

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Óptica**



**CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA DE MATERIALES  
DIELÉCTRICOS DE APLICACIÓN EN EL DESARROLLO  
DE SENSORES EVANESCENTES DE FIBRA ÓPTICA PARA  
EL SECTOR AEROSPAZIAL**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Alberto Álvarez Herrero

Bajo la dirección de los doctores

Héctor Guerrero Padrón

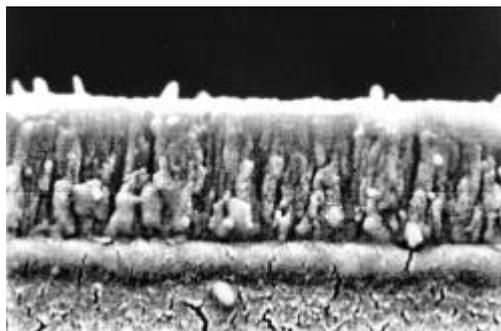
David Levy Cohén

Madrid, 2002

**ISBN: 84-669-1724-1**

# Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial

Alberto Alvarez Herrero



*Directores:*

*Dr. Héctor Guerrero Padrón*

*Dr. David Levy Cohén*

Laboratorio de Instrumentación Espacial  
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial



Tesis Doctoral, 2002

Departamento de Óptica  
Universidad Complutense de Madrid





*En memoria de José Luis Escudero Soto*





# Agradecimientos

Quizá lo más importante de esta Tesis Doctoral es el gran número de personas a las que tengo que expresar mi agradecimiento por su apoyo o simplemente por su presencia. Después de todas las horas empleadas para conseguir llevar a buen puerto (o simplemente a algún puerto) este trabajo, la conclusión más relevante a la que llego es que lo esencial son las personas. Por ello me siento especialmente afortunado por el privilegio que he tenido de disfrutar de gente tan especial a mi lado.

El primero de esta larga lista es José Luis Escudero Soto, mi primer director. A lo largo de los años, y después de su desgraciada desaparición, he ido valorando cada vez más el sentido que José Luis daba a la vida y que transmitía a todos los niveles, también el profesional. Tras muchos avatares y volviendo la vista atrás, resulta que esta Tesis Doctoral se ha desarrollado por un camino exacto al que trazó durante el primer y único año que pude trabajar con él.

La dedicación y apoyo de mis directores, Héctor y David, que continuaron la labor interrumpida, ha permitido que el trabajo fuera encauzándose poco a poco. En cualquier caso, ha sido su cariño y su confianza los principales legados que me han regalado.

El Profesor Bernabeu, Pepe Torres y Lola Sabau han hecho posible, gracias a su esfuerzo y a su apoyo, que los problemas del día a día fueran solucionándose, haciéndome sentir que siempre estaba respaldado y mi trabajo era apreciado.

A la Profesora María Luisa Calvo le tengo que agradecer que me introdujera en el mundo de la investigación y más concretamente en la holografía y la óptica para aplicaciones espaciales. Gracias a ella comencé una colaboración en INTA que ha desembocado en lo que actualmente es mi profesión.

No tengo ninguna duda que el mejor obsequio que he recibido durante estos años han sido mis compañeros. Me creo un privilegiado por poder compartir unas horas al día con Tomás, Armonía, Luis, Carmen, Benjamín, Angela María, Raquel, Gonzalo, Goyo, Susana, Concha y Marianela. Creo que más importante que lo mucho que aprendo cada día de ellos es el sentimiento de tener unos valores muy parecidos de lo que es realmente sustancial. Otros antiguos compañeros como Uli y Pavel también pusieron, de una forma o de otra, su granito de arena en este trabajo de igual manera que los compañeros del Departamento de Óptica de la UCM y del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del CSIC.

Este trabajo no podría haberse realizado sin la colaboración de Javier Fort del Taller de Precisión y Centro Electrotécnico de Artillería para el crecimiento de los recubrimientos de  $TiO_2$ , ni de Javier Pelayo de la Universidad de Zaragoza para la fabricación de la fibras ópticas de tipo D. Los Profesores Anselmo Ruiz Paniego y Andrés Pérez Masia del CSIC fueron los que me iniciaron en el tema de la adsorción de gases en sólidos y François Bertin del LETI (Grenoble, Francia) fue el que clarificó finalmente algunos aspectos del elipsómetro espectroscópico gracias a su siempre disponible colaboración y a sus profundos conocimientos sobre elipsometría. La labor de Javier Trueba ha sido imprescindible para la realización del análisis bibliométrico de la elipsometría. No puede faltar en esta lista la siempre eficaz, pero sobre todo encantadora Chelo, sin la cual las pequeñas cosas que permiten que muchos realicemos otras simplemente más vistosas, nunca serían posibles.

Lejos del plano profesional son muchos a los que siento cerca y de los que tengo la certeza de que siempre están y me acompañan en las vueltas de la vida. Manuel, Isabel, Rosa, Mónica y Marta, los músicos y trovadores, y otros muchos andariegos del camino son los que me descubren el sentido de mi vida.

A mi familia se lo debo todo, por eso quiero dedicar este trabajo a Ximena, a mi hermana Cristina y a mis padres. Especialmente, en la fase final de esta Tesis Doctoral la incondicional entrega, apoyo y amor de Ximena han sido fundamentales para poder sacar fuerzas de donde ya no quedaban.

Madrid, octubre de 2002.

*Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación recibida del INTA por medio de una beca Calvo Rodés, y de la Comunidad de Madrid con una beca de Formación de Personal Investigador.*

# INDICE

<b>SECCIÓN I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1. Objetivos de la investigación.....</b>	<b>3</b>
1.1. Objetivos y motivación.....	4
1.2. Estructura y contenidos .....	5
1.3. Referencias .....	6
<b>SECCIÓN II. LA ELIPSOMETRÍA.....</b>	<b>7</b>
<b>2. Análisis bibliométrico de la elipsometría .....</b>	<b>9</b>
2.1. Introducción.....	10
2.2. Características del estudio.....	10
2.2.1. Estrategias de búsqueda	
2.2.2. Alcance del análisis	
2.2.3. La elipsometría en España	
2.3. Resultados .....	12
2.3.1. Evolución	
2.3.2. Distribución geográfica	
2.3.3. Fuentes	
2.3.4. Tratamiento	
2.3.5. Códigos de clasificación	
2.3.6. Autores	
2.4. Conclusiones .....	20
2.5. Referencias .....	20
<b>3. Teoría y análisis de las medidas elipsométricas.....</b>	<b>21</b>
3.1. Introducción.....	22
3.2. Fundamentos de la elipsometría.....	22
3.3. Formalismo teórico .....	24
3.3.1. Jones y Stokes	
3.3.2. Notación	
3.3.3. Convenio de signos angulares	
3.4. Dispositivos elipsométricos .....	28
3.4.1. Elipsómetro de nulo	
3.4.2. Elipsómetro de analizador rotatorio	
3.4.3. Elipsómetro de polarizador rotatorio	
3.4.4. Elipsómetro de compensador rotatorio	
3.4.5. Elipsómetro de modulación de fase	
3.5. Elipsometría de nulo.....	30
3.5.1. Lámina retardadora 1/4 como compensador a $C=\pm p/4$	
3.6. Elipsometría espectroscópica.....	35
3.7. Explotación de los parámetros elipsométricos.....	39
3.7.1. Modelos básicos	
3.7.2. Regresión y ajuste	
3.7.3. Índice de refracción efectivo	
3.7.4. Modelos avanzados	
3.8. Incertidumbre de medida del índice de refracción.....	47
3.9. Conclusiones .....	50
3.10. Referencias.....	50

## SECCIÓN III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....53

<b>4. Elipsómetro de nulo</b> .....	<b>55</b>
4.1. Dispositivo experimental.....	56
4.2. Procedimiento de medida .....	60
4.2.1. <i>Requisitos de la muestra</i>	
4.2.2. <i>Selección del ángulo de incidencia</i>	
4.2.3. <i>Alineamiento de la muestra</i>	
4.2.4. <i>Búsqueda del nulo</i>	
4.2.5. <i>Adquisición de la medida</i>	
4.3. Alineamiento y calibración.....	63
4.4. Incertidumbre de medida.....	65
4.4.1. <i>Contribuciones a la incertidumbre de medida</i>	
4.4.2. <i>Disminución de los errores sistemáticos: medias de dos y cuatro zonas</i>	
4.5. Medidas en muestras patrón.....	79
4.5.1. <i>Sílice fundida</i>	
4.5.2. <i>Vidrio BK7</i>	
4.6. Conclusiones .....	82
4.7. Referencias .....	82
<b>5. Elipsómetro espectroscópico</b> .....	<b>83</b>
5.1. Dispositivo experimental.....	85
5.2. Procedimiento de medida .....	91
5.2.1. <i>Requisitos de la muestra</i>	
5.2.2. <i>Selección del ángulo de incidencia</i>	
5.2.3. <i>Encendido</i>	
5.2.4. <i>Alineamiento de la muestra</i>	
5.2.5. <i>Ajuste de las rendijas del monocromador</i>	
5.2.6. <i>Parámetros de medida</i>	
5.2.7. <i>Adquisición de la medida</i>	
5.3. Alineamiento y calibración.....	96
5.3.1. <i>Alineamiento de los componentes del instrumento</i>	
5.3.2. <i>Instalación de la lámpara de xenón</i>	
5.3.3. <i>Calibración del monocromador</i>	
5.3.4. <i>Calibración de la polarización residual de la lámpara</i>	
5.3.5. <i>Calibración de la no-linealidad del detector</i>	
5.3.6. <i>Calibración del plano de incidencia</i>	
5.3.7. <i>Calibración del ángulo de incidencia</i>	
5.3.8. <i>Comprobación final: medida en configuración en línea</i>	
5.4. Incertidumbre de medida.....	115
5.4.1. <i>Contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre de medida</i>	
5.4.2. <i>Disminución de los errores sistemáticos: media de dos zonas</i>	
5.4.3. <i>Contribuciones de los errores aleatorios a la incertidumbre de medida</i>	
5.4.4. <i>Disminución de los errores aleatorios: modo tracking y velocidad de rotación</i>	
5.5. El compensador acromático .....	129
5.5.1. <i>Justificación y requerimientos</i>	
5.5.2. <i>Diseños de compensadores acromáticos</i>	
5.5.3. <i>Compensador acromático CA-3</i>	
5.5.4. <i>Procedimiento de medida con el compensador acromático</i>	

5.6. Cámara climática.....	135
5.6.1. Justificación y requerimientos	
5.6.2. Diseño	
5.6.3. Prestaciones de la cámara climática	
5.7. Medidas de muestras patrón.....	139
5.6.1. SiO <sub>2</sub> nativo sobre Si	
5.6.2. Vidrio BK7	
5.8. Conclusiones .....	143
5.9. Referencias .....	143

## SECCIÓN IV. CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA DE MATERIALES DIELECTRICOS ..... 145

<b>6. Materiales porosos .....</b>	<b>147</b>
6.1. Introducción.....	148
6.2. Adsorción de gases .....	149
6.2.1. Adsorción	
6.2.2. Superficie específica y clasificación de poros	
6.2.3. Tipos de isothermas	
6.3. Materiales mesoporosos.....	152
6.3.1. La isoterma de adsorción tipo IV	
6.3.2. Condensación capilar	
6.3.3 Cálculo de la distribución del tamaño de poro: el método de Pierce	
6.4. Adsorción de agua.....	164
6.5. Medidas elipsométricas de adsorción.....	166
6.6. Conclusiones .....	170
6.7. Referencias .....	170
<b>7. El vidrio Vycor .....</b>	<b>173</b>
7.1. Introducción.....	174
7.2. Detalles experimentales.....	174
7.3. Resultados y discusión .....	175
7.4. Conclusiones .....	180
7.5. Referencias .....	180
<b>8. Recubrimientos de dióxido de titanio .....</b>	<b>183</b>
8.1. Introducción.....	184
8.2. Nanoestructura de capas evaporadas .....	184
8.2.1. Modelo de zonas de estructura	
8.2.2. Nanoestructura y propiedades ópticas	
8.3. Preparación de las muestras .....	188
8.4. Propiedades ópticas .....	188
8.4.1. Caracterización del sustrato	
8.4.2. Influencia de la humedad debido a la porosidad del material	
8.4.3. Influencia del espesor	
8.4.4. Influencia de la posición en la calota de evaporación	
8.4.5. Influencia del sustrato	
8.5. Medidas elipsométricas de adsorción de agua.....	209
8.5.1. Preparación de las muestras	
8.5.2. Caracterización elipsométrica	
8.5.3. Isothermas de adsorción de agua	
8.6. Conclusiones .....	215
8.7. Referencias .....	215

## SECCIÓN V. **SENSORES DE FIBRA ÓPTICA** ..... 219

<b>9. Sensores evanescentes</b> .....	<b>221</b>
9.1. Introducción.....	222
9.2. Modelos teóricos.....	223
9.3. Fabricación.....	226
9.3.1. <i>Fibras ópticas</i>	
9.3.2. <i>Preparación de los bloques</i>	
9.3.3. <i>Pulido</i>	
9.3.4. <i>Situación actual y desarrollos futuros</i>	
9.4. Conclusiones.....	236
9.5. Referencias.....	237
<b>10. Sensor de humedad</b> .....	<b>239</b>
10.1. Introducción.....	240
10.2. Detalles experimentales.....	240
10.2.1. <i>Preparación de las muestras</i>	
10.2.2. <i>Configuración experimental</i>	
10.3. Resultados y discusión.....	242
10.3.1. <i>Modelización</i>	
10.3.2. <i>Sensor de humedad</i>	
10.3.3. <i>Aplicación del método de Pierce: distribución del tamaño del poro</i>	
10.4. Nanoestructura y propiedades ópticas: TiO <sub>2</sub> evaporado.....	248
10.5. Conclusiones.....	249
10.6. Referencias.....	249
<b>11. Sensor de temperatura</b> .....	<b>251</b>
11.1. Introducción.....	252
11.2. Detalles experimentales.....	252
11.2.1. <i>Preparación de las muestras</i>	
11.2.2. <i>Configuración experimental</i>	
11.3. Resultados y discusión.....	253
11.3.1. <i>Sensor de temperatura</i>	
11.3.2. <i>Modelización</i>	
11.3.3. <i>Redes de Bragg</i>	
11.4. Conclusiones.....	260
11.5. Referencias.....	261

## SECCIÓN VI. **APLICACIONES AEROESPACIALES**..... 263

<b>12. Aplicaciones aeroespaciales</b> .....	<b>265</b>
12.1. Sistemas aeroespaciales.....	266
12.1.1. <i>El entorno espacial</i>	
12.1.2. <i>Características de las misiones espaciales</i>	
12.2. Aplicaciones aeroespaciales de la elipsometría.....	270
12.3. Aplicaciones aeroespaciales de los sensores de fibra óptica.....	275
12.4. Conclusiones.....	280
12.5. Referencias.....	280

<b>SECCIÓN VII. CONCLUSIONES</b> .....	<b>283</b>
<b>13. Conclusiones finales</b> .....	<b>285</b>
13.1. Conclusiones finales .....	286
13.2. Publicaciones y comunicaciones .....	288
<b>ANEXO I. CÓDIGOS DE CLASIFICACIÓN</b> .....	<b>289</b>
<b>ANEXO II. INFORMES DE AUTOR</b> .....	<b>293</b>



# Sección I

## Introducción

1. Objetivos de la investigación



# 1

## Objetivos de la investigación

En este capítulo se presentan la motivación y los objetivos principales de la investigación, así como la estructura y contenidos de la memoria de esta Tesis Doctoral.

### INDICE

- 1.1. Objetivos y motivación
- 1.2. Estructura y contenidos
- 1.3. Referencias

## 1.1. Objetivos y motivación

---

El objetivo de esta Tesis Doctoral es la caracterización mediante elipsometría de las propiedades ópticas de los materiales y su variación con los cambios en las condiciones ambientales. La motivación de este estudio surge del interés por desarrollar nuevos sensores de fibra óptica para aplicaciones aeroespaciales.

La elipsometría es, en la actualidad, una técnica consolidada para el estudio de las propiedades ópticas de los materiales [1][2]. Muestra de ello es el hecho de haber sido incorporada en múltiples cadenas de producción industrial, especialmente en el sector relacionado con los materiales semiconductores. Tiene especial relevancia su aplicación en el análisis de capas delgadas debido a la alta sensibilidad, repetibilidad y exactitud de las medidas junto con la característica de ser una técnica no-destructiva y no-invasiva. Sin embargo, aun existen numerosos aspectos por desarrollar tanto desde el punto de vista instrumental como de la extracción de información a partir del análisis de las medidas. Esta doble circunstancia hace especialmente atractiva a la elipsometría para las actividades de investigación y desarrollo.

El estudio de la relación entre la nanoestructura de un material [3] y su comportamiento ante cambios ambientales [4] constituye una línea de investigación básica de gran interés. En concreto, las variaciones de humedad relativa producen cambios en el índice de refracción complejo de los materiales porosos. Esto sucede al producirse un fenómeno de adsorción de agua en los poros del material de tamaño nanométrico, que sustituye el aire en los poros por agua elevando el índice de refracción efectivo. La adsorción es un fenómeno extensivamente estudiado [5] a partir del cual se han desarrollado métodos de análisis para extraer información sobre la forma y tamaño del poro. La medida de la adsorción de un gas en un sólido puede realizarse mediante elipsometría. Este método permite determinar la porosidad de capas finas y recubrimientos, lo que no es posible por procedimientos tradicionales de medida de adsorción como los gravimétricos y los volumétricos.

La porosidad de los materiales está relacionada a su método de fabricación. Muchos de los recubrimientos ópticos habituales se depositan mediante técnicas que inducen porosidad en la capa. La evaporación es una de las técnicas ampliamente extendida que produce capas porosas. La nanoestructura columnar de las capas evaporadas depende fuertemente de los parámetros de evaporación: temperatura del sustrato, espesor, etc. La investigación tiene también, por consiguiente, un interés práctico: la aplicación de los resultados al diseño y fabricación de sistemas ópticos, como filtros interferenciales o recubrimientos antirreflejantes, estables frente a cambios en las condiciones ambientales.

Por otro lado, el conocimiento de los mecanismos de cambio del índice de refracción y su relación con la nanoestructura de los materiales es el fundamento para el desarrollo de sensores ópticos. Los sensores de fibra óptica son especialmente atractivos para el sector aeroespacial ya que pueden tener un alto grado de miniaturización, son ligeros, resistentes a la corrosión y a la fatiga, inmunes a interferencias electromagnéticas e ignífugos[6]. Además, entre otras posibilidades, pueden embeberse fácilmente en la estructura de sistemas inteligentes para formar una red de sensores distribuidos. Otra característica importante de los sensores de fibra óptica es la compatibilidad de sus componentes con el ambiente espacial, donde las cargas térmicas, mecánicas, el ambiente de vacío y la radiación constituyen un entorno hostil [7][8].

Debido a la importancia de la influencia de la humedad relativa ambiental sobre los sistemas, los resultados de los estudios elipsométricos se han aplicado al desarrollo de un sensor de humedad. La temperatura es otra de las principales magnitudes que

caracterizan las condiciones ambientales en la atmósfera terrestre lo que señaló como objetivo adicional el desarrollo de un sensor de temperatura.

Finalmente, esta Tesis Doctoral pretende dilucidar las posibilidades reales y las perspectivas futuras de los sensores de fibra óptica para aplicaciones aeroespaciales con la tecnología actual de componentes opto-electrónicos y fibras ópticas. La aplicación de la elipsometría en los desarrollos del sector aeroespacial también es objeto de revisión y enlace con nuevas líneas de investigación. En este último punto se ha prestando especial atención al análisis de las variaciones de las propiedades ópticas de los materiales en el entorno espacial [9][10].

## **1.2. Estructura y contenidos**

La memoria de esta Tesis Doctoral tiene tres bloques fundamentales de contenidos: la caracterización elipsométrica de materiales (Secciones II, III y IV), los sensores ópticos de fibra óptica (Sección V) y las aplicaciones al sector aeroespacial (Sección VI).

Las Secciones II, III y IV están dedicadas al núcleo central de la investigación que es la elipsometría. En concreto, la Sección II está dedicada a una introducción sobre esta técnica donde se realiza una visión global de la investigación internacional en elipsometría mediante un análisis bibliométrico. También se describen los fundamentos teóricos de la elipsometría y algunos de los dispositivos elipsométricos más usuales, haciendo especial énfasis en la elipsometría de nulo y en la elipsometría espectroscópica, que son los dispositivos que se emplean en esta investigación.

La Sección III está dedicada a la descripción del procedimiento experimental de medida con el elipsómetro de nulo y el elipsómetro espectroscópico. El elipsómetro de nulo fue desarrollado por nosotros con una doble motivación: por una lado, con fines instructivos ya que la elipsometría de nulo fue la técnica principal en los primeros años de la elipsometría, y por su adecuación para determinadas muestras (sustratos transparentes, materiales fotosensibles, etc.). El elipsómetro espectroscópico que se describe es el utilizado principalmente para todo el estudio realizado en esta Tesis Doctoral. Ambos elipsómetros se han descrito exhaustivamente incluyendo procedimientos de medida, alineamiento y calibración. Este manual de usuario se ha incluido en la Tesis Doctoral por diferentes razones: en el caso del elipsómetro de nulo la causa es que el elipsómetro es un desarrollo específico nuestro. En el caso del elipsómetro espectroscópico la falta de información y la escasez de soporte técnico por parte del fabricante ha supuesto un importante esfuerzo en la puesta a punto de este instrumento para su utilización en esta investigación. Por ello, se ha considerado oportuno plasmar el trabajo realizado en la recopilación de la información y su aplicación al sistema como referencia para futuros trabajos.

En la Sección IV se presentan los resultados de la caracterización elipsométrica de materiales porosos nanoestructurados. En ella se describen los estudios que se han llevado a cabo principalmente sobre capas de TiO<sub>2</sub> porosas mediante isoterma de adsorción de agua. De este estudio se extrae la influencia de las condiciones de humedad ambientales en las propiedades ópticas en estos materiales. Aplicando los métodos de análisis usuales de adsorción de gases a las medidas elipsométricas también se obtiene información sobre el tamaño y la forma de los poros. Adicionalmente, en esta Sección se exponen los resultados del análisis de la influencia de algunos parámetros del proceso de crecimiento en las propiedades ópticas de los recubrimientos.

Los resultados de la caracterización elipsométrica se utilizan para el desarrollo de sensores de fibra óptica. El conocimiento del comportamiento del índice de refracción complejo de los materiales estudiados frente a cambios en las condiciones ambientales se emplea para desarrollar sensores ópticos. Los sistemas escogidos son los sensores evanescentes de fibra óptica. Basados en este mecanismo se desarrollaron un sensor de humedad y un sensor de temperatura. Sus fundamentos teóricos, así como su realización práctica se exponen en la Sección V. En esta Sección también se pone de manifiesto la concordancia de los resultados obtenidos con los sensores de fibra óptica y los resultados elipsométricos. También se incluye una novedosa aplicación de los métodos de análisis de adsorción de gases a las medidas con los sensores evanescentes de humedad. Esto nos permite, contrastando los resultados con los obtenidos por elipsometría, establecer una relación entre la nanoestructura porosa del  $\text{TiO}_2$  evaporado y sus propiedades ópticas.

Finalmente en la Sección VI se describen las principales características del entorno espacial y se presentan las principales aplicaciones de la elipsometría y los sensores de fibra óptica en el sector aeroespacial. Esta revisión y discusión proporciona la perspectiva final de este trabajo y la introducción de líneas de abiertas que posibilitan la extensión de esta investigación en el futuro.

### 1.3. Referencias

---

- [1] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, "Ellipsometry and polarized light", North-Holland, Amsterdam (1977).
- [2] 2ª Conferencia Internacional sobre Elipsometría Espectroscópica (International Conference on Spectroscopic Ellipsometry ICSE), 12-15 de mayo de 1997. Thin Solid Films 313-314 (1998).
- [3] V. A. Markel, T. F. George, "Optics of nanostructured materials", John Wiley&Sons Inc., New York (2001).
- [4] H. K. Pulker, "Coatings on glass", Elsevier Science B. V., Amsterdam (1999)
- [5] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity" Academic Press, London (1997).
- [6] XV Conferencia Intenacional sobre Sensores de Fibra Óptica, 6-10 de mayo de 2002, Portland, EEUU.
- [7] E. W. Taylor, "Photonic for space environments VI", SPIE 4823 (2002).
- [8] F. Berghmans, E. W. Taylor, "Photonic for space and radiation environments II", SPIE 4547 (2002).
- [9] M. J. Rield, R. R. Hale, T. B. Parsonage, "Reflective and refractive optical materials for earth and space applicactions", SPIE 1485 (1991).
- [10] T. M. Dewandre, J. J. Schulte-in-den-Bäumen, E. Sein, "Space optics 1994: space instrumentation and spacecraft optics", SPIE 2210 (1994).

# Sección II

## La elipsometría

2. Análisis bibliométrico de la elipsometría
3. Teoría y análisis de las medidas



# 2

## Análisis bibliométrico de la elipsometría

Se presenta un estudio bibliométrico de la elipsometría utilizando la base de datos INSPEC para la búsqueda de publicaciones internacionales realizadas sobre esta técnica. Se analiza la evolución temporal del número de publicaciones, así como la afiliación geográfica del primer autor de la publicación. Asimismo, se obtienen las fuentes donde se han realizado el mayor número de publicaciones sobre elipsometría y los autores con más trabajos publicados. Adicionalmente se estudia el contenido general de los trabajos mediante los códigos de clasificación y el tratamiento asignados por INSPEC a cada registro.

### INDICE

- 2.1. Introducción
- 2.2. Características del estudio
  - 2.2.1. Estrategias de búsqueda
  - 2.2.2. Alcance del análisis
  - 2.2.3. La elipsometría en España
- 2.3. Resultados
  - 2.3.1. Evolución
  - 2.3.2. Distribución geográfica
  - 2.3.3. Fuentes
  - 2.3.4. Tratamiento
  - 2.3.5. Códigos de clasificación
  - 2.3.6. Autores
- 2.4. Conclusiones
- 2.5. Referencias

## 2.1. Introducción

---

En los siguientes apartados se presenta un estudio bibliométrico la elipsometría a través del análisis de las publicaciones y actas de congresos registradas en la base de datos INSPEC (gestionada por el *Institute of Electrical Engineers* británico - IEE).

El objetivo es el conocimiento de los aspectos principales de la investigación internacional dedicada a la elipsometría (la localización de los países con mayor dedicación, la evolución temporal, etc.) para proporcionar una visión global de la materia.

Los datos provienen de un análisis automático y sistemático de más de 10.000 registros, que ha buscado resaltar las coincidencias y mostrar la evolución de algunos campos de los registros. En este capítulo se muestra la distribución geográfica de las contribuciones (a escala mundial y nacional), la evolución y las líneas temáticas dominantes. Asimismo, se muestran las principales fuentes donde se publican los trabajos y se localizan los expertos principales en elipsometría.

## 2.2. Características del estudio

---

Se ha realizado un análisis bibliométrico de la Elipsometría mediante el estudio sistemático de los registros de la base de datos INSPEC. El acceso a la información ha sido posible gracias al programa WebSPIRS (de la empresa *Silver Plate*) que gestiona en línea los fondos de las bases de datos electrónicas de la biblioteca central de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). La cobertura temporal del estudio abarca desde 1969 hasta julio de 2002.

Los registros de INSPEC se obtuvieron con búsquedas en texto libre (sobre todos los campos del registro: resumen, título, descriptores, etc.). La organización y análisis de los resultados fue posible gracias al programa Polo VI y a las rutinas desarrolladas por la empresa *Tradysoft S.L.* en el marco de las actividades de Vigilancia Tecnológica que mantiene el NTA en el sistema de madri+d (Círculo de Innovación en Microsistemas y Nanotecnología - CIMN).

### 2.2.1. Estrategias de búsqueda

La estrategia inicial consistió en buscar el término "**spectroscopic ellipsomet\***" (el asterisco indica truncamiento) en texto libre, lo que tuvo por resultado **2990 registros**. De la intersección con "**Author Affiliation (AA) = SPAIN**" se obtuvieron **54 registros**.

