrir durante el crecimiento de diamante CVD consta de muy diferentes pero interrelacionadas características, como se ilustra en la figura 13. Los gases se mezclan primero dentro de la cámara antes de difundirse hacia el sustrato en la superficie. En este camino estos gases pasan a través de una región de activación (filamento caliente o una descarga eléctrica) que les provee energía a las especies gaseosas.

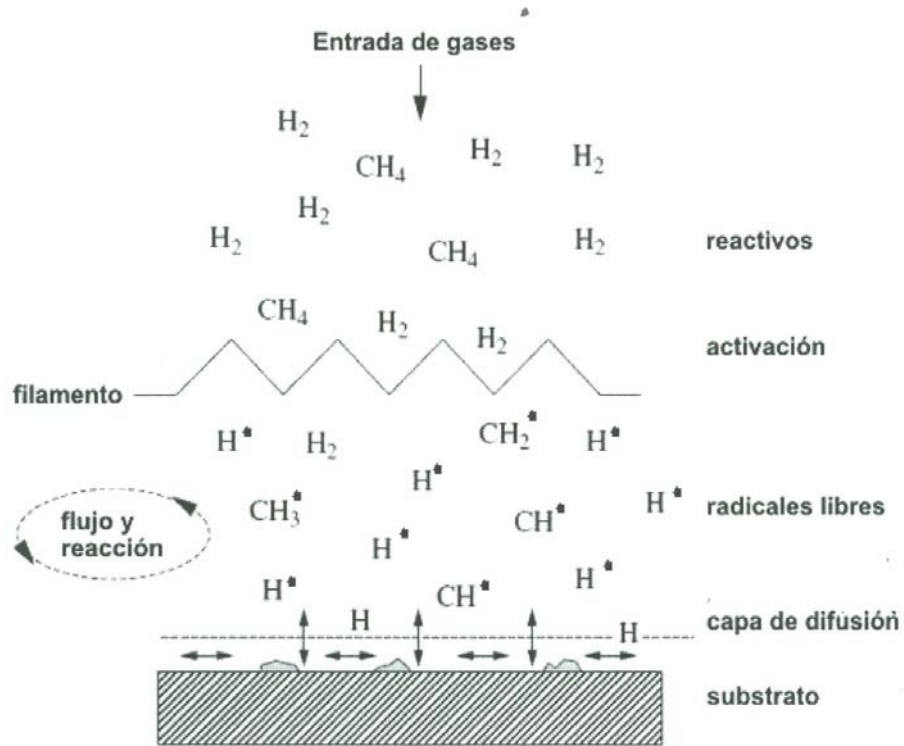


Figura 13. Diagrama esquemático de los procesos físicos y químicos que ocurren durante el crecimiento de películas sintetizadas por CVD. (May, 2000).

La activación causa que las moléculas se fragmenten en radicales reactivos y átomos, creando iones y electrones y calentando el gas hasta temperaturas en el orden de 10^3 - 10^4 K. Más allá de la región de activación, esos fragmentos reactivos continúan mezclándose a través de un grupo complejo de reacciones químicas hasta golpear la superficie. En este punto las especies pueden adsorberse o reaccionar, desadsorberse otra vez hacia una fase gaseosa o difundirse cerca de la superficie hasta encontrar un sitio de reacción apropiada. Si ocurre la reacción en la superficie y todas las condiciones son adecuadas se obtiene diamante.