El término de "elipsometría espectroscópica" puede ser excesivamente restrictivo. En efecto, no todos los autores que utilizan la elipsometría espectroscópica la mencionan expresamente en el título o el resumen y durante la clasificación en la base de datos puede no haberse incorporado el término "*espectroscópica*" entre los descriptores/códigos de algún registro.

Por eso se acudió a una segunda estrategia de búsqueda más amplia "**ellipsomet\***" (**10719 registros**), cuyo cruce con "**AA=SPAIN**" ascendió a **146 registros**. Efectivamente, una lectura detallada de esta última muestra confirmó que la mayor parte de los registros españoles (144) eran relativos a la "elipsometría espectroscópica", si bien este término no aparecía expresamente mencionado.

Los resultados que se presentan más adelante están centrados en las búsquedas con el término "*ellipsomet\**". Un análisis comparativo entre los códigos de

clasificación obtenidos para este término, y los obtenidos para el "*spectroscopic ellipsomet\*\**", indicó que porcentualmente eran prácticamente iguales con una discrepancia media de tan sólo el 0,44 %. Este valor corresponde al valor medio de las desviaciones porcentuales entre los códigos de clasificación de cada uno de los conjuntos: "*ellipsomet\*\**" y "*spectroscopic ellipsomet\*\**". Esta gran coincidencia en los códigos de clasificación de ambos conjuntos indica que la temática de ambos conjuntos es muy similar. La evidencia que se obtuvo tras un análisis manual de la muestra española (146 vs. 54 registros), quedó patente tras este análisis numérico comparativo de los códigos de clasificación de la muestra mundial (10.719 vs. 2990 registros).

### 2.2.2. Alcance del análisis

El estudio se ha centrado en el análisis de la información contenida en los siguientes campos de los registros de INSPEC:

- Autores.
- Afiliación del primer autor.
- Fuente del registro (publicación y/o congreso).
- Año de publicación.
- Tratamiento (experimental, teórico, práctico, etc.)
- Descriptores.
- Códigos de clasificación (clasificación INSPEC).

Los cuatro primeros permiten un estudio cuantitativo y estadístico; por el contrario, los tres últimos nos acercan a un análisis de las grandes líneas temáticas de la elipsometría y de su evolución temporal. Al disponer de más de 10.000 registros sobre elipsometría, no se han realizado valoraciones pormenorizadas sobre el título o el resumen de los registros individuales. Esto debe de tenerse en cuenta a la hora de extraer conclusiones sobre los datos aquí expuestos. El objetivo de este trabajo ha sido la presentación objetiva de unos parámetros que, al provenir de una muestra suficientemente grande, se espera que proporcionen una visión global de la materia.

### 2.2.3. La elipsometría en España

Dada su importancia y el moderado número de contribuciones, éste caso particular se ha tratado con un mayor detalle (una muestra de ~200 registros permite un análisis manual del título y el resumen de los mismos). Además, con la intención de complementar la búsqueda de INSPEC (144 registros válidos) y sondear el mayor número posible de fuentes, se ha empleado también la base de datos *Current Contents* (CC del ISI, *Institute of Scientific Information* de Filadelfia). Ésta también está disponible en la UCM, pero su cobertura temporal comienza en 1997.

Del conjunto de registros resultante de esta búsqueda en el CC (103 registros), tras eliminar los duplicados con INSPEC (81 registros) y 7 trabajos sobre *polarimetría*, se obtuvieron 15 nuevos registros correspondientes a trabajos no identificados en INSPEC (lo que supone un total de 159 registros). De éstos registros, 4 son de revistas contenidas en INSPEC pero no incorporados aún a esta base de datos (el CC se actualiza semanalmente); 4 de revistas contenidas en INSPEC pero indexados en el CC con el término "*ellipsometry*" (y no así en INSPEC); y 7 de revistas no contenidas en

INSPEC (3 de Química y 1 de Biología – disciplinas alejadas de las temáticas propias de INSPEC – 2 españolas de Materiales [1] y un libro).

Para un análisis más completo, han de tenerse en cuenta los trabajos en los que han participado autores españoles y en los que ninguno de ellos es primer firmante (la única dirección recogida en los registros de INSPEC es la del primer autor). Éstos ascienden a otros 50 trabajos adicionales. En resumen, se han localizado 209 trabajos que, junto a los que no haya sido podido identificar (~ 5-10 %), permiten afirmar que los investigadores españoles radicados en España han participado en unos **220-230 trabajos de elipsometría.**

Son varias las circunstancias que impiden localizar algunos de los trabajos buscados: no estar incorporada la fuente (Revista o libro de Actas del Congreso) en la base de datos (INSPEC o CC): estar afectado el registro por fallos tipográficos, ya sea de origen (la propia fuente) o generados al ser introducidos en la base de datos (generalmente por el OCR); o simplemente por no estar bien indexados, en este caso con términos alusivos a la elipsometría.

Los análisis que se presenta en el apartado 2.3. se ha limitado a los 159 trabajos en los que figura España en la afiliación del primer autor (por coherencia, y para poder compararlos, con los estudios del caso mundial).

## **2.3. Resultados**

---

### **2.3.1. Evolución**

La Elipsometría es una técnica de caracterización óptica de materiales cuyos orígenes se remontan a finales del S. XIX. Tanto sus primeras ecuaciones como los experimentos originales se deben al alemán Paul Drude, quién en el periodo comprendido entre 1887 y 1890 publicó los trabajos pioneros [2]. Después de los estudios iniciales de Drude, la investigación en elipsometría permaneció inexplorada, salvo trabajos puntuales como los Tronstad [3] y Rothen [4]. A este último se debe el acuñamiento de la palabra “*elipsometría*” para denominar a las medidas del cambio de polarización de la luz al reflejarse en un medio. Durante casi un siglo la *Elipsometría de Nulo* prevaleció como técnica fundamental en este campo. No fue hasta mediados de los años 70 cuando se dieron los primeros pasos en *Elipsometría Espectroscópica* [5]. La *Elipsometría Espectroscópica* empezó a desarrollarse de manera notable a primeros de los 80, cuando la generalización en el uso de los ordenadores personales permitió la expansión de la automatización de los elipsómetros que ya venía desarrollándose desde mediados de los 60. Debe tenerse en cuenta que la automatización de la medida es imprescindible para realizar medidas elipsométricas espectroscópicas.

En la Figura 1 se muestra el resultado del estudio bibliométrico en lo que a la evolución temporal del número total de registros se refiere. Efectivamente se observa que la elipsometría en 1969 ya era una disciplina asentada y que el término *espectroscópico* comienza a ser empleado con fuerza a primeros de los años 80 (la ligera caída en el año 2001 se debe a que la base de datos no ha incorporado aún todos los registros correspondientes a ese año). Debe considerarse el peso relativo de la elipsometría en el conjunto total de referencias de la base de datos. El número total de registros recogidos por INSPEC en 1969 es de tan sólo 97.746, mientras que en 2001 es de ~ 332.000. La participación española en elipsometría comienza a manifestarse a mediados de los años 80 (para mejorar su visualización se ha

representado con un factor 5x). Las diversas modulaciones que aparecen en la curva de la elipsometría son debidas a la celebración de congresos específicos sobre la materia (como la 3ª Conferencia Internacional sobre Elipsometría - 1976). Los más representativos en elipsometría espectroscópica (1993 y 1997) han sido marcados expresamente sobre la Figura 1.

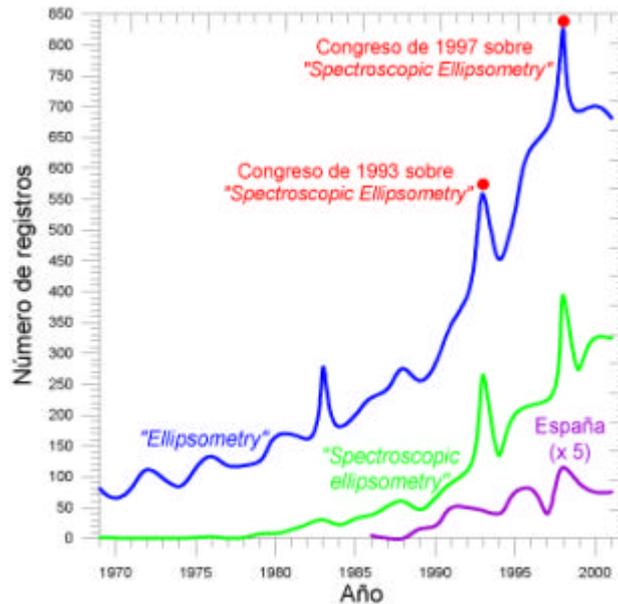


Figura 1. Evolución de las publicaciones y actas de congresos en elipsometría. Para una mejor visualización del caso español sus valores se han multiplicado por un factor 5.

2.3.2. Distribución geográfica

Un análisis de los registros por el país del primer firmante permitió obtener los diagramas representados en la Figura 2.

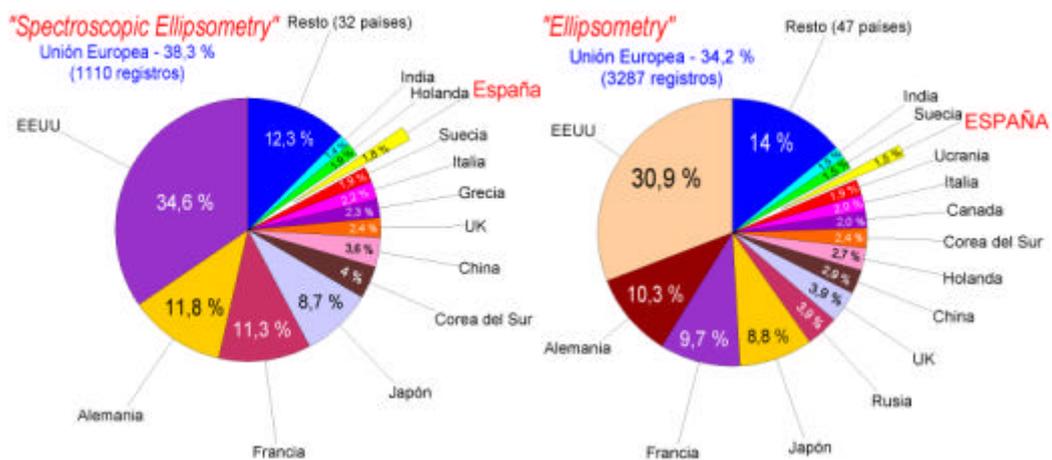
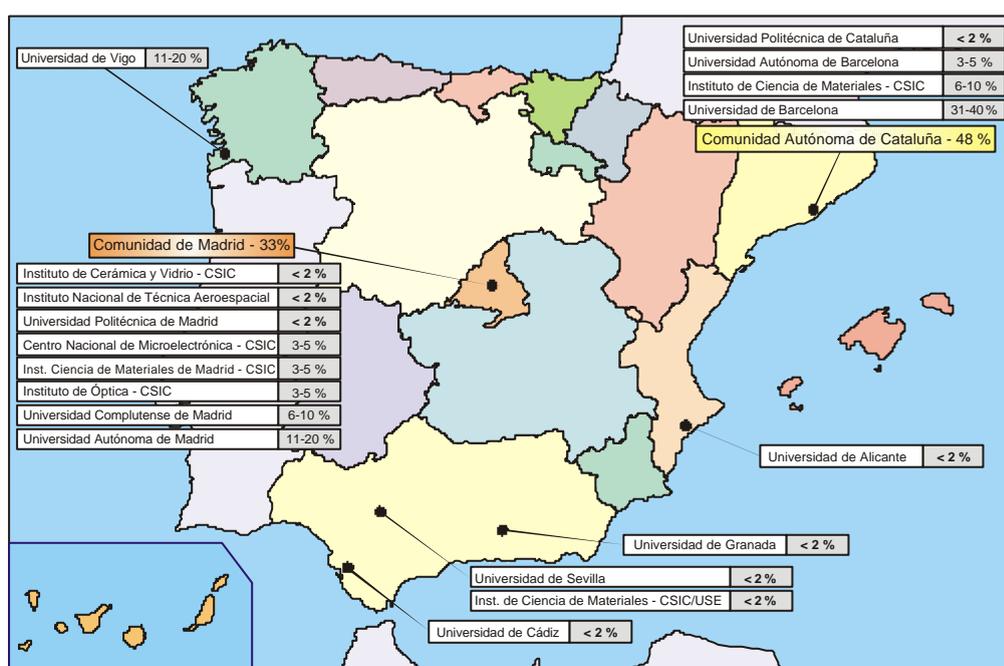


Figura 2. Distribución de los registros de INSPEC en elipsometría según la afiliación del primer autor.

Destaca que en la búsqueda de *elipsometría espectroscópica* no aparece de manera apreciable ni Rusia ni Ucrania. Esto afianza la idea de que es más correcta la búsqueda sobre *elipsometría*; necesariamente los artículos en los que se utiliza la *elipsometría espectroscópica* no tienen por que llevar este término.

Para el caso español, se ha analizado con minuciosidad la ubicación del Grupo, Centro o Institución que aparece en el registro de INSPEC (que normalmente se corresponde, en el momento de la publicación, con la denominación indicada por el primer firmante).

Tras el análisis de los 159 registros ya mencionados, y a fin de evitar la, por otro lado normal “multiplicidad de denominaciones” que en el tiempo adopta un mismo equipo, se ha llegado a la representación porcentual que se recoge en la Figura 3. Naturalmente, si se atiende a los centros de procedencia de todos los firmantes – y no únicamente del primero – la distribución sería diferente, pero el número total de datos considerados excedería los 159 (habría tantas entradas por registro como Instituciones firmantes). En este sentido, el objetivo de esta representación sólo pretende proporcionar una orientación sobre la situación en nuestro país. Por estas razones, se han establecido franjas porcentuales y no se facilita la cifra exacta de registros, considerando que estos datos se aproximan más a una visión de la situación real.

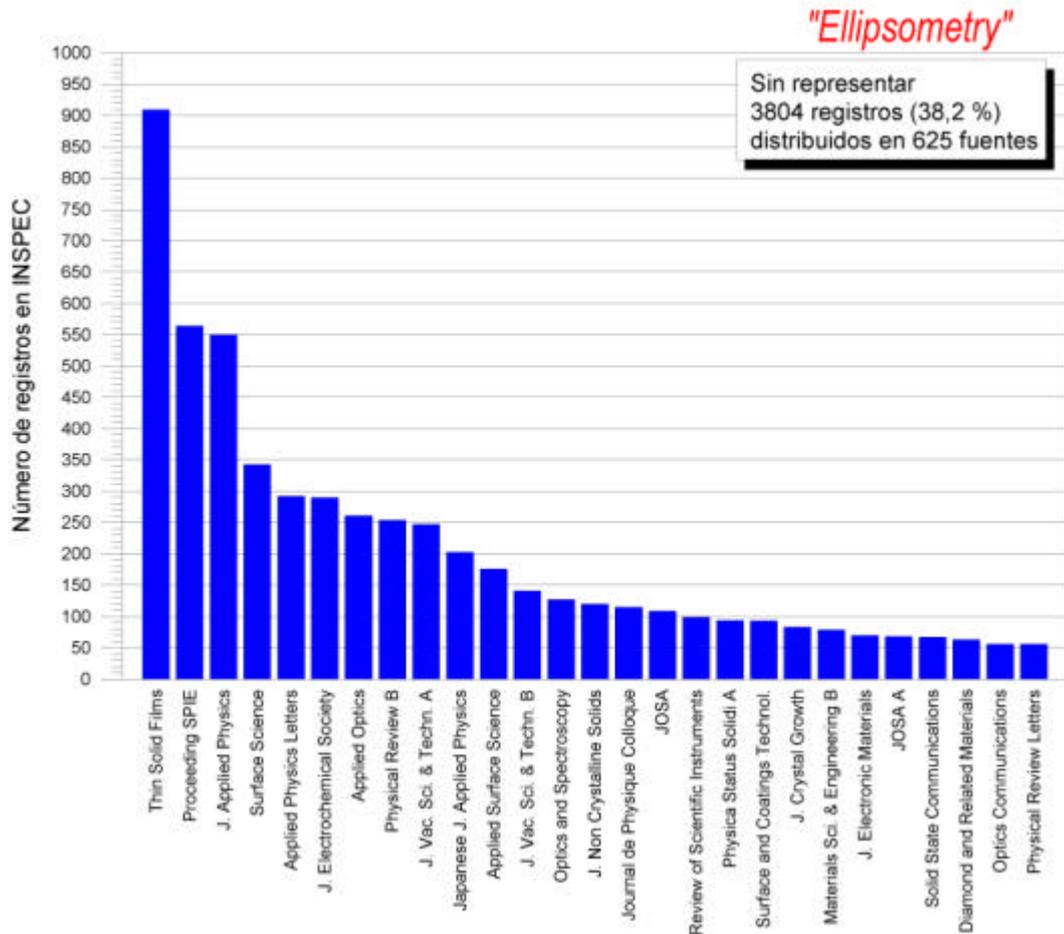


**Figura 3.** Distribución por Instituciones de los 159 registros españoles identificados de elipsometría. Nótese que sólo se ha considerado para la representación la Institución del primer firmante.

### 2.3.3. Fuentes

Otro dato interesante es conocer las fuentes en las que están recogidos los trabajos sobre elipsometría. En la Figura 4 se ha representado por número de contribuciones las 27 primeras revistas y series de actas de congresos relacionados

con esta materia, que por sí solas recogen el 61,8 % del total de los registros de nuestra búsqueda en INSPEC. El resto se haya distribuido en otras 625 fuentes.



**Figura 4.** Distribución de los registros de INSPEC en "elipsometría" según las principales fuentes.

Puede observarse que la revista Thin Solid Films es la fuente que destaca en el número de registros que aparecen sobre elipsometría. También debe notarse la gran anchura de la distribución por fuentes, lo que indica el elevado número de revistas especializadas (y, por tanto, campos del conocimiento) que están relacionadas con la elipsometría.

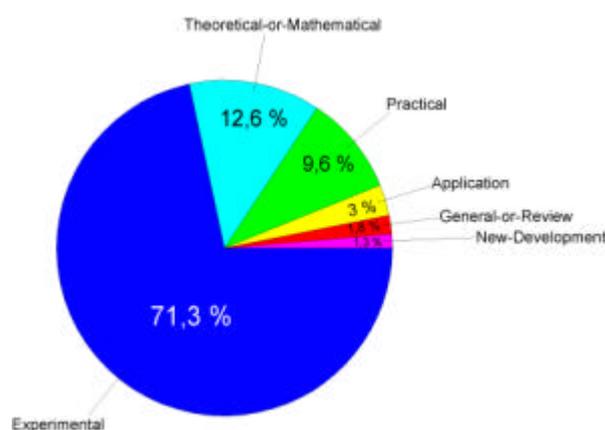
### 2.3.4. Tratamiento

Los registros de INSPEC están identificados con un campo que indica el tratamiento de los trabajos. Estos tratamientos tan sólo proporcionan una idea de la orientación de los trabajos recogidos en INSPEC. Son un campo propio de la base de datos. En la Tabla 1 se muestra una distribución porcentual de los mismos en INSPEC (se ha conservado la denominación original en inglés para no influir en la interpretación de su significado).

ECONOMICAL ASPECTS	0,6%
PRODUCT REVIEW	0,6%
BIBLIOGRAPHY	0,8%
NEW DEVELOPMENTS	1,4%
APPLICATIONS	5,5%
GENERAL / REVIEW	5,8%
PRACTICAL	21,6%
EXPERIMENTAL	30,0%
THEORETICAL	33,7%

**Tabla 1.** Tratamiento global de los ~ 7.000.000 de registros de INSPEC.

Una representación del campo "Treatment" para la búsqueda "elipsometr\*" es la que se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Clasificación de los registros de la búsqueda "elipsometría" según el campo de INSPEC "TREATMENT". Para una mayor claridad en la representación se han omitido los datos relativos a "Bibliography" (0.5%), "Product-Review" (<0.002%) y "Economical" (<0.002%).

### 2.3.5. Códigos de clasificación

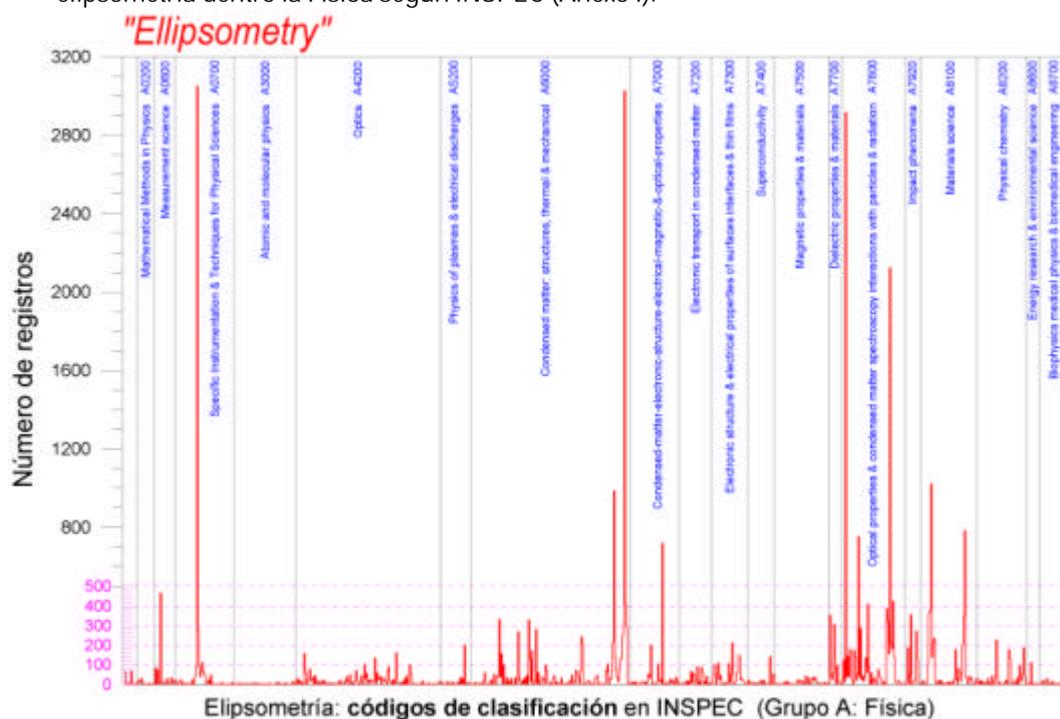
Una aproximación a las áreas temáticas relacionadas con la elipsometría se ha obtenido gracias a otro campo interno de INSPEC: los Códigos de Clasificación. En la búsqueda de la elipsometría cada registro viene descrito por una media de 5 códigos de clasificación. Los que comienzan por A se refieren a la *Física*; los de la B están relacionados con *Ingeniería*; y los de la C con *Computación*. Los 10.719 registros de elipsometría estudiados tienen los siguientes códigos de clasificación:

- 1277 códigos con un total de 51.835 apariciones (4,79 por registro).
- Grupo A: 935 códigos (distribuidos en 41.710 apariciones)
- Grupo B: 265 códigos (distribuidos en 9.225 apariciones)
- Grupo C: 77 códigos (distribuidos en 450 apariciones)

Para un mejor entendimiento de lo que supone la clasificación de INSPEC de la Física se muestran las cabeceras de las clasificaciones de los códigos del grupo A:

- A0000 – General.
- A1000 – *The Physics of Elementary Particles & Fields.*
- A2000 – *Nuclear Physics.*
- A3000 – *Atomic & Molecular Physics.*
- A4000 – *Fundamental Areas of Phenomenology.*
- A5000 – *Fluids, Plasmas & Electric Discharges.*
- A6000 – *Condensed Matter: Structure, Thermal & Mechanical Properties.*
- A7000 – *Condensed Matter: Electronic Structure, Electric & Magnetic Properties.*
- A8000 – *Cross-Disciplinary Physics & Related Areas of Science.*
- A9000 – *Geophysics, Astronomy & Astrophysics.*

Un análisis de los códigos A más significativos en la *elipsometría* (aquellos que aparecieran en al menos el 0,5 % de los registros) llevó a seleccionar un total de 347 de ellos, que en conjunto representaban el 84,1% de los registros. El mismo agrupamiento para la búsqueda sobre *elipsometría espectroscópica* culminó con 267 códigos que suponían el 90,3 % de los registros. Estos 347 pudieron ser aglutinados en 38 grupos, proporcionando una estimación de las principales líneas temáticas de la elipsometría dentro la Física según INSPEC (Anexo I).



**Figura 6.** Representación de los 935 códigos de clasificación del estudio de "elipsometría".

Para representar de un modo gráfico la distribución de los códigos de la elipsometría, se ha acudido a un nuevo tipo de gráfico que se muestra en la Figura 6. En el eje horizontal se han representado los 935 códigos del estudio, y en el vertical el número de apariciones de este código. Para facilitar la visión de conjunto, la información ha sido distribuida dentro de una serie de grandes bloques (marcados con líneas verticales y con los contenidos en azul).

Los 42 picos que tienen más de 200 referencias se representan en la Tabla 2 (ordenados de izquierda derecha).

465	A0630C Spatial-variables-measurement
3050	A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry
277	A0760H Optical-refractometry-and-reflectometry
201	A5275R Plasma-applications-in-manufacturing-and-materials-processing
331	A6140. Amorphous-and-polymeric-materials
270	A6170A Annealing-processes
329	A6170T Doping-and-implantation-of-impurities
280	A6180J Ion-beam-effects
242	A6480E Stoichiometry-and-homogeneity
209	A6480G Microstructure
216	A6817. Monolayers-and-Langmuir-Blodgett-films
987	A6820. Solid-surface-structure
249	A6845D Evaporation-and-condensation-adsorption-and-desorption-kinetics
307	A6848. Solid-solid-interfaces
3027	A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy
407	A6860. Physical-properties-of-thin-films-nonelectronic
292	A6865. Layer-structures-intercalation-compounds-and-superlattices-growth-structure-and-nonelectronic-prop.
201	A7125T Band-structure-of-crystalline-semiconductor-compounds-and-insulators
720	A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons
212	A7340Q Metal-insulator-semiconductor-structures
353	A7720. Dielectric-permittivity
306	A7755. Dielectric-thin-films
2917	A7820D Optical-constants-and-parameters
753	A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals
286	A7830L Infrared-and-Raman-spectra-in-disordered-solids
410	A7840H Visible-and-ultraviolet-spectra-of-other-nonmetals
388	A7865. Optical-properties-of-thin-films
319	A7865E Optical-properties-of-metallic-thin-films
2124	A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films
212	A7865K Optical-properties-of-III-V-and-II-VI-semiconductors-thin-filmslow-dimensional-structures
425	A7865P Optical-prop.-of-other-inorganic-semiconductors-and-insulators-thin-filmslow-dimensional-structures
354	A7920N Atom-molecule-and-ion-surface-impact-and-interactions
271	A7960E Photoelectron-spectra-of-semiconductors-and-insulators
361	A8115C Deposition-by-sputtering
377	A8115G Vacuum-deposition
1022	A8115H Chemical-vapour-deposition
213	A8115J Ion-plating-and-other-vapour-deposition
235	A8115L Deposition-from-liquid-phases-melts-and-solutions
203	A8160. Corrosion-oxidation-etching-and-other-surface-treatments
345	A8160B Metals-and-alloys
784	A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology
226	A8245. Electrochemistry-and-electrophoresis

**Tabla 2.** Valor de los Códigos de Clasificación asociados a los picos de la gráfica de la Figura 6.

### 2.3.6. Autores

Otro aspecto sin duda interesante, resulta de analizar los autores con un mayor número de trabajos publicados. Estos datos permiten localizar los equipos de expertos en elipsometría más importantes en el mundo. En la Tabla 3 se muestran los 30 autores con mayor número de registros localizados.

Orden	Nº	AUTOR
1	170	Woollam-JA
2	169	Collins-RW
3	162	Aspnes-DE
4	158	Drevillon-B
5	123	Cardona-M
6	118	Irene-EA
7	109	Azzam-RMA
8	96	Logothetidis-S
9	78	Adachi-S
10	70	Vedam-K
11	70	Snyder-PG
12	69	Boher-P
13	68	Arwin-H
14	68	Stehle-JL
15	62	Richter-W
16	60	Pickering-C
17	59	Johs-B
18	58	Yamaguchi-T
19	56	Bashara-NM
20	53	Jellison-GE-Jr
21	52	Wronski-CR
22	51	Lohner-T
23	50	Humlicek-J
24	50	Schubert-M
25	50	Fried-M
26	46	Roca-I-Cabarrocas-P
27	44	Svitashev-KK
28	44	Hu-YZ
29	43	Babonas-G-J
30	43	Garriga-M

**Tabla 3.** Listados de los principales autores en elipsometría según el criterio de su número de publicaciones.

Un criterio de selección más cualificado debería estar basado en un coeficiente que tuviera en cuenta el número de trabajos del autor, su autoría media, la posición entre los firmantes, el número de citas que ha recibido el trabajo, la relación entre publicaciones y congresos y los casos en los que ha tenido contribuciones individuales.

Para conocer el trabajo que desarrollan estos expertos, en el Anexo II se presenta lo que denominamos los informes de autor de los 10 primeros. El análisis de cada una de estas fichas permite entrever el área de especialización del mismo, el tratamiento de sus trabajos, los últimos centros desde los que ha firmado en primer lugar, los colaboradores más asiduos, y los códigos de clasificación y los descriptores más frecuentes en sus trabajos. Éstos dos últimos son los que permitirán conocer más concretamente el contenido de sus trabajos. Para una mayor profundización, es necesario analizar los títulos y resúmenes de sus contribuciones (con un aumento considerable en el tiempo de análisis) y en última instancia acudir a sus trabajos en texto completo.

## 2.4. Conclusiones

---

La elipsometría es una técnica óptica asentada y en constante evolución. Así lo confirma el hecho de que el número de trabajos publicados aumente año tras año y, en la actualidad, mantenga la tendencia ascendente. La Unión Europea tiene una importante actividad, siendo Alemania y Francia los países que más promueven la investigación en este campo. EEUU es el país con más publicaciones en elipsometría, aunque superada por el conjunto de la Unión Europea.

España se incorporó de forma apreciable a la investigación en elipsometría a partir de mediados de los años 80. La actividad en España ha estado impulsada principalmente por la Comunidad Autónoma de Cataluña seguida de la Comunidad Autónoma de Madrid y la Comunidad Autónoma de Galicia. Destacan las aportaciones de la Universidad de Barcelona y el Instituto de Ciencias de Materiales del CSIC en Cataluña, de la Universidad de Vigo y de la Universidad Autónoma y la Universidad Complutense en Madrid.

La revista internacional en la que más trabajos de elipsometría se publican es *Thin Solid Films*, aunque las fuentes ascienden a más 650, lo que indica el gran espectro temático que la elipsometría abarca. Esta conclusión ha sido confirmada en el análisis de los códigos de clasificación asignados a los registros en la base de datos INSPEC.

Finalmente, se han destacado 30 expertos mundiales en elipsometría atendiendo al número de publicaciones registradas.

Todos estos datos han proporcionado una perspectiva global de la investigación en elipsometría desde el año 1969 hasta la actualidad.

## 2.5. Referencias

---

- [1] Revista Española de Metalurgia y el Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
- [2] P. Drude, *Ann. Phys* 32 (1887) 584; 34 (1888) 489; 36 (1889) 532; 36 (1889) 865; 39 (1890) 481.
- [3] L. Tronstad, *Trans. Faraday Soc* 29 (1933) 502.
- [4] A. Rothen, *Rev. Sci. Instrum.* 16 (1945) 26.
- [5] D.E. Aspnes, A. A. Studna, *Appl. Opt.* 14 (1975) 220.

# 3

## Teoría y análisis de las medidas elipsométricas

Se introducen en este capítulo los fundamentos teóricos y el formalismo de la elipsometría. Se describen los elipsómetros más importantes y se presta especial atención a la elipsometría de nulo y a la elipsometría espectroscópica de polarizador rotatorio debido a que son los instrumentos utilizados en esta investigación. También se exponen algunos de los fundamentos de la explotación de los parámetros elipsométricos para la extracción de información sobre las propiedades ópticas de las muestras.

### INDICE

- 3.1. Introducción
- 3.2. Fundamentos de la elipsometría
- 3.3. Formalismo teórico
  - 3.3.1. Jones y Stokes
  - 3.3.2. Notación
  - 3.3.3. Convenio de signos angulares
- 3.4. Dispositivos elipsométricos
  - 3.4.1. Elipsómetro de nulo
  - 3.4.2. Elipsómetro de analizador rotatorio
  - 3.4.3. Elipsómetro de polarizador rotatorio
  - 3.4.4. Elipsómetro de compensador rotatorio
  - 3.4.5. Elipsómetro de modulación de fase
- 3.5. Elipsometría de nulo
  - 3.5.1. Lámina retardadora  $\lambda/4$  como compensador a  $C=\pm\pi/4$
- 3.6. Elipsometría espectroscópica
- 3.7. Explotación de los parámetros elipsométricos
  - 3.7.1. Modelos básicos
  - 3.7.2. Regresión y ajuste
  - 3.7.3. Índice de refracción efectivo
  - 3.7.4. Modelos avanzados
- 3.8. Incertidumbre de medida del índice de refracción
- 3.9. Conclusiones
- 3.10. Referencias

### 3.1. Introducción

La elipsometría es una técnica óptica para la caracterización de superficies y recubrimientos de medios, basada en la medida del cambio de la polarización de la luz al ser reflejada o transmitida por la superficie o el recubrimiento.

La llamada elipsometría de transmisión por Azzam y Bashara [1] se denomina también de forma muy extendida como polarimetría. Este trabajo, sin embargo, se centra únicamente en la elipsometría de reflexión.

Debido a que la elipsometría es la técnica en la que se sustenta esta investigación, en este capítulo se presentan brevemente sus fundamentos. En esta descripción se introducen las herramientas que se utilizan principalmente para la descripción de la luz polarizada: el formalismo de Jones y el formalismo de Stokes.

En este capítulo se realiza también un breve recorrido por las configuraciones elipsométricas más extendidas en la actualidad y se expone una clasificación general. El elipsómetro de nulo y el elipsómetro espectroscópico de polarizador rotatorio se describen en detalle, ya que estos instrumentos son los que se han utilizado en nuestra investigación. El elipsómetro de nulo fue desarrollado por nosotros y el elipsómetro espectroscópico es un instrumento comercial (ES4G de SOPRA). Este último es el instrumento con el que se han realizado la mayoría de las medidas de nuestro estudio.

Uno de los apartados está dedicado a un resumen esquemático de las técnicas de extracción de la información de los parámetros elipsométricos. Sin pretender ser un compendio de las técnicas existentes, lo que excede los objetivos de este trabajo, se presentan los métodos y dificultades principales con la finalidad de obtener una perspectiva general del problema.

Finalmente, se aborda el tema de la incertidumbre de la medida del índice de refracción para el caso de un medio masivo cuyos parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  se conocen para un ángulo de incidencia determinado.

### 3.2. Fundamentos de la elipsometría

La elipsometría de reflexión [1] es una técnica óptica basada en la medida de los estados de polarización de las ondas incidente y reflejada en un medio, utilizada para obtener el cociente de los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel,  $\rho$ :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (3.1)$$

Se ha utilizado la notación usual donde  $r_p$  es el coeficiente de reflexión correspondiente a la polarización paralela al plano de incidencia y  $r_s$  a la polarización perpendicular.

Las medidas elipsométricas se suelen expresar en términos de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  que están definidos por la siguiente relación:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (3.2)$$

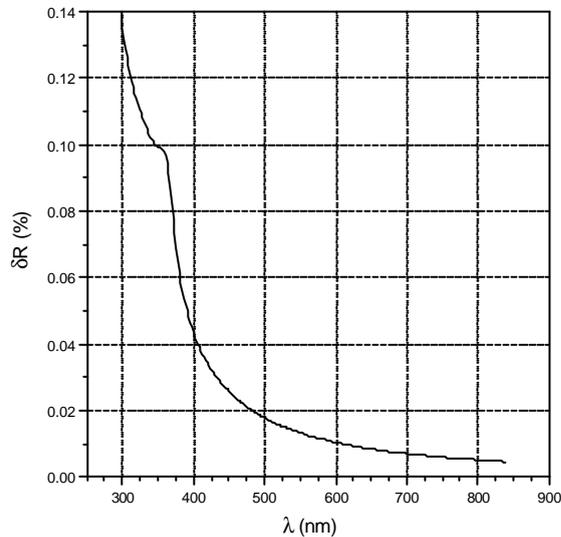
En consecuencia, las magnitudes  $\Psi$  y  $\Delta$  determinan los cambios en la amplitud y en la fase que experimentan las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico. En efecto, si consideramos que  $r_p$  y  $r_s$  son números complejos para el caso general, entonces:

$$\begin{aligned} r_p &= |r_p| e^{i\phi_p} \\ r_s &= |r_s| e^{i\phi_s} \end{aligned} \quad (3.3)$$

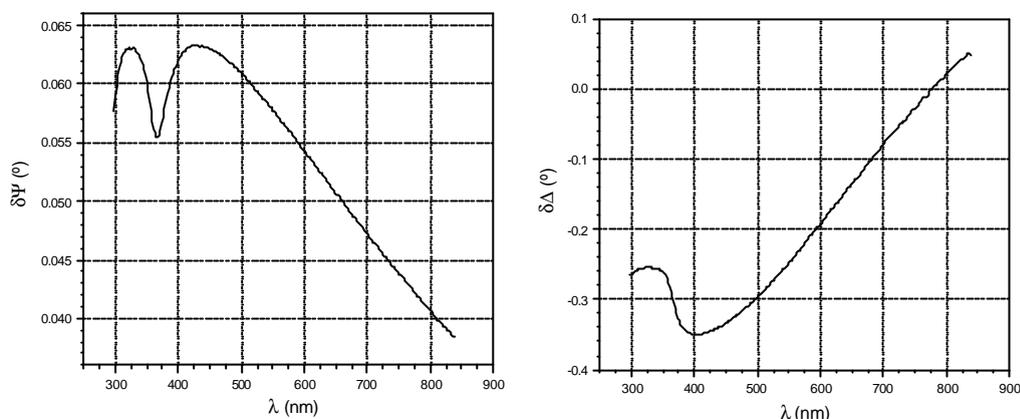
y, por tanto, los parámetros elipsométricos definidos en (3.2) corresponden a:

$$\begin{aligned} \tan \Psi &= \frac{|r_p|}{|r_s|} \\ \Delta &= \phi_p - \phi_s \end{aligned} \quad (3.4)$$

La medida de los parámetros elipsométricos, y, por consiguiente del cociente  $\rho$ , puede tener un alto grado de exactitud, repetibilidad y reproducibilidad. Esto permite obtener el cambio en la fase y la amplitud del campo eléctrico tras la reflexión en el medio con gran exactitud. Esta es la razón de que la elipsometría tenga una alta sensibilidad a la presencia de capas delgadas como queda de manifiesto al comparar medidas elipsométricas de capas ultradelgadas con medidas de reflectividad tradicionales [2][3] (Figura 1 y Figura 2). Las medidas de reflectividad están limitadas por una incertidumbre en la medida típicamente mayor del 0.1%. Sin embargo, los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  pueden determinarse con incertidumbres menores del 0.02° y 0.1° respectivamente.



**Figura 1.** Cambio de la reflectividad debido a un cambio de 0.1 nm de espesor de una capa de 10 nm de  $\text{SiO}_2$  sobre un sustrato  $\text{Si}(100)$  a un ángulo de incidencia de 75°.



**Figura 2.** Cambio de los ángulos elipsométricos debido a un cambio de 0.1 nm de espesor de una capa de 10 nm de  $\text{SiO}_2$  sobre un sustrato  $\text{Si}(100)$  a un ángulo de incidencia de  $75^\circ$

Los coeficientes de Fresnel y, por tanto, los ángulos elipsométricos, dependen del ángulo de incidencia, del índice de refracción complejo del material y del espesor de cada una de las capas en el caso más general de un sistema multicapa. El análisis de las medidas elipsométricas se basa en el cálculo de los coeficientes de reflexión Fresnel. Las ecuaciones (3.2) y (3.4) que los relacionan con los parámetros elipsométricos permiten obtener la magnitud de interés: índice de refracción, espesor, o ángulo de incidencia. También se pueden determinar otras características del material relacionadas con estas magnitudes como la rugosidad superficial, la densidad de un medio, el perfil del índice de refracción con el espesor o la anisotropía.

### 3.3. Formalismo teórico

La obtención de las propiedades ópticas de un medio mediante el análisis de los cambios en el estado de polarización de la luz requiere el empleo de un formalismo matemático para su cálculo a partir de medidas experimentales. En los siguientes apartados se presentan los convenios y formalismos que se utilizarán posteriormente y que son los que se utilizan más extensivamente en la literatura.

#### 3.3.1. Jones y Stokes

La luz polarizada se representa principalmente con dos formalismos: los vectores de Jones y los vectores de Stokes [4][5].

Los vectores de Jones son una representación de una onda plana monocromática, uniforme y con el campo eléctrico transversal. El vector de Jones contiene información completa sobre las amplitudes y las fases de los componentes del campo eléctrico y, en consecuencia, de la polarización de la onda. Son vectores de dimensión 2 que

corresponden a las dos componentes del campo y son números complejos. La siguiente expresión consiste en un vector de Jones correspondiente a una onda circularmente polarizada a derechas:

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 e^{i\frac{\pi}{2}} \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Si consideremos un sistema óptico lineal que no despolariza la luz, la interacción entre una onda incidente y un sistema o dispositivo óptico se puede expresar en forma de una transformación lineal matricial. La matriz 2x2 se denomina matriz de Jones del sistema o dispositivo óptico.

Por otro lado, los diferentes posibles estados de polarización de una onda plana cuasi-monocromática o monocromática se pueden representar mediante los llamados parámetros de Stokes. Son cuatro cantidades reales con dimensiones de intensidad que se agrupan formando un vector de dimensión 4 y que se definen de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle E_{0x}^2 \rangle + \langle E_{0y}^2 \rangle \\ S_1 &= \langle E_{0x}^2 \rangle - \langle E_{0y}^2 \rangle \\ S_2 &= 2 \langle E_{0x} E_{0y} \cos \delta \rangle \\ S_3 &= 2 \langle E_{0x} E_{0y} \sin \delta \rangle \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde el símbolo  $\langle \rangle$  denota promedio temporal,  $E_{0x}$  y  $E_{0y}$  son las amplitudes instantáneas de las componentes del campo eléctrico y  $\delta$  es el desfase existente entre ambas. Para el caso de luz monocromática las componentes y el desfase son independientes del tiempo.

El vector de Stokes nos permite describir el grado de polarización de un haz parcialmente polarizado. Los parámetros de Stokes satisfacen la siguiente desigualdad:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2, \quad (3.7)$$

La igualdad sólo se cumple para el caso de luz totalmente polarizada.

Análogamente al formalismo de Jones, los sistemas y dispositivos ópticos que interaccionan con el haz bajo estudio pueden ser representados en forma matricial. En este caso, las matrices son de dimensión 4x4 y son las denominadas matrices de Mueller. Frente al formalismo de Jones, las matrices de Mueller y los vectores de Stokes añaden la posibilidad de estudiar el grado de polarización del haz al propagarse por sistemas ópticos despolarizantes. Además tienen la ventaja añadida de emplear cantidades reales lo que en numerosas ocasiones resulta de gran utilidad, en especial para la implementación de cálculos computacionales. Sin embargo, el aumento del número de elementos puede resultar un inconveniente en determinadas situaciones.

Siempre que sea posible utilizaremos el formalismo de Jones para describir los sistemas ópticos debido a su simplicidad. El formalismo de Stokes se empleará en los casos en los que consideremos elementos despolarizantes y que, por tanto, requieren una adecuada representación del grado de polarización de la luz.

En las referencias [4] y [5] puede encontrarse una detallada descripción del formalismo de Jones y de Stokes para la representación de la luz polarizada y su propagación en sistemas ópticos.

### 3.3.2. Notación

La notación mediante subíndices y superíndices para la representación en los formalismos de Jones y Stokes de los campos y los dispositivos ópticos será la siguiente:

#### VECTORES

- 1) Los superíndices denotarán el sistema de coordenadas respecto del cual se referencia el vector.

*t*: ejes de transmisión y extinción del polarizador o analizador

*r*: ejes rápido y lento del compensador

*xy*: ejes paralelo y perpendicular al plano de incidencia

- 2) La primera letra de un subíndice identifica un dispositivo óptico:

*P*: polarizador

*A*: analizador

*C*: compensador

*M*: muestra

*S*: fuente de iluminación

- 3) La segunda letra de un subíndice indica haz incidente, *i*, o haz emergente, *o*.

Ejemplo:

$$\vec{E}_{Po}^{te}$$

Campo emergente del polarizador expresado en el sistema de coordenadas formado por los ejes de transmisión y extinción del polarizador

#### MATRICES

- 1) Entenderemos por sistema de referencia principal el sistema de coordenadas en el cual la matriz de Jones de un dispositivo óptico es diagonal. Si no se indica lo contrario las matrices estarán expresadas en el sistema de coordenadas del sistema de referencia principal. Para indicar otro sistema de referencia se utilizará la misma notación que para los vectores mediante un superíndice.
- 2) Las matrices correspondientes a los distintos dispositivos ópticos serán denotadas por las siguientes letras:

*P*: polarizador

*A*: analizador

*C*: compensador

*M*: muestra

*S*: fuente de iluminación

- 3) Las matrices de rotación que transforman las matrices y vectores de un sistema de referencia a otro se denotan por  $R_\alpha$ , donde  $\alpha$  denota el ángulo rotado. Para denotar el ángulo formado por los ejes de los diferentes dispositivos ópticos con el plano de incidencia se utilizará:

$P$ : ángulo formado por el eje de transmisión del polarizador  
 $A$ : ángulo formado por el eje de transmisión del analizador  
 $C$ : ángulo formado por el eje rápido del compensador

Ejemplo:

La matriz de Jones de una muestra isótropa y homogénea será diagonal para el sistema de referencia formado por los ejes paralelo y perpendicular al plano de incidencia. Con estas consideraciones los elementos diagonales de la matriz coinciden con los coeficientes de Fresnel:

$$M = \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}$$

$M$  es la matriz de Jones de una muestra isótropa y homogénea representada en el sistema de referencia principal que corresponde al formado por los ejes paralelo y perpendicular al plano de incidencia.

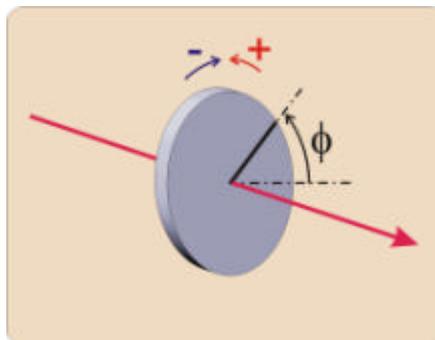
Si se quiere conocer la matriz en el sistema de referencia del compensador se debe aplicar la adecuada transformación mediante las matrices de rotación:

$$M^d = R_C M^{xy} R_{-C} = \begin{pmatrix} \cos C & \text{sen } C \\ -\text{sen } C & \cos C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos C & -\text{sen } C \\ \text{sen } C & \cos C \end{pmatrix}$$

$M^d$  es la matriz de Jones de una muestra isótropa y homogénea representada en el sistema de referencia principal del compensador que corresponde al formado por su eje rápido y lento.

### 3.3.3. Convenio de signos angulares

Los signos de los ángulos de rotación azimutales de los diferentes dispositivos ópticos seguirán el criterio que se indica esquemáticamente en la Figura 3.



**Figura 3.** Convenio de signos para los azimuts de los componentes

### 3.4. Dispositivos elipsométricos

La proliferación de técnicas y configuraciones ha dado lugar a un extenso número de tipos de elipsómetros. A pesar de ello, los dispositivos elipsométricos pueden clasificarse básicamente en los siguientes grupos:

- 1) **Elipsometría de nulo**: se basa en la determinación del conjunto de ángulos de azimut de los diferentes componentes del instrumento (polarizador, compensador y analizador) para los que la intensidad detectada es nula. A partir de los valores de los ángulos para los que se satisface esta condición se obtienen los parámetros elipsométricos.
- 2) **Elipsometría fotométrica**: se fundamenta en la medida de la variación de la intensidad en función de alguno de los parámetros del instrumento como el ángulo de incidencia, los azimuts de alguno de los componentes, etc. De las medidas de la intensidad se deducen los parámetros elipsométricos. Existen dos tipos de elipsometría fotométrica:
  - 2.a) **Elipsometría fotométrica estática**: el parámetro variable se sitúa en posiciones prefijadas previamente y se mide la intensidad detectada. Por ejemplo, el compensador se sitúa a  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$ .
  - 2.b) **Elipsometría fotométrica dinámica**: el parámetro se varía de forma periódica. Por ejemplo, se hace variar alguno de los elementos como el azimut del polarizador.

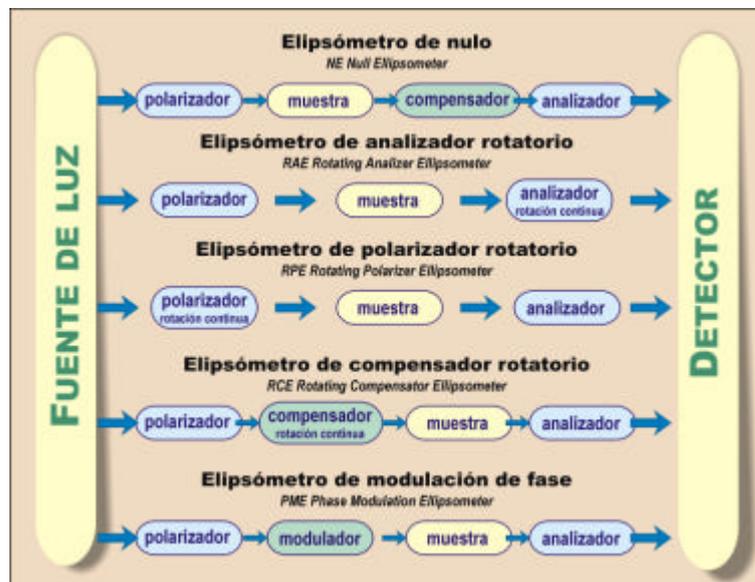


Figura 4. Dispositivos elipsométricos más comúnmente utilizados.

Cuando se realizan medidas elipsométricas con una fuente de luz monocromática, con frecuencia el número de parámetros desconocidos excede el número de magnitudes medidas. Esta situación imposibilitaría la extracción de información del medio bajo

estudio. Los dos métodos más habituales para solventar este inconveniente, y que a su vez designan dos tipos importantes de elipsómetros son:

- **Elipsometría espectroscópica:** (*Spectroscopic Ellipsometry, SE*) consiste en la obtención de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  para diferentes longitudes de onda. El intervalo espectral en el que trabajan los elipsómetros comerciales es 150 nm a 33  $\mu\text{m}$ .
- **Elipsometría de ángulo variable:** (*Variable Angle, VA*) consiste en la obtención de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  para diferentes ángulos de incidencia.

Actualmente, los elipsómetros que más se han extendido son los de nulo y los elipsómetros de fotometría dinámica espectroscópica. Estos últimos en muchos casos con la característica de ángulo de incidencia variable.

Las configuraciones de los elipsómetros más utilizadas se representan esquemáticamente en la Figura 4. A continuación se describen brevemente las principales características de estos elipsómetros.

#### 3.4.1. Elipsómetro de nulo

Hasta la popularización de los ordenadores personales, que permitió el acceso a la automatización de las medidas y al análisis de datos mediante técnicas computacionales, los elipsómetros de nulo fueron los más utilizados. Mientras que para otro tipo de técnicas estas capacidades son imprescindibles (por ejemplo, para la elipsometría fotométrica dinámica), la elipsometría de nulo permite la medida manual de los parámetros elipsométricos.

El azimut de cada elemento óptico (polarizador, compensador, analizador) se rota hasta conseguir extinguir el haz de luz que llega al detector. La adquisición de datos es lenta y es difícil implementar medidas espectroscópicas. Sin embargo, tiene la ventaja de tener un alto grado de exactitud y poco errores sistemáticos.

#### 3.4.2. Elipsómetro de analizador rotatorio

Tiene un alto grado de exactitud y es fácil de construir. Sin embargo, tienen menos sensibilidad cuando  $\Delta$  es aproximadamente  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ . Por otro lado, la velocidad de adquisición está limitada por la velocidad de rotación del elemento rotatorio (típicamente de 15-50 Hz). El tiempo de adquisición por longitud de onda suele ser del orden de 1 segundo. El polarizador anterior a la muestra está estático (aunque su posición puede ser seleccionada) por lo que no le afecta la polarización residual de la fuente, pero puede requerir una calibración que considere la sensibilidad del detector a la polarización. El monocromador se sitúa antes de la entrada al polarizador por lo que se propaga una única longitud de onda a lo largo del sistema.

#### 3.4.3. Elipsómetro de polarizador rotatorio

Idénticas características en cuanto a exactitud y tiempo de adquisición que el elipsómetro de analizador rotatorio. El analizador se sitúa estático (su posición puede ser seleccionada) después de la muestra y antes del detector. Por tanto, es inmune a los efectos debidos a la sensibilidad del detector a la polarización, pero es sensible a la polarización residual de la fuente. El monocromador se sitúa después del analizador debido a que estos dispositivos tienden a producir luz parcialmente polarizada. La luz

que atraviesa el sistema es, por tanto, luz blanca. Esta última característica puede ser un inconveniente para el caso de muestra fotosensibles.

#### 3.4.4. Elipsómetro de compensador rotatorio

Esta configuración tiene la ventaja de que al utilizar el polarizador y el analizador de forma estática no es sensible a la polarización residual de la lámpara y a la sensibilidad del detector a la polarización. Además, tanto  $\Psi$  como  $\Delta$  son medidas con idéntica exactitud en todo el intervalo de valores posibles. El principal inconveniente de estos dispositivos es la dificultad de obtener un compensador suficientemente cercano al ideal en todo el intervalo espectral requerido. El tiempo de adquisición está limitado por la velocidad de rotación del compensador de forma análoga a los casos anteriores.

#### 3.4.5. Elipsómetro de modulación de fase

Puede operar a velocidades de modulación muy altas ( $\sim 50\text{kHz}$ ) por lo que potencialmente puede tener una alta velocidad de adquisición de la medida si la intensidad detectada es suficiente alta para obtener un adecuado coeficiente señal-ruido. En el caso de medidas espectroscópicas la intensidad que llega al detector después de atravesar el detector no suele cumplir esta condición y es necesario aumentar el tiempo de adquisición. Habitualmente se utiliza un modulador fotoelástico. El voltaje del modulador debe ajustarse para cada longitud de onda por lo que estos sistemas no son adecuados para realizar medidas a múltiples longitudes de onda simultáneamente. Son difíciles de construir y de calibrar, requieren moduladores muy estables y para algunas configuraciones tienen un bajo coeficiente señal-ruido cuando  $\Psi$  es  $\sim 0^\circ$  ó  $45^\circ$ .

Existen muchas configuraciones de elipsómetros, sin embargo, consideramos que éstas son las fundamentales. En la literatura aparecen, entre otros, elipsómetros de infrarrojo (*FTIR, Fourier Transform Infra Red*) o de medida en tiempo real (*RTSE, Real Time Spectroscopic Ellipsometry*) que pueden enmarcarse dentro de alguno de los tipos mencionados anteriormente. Una descripción exhaustiva de los diferentes elipsómetros existentes desbordaría los objetivos de este trabajo

En esta investigación, la caracterización óptica de los materiales se ha realizado con un elipsómetro espectroscópico de polarizador rotatorio. También, debido a su importancia histórica e instructiva, se ha desarrollado un elipsómetro de nulo. En las siguientes apartados se describe el formalismo teórico de ambos elipsómetros.