El hidrógeno atómico es el componente crítico en la mezcla de gas y es el que controla el sistema químico de reacciones completamente. En un sistema HF, el hidrógeno atómico se produce heterogéneamente por la descomposición térmica del H_2 en el filamento caliente. En un sistema de plasma el hidrógeno se crea por la disociación del H_2 debida a impactos electrónicos. Una alta concentración de H atómico es crucial para la mayoría de los procesos principales:

1. Aunque el bulto de diamante está completamente enlazado (sp^3), en la superficie hay enlaces sueltos que necesitan complementarse de alguna manera para prevenir una subsiguiente reconstrucción de la superficie en grafito. Esta terminación para la superficie se lleva a cabo por el hidrógeno, el cual mantiene la red de diamante sp^3 estable.
2. El H atómico tiene la propiedad de que deposita carbón de grafito sp^2 muchas veces más rápido que carbón tipo diamante sp^3 . Por lo tanto, los átomos de hidrógeno

- sirven para remover y regresar a la fase gaseosa los agregados grafiticos que se forman en la superficie, dejando solamente a los agregados de diamante.
3. Los átomos de hidrógeno son eficientes trituradores de hidrocarburos de cadena larga. Esto previene el crecimiento de polímeros o estructuras cíclicas en la fase gaseosa que podrían depositarse en la superficie e inhibir el crecimiento del diamante.
 4. Los átomos de hidrógeno reaccionan con especies neutrales tales como el CH_4 para crear radicales reactivos, tales como el CH_3^* , que luego pueden acoplarse a sitios superficiales adecuados.

La idea básica del crecimiento de diamante CVD comúnmente aceptada es que durante el crecimiento la superficie del diamante está completamente saturada con hidrógeno. Esta cobertura limita el número de sitios donde las especies CH_3^* podrían absorberse, y también bloquea los sitios una vez que los hidrógenos se han absorbido. Un esquema del proceso resultante se muestra en la figura 14. El hidrógeno extrae al hidrógeno de la superficie para formar H_2 , dejando atrás un sitio de superficie reactivo. La siguiente reacción más probable para esta superficie es reaccionar con otro hidrógeno cercano y volver a su condición estable. Sin embargo, ocasionalmente un radical CH_3 de la fase gaseosa puede chocar y reaccionar con este sitio superficial, añadiendo con esto efectivamente un carbón a la red.