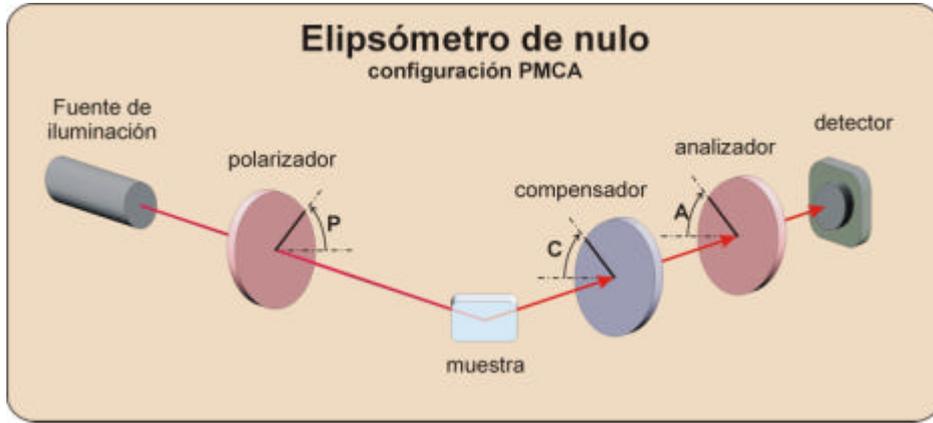
### 3.5. Elipsometría de nulo

---

En este apartado se estudia el caso de un elipsómetro de nulo con una configuración que, siguiendo el orden de los diferentes dispositivos por los que se propaga el haz de luz, consiste en (Figura 5): un polarizador (P), la muestra (M), un compensador (C) y un analizador (A). De forma abreviada la denominaremos configuración PMCA. Se seguirá la referencia [1].

El análisis del estado de la polarización del haz plano monocromático propagándose por el sistema se describe mediante el formalismo de Jones. Se supone que los

componentes son todos ideales y no despolarizan la luz. La muestra se considera que es plana, isotrópica, no despolariza la luz y sus propiedades ópticas son lineales en función de la intensidad.



**Figura 5.** Esquema de un elipsómetro de nulo con configuración PMCA

En este caso la matriz del sistema es diagonal para el sistema de referencia formado por autopolarizaciones lineales ortogonales que son paralelas a los ejes paralelo y perpendicular al plano de incidencia. Los elementos de la diagonal o autovalores son los coeficientes de Fresnel:

$$M = \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Partiendo del vector de Jones de la luz emergente del polarizador,  $\vec{E}_{P_0}^{te}$ , podemos obtener el vector de Jones de la luz emergente del analizador,  $\vec{E}_{A_0}^{te}$ , que llega al detector:

$$\vec{E}_o = T_{PMCA} \vec{E}_{P_0}^{te} = AR_A R_C CR_C MR_{-P} \vec{E}_{P_0}^{te} \quad (3.9)$$

Operando se obtiene:

$$\vec{E}_o = AR_{A-C} CR_C MR_{-P} \vec{E}_{P_0}^{te} \quad (3.10)$$

Si sustituimos los valores de las matrices de Jones tenemos que la matriz  $T_{PMCA}$ , que describe la respuesta del sistema, es el producto de las siguientes matrices:

$$T_{PMCA} = K_A K_C \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(A-C) & \sen(A-C) \\ -\sen(A-C) & \cos(A-C) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \eta_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos C & \sen C \\ -\sen C & \cos C \end{pmatrix} \times \\ \times \begin{pmatrix} V_x & 0 \\ 0 & V_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos P & -\sen P \\ \sen P & \cos P \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

donde

- $K_A, K_C$ : son los coeficientes complejos que tienen en cuenta la atenuación y el desplazamiento de la fase simultáneamente en los dos ejes al propagarse la luz por el analizador y el compensador respectivamente.
- $\eta_C$ : es el coeficiente complejo que tiene en cuenta el desfase que se introduce entre el eje rápido y el eje lento del compensador.

La matriz que se obtiene de (3.11) resulta con los elementos de la fila 2 iguales a cero ya que la última matriz que se multiplica (analizador) tiene esos elementos nulos. El vector que emerge del polarizador tiene la forma:

$$\vec{E}_{P_0}^t = \begin{pmatrix} E_{P_0}^t \\ 0 \end{pmatrix} = K_P \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

donde  $K_P$  contiene la información referente a la amplitud y fase de la onda emergente del polarizador. Teniendo todo esto en cuenta, se llega a la conclusión de que el elipsómetro queda totalmente descrito por elemento 11 de la matriz  $T_{PMCA}$  que denotaremos por  $T_{PMCA}^{11}$ :

$$E_{A_0}^t = T_{PMCA}^{11} E_{P_0}^t \quad (3.13)$$

Por lo tanto, el cálculo se ha reducido a una ecuación escalar. Si la respuesta del fotodetector es lineal la señal detectada  $I_D$  está dada por

$$I_D = |K_D| |E_{A_0}^t|^2 = |K_D| |T_{PMCA}^{11}|^2 |E_{P_0}^t|^2, \quad (3.14)$$

donde  $K_D$  es un factor real de proporcionalidad entre la intensidad de la luz y la señal detectada que depende del perfil de la luz y la naturaleza del detector. El término  $T_{PMCA}^{11}$  tiene la siguiente expresión:

$$T_{PMCA}^{11} = K_A K_C \{ V_x \cos P [\cos C \cos(A-C) - \rho_C \sin C \sin(A-C)] + V_y \sin P [\sin C \cos(A-C) + \eta_C \cos C \sin(A-C)] \} \quad (3.15)$$

Sustituyendo y agrupando los factores de proporcionalidad la expresión (3.14) se obtiene que:

$$I_D = G |L|^2, \quad (3.16)$$

siendo:

$$G = K_D |K_P|^2 |K_A|^2 |K_C|^2 \\ L = V_x \cos P [\cos C \cos(A-C) - \eta_C \sin C \sin(A-C)] + V_y \sin P [\sin C \cos(A-C) + \eta_C \cos C \sin(A-C)] \quad (3.17)$$

La condición de nulo corresponde a que el valor de la intensidad detectada es cero. Por tanto,  $L$  debe ser nulo. Si se aplica la condición de nulo a (3.17) e introducimos que:

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{V_x}{V_y}, \quad (3.18)$$

se llega a:

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = -\tan P \left[ \frac{\tan C + \eta_C \tan(A - C)}{1 - \eta_C \tan C \tan(A - C)} \right] \quad (3.19)$$

Por consiguiente, el cociente de los coeficientes de Fresnel o de forma más general, de los autovalores de un sistema óptico con autopolarizaciones lineales ortogonales, puede medirse con un elipsómetro PMCA a partir de los valores de los ángulos del polarizador ( $P$ ), analizador ( $A$ ) y compensador ( $C$ ). Para ello es necesario conocer el coeficiente complejo que describe la diferencia de amplitud y fase la componente del campo del eje rápido y lento del compensador,  $\eta_C$ .

De forma intuitiva se puede observar que esta técnica consiste en introducir un haz con la polarización conocida (lineal formando un ángulo  $P$ ) que tras reflejarse en una muestra cambia a una polarización elíptica para el caso más general. Mediante el compensador se añade un desfase hasta obtener de nuevo luz linealmente polarizada en un ángulo determinado. Este ángulo se mide mediante la extinción de la luz con un polarizador cruzado (analizador). El desfase que introducido se conoce, así como los ángulos del polarizador y del analizador. Por tanto, se puede extraer el valor del cambio del cociente de la amplitud y fase de la componente paralela y perpendicular al plano de incidencia que vienen caracterizados por los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

### 3.5.1. Lámina retardadora $\lambda/4$ como compensador a $C = \pm\pi/4$

La relación (3.19) se simplifica notablemente para el caso en que el compensador es una lámina retardadora  $\lambda/4$  situado su eje rápido a un azimut de  $+\pi/2$  ó  $-\pi/2$ . Un retardador ideal cuarto de onda queda descrito por el coeficiente complejo  $\eta_C$  introducido anteriormente:

$$\eta_C = T_C e^{i\delta_C} = 1 \cdot e^{i\left(\frac{\pi}{2}\right)} = -i \quad (3.20)$$

Sustituyendo la relación (3.20) en (3.19), teniendo en cuenta los casos en que  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$  y operando se llega a que:

$$\begin{cases} \rho = -\tan P e^{-i2\left(A - \frac{\pi}{4}\right)} & \text{cuando } C = +\pi/4 \\ \rho = \tan P e^{i2\left(A + \frac{\pi}{4}\right)} & \text{cuando } C = -\pi/4 \end{cases} \quad (3.21)$$

Mediante ésta expresión, los parámetros elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , se pueden deducir de forma sencilla de la medida de las posiciones del polarizador y del analizador para las que hay un nulo de intensidad.

Teniendo en cuenta que

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (3.22)$$

se llega a que los parámetros elipsométricos vienen dados por las posiciones del analizador y del polarizador para las que hay un nulo de intensidad,  $P_n$  y  $A_n$  por las siguientes relaciones:

$$\left. \begin{array}{l} \tan \Psi = |\tan P_n| \\ \Delta = 2A_n \pm \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} C = -\frac{\pi}{4} \quad (3.23)$$

$$\left. \begin{array}{l} \tan \Psi = |\tan P_n| \\ \Delta = -2A_n \mp \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} C = +\frac{\pi}{4}$$

Puede observarse que para un pareja de valores del polarizador y del analizador,  $(P', A')$ , para el que se obtiene un nulo existe otra pareja de posiciones,  $(P'', A'')$ , para las que también hay un nulo.

En efecto, para el caso en que  $C = +\pi/4$ , si se satisface la siguiente relación:

$$(P'', A'') = (\pi - P', A' + \pi/2), \quad (3.24)$$

se tiene que

$$\rho = -\tan P'' e^{-i2\left(A'' - \frac{\pi}{4}\right)} = -\tan(\pi - P') e^{-i2\left(\left(A' + \frac{\pi}{2}\right) - \frac{\pi}{4}\right)} = -\tan P' e^{-i2\left(A' - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (3.25)$$

Análogamente sucede lo mismo para la posición del compensador  $C = -\pi/4$ . Para identificar las parejas de nulo disponibles tradicionalmente se denotan para el caso  $C = +\pi/4$  como  $(P_2, A_2)$  y  $(P_4, A_4)$ . Son los denominados nulos en las zonas 2 y 4. Las parejas de ángulos para el caso  $C = -\pi/4$  se denotan como  $(P_1, A_1)$  y  $(P_3, A_3)$  y corresponden a los nulos en las zonas 1 y 3, respectivamente.

Las posiciones de nulo del analizador en las zonas 2 y 4 son ortogonales. Y lo mismo sucede en las zonas 1 y 3:

$$\left. \begin{array}{l} A_4 = A_2 + \frac{\pi}{2} \\ A_3 = A_1 + \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} \quad (3.26)$$

Las posiciones asociadas del polarizador están relacionadas por

$$\left. \begin{array}{l} P_2 + P_4 = \pi \\ P_1 + P_3 = \pi \end{array} \right\} \quad (3.27)$$

Resumiendo los resultados: las expresiones de los parámetros elipsométricos en función de las posiciones del polarizador y del analizador para las que se obtiene un nulo de intensidad ordenadas por zonas se muestran esquemáticamente en la siguiente tabla:

	Y	D
Zona 1	$P_1$	$2A_1 + \frac{\pi}{2}$
Zona 2	$P_2$	$-2A_2 - \frac{\pi}{2}$
Zona 3	$-P_3$	$2A_3 - \frac{\pi}{2}$
Zona 4	$-P_4$	$-2A_4 + \frac{\pi}{2}$

Los conjuntos de nulos y la relación entre ellos se detallan en la siguiente tabla con la notación usual:

Zonas de nulo			
$C = -\frac{\pi}{4}$		$C = +\frac{\pi}{4}$	
Zona 1	$(P_1, A_1)$	Zona 2	$(P_2, A_2)$
Zona 3	$(P_3, A_3)$	Zona 4	$(P_4, A_4)$
$P_1 + P_3 = \pi$		$P_2 + P_4 = \pi$	
$A_1 = A_3 + \frac{\pi}{2}$		$A_4 = A_2 + \frac{\pi}{2}$	

### 3.6. Elipsometría espectroscópica

El elipsómetro espectroscópico que se estudia en este apartado es de polarizador rotatorio (RPE, *Rotating Polarizer Ellipsometer*). Se considera el caso más general de configuración en el que se incluye un compensador entre la muestra y el analizador (Figura 6). Se seguirá la referencia [6].

Para describir el estado de la polarización del haz plano monocromático propagándose por el sistema utilizaremos el formalismo de Stokes. Esta elección se debe a que en capítulos posteriores será necesario introducir la calibración de la polarización residual de los diferentes componentes para el caso de un instrumento real.

De forma análoga al caso del elipsómetro de nulo consideraremos que los componentes son todos ideales y no despolarizan la luz en esta primera aproximación. De igual forma, la muestra se considera que es plana, isótropa, no despolariza la luz y sus propiedades ópticas son lineales en función de la intensidad. Por tanto, la polarización de un haz de luz propagándose por el sistema viene dado por los vectores de Stokes y las matrices de Muller. El flujo luminoso emergente del sistema óptico viene dada por:

$$\mathbb{I} = (1 \ 0 \ 0 \ 0) R_{-A} A R_A R_{-C} C R_C M R_{-p} P R_p S^{xy}, \quad (3.28)$$

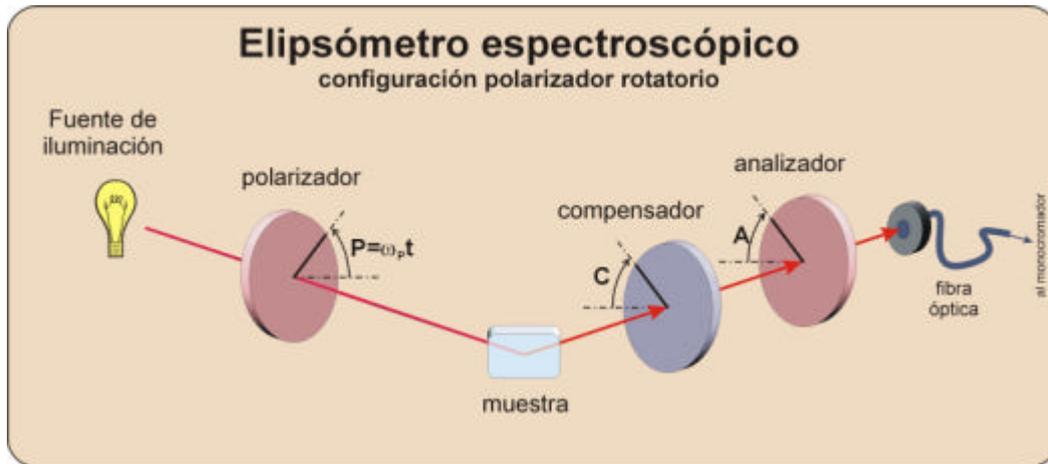


Figura 6. Esquema de un elipsómetro espectroscópico de polarizador rotatorio

donde se ha utilizado la notación explicada anteriormente y se ha introducido:

$(1 \ 0 \ 0 \ 0)$ : este vector permite aislar la primera componente del vector de Stokes que representa el flujo luminoso.

$S^{xy}$ : es el vector de Stokes de la fuente de iluminación.

La expresión (3.28) se simplifica notablemente si se tienen en cuenta ciertas hipótesis referente a los siguientes componentes:

1) **Fuente:**

En una primera aproximación se puede suponer que la fuente de iluminación es natural. El vector de Stokes es:

$$S^{xy} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.29}$$

La isotropía de la fuente permite suprimir la rotación  $R_p$ . Además, también es posible suprimir la rotación  $R_{-A}$  ya que:

$$(1 \ 0 \ 0 \ 0)R_{-A}A = (1 \ 0 \ 0 \ 0)A \tag{3.30}$$

2) **Compensador:**

Si el azimut del compensador es  $C = 0$ , entonces el producto  $R_{-C}CR_{-C}M$  se resume en:

$$R_{-C}CR_C M = CM = \frac{|r_p|^2 + |r_s|^2}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\cos\Psi & 0 & 0 \\ -\cos\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \text{sen}2\Psi \cos(\Delta + \delta_C) & \text{sen}2\Psi \text{sen}(\Delta + \delta_C) \\ 0 & 0 & -\text{sen}2\Psi \text{sen}(\Delta + \delta_C) & \text{sen}2\Psi \cos(\Delta + \delta_C) \end{pmatrix} \quad (3.31)$$

donde  $\delta_C$  es el desfase introducido por el compensador. Como puede observarse si  $C = 0$  el sistema se comporta como una muestra que introduce un desfase  $\Delta + \delta_C$  en un sistema sin compensador.

### 3) Detector:

Esta configuración con el polarizador rotatorio es necesario considerar la posible sensibilidad del detector a la polarización. Para tener en cuenta este efecto introducimos el vector de Stokes que representa al detector en el sistema de referencia  $xy$  es:

$$D^{xy} = (1 \ D_1 \ D_2 \ D_3) \quad (3.32)$$

Entonces, podemos observar que los siguientes productos matriciales son proporcionales:

$$(1 \ D_1 \ D_2 \ D_3)R_{-A}A \propto (1 \ 0 \ 0 \ 0)A \quad (3.33)$$

Para cada posición del analizador existirá una constante de proporcionalidad, que una vez conocida, no cambia los resultados. Teniendo todas estas consideraciones en cuenta, la expresión del flujo luminoso queda simplificada de la siguiente forma:

$$\mathbb{I} = (1 \ 0 \ 0 \ 0)AR_A CMR_{-P}PS^{xy} \quad (3.34)$$

Sustituyendo las expresiones correspondientes a las matrices de Mueller de los diferentes componentes y operando se obtiene:

$$\mathbb{I} = \frac{1}{4}(1 \ \cos 2A \ \text{sen} 2A \ 0)CM \begin{pmatrix} 1 \\ \cos 2P \\ \text{sen} 2P \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Si el detector tiene una respuesta lineal, el flujo luminoso,  $\mathbb{I}$ , que incide sobre él generará una intensidad eléctrica,  $I$ , proporcional. Entonces

$$I = I_{\text{natural}} [1 - \cos 2A \cos 2\Psi + (\cos 2A - \cos 2\Psi) \cos 2P + \text{sen} 2A \text{sen} 2\Psi \cos(\Delta + \delta_C) \text{sen} 2P] \quad (3.36)$$

donde

$$I_{natural} = \frac{|r_p|^2 + |r_s|^2}{2} \quad (3.37)$$

$I_{natural}$  corresponde a la intensidad reflejada por una muestra iluminada con una fuente de luz natural. Agrupando términos se obtiene la siguiente expresión

$$I = I_0 + I_c \cos 2P + I_s \sen 2P, \quad (3.38)$$

donde:

$$\left. \begin{aligned} I_0 &= \frac{I_{natural}}{4} (1 - \cos 2A \cos 2\Psi) \\ I_c &= \frac{I_{natural}}{4} (\cos 2A - \cos 2\Psi) \\ I_s &= \frac{I_{natural}}{4} \sen 2A \sen 2\Psi \cos(\Delta + \delta_c) \end{aligned} \right\} \quad (3.39)$$

La ecuación (3.38) se puede escribir de la forma:

$$I = I_0 (1 + \alpha \cos 2P + \beta \sen 2P), \quad (3.40)$$

siendo  $\alpha$  y  $\beta$  los coeficientes de Fourier del armónico  $2P$  de la señal:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{I_c}{I_0} = \frac{\cos 2A - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos 2A} = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \\ \beta &= \frac{I_s}{I_0} = \frac{\sen 2A \sen 2\Psi \cos(\Delta + \delta_c)}{1 - \cos 2\Psi \cos 2A} = \frac{2 \tan A \tan \Psi \cos(\Delta + \delta_c)}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Los parámetros elipsométricos vienen dados por las relaciones:

$$\left. \begin{aligned} \tan \Psi &= |\tan A| \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \\ \cos(\Delta + \delta_c) &= \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \operatorname{sgn}(A) \end{aligned} \right\} \quad (3.42)$$

Para la determinación de  $\Delta$  se utiliza la expresión:

$$\cos \Delta = \cos \delta_c \cos(\Delta + \delta_c) + \sqrt{(\cos^2 \delta_c - 1)(\cos^2(\Delta + \delta_c) - 1)} \quad (3.43)$$

Las expresiones de (3.42) se simplifican para el caso de la configuración sin compensador,  $\delta_c = 0$ , de la siguiente forma:

$$\begin{cases} \tan \Psi = |\tan A| \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \\ \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \operatorname{sgn}(A) \end{cases} \quad (3.44)$$

Por tanto, a partir de la medida de los coeficientes de Fourier correspondientes al armónico  $2P$  de la señal detectada es posible extraer los parámetros elipsométricos y, por tanto, las propiedades ópticas de la muestra.

### **3.7. Explotación de los parámetros elipsométricos**

La elipsometría mide los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . Estas magnitudes están relacionadas con los cambios experimentados por un haz de luz polarizada al reflejarse en una muestra. Por tanto, los valores de los espesores y las constantes ópticas de la muestra, multicapa para el caso más general, no se obtienen de forma directa. Para ello es necesario establecer un modelo teórico que nos permita extraer información a partir de  $\Psi$  y  $\Delta$ . Estos modelos permiten calcular los coeficientes de reflexión complejos en función de las propiedades que caracterizan la estructura específica bajo estudio: espesores de las capas, índice de refracción complejo, etc.

#### **3.7.1. Modelos básicos**

Existen cuatro estructuras básicas que se utilizan para construir modelos:

- Materiales masivos
- Estructuras ambiente-capa transparente-sustrato
- Estructuras ambiente-capa absorbente-sustrato
- Estructuras ambiente-multicapa-sustrato

A continuación se describe brevemente la problemática general de estos cuatro casos. En cualquier referencia usual [1] de elipsometría se puede encontrar más información sobre el cálculo de las constantes ópticas. Se han considerado materiales isotropos homogéneos.

#### **MATERIALES MASIVOS**

Se consideran materiales masivos (*bulk* en terminología anglosajona), a los medios en que la luz detectada proviene únicamente de la reflexión en la superficie exterior de la muestra (Figura 7). Esto puede ser debido a que la muestra es muy absorbente o a que el espesor es suficientemente grande como para que la reflexión en la superficie posterior no sea recogida por el detector.

Conocidos el ángulo de incidencia,  $\theta_i$ , y el índice de refracción complejo del medio externo  $\tilde{n}_0$ , para este tipo de muestras existen sólo dos incógnitas:  $n_1$  y  $\kappa_1$ , la parte real e imaginaria del índice de refracción, respectivamente. Como para cada longitud de onda tenemos dos valores conocidos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , se puede invertir la ecuación que relaciona los parámetros elipsométricos con el índice de refracción del medio masivo.

Se obtiene, entonces el índice de refracción complejo del material de los valores de los parámetros elipsométricos. La medida de  $n_1$  y  $\kappa_1$ , por tanto, es directa. La expresión que relaciona  $\Psi$  y  $\Delta$ , es la siguiente:

$$\tilde{n}_1 = n_1 + i\kappa_1 = \tilde{n}_0 \operatorname{sen} \theta_i \left[ 1 + \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2 \theta_i \right]^{\frac{1}{2}} = \tilde{n}_0 \tan \theta_i \left[ 1 - \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \tan^2 \theta_i \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.45)$$

donde

$\tilde{n}_1$ : índice de refracción complejo del material masivo

$\tilde{n}_0$ : índice de refracción complejo del ambiente

$\theta_i$ : ángulo de incidencia

Y como se recordará (ecuación (3.2)):

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$$

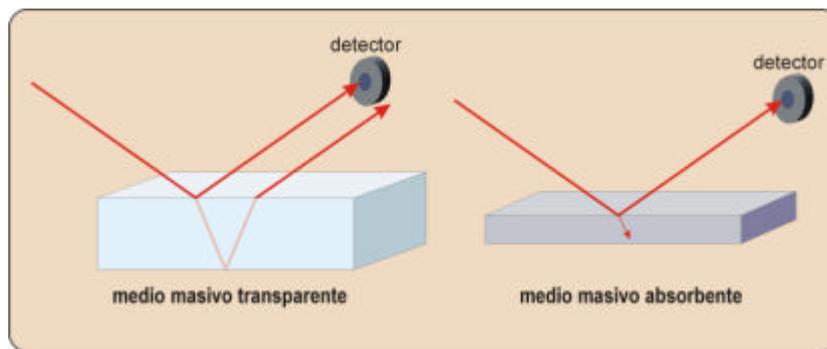


Figura 7. Medios masivos transparentes y absorbentes

### ESTRUCTURAS AMBIENTE-CAPA TRANSPARENTE-SUSTRATO

Este modelo considera una estructura compuesta por un sustrato cuyo índice de refracción complejo  $\tilde{n}_2$  es conocido, una capa transparente,  $\kappa_1 = 0$ , en un medio externo también conocido

Este tipo de estructuras tiene dos magnitudes desconocidas: el espesor de la capa,  $d_1$ , y la parte real del índice de refracción complejo,  $n_1$ . Por tanto, también es posible extraer directamente sus valores ya que se miden dos parámetros relacionados con ellos:  $\Psi$  y  $\Delta$ . La medida de  $d_1$  y  $n_1$  es directa.

Si las medidas de los parámetros elipsométricos se realizan con elipsómetro espectroscópico se comprueba que el modelo ambiente-capa transparente-sustrato de la muestra es adecuado verificando que el espesor obtenido para las diferentes longitudes de onda permanece constante. En caso contrario hay que revisar el modelo introduciendo absorción de la muestra, rugosidad, inhomogeneidad u otras posibles características.

### ESTRUCTURAS AMBIENTE-CAPA ABSORBENTE-SUSTRATO

En este tipo de estructuras desconocemos tres parámetros: el espesor de la capa,  $d_1$ , la parte real del índice de refracción complejo,  $n_1$ , y la parte imaginaria del índice de refracción complejo  $\kappa_1$ . Como sólo se disponen dos magnitudes conocidas por cada longitud de onda no es posible extraer los valores directamente. Para ello es necesario obtener los valores de los parámetros elipsométricos para diferentes condiciones: variando la longitud de onda y/o el ángulo de incidencia. Las magnitudes que caracterizan la muestra se obtienen mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.

### ESTRUCTURAS AMBIENTE-MULTICAPA-SUSTRATO

Estas estructuras son el caso generalizado del apartado anterior. Las incógnitas son: el espesor de cada capa,  $d_i$ , la parte real del índice de refracción complejo,  $n_i$ , y la parte imaginaria del índice de refracción complejo  $\kappa_i$ . Las magnitudes bajo estudio se obtienen de igual forma mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.

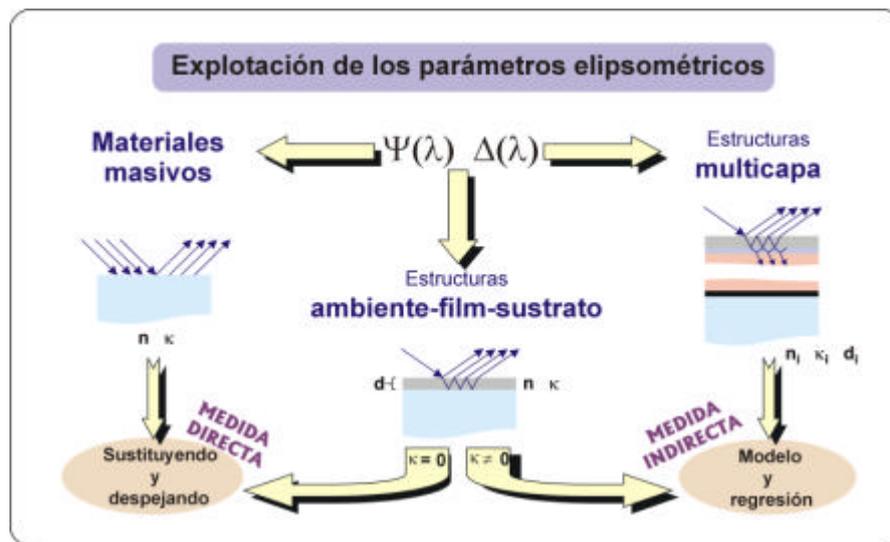


Figura 8. Esquema de la explotación de los parámetros elipsométricos

### 3.7.2. Regresión y ajuste

En los casos en que el número de incógnitas supera el número de valores conocidos es necesario recurrir al análisis de los datos empleando regresiones y ajustes a los datos experimentales para extraer información de los parámetros elipsométricos.

En primer lugar se construye un modelo teórico de la estructura de la muestra, se calculan los coeficientes de reflexión Fresnel y, a partir de ahí, los parámetros elipsométricos teóricos. Posteriormente, se realiza un ajuste a los datos experimentales para obtener las magnitudes desconocidas de la estructura (espesores de las capas, índice de refracción, etc.) siendo éstas los parámetros variables en la regresión. Se varían los parámetros hasta la obtención del mejor ajuste de los valores

teóricos y los datos experimentales. El algoritmo que se utiliza habitualmente para este proceso es el de Marquardt-Levenberg [7]. La desviación estándar es la función error o de mérito que se utiliza para evaluar la bondad del ajuste. Para el caso de la elipsometría espectroscópica se utilizan típicamente dos:

$$\sigma(\tan \Psi, \cos \Delta) = \frac{1}{\sqrt{N-p-1}} \left[ \sum_j^N \left( (\tan \Psi_j^{\text{exp}} - \tan \Psi_j^{\text{cal}})^2 + (\cos \Delta_j^{\text{exp}} - \cos \Delta_j^{\text{cal}})^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.46)$$

$$\sigma(\alpha, \beta) = \frac{1}{\sqrt{N-p-1}} \left[ \sum_j^N \left( (\alpha_j^{\text{exp}} - \alpha_j^{\text{cal}})^2 + (\beta_j^{\text{exp}} - \beta_j^{\text{cal}})^2 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.47)$$

donde  $N$  es el número de longitudes de onda a las que se han realizado las medidas de los parámetros elipsométricos y  $p$  es el número de parámetros variables del ajuste. Los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  están definidos en la ecuación (3.40) y se relacionan con los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  según la ecuación (3.42). En ocasiones esta función error se modifica introduciendo un peso para cada término del sumatorio inversamente proporcional a la incertidumbre estimada para la medida. De esta forma cuando  $\sigma$  es igual a 1 el ajuste es óptimo ya que la diferencia entre los datos teóricos y los experimentales es igual a la incertidumbre de la medida.

La elección de la función de error para el ajuste es importante para determinar con exactitud los parámetros físicos de la muestra  $\beta$ ] [9]. Por un lado,  $\sigma(\tan \Psi, \cos \Delta)$ , permite obtener una comparación directa de las desviaciones medias con la repetibilidad de nuestro instrumento. Por ejemplo, en el caso del elipsómetro espectroscópico ES4G de SOPRA cuya repetibilidad es  $\pm 0.005$  para  $\tan \Psi$  y  $\cos \Delta$  una desviación estándar menor que ese valor implica un grado muy alto de concordancia entre el modelo y los puntos experimentales. Sin embargo, el inconveniente principal de esta función error es que la función coseno y tangente tienen pesos diferentes ya que los valores de la primera están en el intervalo  $[-1, 1]$  y los de la segunda en el  $[-\infty, \infty]$ . Para el caso de muestras transparentes, por ejemplo,  $\cos \Delta \approx \pm 1$ . con lo que el ajuste no es sensible a pequeñas variaciones de  $\Delta$ . Por otro lado la función  $\sigma(\alpha, \beta)$  no nos ofrece esa visión intuitiva de la calidad del ajuste, pero en cambio ambas funciones,  $\alpha$  y  $\beta$ , tienen un peso idéntico en el ajuste siendo su intervalo  $[-1, 1]$ . Por esta razón, el procedimiento que se ha escogido para este trabajo consiste en que una vez establecido un modelo, la regresión se realiza primero utilizando la función error  $\sigma(\tan \Psi, \cos \Delta)$  hasta obtener un ajuste adecuado y finalmente se optimiza el ajuste con la función  $\sigma(\alpha, \beta)$  de la que extraeremos los resultados de las variables de interés.

El criterio que se utiliza para estimar la bondad de un ajuste se basa en los siguiente puntos [9]:

- 1) El modelo debe tener sentido desde el punto de vista físico.
- 2) El valor de la desviación estándar  $\sigma$ , debe ser lo más pequeño posible.
- 3) Los valores de los límites de confianza de la regresión de los parámetros variables del ajuste también deben ser pequeños.

- 4) Buena concordancia entre los datos experimentales y calculados en toda la región espectral estudiada.
- 5) Valores aceptablemente bajos de la correlación cruzada de los parámetros variables del ajuste.

Debido a que el algoritmo de regresión determina el mínimo local de la función error o de mérito y ésta puede tener varios, el ajuste obtenido puede no ser el óptimo si existe otro mínimo local cuyo valor sea inferior. Para obtener el mínimo local inferior y que, por tanto, optimiza el ajuste, se adoptan dos precauciones: en primer lugar se procura obtener información complementaria de la muestra por otro método (espesor de las capas medidas mediante perfilometría...); en segundo lugar se realizan regresiones con valores iniciales ligeramente diferentes para verificar que el resultado del ajuste es el mismo.

### 3.7.3. Índice de refracción efectivo

Los materiales de los recubrimientos y los sustratos a analizar en numerosas ocasiones están compuestos por una combinación de dos o más medios. Los modelos de medio efectivo permiten calcular el índice de refracción complejo que resulta de la combinación microscópica [10][11][12] permitiendo establecer una relación entre la nanoestructura de un material y la respuesta óptica macroscópica descrita por el índice de refracción complejo. La teoría de medio efectivo parte de la solución aportada al problema por Clausius y Mossotti [13]. La aproximación es válida para tamaños de grano del material menores que  $0.1\lambda$ , y se debe tener en cuenta que implícitamente supone una geometría esférica e interacciones electromagnéticas únicamente dipolares. Las expresiones para calcular el índice efectivo tienen todas la siguiente forma general:

$$\frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_e^2 + 2\tilde{n}_a^2} = c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_a^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_a^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_a^2} + \dots, \quad (3.48)$$

donde

$\tilde{n}_e$  : índice de refracción complejo del medio efectivo

$\tilde{n}_a$  : índice de refracción complejo del medio ambiente

$\tilde{n}_1, \tilde{n}_2$  : índice de refracción complejo del medio 1 y 2, respectivamente.

$c_1, c_2$  : Fracción de volumen del medio 1 y 2, respectivamente.

Aunque existen otros modelos de medio efectivo como el de Sheng [14], los más utilizados son:

#### LORENTZ-LORENZ

Esta aproximación se desarrolló para describir entidades polarizables puntuales en un medio externo o ambiente que es el vacío (Figura 9). La relación que permite calcular el índice de refracción complejo efectivo es:

$$\boxed{\frac{\tilde{n}_e^2 - 1}{\tilde{n}_e^2 + 2} = c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - 1}{\tilde{n}_1^2 + 2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - 1}{\tilde{n}_2^2 + 2}} \quad (3.49)$$

Una de las aplicaciones de este modelo es su aplicación para el estudio de la formación de islas durante el crecimiento de capas. La aproximación es aceptable hasta una fracción de volumen del orden del 20%.

**MAXWELL-GARNETT**

En este modelo el medio externo o ambiente es otro distinto del vacío, en general  $\tilde{n}_2$  (Figura 9). Entonces la ecuación tiene la siguiente forma:

$$\frac{\tilde{n}_e^2 - \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_e^2 + 2\tilde{n}_2^2} = c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_2^2} \tag{3.50}$$

Análogamente al modelo de Lorentz-Lorenz, la aproximación es adecuada cuando la fracción de medio 1 es pequeña en comparación a la del medio ambiente.

**BRUGGEMAN**

Cuando la fracción de volumen de los medios implicados es semejante, la asignación del papel de medio externo o ambiente debe ser intercambiable para los materiales implicados. Para solucionar este problema, Bruggeman propuso que el mismo medio efectivo fuera el que hiciera el papel de medio ambiente. En ese caso  $\tilde{n}_a = \tilde{n}_e$  y entonces la expresión del índice efectivo queda de la siguiente forma:

$$c_1 \frac{\tilde{n}_1^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_1^2 + 2\tilde{n}_e^2} + c_2 \frac{\tilde{n}_2^2 - \tilde{n}_e^2}{\tilde{n}_2^2 + 2\tilde{n}_e^2} = 0 \tag{3.51}$$

Este modelo es el más comúnmente utilizado debido a que no es necesario realizar ninguna suposición sobre el medio que juega el papel de ambiente. Todas estas relaciones expresadas para dos medios implicados, pueden ser extendidas fácilmente al caso de un número mayor de materiales implicados.



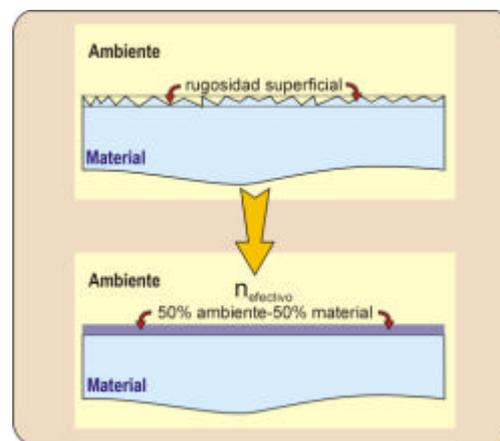
Figura 9. Resumen de las principales teorías de medio efectivo.

### 3.7.4. Modelos avanzados

Las muestras que en la práctica se estudian difieren en mayor o menor grado de las muestras ideales isotropas homogéneas. Una vez que se han probado modelos más sencillos es necesario tener en cuenta otras posibles características. Tres de las principales características utilizadas en numerosos modelos son:

#### RUGOSIDAD

La rugosidad superficial de las muestras varía la respuesta óptica del sistema. Para tener en cuenta este efecto, habitualmente se sustituye la rugosidad superficial por una capa de espesor aproximado a la rugosidad pico-valle (Figura 10). El índice de refracción de esta capa se calcula mediante la teoría de índice efectivo (habitualmente Bruggeman) como la mezcla del medio ambiente (50%) y del material de la muestra (50%).



**Figura 10.** Modelo de rugosidad superficial

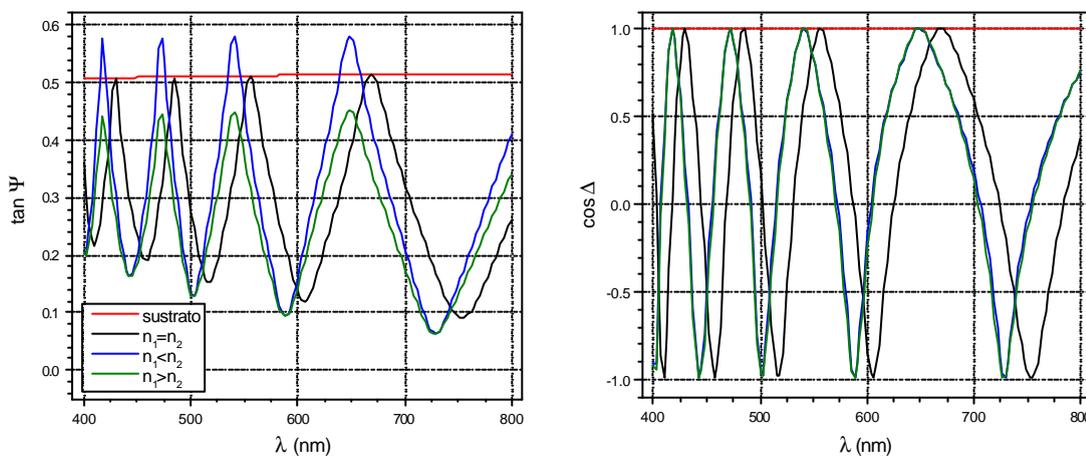
Esta misma técnica se utiliza para simular la zona que limita dos capas o dos materiales, calculando el índice efectivo a partir de los dos materiales implicados.

#### INHOMOGENIDAD

Muchas muestras no tienen un índice de refracción homogéneo con el espesor. La medida elipsométrica del sustrato para el caso de una capa ideal homogénea es una curva envolvente de la medida elipsométrica del recubrimiento (Figura 11). Las desviaciones de los puntos de contacto entre las dos curvas permiten establecer el grado de inhomogeneidad de la capa [15]. En la Figura 11 se muestra un ejemplo ilustrativo. Se calcularon los  $\tan\Psi$  y  $\cos\Delta$  para el caso de una capa homogénea de  $\text{TiO}_2$  de 500 nm de espesor sobre un vidrio BK7 a  $75^\circ$  de ángulo de incidencia. El resultado se comparó con una capa inhomogénea del mismo material con una concentración de aire que varía linealmente con el espesor de 0 a 0.1. Esto corresponde a un cambio en el índice de refracción de aproximadamente  $\Delta n=0.2$ . El perfil se simuló siguiendo el método habitual que consiste en dividir la capa en un número  $N$  de subcapas (en el caso del ejemplo  $N=10$ ) cada una con una concentración de aire diferente. Llamando  $n_1$  al índice de refracción de la capa de  $\text{TiO}_2$  en la superficie límite con el medio

externo y  $n_2$  en la superficie límite con el sustrato, se consideraron los casos  $n_1 < n_2$  y  $n_1 > n_2$ . En los resultados que se muestran en la Figura 11 se aprecia que los modelos con capas inhomogéneas se desvían de la envolvente en direcciones que dependen del perfil del índice de refracción.

Debe tenerse en cuenta que para que la regresión a unos puntos experimentales de un modelo teórico que considere la inhomogeneidad de la muestra sea fiable y no se llegue a resultados sin significado físico, es necesario disponer de medidas elipsométricas a varios ángulos de incidencia. Es aconsejable realizar el ajuste sobre todas las medidas simultáneamente. De esta forma se asegura que la estructura obtenida es válida para todos los ángulos de incidencia medidos y, por consiguiente, es una adecuada descripción del medio analizado.



**Figura 11.** Simulación de una capa de  $\text{TiO}_2$  de 500 nm de espesor sobre BK7 a  $75^\circ$  de ángulo de incidencia con diferentes perfiles de índice de refracción. Se ha denotado como  $n_1$  el índice de refracción de la capa correspondiente a la superficie que limita con el medio externo y  $n_2$  el índice de refracción en la superficie que limita con el sustrato.

## ANISOTROPÍA

La anisotropía puede aparecer en numerosos materiales. El análisis de muestras anisótropas es complejo y sólo puede ser resuelto en algunos casos. La falta de soluciones analíticas dificulta en numerosas ocasiones el tratamiento del problema. Es necesario considerar únicamente modelos sencillos que simplifiquen notablemente las expresiones, como los suponen que los ejes ópticos de la capa anisótropa coinciden con el sistema de coordenadas determinado por el plano de incidencia. Para caracterizarla es necesario, de igual forma que para el caso de muestras inhomogéneas, medidas a varios ángulos de incidencia.

### 3.8. Incertidumbre de medida del índice de refracción

Resulta importante conocer la incertidumbre en el valor de las propiedades ópticas que presentan las medidas realizadas. En la mayoría de los casos, las constantes ópticas son extraídas de las medidas elipsométricas de forma indirecta mediante regresiones y ajustes a los datos experimentales. Por tanto, la estimación de ésta cantidad se obtiene de los resultados estadísticos de las regresiones: desviación estándar, intervalos de confianza de los parámetros variables del ajuste, correlación de los parámetros, etc. La propagación de la incertidumbre de la medida a partir de la de los parámetros elipsométricos sólo puede realizarse de forma sencilla para el caso de un material masivo o *bulk*. Para el cálculo de la incertidumbre de medida se ha seguido las referencias [16][17][18].

La relación (3.45) permite calcular el índice de refracción complejo de un material masivo de los valores de los ángulos elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , y del ángulo de incidencia  $\theta_i$ . Sustituyendo (3.2) en (3.45) se obtiene:

$$\tilde{n}_1 = n_1 + i\kappa_1 = \tilde{n}_0 \tan \theta_i \sqrt{1 - \frac{4 \tan \Psi e^{i\Delta}}{(1 + \tan \Psi e^{i\Delta})^2} \sin^2 \theta_i} \quad (3.52)$$

Si denotamos a la incertidumbre de medida de  $\Psi$ ,  $\Delta$  y  $\theta_i$  como  $u(\Psi)$ ,  $u(\Delta)$  y  $u(\theta_i)$ , la propagación de la incertidumbre de medida estará dada por:

$$u(\tilde{n}_1) = \sqrt{[u_\Psi(\tilde{n}_1)]^2 + [u_\Delta(\tilde{n}_1)]^2 + [u_{\theta_i}(\tilde{n}_1)]^2} = \sqrt{\left[\frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \Psi} u(\Psi)\right]^2 + \left[\frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \Delta} u(\Delta)\right]^2 + \left[\frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \theta_i} u(\theta_i)\right]^2} \quad (3.53)$$

Diferenciando con respecto a cada una de las variables se obtienen los coeficientes de sensibilidad:

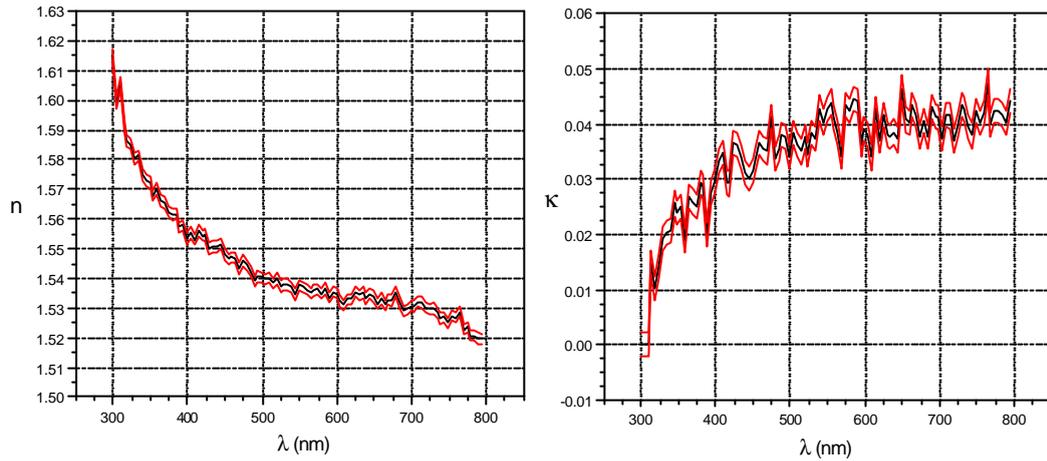
$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \Psi} = 2 \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1} \tan^2 \theta_i \sin^2 \theta_i (1 + \tan^2 \Psi) e^{i\Delta} \frac{\rho - 1}{(\rho + 1)^3} \\ \frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \Delta} = 2i \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1} \tan^2 \theta_i \sin^2 \theta_i \frac{\rho - 1}{(\rho + 1)^3} \\ \frac{\partial \tilde{n}_1}{\partial \theta_i} = \tilde{n}_1 (1 + \tan^2 \theta_i) \tan \theta_i - 4 \frac{\tilde{n}_0^2}{\tilde{n}_1} \tan \theta_i \sin^2 \theta_i \frac{\rho}{(\rho + 1)^2} \end{cases} \quad (3.54)$$

Estas relaciones permiten calcular las contribuciones de los parámetros elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , y el ángulo de incidencia  $\theta_i$  a la incertidumbre de medida del índice de refracción complejo de una muestra masiva.

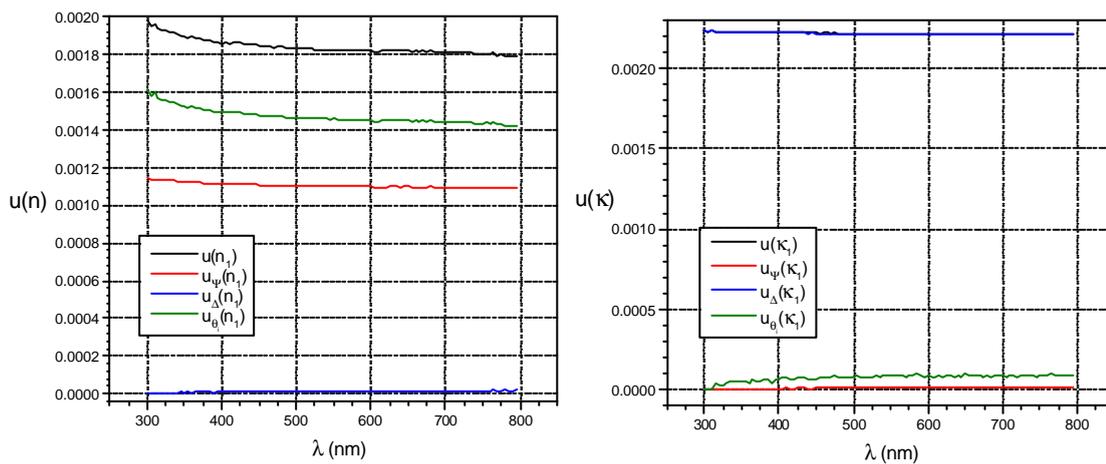
Como ejemplo se ha escogido un medida elipsométrica realizada sobre un vidrio portamuestras. Esta medida se realizó con el elipsómetro espectroscópico descrito en el capítulo 5 a un ángulo de incidencia de  $75.16^\circ$ . Para este cálculo se ha estimado la incertidumbre de los parámetros de entrada para el elipsómetro espectroscópico utilizado en la investigación (evaluación Tipo B de la incertidumbre [17]):

$$u(\Psi) = \pm 0.02^\circ \quad u(\Delta) = \pm 0.1^\circ \quad u(\theta_i) = \pm 0.02^\circ$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 12. Se puede observar que la incertidumbre en la parte real índice de refracción es de  $\sim 0.0019$  y  $\sim 0.0022$  para la parte imaginaria como se aprecia mejor en la Figura 13.



**Figura 12.** Índice de refracción complejo de un vidrio semejante a un BK7 (curvas en negro) y la incertidumbre estimada para la medida (curvas en rojo). La medida fue realizada a un ángulo de incidencia de  $75.16^\circ$

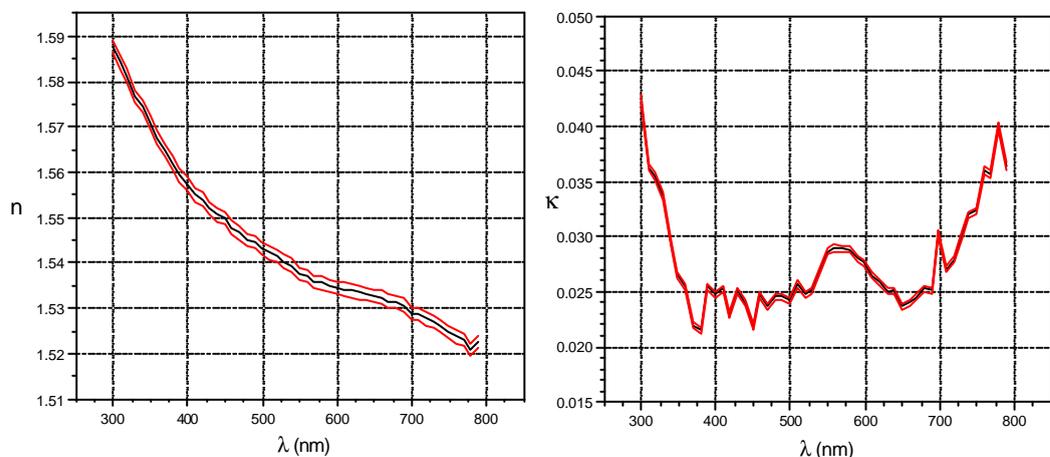


**Figura 13.** Contribución a la incertidumbre de medida del índice de refracción complejo de  $\Psi$ ,  $\Delta$  y  $\theta$ , a un ángulo de incidencia de  $75.16^\circ$ .

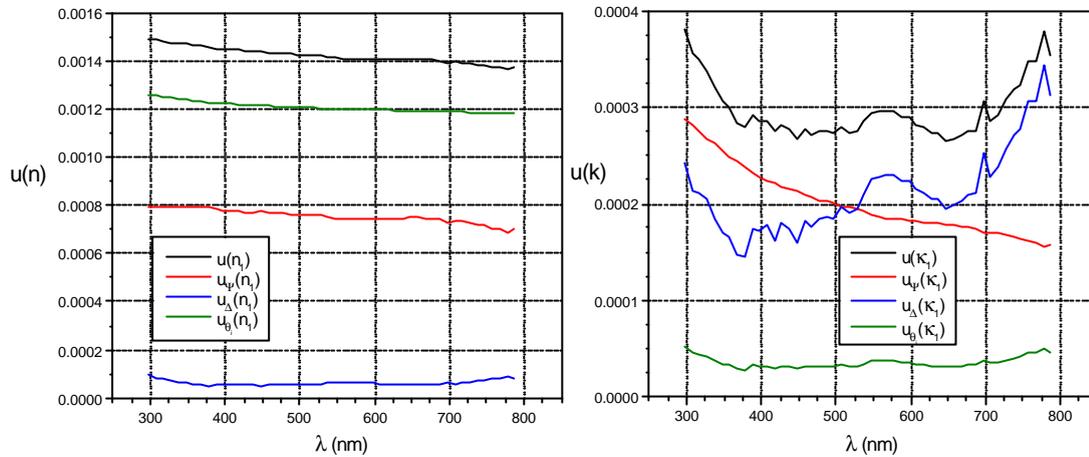
En la Figura 13 se representa la incertidumbre del índice de refracción y las contribuciones de cada una de las variables evaluadas. Se puede observar que la principal contribución a la parte real del índice de refracción es la correspondiente a  $\theta$ ; seguida de  $\Psi$  y siendo despreciable la aportación de  $\Delta$ . En la parte imaginaria la aportación mayor la hace  $\Delta$  siendo inapreciables las otras contribuciones. Por tanto, se puede concluir que la exactitud en la medida del índice de refracción un vidrio transparente está determinada por la exactitud en la medida de  $\Psi$  para la parte real del índice de refracción y  $\Delta$  para la parte imaginaria. También es importante la determinación con exactitud del ángulo de incidencia para que su incertidumbre tenga una aportación pequeña. Por esta razón se requiere un procedimiento de calibración del ángulo de incidencia, tal y como se describe en el capítulo 5.

El mismo cálculo se realizó para una medida elipsométrica realizada sobre la misma muestra a un ángulo de incidencia de  $55.16^\circ$ . Los resultados se muestran en la Figura 14 y la Figura 15. La incertidumbre en la medida del índice de refracción resulta algo menor: aproximadamente 0.0014 para la parte real y 0.0003 para la parte imaginaria. Para este ángulo de incidencia,  $\Psi$  aporta una contribución comparable a  $\Delta$  a la incertidumbre de medida la parte imaginaria del índice.

Puede observarse que los valores del índice de refracción obtenidos para los dos ángulos de incidencia tienen un alto grado de coincidencia para el caso de la parte real y son ligeramente diferentes, aunque del mismo orden para la parte imaginaria. Las discrepancias en el valor de la parte imaginaria son debidas a que la incertidumbre en la medida de  $\Delta$  probablemente es mayor de lo que se ha supuesto en este cálculo y requiere un análisis más detallado.



**Figura 14.** Índice de refracción complejo de un vidrio semejante a un BK7 (curvas en negro) y la incertidumbre estimada para la medida (curvas en rojo). La medida fue realizada a un ángulo de incidencia de  $55.16^\circ$



**Figura 15.** Contribución a la incertidumbre de medida del índice de refracción complejo de  $\Psi$ ,  $\Delta$  y  $\theta_i$  a un ángulo de incidencia de  $55.16^\circ$ .

### 3.9. Conclusiones

La elipsometría es una técnica óptica que estudia las propiedades ópticas de los materiales. Se basa en la medida del cambio de la polarización de un haz de luz reflejado en la superficie de un medio. En este capítulo se ha introducido el formalismo general que habitualmente se utiliza para describir estos instrumentos, además de mostrar los dispositivos y configuraciones más habituales en la actualidad. Debido a la importancia de esta técnica en el desarrollo de esta investigación, también se han repasado algunos aspectos más importantes relativos a la explotación de los datos elipsométricos para la caracterización de materiales. Se ha apuntado la potencialidad de esta técnica como método de inspección no-destruccion para la determinación del índice de refracción, espesor, rugosidad, inhomogeneidad y anisotropía de los materiales.