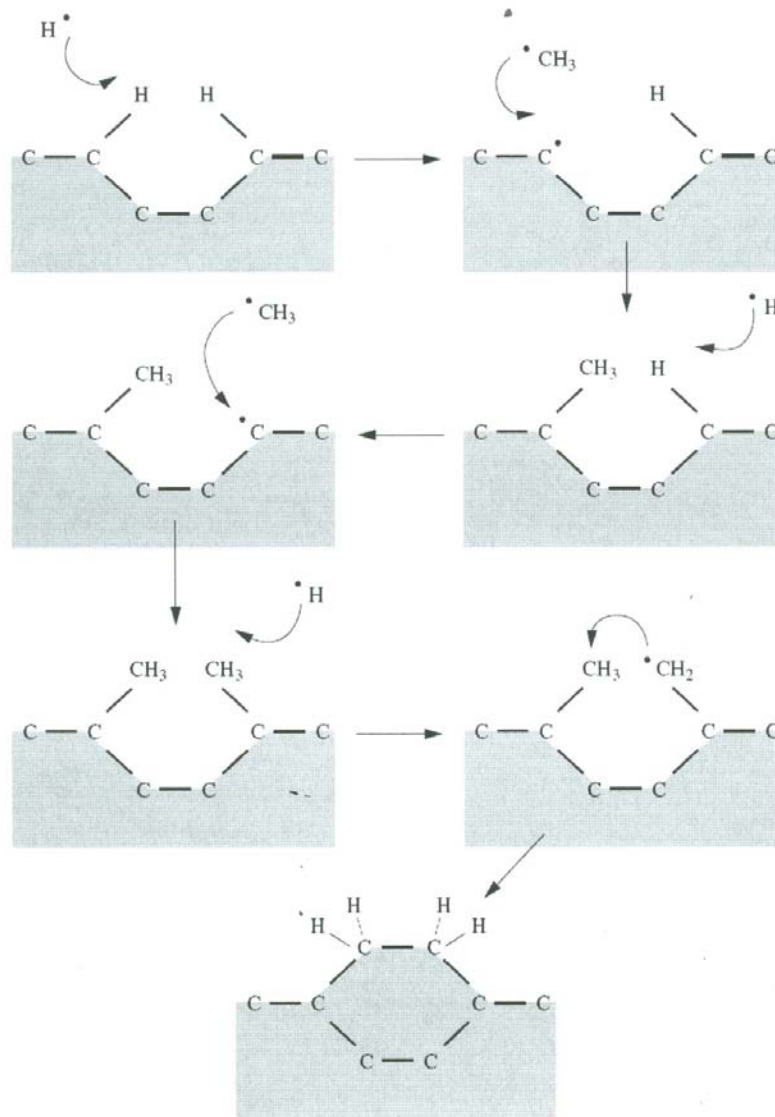


Figura 14. Diagrama esquemático de los procesos que ocurren en la superficie del diamante cuando se involucra la adición de especies CH_3 y crecimiento de diamante. (May, 2000).

Este proceso de extracción de hidrógeno y adición de metil puede ocurrir después en un sitio adyacente al metil agregado. Un proceso de extracción de hidrógeno adicional en uno de los grupos quimioadsorbidos crea un radical, que ataca a otro grupo de carbono vecino para completar la estructura de anillo, cerrando de esta manera los dos carbonos en una red de diamante. En consecuencia, el crecimiento del diamante en estas películas puede considerarse como la adición de átomos de carbono a una red de diamantes existentes, catalizada por la presencia de hidrógeno atómico en exceso. Para los sistemas que contienen oxígeno se cree que el radical OH juega un papel similar al del H atómico, excepto que es mucho más efectivo para remover el grafito, lo que posibilita altas tasas de crecimiento y una mejor calidad cristalina en las películas.

Durante el desarrollo del presente trabajo se utilizaron películas de diamante policristalino sintetizados por el método de CVD para las que la activación de los procesos de crecimiento fue por microondas (MWCVD) y por filamento caliente (HFCVD). Las películas MWCVD fueron preparadas a partir de una mezcla de gases de proporciones $\text{CH}_4(5\text{sccm})\text{-CO}(10\text{sccm})\text{-H}_2(400\text{sccm})$ sobre sustratos de Silicio (tipo-p, $\rho=0.15 \Omega\text{-m}$) previamente rayadas con una pasta de diamante. Estas películas tuvieron espesores de 3, 6, 12, 180 y 500 μm . Las películas correspondientes a las de HFCVD tuvieron espesor de 180 y 500 μm .

II.4 Experimentos de termoluminiscencia a temperatura ambiente

Las medidas TL de las muestras se efectuaron con un arreglo experimental que permitió la excitación de éstas mediante la irradiación apropiada, su calentamiento (con

distintos perfiles variables en el tiempo), y su rápido enfriamiento. Además, la respuesta luminiscente se registró como una función de la temperatura. En la figura 15 se presenta un diagrama en donde se muestra el proceso realizado para obtener las propiedades termoluminiscentes del material.

II.4.1 Señal TL

El equipo de TL que se utilizó para la obtención de las medidas de TL a temperatura ambiente es el modelo Harshaw 2000 B TLD System para el caso de lecturas con radiación β , usando una tasa de calentamiento de 5 K/s. La luz de TL emitida se conduce a través de una fibra óptica hasta un espectrógrafo modelo CP-140 Jobin Yvon. El espectro de luz en la salida del espectrógrafo se midió con un arreglo de diodos modelo RY7000 S/RB de Princeton Instrument. El registro de la intensidad de la TL se realiza en tres dimensiones como una función de la temperatura de calentamiento y la longitud de onda de emisión.

Además se utilizó un sistema Harshaw 4000 TLD para medidas de termoluminiscencia a temperatura ambiente y radiación UV.