El cálculo de la propagación de las incertidumbres en la medida del índice de refracción complejo de un medio masivo, permite determinar los puntos críticos para la obtención de una medida con alto grado de exactitud.

### 3.10. Referencias

- [1] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, " Ellipsometry and polarized light", Nort-Holland, Amsterdam (1997).
- [2] J. A. Woollam, B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay, "Overview of variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE), part I: Basis theory and

- typical applications", SPIE Critical Reviews of Optical Science and Technology CR72, 3-28 (1999).
- [3] B. Johs, J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki, C. L. Bungay, "Overview of variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE), part II: Advanced applications", SPIE Critical Reviews of Optical Science and Technology CR72, 29-58 (1999).
- [4] E. Collett, "Polarized light", Marcel Dekker Inc., New York (1993).
- [5] W. A. Shurcliff, "Polarized light", Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts (1962).
- [6] M. E. Chiariglione, M. J. Bittebierre, M. F. Bertin, "Mise en oeuvre d'un compensateur achromatique dans un ellipsomètre à polariseur tournant. Application à la mesure de propriétés optiques de diélectriques", Nota técnica LETI/DOPT/SCPM n°1563 (1996).
- [7] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, "Numerical recipes in C", Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [8] P. Chindaum, K. Vedam, "Characterization of inhomogeneous transparent films", Optical characterization of real surfaces and films, Academic Press, London (1994).
- [9] S. Y. Kim, K. Vedam, "Proper choice of the error function in modelling spectroellipsometric data", Appl. Opt. 25, 2013-2021 (1986).
- [10] H. G. Tompkins, "A user's guide to ellipsometry", Academic Press Inc., London (1993).
- [11] D. E. Aspnes, J. B. Theeten, F. Hottier, "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry", Physical Review B 20, 3292-3302 (1979).
- [12] D. E. Aspnes, "Optical properties of thin films", Thin Solid Films 89, 249-262 (1982).
- [13] M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics" Pergamon Press, Oxford (1993).
- [14] P. Sheng, "Theory for dielectric function of granular composite media", Physical Review Letters 45, 60-63 (1980).
- [15] C. K. Carniglia, "Ellipsometric calculations for nonabsorbing thin films with linear refractive-index gradients", J. Opt. Soc. Am. A 7, 848-856 (1990).
- [16] "Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología", Centro Español de Metrología, ISBN 84-606-2193-6, Madrid (1994).
- [17] "Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones", CEA-ENAC-LC/02 (1998).
- [18] "Guide to the expression of uncertainty in measurement", International Standardization Organization, Ginebra (1995).



# Sección III

## Procedimiento experimental

4. Elipsómetro de nulo
5. Elipsómetro espectroscópico



# 4

## Elipsómetro de nulo

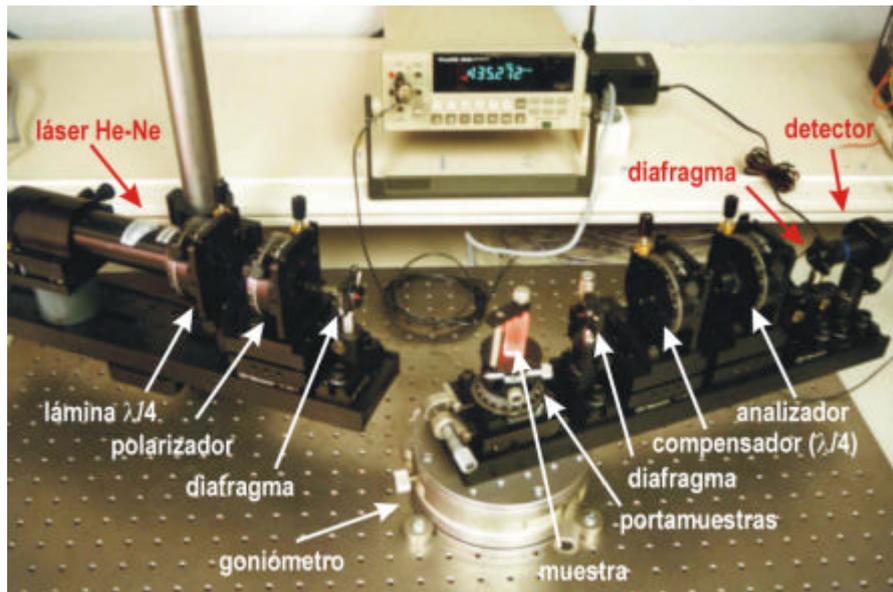
En este capítulo se describe un elipsómetro de nulo desarrollado completamente por nosotros, desde su diseño hasta su montaje y alineamiento. Se detallan las características los componentes, así como el procedimiento de medida, alineamiento y calibración. También se estudia el cálculo de incertidumbres de la medida y se muestran los resultados de las medidas realizadas sobre muestras patrón.

### INDICE

- 4.1. Dispositivo experimental
- 4.2. Procedimiento de medida
  - 4.2.1. Requisitos de la muestra
  - 4.2.2. Selección del ángulo de incidencia
  - 4.2.3. Alineamiento de la muestra
  - 4.2.4. Búsqueda del nulo
  - 4.2.5. Adquisición de la medida
- 4.3. Alineamiento y calibración
- 4.4. Incertidumbre de medida
  - 4.4.1. Contribuciones a la incertidumbre de medida
  - 4.4.2. Disminución de los errores sistemáticos: medias de dos y cuatro zonas
- 4.5. Medidas en muestras patrón
  - 4.5.1. Sílice fundida
  - 4.5.2. Vidrio BK7
- 4.6. Conclusiones
- 4.7. Referencias

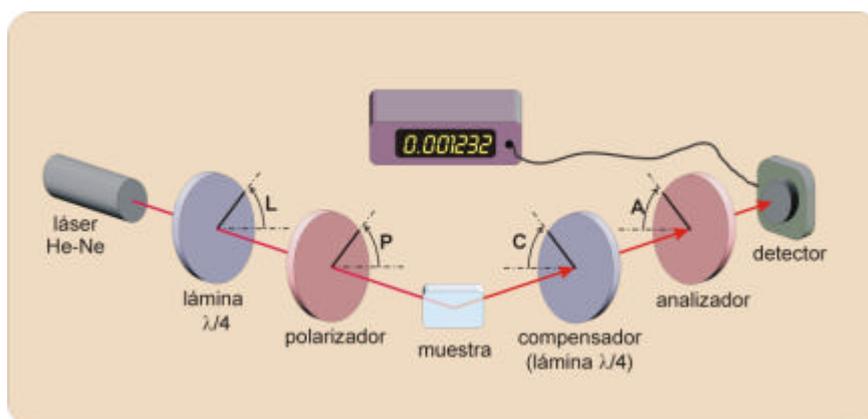
### 4.1. Dispositivo experimental

El elipsómetro de nulo desarrollado por nosotros se configuró del tipo PMCA (Polarizador-Muestra-Compensador-Analizador). En el apartado 3.5. se describen los principios en los que se fundamentan estos elipsómetros. La Figura 1 muestra el dispositivo indicando los componentes principales del instrumento.



**Figura 1.** Elipsómetro de nulo

La Figura 2 es un esquema del elipsómetro de nulo PMCA en el que se indica el convenio de signos para la media de los ángulos azimutales de los diferentes elementos ópticos.



**Figura 2.** Esquema de los componentes del elipsómetro de nulo. Se representan los sentidos de giro positivo.

**COMPONENTES MECÁNICOS**

Todos los componentes mecánicos (raíles, monturas, plataformas giratorias, etc.) de los elementos ópticos y optomecánicos se adquirieron a NEWPORT para evitar al máximo problemas de compatibilidad mecánica de interfaces. Los ajustes finos de las monturas de los elementos ópticos permiten el movimiento tanto en rotación como en inclinación para el adecuado alineamiento de los componentes del elipsómetro. El instrumento está montado sobre un tablero óptico modelo HC6090-90 de THORLAB de dimensiones 60 cm x 90 cm x 5 cm.

Se utilizaron diafragmas del tipo iris de apertura mínima de 1 mm situados al final del brazo del polarizador, al inicio del brazo del analizador y antes del detector. La finalidad de estos elementos es la eliminación de los reflejos espurios y el adecuado alineamiento del sistema y de la muestra, tal y como se describe en los apartados 4.2. y 4.3. En la Tabla 1 se enumeran los componentes utilizados indicando la referencia del fabricante. Una descripción más detallada de las características de los componentes puede encontrarse en el catálogo del suministrador.

<b>Componentes</b>		
<i>Polarizador</i>	10GT04AR.14	NEWPORT
<i>Compensador</i>	10RP04-24	NEWPORT
<i>Monturas rotatorias</i>	M-481-A-S	NEWPORT
<i>Monturas inclinables</i>	36	NEWPORT
<i>Iris</i>	ID-0.5	NEWPORT
<i>Montura del Iris</i>	MH-2P	NEWPORT
<i>Goniómetro</i>	M-UTR120	NEWPORT
<i>Portamuestras</i>	PO46N-50	NEWPORT
<i>Raíles</i>	URL-18	NEWPORT
	AMB-1	NEWPORT
	AMB-2	NEWPORT
	AMB-3	NEWPORT
	B-2A	NEWPORT
<i>Fuente de iluminación</i>	1125P	UNIPHASE
<i>Montura de la fuente de iluminación</i>	ULM-TILT	NEWPORT
<i>Tablero</i>	HC6090-90 T11512	THORLAB

**Tabla 1.** Referencias de los componentes del elipsómetro de nulo

Un componente de máxima importancia es la montura rotatoria de los diferentes elementos ópticos ya que ésta determinará la resolución y exactitud máxima que se puede conseguir con este elipsómetro. Esto es debido a que la posición de los elementos ópticos para los que se obtiene un nulo, nos permitirá conocer los parámetros elipsométricos de la medida tal y como se explicó en el apartado 3.5. La montura utilizada es el modelo M-481-A-S de NEWPORT. Esta montura nos permite la máxima resolución y exactitud que se encontró comercialmente para un montura rotatoria manual (resolución de 15 s y exactitud de 5 min). Para obtener mejores prestaciones es necesario recurrir a monturas automatizadas.

<b>Montura rotatoria</b>	
<i>Rotación mínima</i>	15 s
<i>Resolución</i>	5 min (0.08°)
<i>Rango del ajuste fino</i>	5°
<i>Capacidad de carga</i>	18 kg

**Tabla 2.** Características de la montura rotatoria

### FUENTE DE ILUMINACIÓN

La fuente de iluminación utilizada en este elipsómetro es un láser de helio-neón de UNIPHASE modelo 1125P. Esta fuente fue elegida debido a que las características de colimación y monocromaticidad de los láseres los hacen ideales para la elipsometría. La polarización del láser debe ser estable, para posibilitar el adecuado control sobre la polarización incidente sobre la muestra.

El modelo de láser escogido asegura una potencia mínima de 5 mW, modo TEM<sub>00</sub> a 632.8 nm con una deriva de  $\pm 2.5\%$  respecto a la potencia media medida durante 8 h. La polarización del haz emitido es lineal y el coeficiente mínimo de polarización asegurado es 500:1. La divergencia del haz es menor de 1 mrad  $\pm 3\%$  para el modo TEM<sub>00</sub>.

Láser de He -Ne	
Potencia:	>5 mW (TEM <sub>00</sub> , 632.8 nm)
Deriva de la potencia media (8 h)	$\pm 2.5\%$
Diámetro del haz	0.81 mm $\pm 3\%$ (TEM <sub>00</sub> , puntos 1/e <sup>2</sup> )
Divergencia del haz	1 mrad $\pm 3\%$
Coefficiente de polarización:	500:1
Tiempo máximo de calentamiento	10 minutos (95% de la potencia)

**Tabla 3.** Características del láser de Helio-Neón.

### LÁMINA RETARDADORA $\lambda/4$

La polarización del haz láser es de baja calidad (500:1). Para superar ésta dificultad se sitúa una lámina retardadora  $\lambda/4$  para polarizar circularmente el haz antes del polarizador de alta calidad (Glan-Thompson en este caso, como se explicará más adelante). Así se obtiene un grado alto de polarización para cualquier azimut del polarizador.

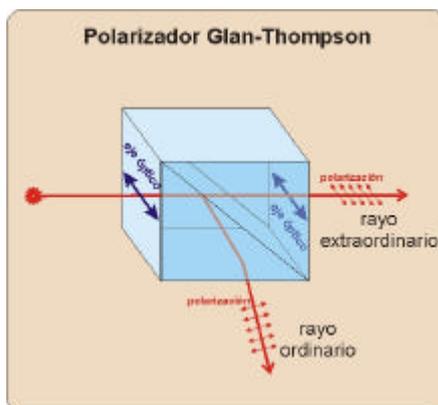
La lámina retardadora es una lámina de orden cero (modelo 10RP04-24 de NEWPORT) consistente en dos láminas de cuarzo de múltiples órdenes espaciadas por aire, donde el eje rápido de una lámina está alineado con el eje lento de la otra de forma que el retardo total ( $\lambda/4$ ) es la diferencia de los retardos de ambas láminas. Esta configuración permite que el dispositivo sea prácticamente insensible a la temperatura (0.0001  $\lambda/^\circ\text{C}$ ) ya que los cambios en las láminas que lo componen tienen signos contrarios. La lámina tiene un recubrimiento antirreflejante que disminuye la reflectividad de cada superficie ( $R < 0.25\%$ ).

Lámina retardadora $\lambda/4$	
Material	cuarzo
Longitud de onda	632.8 nm
Precisión del retardo	$\pm \lambda/300$
Distorsión del frente de ondas	$\leq \lambda/10$
Cuña	< 1 s
Recubrimiento	Antirreflejante ( $R < 0.25\%$ )
Apertura	15 mm

**Tabla 4.** Características de la lámina retardadora  $\lambda/4$ .

### POLARIZADOR

El polarizador utilizado fue un prisma tipo Glan-Thompson de calcita modelo 10GT04AR.14 de NEWPORT. En la Figura 3 se muestra un esquema de uno de éstos dispositivos polarizadores.



**Figura 3.** Prisma polarizador Glan-Thompson. En la figura se indican los ejes ópticos de los cristales que forman el prisma.

EL coeficiente de extinción es mayor de 100,000:1 para el rango espectral de 430 nm a 700 nm. La desviación del haz es menor de 3 min, la transmisión es mayor del 90% y la distorsión del frente de ondas menor de  $\lambda/4$  sobre la apertura total de 10 mm. Este polarizador tiene un tratamiento antirreflejante que disminuye la reflectividad de cada superficie por debajo del 0.5%.

Prisma polarizador de Glan-Thompson	
Material	Calcita
Intervalo espectral	430-700 nm
Ensamblado	Cemento óptico
Desviación del haz incidente	3 min
Coefficiente de extinción	>100,000:1
Distorsión del frente de ondas	$\lambda/4$
Recubrimiento	Antirreflejante (R<0.5%)
Apertura	10 mm

**Tabla 5.** Características del prisma polarizador tipo Glan-Thompson.

## GONIÓMETRO

El brazo del analizador está montado sobre un soporte goniométrico modelo M-UTR120 de NEWPORT para regular el ángulo de incidencia de las medidas elipsométricas. La resolución del goniómetro es de 1 min ( $0.02^\circ$ ).

## PORTAMUESTRAS

El portamuestras utilizado, modelo PO46N-50 es ajustable con una resolución de 2-3 s en todos los ejes con un rango de  $\pm 2.5^\circ$ .

## ANALIZADOR

El polarizador utilizado como analizador es un prisma Glan-Thompson idéntico al descrito anteriormente.

**COMPENSADOR**

El compensador en este elipsómetro de nulo es una lámina retardadora  $\lambda/4$ , idéntica a la descrita anteriormente.

**DETECTOR**

El detector es un fotodiodo de silicio (BPW21 de SPINDLER&HOYER). Tiene un intervalo de medida espectral es de 320 nm a 820 nm con el pico de respuesta en 550 nm. La respuesta de éste fotodiodo tiene la particularidad de estar adaptada a la respuesta espectral del ojo humano. La sensibilidad es de 3.8 V/mW.

Fotodiodo de silicio	
Intervalo espectral	320-820 nm
Pico de respuesta	550 nm
Área de detección	2.7x2.7 mm <sup>2</sup>
Sensibilidad máxima	3.8 V/mW
Tiempo de respuesta	0.7 $\mu$ m
Recubrimiento	Antirreflejante (R<0.5%)
Apertura	10 mm

**Tabla 6.** Características del detector del elipsómetro de nulo

## **4.2. Procedimiento de medida**

---

### **4.2.1. Requisitos de la muestra.**

- 1) **Tamaño de la muestra:** mayor de 5 mm<sup>2</sup>. Se debe tener en cuenta que a un ángulo de incidencia de 70° el tamaño de la mancha de luz es de aproximadamente 3x5 mm<sup>2</sup>. Por eso se precisa que el área de la muestra exceda estas dimensiones.
- 2) **Planitud de la muestra:** la superficie de reflexión de la muestra debe ser suficientemente plana. Típicamente una planitud mejor que 0.5  $\mu$ m corresponde a una variación del ángulo de incidencia de 0.02°.
- 3) **Calidad superficial:** la reflexión debe ser especular, por tanto, no difusa. La existencia de difusión de la luz (*scattering*) causa una disminución en la exactitud de la medida. La muestra debe estar libre de grietas o puntos ya que despolarizaría parcialmente la luz y reduciría la exactitud.
- 4) **Limpieza:** la muestra debe estar perfectamente limpia. Usualmente un método adecuado es, en primer lugar, la utilización de aire para eliminar las partículas sobre la superficie que puedan rayar la superficie durante el proceso de limpieza, y posteriormente la limpieza con papel óptico y alcohol isopropílico. En cualquier caso siempre es necesario consultar con el proveedor de la muestra el método más adecuado de limpieza.
- 5) **Homogeneidad:** en el caso de los recubrimientos es necesario que sean homogéneos en espesor e índice de refracción en todo el área de medida. Esto es fácilmente comprobable por simple inspección visual: el color de la muestra debe ser homogéneo en toda la superficie.

6) **Reflexiones en la cara posterior de la muestra:** en el caso de sustratos transparentes las reflexiones en la cara posterior producen errores en la medida elipsométrica. Algunos de los métodos para eliminar estas reflexiones no deseadas son:

- Esmerilar la superficie de la cara posterior.
- Mediante líquido de índices y otro sustrato de mayor grosor, eliminar la reflexión en la cara posterior.
- Cortar la muestra en forma de cuña.
- Utilizar un diafragma para eliminar el haz reflejado en esa superficie.

En las medidas expuestas en este trabajo siempre se utilizaron la primera y la segunda técnicas.

#### 4.2.2. Selección del ángulo de incidencia

La selección del ángulo de incidencia es importante ya que la exactitud de la medida depende, fuertemente del valor de este parámetro entre otros. En consecuencia, es preciso determinar cual es el ángulo de incidencia más adecuado para realizar las medidas elipsométricas. Para ello, además de un estudio de las incertidumbres de la medida, es interesante, en bs casos en los que se disponga de alguna información de la muestra, realizar alguna simulación del sistema a medir. Se puede, entonces, estudiar la sensibilidad de la medida del parámetro de interés (espesor de una capa, índice de refracción, concentración de un componente, etc.) con el ángulo de incidencia.

#### 4.2.3. Alineamiento de la muestra

La muestra debe ser situada mediante los posicionadores de ajuste fino del portamuestras hasta que el haz reflejado en su superficie pase a través, tanto del diafragma situado en la entrada del brazo del analizador, como del situado delante del detector. Para ello, puede ser necesario mover la muestra en rotación, inclinación o traslación.

#### 4.2.4. Búsqueda del nulo

Para obtener las posiciones del polarizador,  $P_n$ , y del analizador,  $A_n$ , para los que se obtiene un nulo de intensidad y a partir de los cuales se puede obtener los parámetros elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , se sigue la secuencia que se expone a continuación:

- 1) Rotar el polarizador hasta minimizar la señal detectada.
- 2) Con el polarizador situado en esa posición, disminuir la señal detectada hasta conseguir un mínimo relativo menor rotando el analizador.
- 3) Repetir los pasos 1) y 2) hasta que no sea posible reducir más la señal.

Generalmente, para muestras isótropas se alcanza el nulo en únicamente dos pasos.

**Método de swing**

Para aumentar la exactitud de la detección de las posiciones de  $P_n$  y  $A_n$  se puede utilizar el método de *swing* una vez finalizado el paso 3) descrito anteriormente y que consiste en el siguiente procedimiento:

- 4) Mediante el uso del posicionador de ajuste fino se obtiene las lecturas del analizador  $A^+$  y  $A^-$  para dos niveles de señal iguales a ambos lados del mínimo.

$$\text{El valor de } A_n \text{ será } A_n = \frac{A^+ + A^-}{2}$$

- 5) Con el analizador situado en  $A_n$  situar el polarizador en dos posiciones  $P^+$  y  $P^-$  a ambos lados del mínimo para los que se obtenga iguales lecturas de la señal detectada. El valor de  $P_n$  será  $P_n = \frac{P^+ + P^-}{2}$

La validez de este método se basa en que la señal detectada en las cercanías del nulo es una función parabólica simétrica en función de la desviación de la posición del nulo del polarizador ( $A-A_n$ ) para valores pequeños de esta cantidad. En efecto, la expresión (3.16) de la señal detectada descrita en el apartado 3.5. también tiene la forma alternativa:

$$I \propto \sin^2(P - P_n) - \sin 2P_n \sin 2P \sin^2(A - A_n) \quad (4.1)$$

Sólo cuando  $A=A_n$  la señal será una función parabólica simétrica de la cantidad ( $P-P_n$ ) para pequeños valores de la misma.

**4.2.5. Adquisición de la medida**

En el apartado 3.5. se obtuvo que en un elipsómetro de nulo en configuración PMCA con el compensador  $\lambda/4$  situado en  $C = +\pi/4$  o en  $C = -\pi/4$  se obtiene una pareja de nulos respectivamente, es decir, en total cuatro nulos. A continuación se recuerdan los resultados obtenidos en el apartado 3.5. Los conjuntos de nulos que se detallan en la siguiente tabla con la notación usual y la relación entre ellos:

Zonas de nulo			
$C = -\frac{\pi}{4}$		$C = +\frac{\pi}{4}$	
Zona 1	$(P_1, A_1)$	Zona 2	$(P_2, A_2)$
Zona 3	$(P_3, A_3)$	Zona 4	$(P_4, A_4)$
$P_1 + P_3 = \pi$		$P_2 + P_4 = \pi$	
$A_1 = A_3 + \frac{\pi}{2}$		$A_4 = A_2 + \frac{\pi}{2}$	

Los parámetros elipsométricos se obtienen a partir de estos valores y tienen las siguientes expresiones (ecuación (3.23)):

$$\left. \begin{array}{l} \tan \Psi = |\tan P_n| \\ \Delta = 2A_n \pm \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} C = -\frac{\pi}{4}$$

$$\left. \begin{array}{l} \tan \Psi = |\tan P_n| \\ \Delta = -2A_n \mp \frac{\pi}{2} \end{array} \right\} C = +\frac{\pi}{4}$$
(4.2)

Las expresiones de los parámetros elipsométricos en función de las posiciones del polarizador y del analizador para las que se obtiene un nulo de intensidad ordenadas por zonas se resumen en la siguiente tabla:

	Y	D
Zona 1	$P_1$	$2A_1 + \frac{\pi}{2}$
Zona 2	$P_2$	$-2A_2 - \frac{\pi}{2}$
Zona 3	$-P_3$	$2A_3 - \frac{\pi}{2}$
Zona 4	$-P_4$	$-2A_4 + \frac{\pi}{2}$

### 4.3. Alineamiento y calibración

En esta sección se explica con detalle el procedimiento desarrollado para el alineamiento de los diferentes componentes que constituyen el elipsómetro de nulo.

El adecuado alineamiento de todos los componentes es imprescindible para la medida de los parámetros elipsométricos con exactitud. Como consecuencia de un mal alineamiento de alguno de ellos se introducen errores sistemáticos y aleatorios. Entre otros efectos, la forma parabólica de la señal detectada en función de  $P_n$  y  $A_n$  descrita en (4.1) se ensancha. En consecuencia, la exactitud en la determinación de mínimo disminuye aumentando la incertidumbre en la medida de los parámetros elipsométricos.

La única calibración que se llevará a cabo en este elipsómetro será la determinación del plano de incidencia, y, por tanto, la identificación de las posiciones de los ejes polarizador, compensador y analizador en las que estos están en el plano de incidencia ( $P_0$ ,  $C_0$ ,  $A_0$  respectivamente).

Esta calibración se realizará durante el procedimiento de alineamiento tal y como se describe a continuación:

**PROCEDIMIENTO DE ALINEAMIENTO:**

- 1) En los brazos del elipsómetro sólo deben estar situados los siguientes elementos:
  - láser de He-Ne
  - diafragma a la salida del brazo del polarizador
  - diafragma a la entrada del brazo del analizador
  - diafragma delante del detector
  - detector
- 2) Alinear los brazos del elipsómetro (ángulo de incidencia de  $90^\circ$ ). El valor marcado por el goniómetro será la referencia de los ángulos de incidencia.
- 3) Mediante un diafragma o una pantalla móvil con altura fija utilizados como referencia, se alinean en altura todos los elementos descritos anteriormente. Debe tenerse en cuenta la altura de los elementos que se añadirán posteriormente (polarizador, analizador y láminas retardadoras).
- 4) Ajustar la posición del detector normal al haz incidente utilizando como referencia el haz retrorreflejado.
- 5) Ajustar la posición del láser de forma que el haz pase a través de las dos aperturas.

**Brazo del polarizador**

- 6) Situar la lámina retardadora  $\lambda/4$  inmediatamente después del láser de He-Ne, utilizando el retrorreflejo para orientarla normal al haz incidente. Es útil colocar las monturas rotatorias de los elementos ópticos de forma que sigan el convenio de signos de ángulos usual explicado en el apartado 3.3.3.
- 7) Situar el polarizador tras la lámina retardadora utilizando el retrorreflejo para orientarlo normal al haz incidente.
- 8) Orientar el eje de la lámina retardadora a  $\pi/4$  de la polarización del haz emitido por láser para obtener luz polarizada circularmente. Para realizar el ajuste fino, se rota el polarizador y se observa la señal detectada, reajustando la posición de la lámina hasta que la diferencia entre la intensidad máxima detectada y la mínima sea lo menor posible ( $<5\%$ ).
- 9) Para obtener el ángulo formado por el eje de transmisión del polarizador con respecto al plano de incidencia (*calibración del plano de incidencia*), se coloca en ángulo de Brewster una muestra transparente de índice de refracción conocido. La posición de polarizador para la que se anula la intensidad es  $P_0$ .

**Brazo del analizador**

- 10) Se vuelven a posicionar los brazos del elipsómetro alineados y se sitúa el analizador normal al haz incidente, dejando espacio para añadir en un paso posterior el compensador.
- 11) Para obtener el ángulo formado por el analizador con respecto al plano de incidencia (*calibración del plano de incidencia*) se dispone de dos opciones: la primera es situar el polarizador en  $P_0$  y girar el analizador hasta obtener un nulo de intensidad y por tanto  $A_0 + \pi/2$ . La segunda es situar el polarizador  $P = \pi/4$  y colocar una muestra transparente cuyo índice de refracción se

conozca con precisión en ángulo de Brewster; la posición de polarizador para la que se anula la intensidad es  $A_0$ .

- 12) Se vuelven a posicionar los brazos del elipsómetro enfrentados y se sitúan el polarizador en  $P_0$  y el analizador en  $A_0 + \pi/2$ , obteniendo por tanto, un nulo de intensidad detectada.
- 13) Situar el compensador normal al haz incidente antes del analizador.
- 14) Girar el compensador hasta obtener otra vez un nulo. En ese momento el eje del compensador está en plano de incidencia,  $C_0$ . Debido a que el eje que se ha localizado podría ser tanto el rápido como el lento es necesario fijarse en la marca que el proveedor suele hacer en la montura de la lámina para identificarlo.

## **4.4. Incertidumbre de medida**

### **4.4.1. Contribuciones a la incertidumbre de medida**

Para conocer la exactitud de la medida de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , es necesario estudiar la propagación de las incertidumbres de medida debidas a las contribuciones de cada elemento del elipsómetro de nulo: polarizador, muestra, compensador, analizador, etc.

La incertidumbre total de la medida de  $\Psi$  y  $\Delta$  tiene dos componentes: las incertidumbres debidas a errores sistemáticos y a errores aleatorios. Para el caso del elipsómetro de nulo realizaremos el cálculo de la propagación de incertidumbres con el objetivo de eliminar o minimizar las incertidumbres relacionadas con los errores sistemáticos.

Para realizar el cálculo de incertidumbres [1][2][3] se ha seguido la referencia [4] y se ha supuesto que el elipsómetro es ideal y sólo se han tenido en cuenta las incertidumbres de primer orden. Como veremos, estas incertidumbres son en su mayoría antisimétricas y pueden ser compensadas mediante las llamadas medias de dos y cuatro zonas que describiremos más adelante. Los errores de segundo orden en ese caso no pueden ser despreciados y la única forma de estimarlos es numéricamente debido a que no se pueden encontrar soluciones analíticas al problema.

Las principales fuentes de incertidumbre en la medida son:

- Errores en la determinación de los azimuts de los componentes.
- Imperfecciones en los componentes.
- Ventanas.
- Desviaciones del haz.
- Haces parásitos.
- Errores en la polarización y colimación del haz incidente.
- Sensibilidad del detector a la polarización
- Imperfecciones mecánicas residuales.

En este trabajo sólo se tendrán en cuenta las tres primeras fuentes de incertidumbre. Para la determinación de las incertidumbres utilizaremos el formalismo de Jones, ya que no se consideran los posibles efectos de la despolarización de la luz

ocasionados por el sistema. De este modo, la matriz de Jones de un elemento óptico,  $k$ , con pequeñas imperfecciones puede ser expresada como:

$$T_k = T_k^0 + \delta T_k, \quad (4.3)$$

donde  $\delta T_k$  es una matriz compleja  $2 \times 2$  que representa la desviación del comportamiento ideal descrito por  $T_k^0$ . Análogamente el azimut del componente  $k$  puede ser expresado de la siguiente forma:

$$z_k = z_k^0 + \delta z_k \quad (4.4)$$

El objetivo es conocer la incertidumbre de la medida de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , que como se explicó en el apartado 3.2. verifican la expresión (3.2):

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.5)$$

En el apartado 3.5., ecuación (3.19), se puso de manifiesto que en la elipsometría de nulo  $\rho$  es una función de los azimuts de los elementos ópticos para los que se obtiene un nulo y de las propiedades ópticas de estos. Es decir,

$$\rho = f(z_k, T_k) \quad (4.6)$$

Si desarrollamos por mediante la expresión de Taylor, llegamos a que

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho = f(z_k^0, T_k^0) + \sum_k \xi_k \delta z_k + \sum_{ijk} \gamma_{ijk} \delta T_{ijk}, \quad (4.7)$$

donde

$$\begin{aligned} \xi_k &= \left. \frac{\partial f}{\partial z_k} \right|_{z_k = z_k^0} \\ \gamma_{ijk} &= \left. \frac{\partial f}{\partial T_{ijk}} \right|_{T_{ijk} = T_{ijk}^0} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$T_{ijk}$  son los elementos de la matriz de Jones  $2 \times 2$  del elemento óptico  $k$ . Así que,

$$\Gamma_k = \begin{pmatrix} \gamma_{11k} & \gamma_{12k} \\ \gamma_{21k} & \gamma_{22k} \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Por tanto, la matriz de los coeficientes de acoplamiento  $\Gamma$ , proporciona el error cometido en  $\rho$  debido a las imperfecciones de los elementos ópticos y  $\xi$  debido a los errores en el azimut de los mismos. De la expresión (4.7) obtenemos la contribución a la incertidumbre de  $\rho$  de las imperfecciones de los diferentes elementos:

$$\boxed{\frac{\delta\rho}{\rho} = \sum_k \left( \frac{\xi_k}{\rho} \right) \delta z_k + \sum_{j\neq k} \left( \frac{\gamma_{jk}}{\rho} \right) \delta T_{jk}}, \quad (4.10)$$

donde se debe recordar que para la configuración de elipsómetro de nulo ideal PMCA (ecuación (3.19)):

$$\rho_0 = -\tan P \frac{\tan C + \eta_c \tan(A-C)}{1 - \eta_c \tan C \tan(A-C)} \quad (4.11)$$

Para obtener la repercusión sobre los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , tomamos el diferencial del logaritmo de la expresión (4.5):

$$\frac{\delta\rho}{\rho} = \frac{\delta(\tan\Psi)}{\tan\Psi} + i\Delta, \quad (4.12)$$

e igualando la parte real e imaginaria a ambos lados de la expresión se llega a

$$\boxed{\begin{aligned} \delta\Psi &= \frac{1}{2} \operatorname{sen} 2\Psi \operatorname{Re} \left( \frac{\delta\rho}{\rho} \right) \\ \delta\Delta &= \operatorname{Im} \left( \frac{\delta\rho}{\rho} \right) \end{aligned}} \quad (4.13)$$

Para el cálculo de las contribuciones a la incertidumbre de medida por las imperfecciones de los diferentes componentes ópticos del sistema, es conveniente reemplazar el componente real con pequeñas imperfecciones por dos elementos: un componente ideal y una lámina que resuma todas las imperfecciones. La representación en matrices de Jones de esta lámina es aproximadamente igual a la matriz unidad. Esta lámina puede ser elegida de forma que preceda o siga al componente ideal.

Cuando las imperfecciones son sólo de primer orden, todas las correspondientes a los diferentes componentes de un sistema se pueden resumir en una única lámina. Matemáticamente se puede expresar lo explicado anteriormente de la siguiente forma:

$$T_{real} = (T_{real} T_{ideal}^{-1}) T_{ideal} = T_F^a T_{ideal} = T_{ideal} T_F^b = T_{ideal} (T_{ideal}^{-1} T_{real}) = T_{real} \quad (4.14)$$

La matriz que representa al componente ideal debe ser no singular, es decir su determinante debe ser distinto de cero, para poder calcular su matriz inversa. Por esta razón, el método se puede aplicar a las ventanas, al compensador y la muestra, pero no es posible al polarizador ni al analizador.

Como se considera que las imperfecciones son pequeñas, las matrices que las representan diferirán sólo una pequeña cantidad de la matriz identidad. Para el componente  $k$ , se tiene que:

$$T_{Fk} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{11k} & \alpha_{12k} \\ \alpha_{21k} & 1 + \alpha_{22k} \end{pmatrix} \quad \alpha_{ijk} \in \mathbb{C}, \quad |\alpha_{ijk}| \ll 1 \quad (4.15)$$

Para el caso de  $N$  componentes ópticos imperfectos, considerando desviaciones para los componentes ideales de primer orden se obtiene que la matriz que representa al grupo es:

$$T_{Fg} = \prod_{k=1}^N T_{Fk} = \begin{pmatrix} 1 + \sum_{k=1}^N \alpha_{11k} & \sum_{k=1}^N \alpha_{12k} \\ \sum_{k=1}^N \alpha_{21k} & 1 + \sum_{k=1}^N \alpha_{22k} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{11g} & \alpha_{12g} \\ \alpha_{21g} & 1 + \alpha_{22g} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

En el caso de la configuración de un elipsómetro de nulo con configuración PMCA, para considerar las imperfecciones de los componentes se inserta la lámina que las resume entre el polarizador y la muestra, teniendo entonces una configuración PFMCA. Se llega entonces a que:

$$\rho(\text{PFMCA}) = \rho_0 \frac{1 + \alpha_{22F} + \alpha_{21F} \cot P}{1 + \alpha_{11F} + \alpha_{12F} \tan P} \quad (4.17)$$

Teniendo en cuenta que las imperfecciones son pequeñas y, en consecuencia  $|\alpha_{ijF}| \ll 1$ , se puede realizar un desarrollo de primer orden y obtener:

$$\rho(\text{PFMCA}) = \rho_0 (1 + \alpha_{22F} + \alpha_{21F} \cot P - \alpha_{11F} - \alpha_{12F} \tan P) \quad (4.18)$$

Esta última aproximación sólo es rigurosamente válida para los casos en que  $|\alpha_{21F} \tan P| \ll 1$  y  $|\alpha_{12F} \cot P| \ll 1$ . En el caso de  $\eta_C = -i$ ,  $C = \pm \pi/4$  esto último es válido siempre que no se cumpla que  $|\rho| \ll 1$  ó  $|\rho| \gg 1$ . Entonces la matriz de los coeficientes de acoplamiento resulta ser:

$$\Gamma_F = \begin{pmatrix} -\rho_0 & -\rho_0 \tan P \\ \rho_0 \cot P & \rho_0 \end{pmatrix} \quad (4.19)$$

El elipsómetro de nulo será utilizado con el compensador  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$ . Para este caso, las expresiones anteriores se simplifican notablemente y es sencillo calcular mediante la matriz de coeficientes de acoplamiento (4.19) los errores causados por la lámina  $F$ .

<b>Zona 1</b>	$\delta \Psi = \frac{1}{2}(\alpha_{21F}^r - \alpha_{12F}^r) + \frac{1}{2}(\alpha_{21F}^r + \alpha_{12F}^r) \cos 2\Psi + \frac{1}{2}(\alpha_{22F}^r - \alpha_{11F}^r) \sin 2\Psi$
<b>Zona 2</b>	$\delta \Delta = (\alpha_{22F}^i - \alpha_{11F}^i) - \alpha_{12F}^i \tan \Psi + \alpha_{21F}^i \cot \Psi$
<b>Zona 3</b>	$\delta \Psi = -\frac{1}{2}(\alpha_{21F}^r - \alpha_{12F}^r) - \frac{1}{2}(\alpha_{21F}^r + \alpha_{12F}^r) \cos 2\Psi + \frac{1}{2}(\alpha_{22F}^r - \alpha_{11F}^r) \sin 2\Psi$
<b>Zona 4</b>	$\delta \Delta = (\alpha_{22F}^i - \alpha_{11F}^i) + \alpha_{12F}^i \tan \Psi - \alpha_{21F}^i \cot \Psi$

**Tabla 7.** Resumen de las incertidumbres de medida de  $\Psi$  y  $\Delta$  para las diferentes zonas.

En la Tabla 7 se resumen las incertidumbres en  $\Psi$  y  $\Delta$  para las diferentes zonas. Se ha desglosado los coeficientes en su parte real e imaginaria denotándolos como  $\alpha_{ijF} = \alpha_{ijF}^r + i\alpha_{ijF}^i$ . Debe tenerse en cuenta que para las zonas 1 y 2,  $P = \Psi$  y para las zonas 3 y 4,  $P = -\Psi$ .

En este trabajo sólo se considera que los elementos no-diagonales de las matrices de Jones que representan las imperfecciones son despreciables. Este criterio se debe a que un tratamiento completo implicaría 8 componentes por cada elemento óptico (parte real e imaginaria de  $\alpha_{ijk}$ ) y para la mayoría de los casos de interés el empleo de los elementos diagonales es suficientemente representativo.

## VENTANAS

### Ventana de entrada

El efecto de una ventana de entrada,  $V$ , en un sistema con la configuración PVMCA, es equivalente al de la lámina  $F$  cuyo efecto se calculó anteriormente resultando la expresión (4.19). Por tanto la matriz de coeficientes de acoplamiento es:

$$\Gamma_V = \begin{pmatrix} -\rho_0 & -\rho_0 \tan P \\ \rho_0 \cot P & \rho_0 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Si se considera que la ventana se comporta como una lámina ligeramente birrefringente cuyo azimut con respecto al eje rápido es  $V$ , cuyo pequeño retardo es  $t_{2V}$  y suponiendo que la matriz de Jones que representa la ventana no tiene elementos fuera de la diagonal, entonces se obtiene que :

$$T_V = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 - it_{2V} \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Multiplicando por las matrices de rotación  $V$  y rotación  $-V$  se encuentra que

$$\begin{aligned} \alpha_{11V} &= -\alpha_{22V} = \frac{1}{2} it_{2V} \cos 2V \\ \alpha_{12V} &= \alpha_{21V} = \frac{1}{2} it_{2V} \sen 2V \end{aligned} \quad (4.22)$$

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos, para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situada en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$ , teniendo en cuenta (4.13) y (4.10) es:

$$\boxed{\begin{aligned} \delta \Psi &= 0 \\ \delta \Delta &= +t_{2V} \cos 2V - t_{2V} \sen 2V \cot 2P \end{aligned}} \quad \text{zonas 1, 2, 3 y 4} \quad (4.23)$$

Luego se obtiene como conclusión que la inserción de una ventana a la entrada del sistema no introduce ningún error en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$ .

**Ventana de salida**

El efecto de una ventana de salida,  $V'$ , en una configuración PMV'CA puede calcularse utilizando el elemento equivalente PV''MCA por medio de la expresión

$$T_{V'} T_M = T_M (T_M^{-1} T_{V'} T_M) = T_M T_{V'} \quad (4.24)$$

donde  $T_M$  y  $T_{V'}$  la matriz de Jones que representa la muestra y la ventana de salida respectivamente, obteniéndose que

$$T_{V'} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & 1 + \alpha_{22} \end{pmatrix} \quad (4.25)$$

Por tanto ya tenemos una configuración tipo PFMCA y podemos aplicar (4.19) resultando que la matriz de los coeficientes de acoplamiento es

$$\Gamma_{V'} = \begin{pmatrix} -\rho_0 & -\tan P \\ \rho_0^2 \cot P & \rho_0 \end{pmatrix} \quad (4.26)$$

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos, para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situada en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$ , teniendo en cuenta (4.13), (4.10) y (4.22) resulta ser:

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = +\frac{1}{2} t_{2V'} \text{sen}2V' \cos2A \text{sen}2P \\ \delta\Delta = +t_{2V'} \cos2V' \end{array} \quad \text{zonas 1 y 4} \quad (4.27)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -\frac{1}{2} t_{2V'} \text{sen}2V' \cos2A \text{sen}2P \\ \delta\Delta = +t_{2V'} \cos2V' \end{array} \quad \text{zonas 2 y 3} \quad (4.28)$$

Se puede apreciar que una ventana a la salida del sistema introduce un error tanto en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$  como en la del parámetro  $\Delta$ .

**COMPENSADOR****Imperfección del compensador**

Para considerar el efecto de un compensador no ideal se introduce una lámina  $F$  que da cuenta de las imperfecciones del compensador, entre la muestra y el compensador, quedando la configuración de la forma PMFCA. Si se expresa en matrices de Jones y utilizando la expresión (4.14) se obtiene que

$$T_{C_{real}} = T_{C_{ideal}} (T_{C_{ideal}}^{-1} T_{C_{real}}) = T_{C_{ideal}} T_F \quad (4.29)$$

El efecto es el mismo que el de una ventana de salida y por tanto aplicamos el mismo procedimiento: para obtener una configuración tipo PFMCA cuyo efecto se calculó en (4.19) se tiene en cuenta que

$$T_F T_M = T_M (T_M^{-1} T_F T_M) = T_M T'_F \quad (4.30)$$

Siendo  $T_M$  y  $T_F$  la matriz de Jones que representa la muestra y la lámina con las imperfecciones respectivamente. Desarrollando estas expresiones se obtiene que la matriz de los coeficientes de acoplamiento es

$$\Gamma_C = \begin{pmatrix} \frac{\eta_C \tan P \sec^2 C \tan(A-C)}{[1 - \eta_C \tan C \tan(A-C)]^2} & -\frac{\tan P \sec^2 C}{[1 - \eta_C \tan C \tan(A-C)]^2} \\ \frac{\eta_C \tan P \sec^2 C \tan(A-C)}{[1 - \eta_C \tan C \tan(A-C)]^2} & -\frac{\tan P \sec^2 C \tan(A-C)}{[1 - \eta_C \tan C \tan(A-C)]^2} \end{pmatrix} \quad (4.31)$$

Si el compensador es una lámina  $\lambda/4$  ideal introducirá un desfase  $-i$  entre las componentes del campo eléctrico paralelas a su ejes lento y rápido. Si denotamos como  $t_{1c} + it_{2c}$  a la desviación de esa amplitud compleja introducida por el compensador real se tiene:

$$\eta_C = T_C e^{i\delta_C} = -i + (t_{1c} + it_{2c}) \approx (1 - t_{2c}) e^{-i\left(\frac{\pi}{2} - t_{1c}\right)}, \quad (4.32)$$

donde no se han considerado elementos fuera de la diagonal en la matriz de Jones que representa al compensador con sus imperfecciones. Por tanto,  $t_{1c}$  representa la desviación de  $\pi/2$  del retardo relativo introducido por el compensador y  $t_{2c}$  representa la desviación de la unidad de la atenuación relativa del compensador. Utilizando las expresiones (4.13) y (4.10) se obtiene que:

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -\frac{1}{2} t_{1c} \operatorname{sen} 2P \cos 2A \\ \delta\Delta = -t_{2c} \cos 2A \end{array} \quad \text{zonas 1 y 2} \quad (4.33)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = +\frac{1}{2} t_{1c} \operatorname{sen} 2P \cos 2A \\ \delta\Delta = -t_{2c} \cos 2A \end{array} \quad \text{zonas 3 y 4} \quad (4.34)$$

Luego la desviación de  $\pi/2$  de retardo introducido por el compensador causa un error en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$ . Por otro lado, la atenuación relativa entre los ejes rápido y lento produce un error en la medida del parámetro  $\Delta$ .

**Error en el azimut del compensador**

Derivando la expresión (4.11) obtenemos el coeficiente de acoplamiento

$$\xi_c = -\frac{\tan P \sec^2 C [1 - \eta_c \sec^2(A - C) - \eta_c^2 \tan^2(A - C)]}{[1 - \eta_c \tan C \tan(A - C)]^2} \quad (4.35)$$

La incertidumbre sobre los parámetros elipsométricos para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$  teniendo en cuenta (4.13), (4.10) y siendo  $\delta C$  es el error en el azimut es:

$$\begin{array}{l} \delta \Psi = +\text{sen}2P \text{sen}2A \delta C \\ \delta \Delta = -2\delta C \end{array} \quad \text{zona 1} \quad (4.36)$$

$$\begin{array}{l} \delta \Psi = +\text{sen}2P \text{sen}2A \delta C \\ \delta \Delta = +2\delta C \end{array} \quad \text{zona 2} \quad (4.37)$$

$$\begin{array}{l} \delta \Psi = -\text{sen}2P \text{sen}2A \delta C \\ \delta \Delta = -2\delta C \end{array} \quad \text{zona 3} \quad (4.38)$$

$$\begin{array}{l} \delta \Psi = -\text{sen}2P \text{sen}2A \delta C \\ \delta \Delta = +2\delta C \end{array} \quad \text{zona 4} \quad (4.39)$$

Por consiguiente, un error en la determinación del azimut del compensador produce un error en la medida de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

**POLARIZADOR****Imperfección del polarizador**

Tanto para el polarizador como para el analizador no es posible seguir el método utilizado hasta ahora debido a que las matrices que representan a un polarizador y a un analizador ideales son singulares. Por tanto, no es posible hallar su matriz inversa para calcular la lámina que representa sus imperfecciones.

Un polarizador lineal no ideal transmite luz elípticamente polarizada en una pequeña proporción. El vector de Jones que describe la luz a la salida del polarizador referido al sistema de coordenadas paralelo a los ejes de transmisión y extinción del polarizador es:

$$\vec{E}_{p_0}^{te} = A_c \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha_p \end{pmatrix} \quad (4.40)$$

Introduciendo este vector de Jones en la expresión (3.9) se obtiene que la expresión (3.19) se modifica resultando:

$$\rho = \rho_0 \frac{1 + \alpha_P \cot P}{1 - \alpha_P \tan P} \quad (4.41)$$

Teniendo en cuenta que  $|\alpha_P| \ll 1$  se puede realizar un desarrollo lineal y obtener el coeficiente de acoplamiento:

$$\gamma_P = -\sec^2 P \frac{\tan C + \eta_C \tan(A - C)}{1 - \eta_C \tan C \tan(A - C)} \quad (4.42)$$

El coeficiente  $\alpha_P$  puede expresarse de la siguiente forma:

$$\alpha_P = t_{1P} + it_{2P}, \quad (4.43)$$

donde  $t_{1P}$  representa el pequeño azimut y  $t_{2P}$  la pequeña elipticidad de la polarización después del polarizador imperfecto referenciado a los ejes de transmisión y extinción.

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos, para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$  teniendo en cuenta (4.13) y (4.10) es

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = t_{1P} \\ \delta\Delta = +\frac{2}{\text{sen}2P} t_{2P} \end{array} \quad \text{zona 1} \quad (4.44)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -t_{1P} \\ \delta\Delta = -\frac{2}{\text{sen}2P} t_{2P} \end{array} \quad \text{zona 2} \quad (4.45)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = t_{1P} \\ \delta\Delta = -\frac{2}{\text{sen}2P} t_{2P} \end{array} \quad \text{zona 3} \quad (4.46)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -t_{1P} \\ \delta\Delta = +\frac{2}{\text{sen}2P} t_{2P} \end{array} \quad \text{zona 4} \quad (4.47)$$

Por tanto, el giro en azimut introducido a la polarización por un polarizador real introduce un error en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$ . Por otro lado, la pequeña elipticidad introducida produce un error en la determinación del parámetro  $\Delta$ .

#### **Error en el azimut del polarizador**

Derivando la expresión (4.11) obtenemos el coeficiente de acoplamiento

$$\xi_P = -\sec^2 P \frac{\tan C + \eta_C \tan(A - C)}{1 - \eta_C \tan C \tan(A - C)} \quad (4.48)$$

Como se puede observar las expresiones de los coeficientes de acoplamiento correspondientes a los errores en el azimut y de la imperfección del polarizador son idénticos.

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos, para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$ , siendo  $\delta P$  el error en el azimut del polarizador y teniendo en cuenta (4.13) y (4.10), resulta ser:

$$\begin{array}{|l} \delta\Psi = +\delta P \\ \delta\Delta = 0 \end{array} \quad \text{zonas 1 y 2} \quad (4.49)$$

$$\begin{array}{|l} \delta\Psi = -\delta P \\ \delta\Delta = 0 \end{array} \quad \text{zonas 3 y 4} \quad (4.50)$$

Luego un error en la determinación del azimut del polarizador produce un error únicamente en la determinación del parámetro elipsométrico  $\Psi$ . Además, el módulo del error producido en  $\Psi$  es el error cometido en la determinación del azimut del polarizador. Este resultado es coherente, ya que la posición del polarizador para la que se obtiene un nulo es directamente el valor de  $\Psi$  como se comentó en el apartado 3.5. y se recordó en el apartado 4.2.5. Por lo tanto, el error cometido en la medida del azimut del polarizador será idéntico al realizado en la medida de  $\Psi$ .

## ANALIZADOR

### Imperfección del analizador

Un analizador imperfecto se representa en el formalismo de Jones como una matriz 2x2 que tiene elementos fuera de la diagonal:

$$T_A^{te} = K_A \begin{pmatrix} 1 + \alpha_{11A} & \alpha_{12A} \\ \alpha_{21A} & \alpha_{22A} \end{pmatrix} \quad |\alpha_{ijA}| \ll 1 \quad (4.51)$$

Si se calcula el campo eléctrico a la salida del analizador  $\vec{E}_{A0}^{te}$  a partir del campo a la entrada del analizador  $\vec{E}_{Ai}^{te}$  referenciado a los ejes de transmisión y extinción del analizador y se halla la intensidad de la señal detectada  $I_D = |\vec{E}_{A0}^{te}|^2$  se puede comprobar que los coeficientes  $\alpha_{21A}$  y  $\alpha_{22A}$  sólo aparecen en segundo orden. Por consiguiente, estos elementos pueden despreciarse. Por otro lado, la intensidad detectada alcanza un mínimo cuando:

$$\frac{\partial I_D}{\partial P} = \frac{\partial I_D}{\partial A} = 0 \quad (4.52)$$

Lo que implica que, despreciando los términos de segundo orden:

$$(1 + \alpha_{11A}) E_{Ait} + \alpha_{12A} E_{Aie} = 0, \quad (4.53)$$

donde  $E_{A_{it}}$  es la componente del campo paralela al eje de transmisión a la salida del analizador y  $E_{A_{ie}}$  es la componente paralela al eje de extinción a la salida del analizador.

Sustituyendo los valores  $E_{A_{it}}$  y  $E_{A_{ie}}$  obteniéndolo a partir de la expresión (3.9) y teniendo en cuenta que  $\vec{E}_{S_0}^{xy} = \vec{E}_{A_i}^{xy}$  se llega a que

$$\rho = \rho_0 - \alpha_{12} \eta_C \tan P \frac{\sec^2 C \sec^2 (A - C)}{[1 - \eta_C \tan(A - C) \tan C]^2} \quad (4.54)$$

De donde, finalmente, se obtienen los elementos de matriz de los coeficientes de acoplamiento:

$$\Gamma_A = \begin{pmatrix} 0 & -\eta_C \tan P \frac{\sec^2 C \sec^2 (A - C)}{[1 - \eta_C \tan(A - C) \tan C]^2} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

El coeficiente  $\alpha_{12}$  puede expresarse de la siguiente forma:

$$\alpha_{12} = t_{1A} + it_{2A} \quad (4.56)$$

La incertidumbre de la medida de los parámetros elipsométricos para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$  teniendo en cuenta (4.13) y (4.10) es

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -t_{2A} \text{sen}2P \\ \delta\Delta = +2t_{1A} \end{array} \quad \text{zona 1} \quad (4.57)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = +t_{2A} \text{sen}2P \\ \delta\Delta = -2t_{1A} \end{array} \quad \text{zona 2} \quad (4.58)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = +t_{2A} \text{sen}2P \\ \delta\Delta = +2t_{1A} \end{array} \quad \text{zona 3} \quad (4.59)$$

$$\begin{array}{l} \delta\Psi = -t_{2A} \text{sen}2P \\ \delta\Delta = -2t_{1A} \end{array} \quad \text{zona 4} \quad (4.60)$$

Luego la imperfección del analizador produce un error en la medida de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ .

**Error en el azimut del analizador**

Derivando la expresión (4.11) obtenemos el coeficiente de acoplamiento

$$\xi_A = -\frac{\eta_C \tan P \sec^2 C \sec^2 (A - C)}{[1 - \eta_C \tan C \tan (A - C)]^2} \quad (4.61)$$

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos, para el caso en que el compensador es una lámina  $\lambda/4$  situado en las posiciones  $C = +\pi/4$  y  $C = -\pi/4$ , siendo  $\delta A$  el error en el azimut del analizador y teniendo en cuenta (4.13) y (4.10), resulta ser:

$$\begin{array}{|l} \delta \Psi = 0 \\ \delta \Delta = +2\delta A \end{array} \quad \text{zonas 1 y 3} \quad (4.62)$$

$$\begin{array}{|l} \delta \Psi = 0 \\ \delta \Delta = -2\delta A \end{array} \quad \text{zonas 2 y 4} \quad (4.63)$$

Luego un error en la determinación del azimut del analizador produce un error únicamente en la determinación del parámetro elipsométrico  $\Delta$ . Además, el módulo del error producido en  $\Delta$  es el doble del error cometido en la determinación del azimut del analizador. De nuevo este resultado es intuitivo, ya que la posición del analizador para la que se obtiene un nulo es la mitad del valor de  $\Delta$  al que hay que añadir o substrair  $\pi/2$  como se comentó en el apartado 3.5. y se recordó en el apartado 4.2.5. Por lo tanto, el error cometido en la medida del azimut del analizador será la mitad del realizado a la medida de  $\Psi$ .