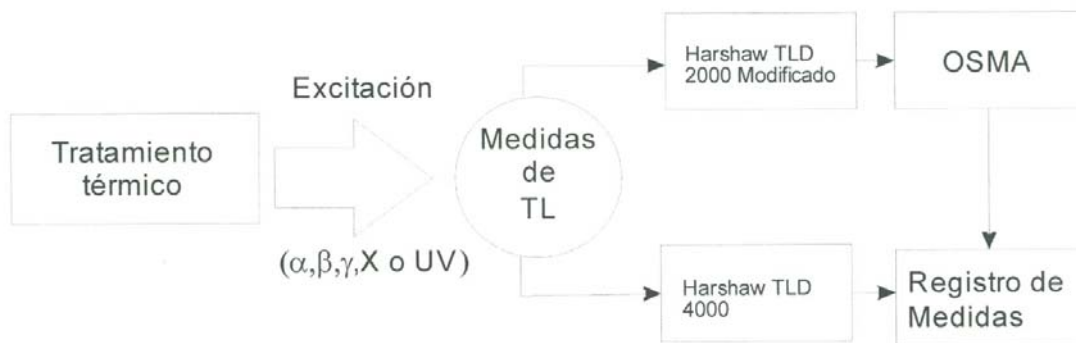


Figura 15. Diagrama que muestra el proceso que se realiza para obtener las propiedades termoluminiscentes del material. El experimento puede tomar dos vertientes dependiendo de la caracterización termoluminiscente que se desee realizar.

II.4.2 Espectros de excitación de TL

El espectro de excitación de la TL es una herramienta valiosa para determinar los centros de atrapamiento y sus energías activación, además brinda información de su correlación en los procesos luminiscentes del material. En el caso de la radiación no ionizante, para obtener este espectro de excitación se selecciona una longitud de onda, en el rango de 200-300 nm, se obtiene su espectro termoluminiscente y la integral bajo esa respuesta se almacena como un punto. Es importante mencionar que este proceso de integración recoge la información de todos los procesos termoluminiscentes, incluyendo a aquellos cuya presencia es de corta duración y que se originan de defectos superficiales o que son el resultado del rellenado de trampas a partir de otras más profundas, así como la de las trampas competitivas que pueden favorecer la aparición de bandas anchas. El barrido de las longitudes de onda con un cierto paso y la toma sistemática de la señal TL y el subsiguiente cálculo de su área permite construir una curva que establece los rangos de generación de TL así como, la selección de la longitud de onda más eficiente para la producción de esta respuesta luminiscente.

II.4.3 Dosimetría termoluminiscente

La dosimetría termoluminiscente es una técnica comúnmente usada que nos proporciona en forma directa la cantidad de energía absorbida por el material, además de su efecto dentro del cristal en la generación para producir una señal luminiscente. Para llevar a cabo este experimento se coloca el cristal sobre porta muestra del lector de TL y justamente allí, se expone a una radiación UV con una longitud de onda fija o un conjunto de ellas

(radiación no ionizante) o se irradia en la presencia de una fuente radiactiva en un tiempo preestablecido. Enseguida se obtiene la curva de TL característica y se integra el área bajo esta curva para registrar una medida. Este experimento se repite, manteniendo las condiciones iniciales y aumentando, por pasos, el tiempo de exposición de la muestra. La colección de todas estas medidas en una curva, representa la evolución de la respuesta del material a la radiación y describe de una forma directa el comportamiento dosimétrico del material como una función del tiempo de exposición.

II.4.4 Espectros de emisión de TL

Los espectros de emisión de TL se obtuvieron de forma muy similar al procedimiento empleado para los espectros de excitación y dosimetría con radiación ionizante o no ionizante. En este caso, se utilizó un dispositivo denominado OSMA (Optical Spectroscopy Multichannel Analyzer) basado en un arreglo de diodos para captar la luz térmicamente estimulada. El OSMA detecta la luz emitida y registra la longitud de onda correspondiente a una temperatura de calentamiento dada. La curva que se genera como resultado de estas medidas es una superficie que muestra la intensidad de emisión de TL (I), la longitud de onda de esta emisión de luz (λ) y la temperatura de estimulación (T), los cuales se presentan como una gráfica tridimensional con los parámetros I , T y λ en cada eje.

En el OSMA la luz se introduce a través de una fibra óptica a una rejilla de difracción para después ser detectada por un arreglo de diodos. Este arreglo consta de 1024 diodos que convierten la señal luminosa en corriente eléctrica, de tal forma que se tiene un espectro de emisión del cristal correspondiente a una temperatura de calentamiento para

obtener la TL. Al recorrer algunas temperaturas se tienen diferentes espectros que generan la superficie en 3D. La desventaja que presentan los diodos es que no son tan sensibles como los fotomultiplicadores.

El OSMA se encuentra situado en una cámara la cual debe estar a temperaturas muy bajas para un buen funcionamiento. La señal del OSMA es óptima para una temperatura de -40°C , la cual se alcanza con la ayuda de un sistema de enfriamiento que utiliza un elemento de Peltier. Para evitar la condensación dentro de la cámara del OSMA, se inyecta gas (nitrógeno) con el propósito de desplazar los residuos de humedad y oxígeno, que podrían iniciar reacciones espurias o contaminar al sistema. La ventaja principal de utilizar el OSMA respecto a un lector convencional de TL es que el OSMA puede registrar la señal TL y su descomposición espectral, mientras que el lector de TL sólo registra la intensidad de TL. Consecuentemente, los espectros adquiridos por este sistema contienen más información e incluyen un sistema tridimensional de ejes que incluyen como variables a la temperatura, la respuesta TL y el espectro de longitudes de onda de esta señal. La figura 16 muestra el montaje experimental para esta técnica.

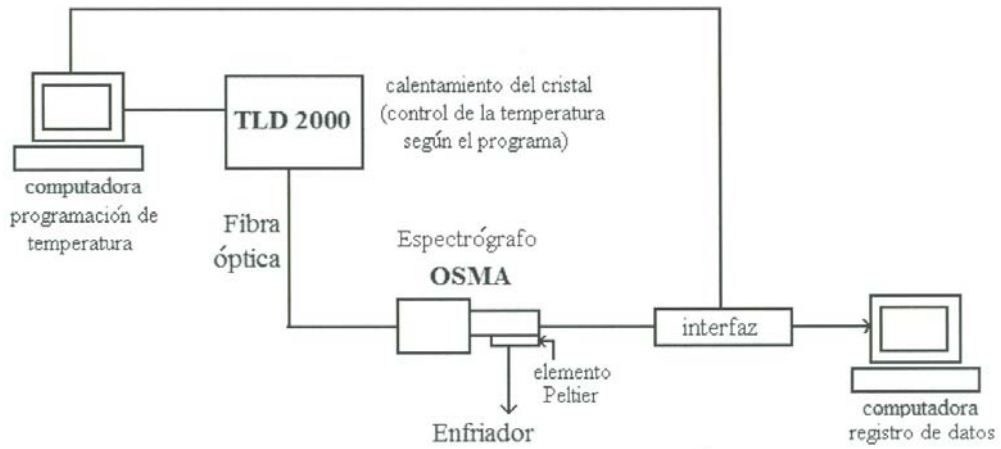


Figura 16. Arreglo experimental para las lecturas TL de muestras expuestas a radiación ionizante o no ionizante a temperatura ambiente.

II.5 Experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada (LOE)

Los experimentos de luminiscencia ópticamente estimulada se realizaron en varios equipos de acuerdo a la disponibilidad y a las características ópticas de los cristales de halogenuros alcalinos y las películas de diamante. En el caso de los cristales de halogenuros alcalinos, se utilizó primeramente un espectrofluorómetro Fluoromax (SPEX), donde se obtuvieron las medidas de LOE en los halogenuros alcalinos además de los espectros de excitación de la TL, y ciertas medidas de TL se midió en un sistema Harshaw 2000 TLD modificado para controlar la rampa de calentamiento y admitir, mediante una fibra óptica, la estimulación directa o monocromada de una lámpara UV de Deuterio D₂ (50 W, marca Oriel). La fotoestimulación de la respuesta LOE se llevó a cabo con una lámpara de Xenón (450 W, marca Oriel).

Respecto a las mediciones de LOE en películas de diamante, se empleó un sistema integrado RISØ TL/OSL-DA-15 equipado con una fuente de radiación beta ⁹⁰Sr de 40 mCi que permitió operar con una razón de dosis de exposición cercano a los 5 Gy/min. En este equipo se efectuaron lecturas de LOE y TL, así como el análisis del desvanecimiento de los picos de la respuesta termoluminiscente de las películas de diamante. Un diagrama esquemático del sistema RISØ se muestra en la figura 17, y en la figura 18, se detalla el funcionamiento de este sistema cuando se utiliza para obtener la respuesta ópticamente estimulada (LOE).

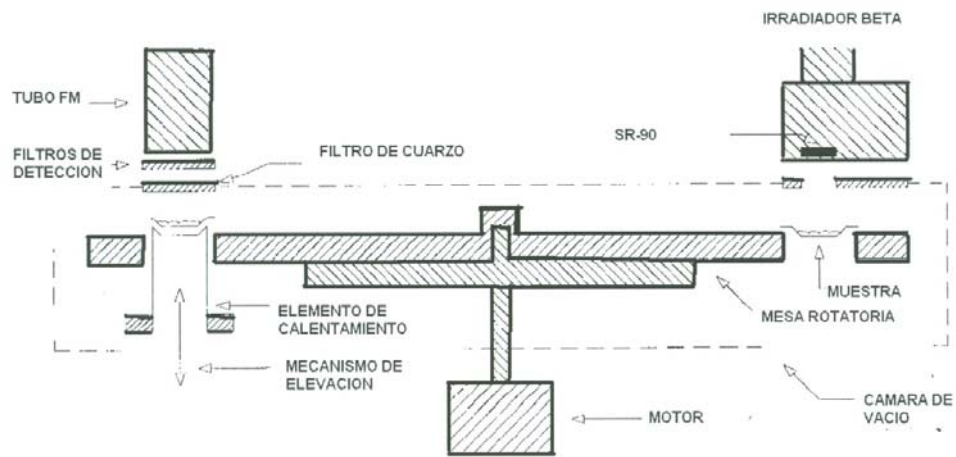


Figura 17. Diagrama esquemático de un lector automático RISØ. (Adaptado de Bøtter-Jensen, 2002)

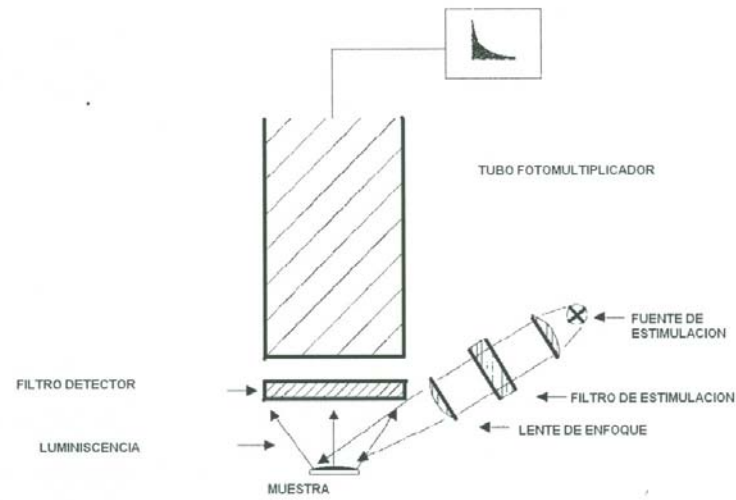


Figura 18. Diagrama esquemático del sistema utilizado para llevar a cabo las medidas de LOE. (Adaptado de Bøtter-Jensen, 2002)