**Resumen de las incertidumbres**

En la Tabla 8 y la Tabla 9 se resumen las incertidumbres obtenidas para todos los resultados anteriores. En las zonas 2, 3 y 4 únicamente se muestra el signo del término ya que el módulo es el mismo que el de la zona 1 para todos los casos.

dY		zona 1	2	3	4
Polarizador	Imperfección	$+t_p$	-	+	-
	Azimut	$+\delta P$	+	-	-
Compensador	Imperfección	$-\frac{1}{2}t_{1C} \text{sen}2P \text{cos}2A$	-	+	+
	Azimut	$+\text{sen}2P \text{sen}2A \delta C$	+	-	-
Analizador	Imperfección	$-t_{2A} \text{sen}2P$	+	+	-
	Azimut	0	0	0	0
Ventanas	Entrada	0	0	0	0
	Salida	$+\frac{1}{2}t_{2V} \text{sen}2V' \text{cos}2A \text{sen}2P$	-	-	+

**Tabla 8.** Resumen de las contribuciones a la incertidumbre a la medida de  $\Psi$  en las cuatro zonas.

dD		zona 1	2	3	4
Polarizador	Imperfección	$+\frac{2}{\text{sen}2P}t_{2P}$	-	-	+
	Azimet	0	0	0	0
Compensador	Imperfección	$-t_{2C} \cos 2A$	-	-	-
	Azimet	$-2\delta C$	+	-	+
Analizador	Imperfección	$+2t_{1A}$	-	+	-
	Azimet	$+2\delta A$	-	+	-
Ventanas	Entrada	$+t_{2V} \cos 2V - t_{2V} \text{sen} 2V \cot 2P$	+	+	+
	Salida	$+t_{2V'} \cos 2V'$	+	+	+

**Tabla 9.** Resumen de las contribuciones a la incertidumbre en la medida de  $\Delta$  en las cuatro zonas.

#### 4.4.2. Disminución de los errores sistemáticos: medias a dos y cuatro zonas

Todo el desarrollo anterior tenía como objetivo el conocimiento de la contribución de las diferentes fuentes de error a la incertidumbre de la medida elipsométrica para la eliminación o minimización de los errores sistemáticos.

El análisis de los resultados obtenidos, resumidos en la Tabla 8 y la Tabla 9, permiten desarrollar una técnica basada en la media de las medidas en las diferentes zonas. Con la llamada media de dos zonas y media de cuatro zonas es posible la eliminación de casi todas las contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre en primer orden.

##### Media de dos zonas

Estudiando las expresiones de los errores en las medidas en cada zona, podemos observar los diferentes signos de contribuciones idénticas en módulo. Por eso, si realizamos la media de las medidas realizadas en las zonas conjugadas (1,3) y (1,4) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\bar{\Psi}_{1,3} &= -\frac{P_3 - P_1}{2} & \bar{\Psi}_{2,4} &= -\frac{P_4 - P_2}{2} \\ \bar{\Delta}_{1,3} &= (A_3 + A_1) & \bar{\Delta}_{2,4} &= -(A_2 + A_4)\end{aligned}\quad (4.64)$$

Los errores residuales son:

$$\begin{aligned}\delta\bar{\Psi}_{1,3} &= -\delta\bar{\Psi}_{2,4} = +t_{1P} + t_{2A} \text{sen} 2P \\ \delta\bar{\Delta}_{1,3} &= +\frac{2}{\text{sen} 2P} t_{2P} + 2t_{1A} + 2\delta A - 2\delta C + t_{2V} \cos 2V + t_{2V'} \cos 2V' \\ \delta\bar{\Delta}_{2,4} &= -\frac{2}{\text{sen} 2P} t_{2P} - 2t_{1A} - 2\delta A + 2\delta C + t_{2V} \cos 2V + t_{2V'} \cos 2V'\end{aligned}\quad (4.65)$$

En la Tabla 10 se resume los errores que han sido eliminados:

Media de dos zonas		$\delta\Psi$	$\delta\Delta$
Polarizador	Imperfección	No	No
	Azimut	Sí	Sí
Compensador	Imperfección	Sí	Sí
	Azimut	Sí	No
Analizador	Imperfección	No	Sí
	Azimut	Sí	No
Ventanas	Entrada	Sí	No
	Salida	Sí	No

**Tabla 10.** Resumen de las contribuciones eliminadas con la media de dos zonas.

### Media de cuatro zonas

De forma análoga se puede realizar una media de cuatro zonas:

$$\begin{cases} \bar{\Psi}_{1,2,3,4} = -\frac{P_3 - P_1 + P_4 - P_2}{4} \\ \bar{\Delta}_{1,2,3,4} = \frac{A_1 + A_3 - A_2 - A_4}{2} \end{cases} \quad (4.66)$$

los errores residuales son:

$$\begin{aligned} \delta\bar{\Psi}_{1,2,3,4} &= 0 \\ \delta\bar{\Delta}_{1,2,3,4} &= +t_{2V} \cos 2V + t_{2V'} \cos 2V' \end{aligned} \quad (4.67)$$

En la Tabla 11 se resume los errores que han sido eliminados:

Media de cuatro zonas		$\delta\Psi$	$\delta\Delta$
Polarizador	Imperfección	Sí	Sí
	Azimut	Sí	Sí
Compensador	Imperfección	Sí	Sí
	Azimut	Sí	Sí
Analizador	Imperfección	Sí	Sí
	Azimut	Sí	Sí
Ventanas	Entrada	Sí	No
	Salida	Sí	No

**Tabla 11.** Resumen de las contribuciones eliminadas con la media de dos zonas.

En conclusión, con la media de cuatro zonas se eliminan todos los errores de primer orden que se han considerado en esta sección excepto los introducidos por las ventanas en el parámetro elipsométrico  $\Psi$ . Por tanto esta técnica es de gran relevancia para obtener medidas elipsométricas con la mayor exactitud posible.

Conviene reseñar que, mediante la media de dos y cuatro zonas y la adecuada suma y/o resta es posible hallar algunos de los valores que caracterizan la imperfección de los elementos ópticos del elipsómetro de nulo tales como  $t_p$  o  $t_{ic}$  utilizando (4.65) y (4.67).

## 4.5. Medidas en muestras patrón

Para verificar la exactitud de las medidas del elipsómetro nulo, se midieron algunas muestras patrón cuyas características fueron acreditadas por el suministrador. En este apartado se exponen los resultados obtenidos y la comparación con los valores esperados.

La estimación de la incertidumbre de medida se calculó con las contribuciones de la incertidumbre de medida de los azimuts de los componentes que es la única magnitud conocida (Tabla 2).

$$\delta P = \delta C = \delta A = 0.08^\circ \quad (4.68)$$

Obviamente, la incertidumbre sin las otras contribuciones está subvalorada, pero resulta indicativa de la mejora introducida al realizar la media a dos y cuatro zonas cuando se comparan los resultados con la muestra patrón. La incertidumbre  $u(\Psi)$  de la medida de  $\Psi$  y la incertidumbre  $u(\Delta)$  de la medida de  $\Delta$  se obtuvo de la siguiente expresión [2][3]:

$$\begin{aligned} u(\Psi) &= \sqrt{[u_p(\Psi)]^2 + [u_c(\Psi)]^2 + [u_A(\Psi)]^2} \\ u(\Delta) &= \sqrt{[u_p(\Delta)]^2 + [u_c(\Delta)]^2 + [u_A(\Delta)]^2} \end{aligned} \quad (4.69)$$

donde  $u_p(\Psi)$  denota la contribución del azimut del polarizador a la incertidumbre de la medida de  $\Psi$  y análogamente los demás términos. Estas contribuciones corresponden a las expresiones de la Tabla 7 y la Tabla 8. La incertidumbre de medida en el índice de refracción se calculó a partir de estos datos siguiendo el apartado 3.8. con la expresión (3.53).

### 4.5.1. Sílice fundida

Esta muestra consiste en un vidrio de sílice fundida cuyo valor del índice de refracción es  $n_D = 1.4584$ . Este valor coincide con el tabulado en las referencias [5] y que para la longitud de onda del He-Ne es  $n_{633} = 1.4570$ .

El ángulo de incidencia al que se realizaron las medidas fue  $74.07^\circ \pm 0.02^\circ$ . Se obtuvieron los siguientes resultados para de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  para las diferentes medidas:

	$\Psi$	$\Delta$
<b>Zona 1</b>	$0.468 \pm 0.002$	$-0.006 \pm 0.004$
<b>Zona 3</b>	$0.474 \pm 0.002$	$-0.003 \pm 0.004$
<b>Zona 2</b>	$0.470 \pm 0.002$	$0.015 \pm 0.004$
<b>Zona 4</b>	$0.473 \pm 0.002$	$-0.003 \pm 0.004$

En los resultados se ha incluido la incertidumbre de medida considerando únicamente las contribuciones de la incertidumbre del azimut del polarizador, compensador y analizador.

De estas medidas se calcula el índice de refracción complejo de la muestra y su correspondiente incertidumbre tal y como se ha explicado anteriormente, considerando que el medio es masivo. Como se recordará en estos cálculos se incluía la contribución a la incertidumbre del error en la determinación del ángulo de incidencia. Los resultados que se obtienen se muestran a continuación. Se debe

resaltar que la incertidumbre realmente es mayor que la expresada en la tabla ya que hay que tener en cuenta las otras contribuciones desconocidas por nosotros como se mencionó anteriormente.

RESULTADOS		Zona 1	Zona 3	Zona 2	Zona 4
<b>Medida en 1 zona<sup>a</sup></b>	$n$	$1.465 \pm 0.005$	$1.449 \pm 0.005$	$1.461 \pm 0.005$	$1.453 \pm 0.005$
	$\kappa$	$0.007 \pm 0.005$	$0.003 \pm 0.005$	$-0.017 \pm 0.005$	$0.003 \pm 0.005$
<b>Media 2 zonas</b>	$n$	$1.457 \pm 0.001$		$1.457 \pm 0.001$	
	$\kappa$	$0.005 \pm 0.005$		$-0.007 \pm 0.005$	
<b>Media 4 zonas</b>	$n$	$1.457 \pm 0.001$			
	$\kappa$	$-0.0008 \pm 0.001$			

Si se comparan estos resultados con los esperados, debido a que el índice de refracción de la muestra es conocido se obtienen las siguientes desviaciones con respecto al valor esperado:

DESVIACIONES		Zona 1	Zona 3	Zona 2	Zona 4
<b>Medida en 1 zona</b>	$\delta n$	+0.008	-0.008	+0.004	-0.004
	$\delta \kappa$	+0.007	+0.003	-0.017	+0.003
<b>Media 2 zonas</b>	$\delta n$	-0.0002		-0.0002	
	$\delta \kappa$	+0.005		-0.007	
<b>Media 4 zonas</b>	$\delta n$	-0.0002			
	$\delta \kappa$	-0.0008			

En la medida realizada a una zona, la desviación con respecto a la muestra patrón es mayor, pero del mismo orden de magnitud que la incertidumbre calculada. Este resultado era esperado ya que no se han considerado el resto de las contribuciones. En cualquier caso es relevante observar que hasta el 60% de la desviación puede ser atribuible a los errores introducidos en la determinación de los azimuts. En la media de dos zonas los errores sistemáticos referidos a éstos son eliminados disminuyendo apreciablemente la desviación como el cálculo de incertidumbres predecía. La incertidumbre estimada sólo considera, entonces, la contribución debida a la determinación del ángulo de incidencia. En la media de cuatro zonas la desviación es la misma que la obtenida con la media de dos zonas para la parte real del índice de refracción. Puede observarse que la desviación con respecto al valor esperado es menor que la incertidumbre estimada. Por tanto, el cálculo de incertidumbres que se ha realizado concuerda con los resultados obtenidos sobre una muestra patrón, aunque no es completamente verificable debido al desconocimiento de las imperfecciones del elipsómetro.

En conclusión, la incertidumbre en la medida disminuye realizando media en dos y cuatro zonas, obteniéndose un valor del índice de refracción con una desviación del 0.0002 en la parte real del índice de refracción.

#### 4.5.2. Vidrio BK7

La siguiente muestra utilizada para determinar la exactitud del elipsómetro de nulo fue un vidrio BK7 de índice de refracción  $n_D = 1.5161$ . Comparando este valor con el de la bibliografía [6] podemos inferir que para la longitud de onda del He-Ne el índice esperado  $n_{633} = 1.5145$

El ángulo de incidencia al que se realizaron las medidas fue  $71.58^\circ \pm 0.02^\circ$ . Los resultados de la medida de los parámetros elipsométricos fueron:

	$\Psi$	$\Delta$
<b>Zona 1</b>	$0.388 \pm 0.002$	$0.009 \pm 0.004$
<b>Zona 3</b>	$0.396 \pm 0.002$	$-0.008 \pm 0.004$
<b>Zona 2</b>	$0.393 \pm 0.002$	$-0.006 \pm 0.004$
<b>Zona 4</b>	$0.393 \pm 0.002$	$-0.0006 \pm 0.004$

De forma análoga al ejemplo anterior, se ha incluido en los resultados la incertidumbre de medida estimada considerando únicamente las contribuciones de la incertidumbre del azimut del polarizador, compensador y analizador.

Siguiendo el mismo procedimiento, se calculó el índice de refracción complejo de la muestra considerando que es un medio masivo y se estimó la incertidumbre de medida. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

RESULTADOS		Zona 1	Zona 3	Zona 2	Zona 4
<b>Medida en 1 zona</b>	$n$	$1.526 \pm 0.005$	$1.507 \pm 0.005$	$1.514 \pm 0.005$	$1.514 \pm 0.005$
	$\kappa$	$-0.009 \pm 0.005$	$0.006 \pm 0.005$	$0.008 \pm 0.005$	$0.001 \pm 0.005$
<b>Media 2 zonas</b>	$n$	$1.516 \pm 0.001$		$1.514 \pm 0.001$	
	$\kappa$	$-0.0005 \pm 0.005$		$-0.003 \pm 0.005$	
<b>Media 4 zonas</b>	$n$	$1.515 \pm 0.001$			
	$\kappa$	$0.001 \pm 0.001$			

Y las desviaciones con respecto al valor esperado de la parte real del índice de refracción fueron:

DESVIACIONES		Zona 1	Zona 3	Zona 2	Zona 4
<b>Medida en 1 zona</b>	$\delta n$	+0.01	-0.008	+0.0002	-0.0002
	$\delta \kappa$	-0.009	+0.006	+0.008	+0.001
<b>Media 2 zonas</b>	$\delta n$	+0.002		+0.0002	
	$\delta \kappa$	-0.0005		-0.003	
<b>Media 4 zonas</b>	$\delta n$	+0.0008			
	$\delta \kappa$	+0.001			

En este caso se puede observar como la desviación en las zonas pares (2 y 4) es sólo de 0.0002 frente a la de la media de cuatro zonas que es 0.0008. Esto es debido a que, aunque se hayan eliminado los errores sistemáticos de primer orden mediante la media a 4 zonas, otros errores sistemáticos permanecen, como los relativos a la medida del ángulo de incidencia. Se puede observar que la incertidumbre estimada para la media a 4 zonas es mayor que la desviación con respecto al valor esperado.

En conclusión, el cálculo de incertidumbres está en consonancia con los resultados experimentales sobre muestras patrón. De hecho las desviaciones son menores que las incertidumbres estimadas para la medida a pesar de que éstas no consideraron todas las contribuciones posibles. La parte real del índice de refracción pudo ser medido con una desviación con respecto al valor esperado menor que 0.0008.

## 4.6. Conclusiones

---

En este capítulo se ha descrito detalladamente un elipsómetro de nulo desarrollado por nosotros. Así mismo, se han expuesto los procedimientos de calibración y alineamiento del instrumento y las técnicas de adquisición de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . También se ha estimado la incertidumbre de medida considerando las imperfecciones de los elementos ópticos y los errores en la determinación de sus azimuts. La media a dos y cuatro zonas es una técnica que permite disminuir drásticamente los errores sistemáticos de la medida. Esto último se comprobó mediante la medida de muestras patrón cuyo índice de refracción es conocido, obteniéndose desviaciones con respecto al valor esperado menores de 0.0008 en la parte real del índice de refracción. Por tanto, el elipsómetro de nulo desarrollado es un instrumento de alta exactitud en la medida de las propiedades ópticas de los materiales.

## 4.7. Referencias

---

- [1] "Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología", Centro Español de Metrología, ISBN 84-606-2193-6, Madrid (1994).
- [2] "Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones", CEA-ENAC-LC/02 (1998).
- [3] "Guide to the expression of uncertainty in measurement", International Standardization Organization, Ginebra (1995).
- [4] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, "Ellipsometry and polarized light" (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- [5] "Handbook of optical constants of solids", E. D. Palik, Academic Press, San Diego (1998).
- [6] Catálogo de vidrios ópticos de SCHOTT (1996).

# 5

## Elipsómetro espectroscópico

En este capítulo se detallan los pormenores experimentales del elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA, instrumento principal de esta investigación. Tanto los componentes, como los procedimientos de alineamiento y calibración se describen en los siguientes apartados. También se detalla el cálculo de incertidumbres, así como las ampliaciones diseñadas y desarrolladas para la optimización de las medidas a realizar en los casos de interés en nuestra investigación.

### INDICE

- 5.1. Dispositivo experimental
- 5.2. Procedimiento de medida
  - 5.2.1. Requisitos de la muestra
  - 5.2.2. Selección del ángulo de incidencia
  - 5.2.3. Encendido
  - 5.2.4. Alineamiento de la muestra
  - 5.2.5. Ajuste de las rendijas del monocromador
  - 5.2.6. Parámetros de medida
  - 5.2.7. Adquisición de la medida
- 5.3. Alineamiento y calibración
  - 5.3.1. Alineamiento de los componentes del instrumento
  - 5.3.2. Instalación de la lámpara de xenón
  - 5.3.3. Calibración del monocromador
  - 5.3.4. Calibración de la polarización residual de la lámpara
  - 5.3.5. Calibración de la no-linealidad del detector
  - 5.3.6. Calibración del plano de incidencia
  - 5.3.7. Calibración del ángulo de incidencia
  - 5.3.8. Comprobación final: medida en configuración en línea

- 5.4. Incertidumbre de medida
  - 5.4.1. Contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre de medida
  - 5.4.2. Disminución de los errores sistemáticos: media de dos zonas
  - 5.4.3. Contribuciones de los errores aleatorios a la incertidumbre de medida
  - 5.4.4. Disminución de los errores aleatorios: modo *tracking* y velocidad de rotación
- 5.5. El compensador acromático
  - 5.5.1. Justificación y requerimientos
  - 5.5.2. Diseños de compensadores acromáticos
  - 5.5.3. Compensador acromático CA-3
  - 5.5.4. Procedimiento de medida con el compensador acromático
- 5.6. Cámara climática
  - 5.6.1. Justificación y requerimientos
  - 5.6.2. Diseño
  - 5.6.3. Prestaciones de la cámara climática
- 5.7. Medidas de muestras patrón
  - 5.7.1. SiO<sub>2</sub> nativo sobre Si
  - 5.7.2. Vidrio BK7
- 5.8. Conclusiones
- 5.9. Referencias

## 5.1. Dispositivo experimental

El elipsómetro espectroscópico utilizado ha sido un elipsómetro espectroscópico de polarizador rotatorio desarrollado y fabricado por la compañía francesa SOPRA, modelo ES-4G. En la Figura 1 se muestra el instrumento.

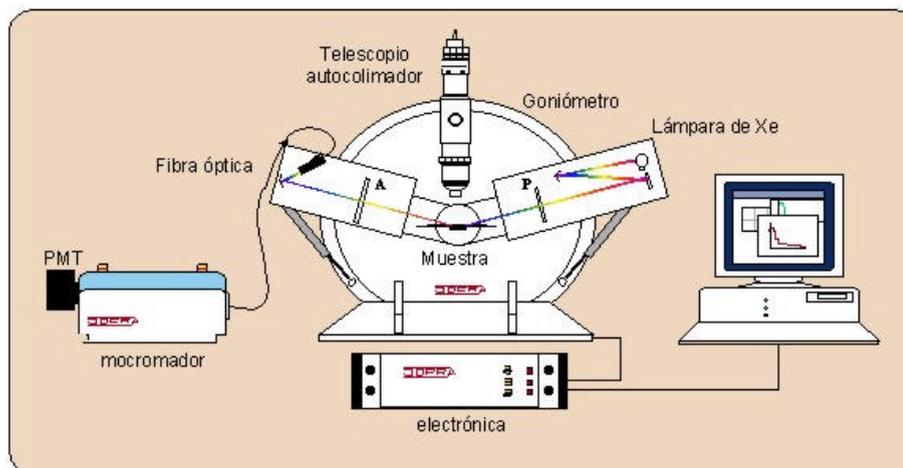


**Figura 1.** Elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA.

Las especificaciones del instrumento proporcionadas por el fabricante [1] son las siguientes:

Elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA	
Tiempo de medida:	0.3 s a 9999 s por $\lambda$ (dependiendo del tiempo de integración y el n° de muestras adquirida para $\lambda$ )
Tiempo de cálculo:	5 s a 1 m típicamente para el cálculo de todo el rango espectral
Intervalo espectral:	230 nm a 930 nm con una resolución de 0.05 nm a 313 nm
Repetibilidad:	$\pm 0.001$ para $\tan\Psi$ y $\pm 0.0015$ para $\cos\Delta$ a $45^\circ$ y 600 nm
Diámetro del haz:	3 mm nominal
Divergencia del haz:	$< 0.5$ mrad

**Tabla 1.** Especificaciones del elipsómetro espectroscópico ES-4G



**Figura 2.** Esquema de los componentes del elipsómetro espectroscópico

El elipsómetro ES-4G está compuesto por los componentes que aparecen esquemáticamente en la Figura 2 y que a continuación se describen [1]:

#### FUENTE DE ILUMINACIÓN

La fuente de iluminación utilizada en este elipsómetro es una lámpara de arco de xenón a alta presión, de 75 W con un intervalo espectral de 185 nm a 2000 nm. Usualmente se emplea el modelo L2174-01 de Hamamatsu cuya vida media es de 2000 horas.

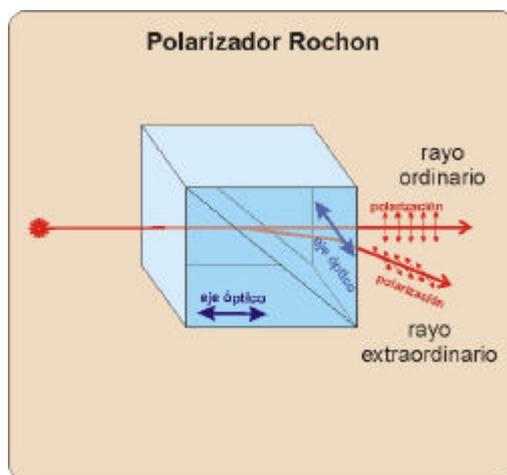
La fuente de alimentación está estabilizada, protegida para el encendido y dispone de un contador. La deriva que se obtiene es típicamente menor o igual al 0.5% en una hora.

Lámpara de xenón	
Potencia:	75 W
Distribución espectral: (debida a la ventana de sílice)	185-2000 nm
Temperatura de color:	6000° K
Estabilidad:	0.2 a 0.3 % pico a pico
Deriva:	± 0.5 % /hora
Tiempo de vida medio:	2000 h

**Tabla 2.** Características de la lámpara de xenón

#### POLARIZADOR

El polarizador es un cubo de cuarzo divisor de haz de tipo Rochon. En la Figura 3 se muestra esquemáticamente uno de estos elementos polarizadores.



**Figura 3.** Prisma polarizador del tipo Rochon. En la figura se indican los ejes ópticos de los cristales que forman el prisma.

Estos polarizadores ofrecen numerosas ventajas frente a los polarizadores de calcita en la aplicación a elipsómetros automáticos [2]. Los prismas de Rochon tienen una mayor transmitancia en el ultravioleta y generalmente presentan una deflexión menor del rayo que nominalmente no se desvía, debido al procedimiento de fabricación. Por contra, el cristal de cuarzo es ópticamente activo por lo que la polarización del haz de luz rota durante su propagación por el material. Además hay que tener en cuenta que producen una cierta cantidad de pseudo-despolarización. La causa es que el flujo incidente en el

detector tiene una sección finita y el ángulo rotado es diferente para cada uno de los rayos que viajan paralelos al eje óptico del dispositivo y que recorren diferentes longitudes de camino en el cristal.

Como el cuarzo presenta actividad óptica natural, los modos normales de polarización, o estados de polarización que al propagarse por el material no cambian a la salida, están elípticamente polarizados, aunque con una proporción pequeña entre los ejes de la elipse (del orden de 0.001-0.005). Todas estas consideraciones deben tenerse en cuenta para calcular y sustraer los errores sistemáticos de las medidas que resultan del movimiento sincrónico de los haces en el detector por zonas de diferente sensibilidad y en algunos casos dependientes de la polarización del haz.

El polarizador tiene un intervalo espectral de trabajo de 190 nm a 4000 nm. La desviación sufrida por el haz al atravesarlo es menor de 5". Este polarizador rota a 40 Hz. La exactitud en el posicionamiento mediante un codificador óptico es de 10".

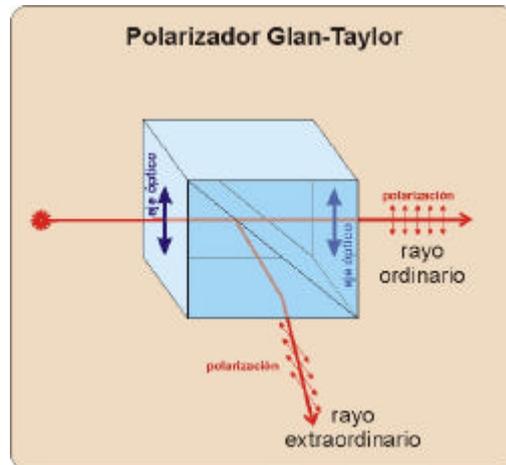
<b>Prisma polarizador de Rochon</b>	
Material	Cuarzo UV
Rango espectral	190-4000 nm
Montaje	Contactado ópticamente
Desviación del haz incidente	5"
Separación de haces polarizados	1.5° a 930 nm
Extinción	5x10 <sup>-4</sup> (mínimo)
Tamaño	8x8x24 mm
<b>Codificador óptico</b>	
Fuente de luz	Diodo GaAs
Nº pulsos por vuelta	256
Codificador de baja resolución	1 p/t
genera señales de salida en modo de colector abierto	Nivel alto: 5V Nivel bajo: <1V
Voltaje de alimentación	5 V ± 5% (I < 150 mA)
Precisión	± 10"
<b>Motor del polarizador</b>	
Potencia nominal	70 W
Voltaje nominal	22 V
Velocidad nominal	80 vueltas/s
Voltaje para ES4G	7 V
Velocidad para ES4G	40 vueltas/s
Frecuencia de la modulación de señal óptica	80 Hz
Realimentación con pulsos convertidos D/A del codificador	
Constante de tiempo mecánica	39.6 ms

**Tabla 3.** Características del prisma polarizador de Rochon, del codificador óptico y del motor del polarizador

## ANALIZADOR

Es un prisma de Glan-Taylor de calcita (Figura 4) con un intervalo espectral de 200 nm a 3000 nm. La precisión de posicionamiento obtenida con un motor paso-a-paso es de 0.005°.

Efectúa un posicionamiento dinámico durante las medidas que se denomina *tracking*. Consiste en utilizar la medida obtenida previamente de  $\Psi$  como valor para el ángulo del analizador. Para la primera medida se realiza primero una medida con el analizador situado a 45° y se utiliza el valor obtenido de  $\Psi$  para situar el analizador en la adquisición de la primera medida válida. Como explicará en el apartado 5.4., este procedimiento aumenta considerablemente la repetibilidad y exactitud del instrumento.



**Figura 4.** Prisma polarizador del tipo Glan-Taylor. En la figura se indican los ejes ópticos de los cristales que forman los prismas.

Prisma polarizador de Glan-Taylor	
Material	Calcita ( $\text{CaCO}_3$ )
Rango espectral	200-3000 nm
Montaje	Espaciado de aire
Desviación del haz incidente	15"
Separación de haces polarizados	1.5° a 930 nm
Extinción	$1 \times 10^{-5}$ (mínimo)
Máxima potencia incidente	10 W/cm <sup>2</sup>
Tamaño	8x8 mm
Motor del analizador	
Rango de rotación	360° (2°/vuelta del micrómetro de la montura)
Nº de pasos por vuelta	400
Exactitud de posicionamiento	0.005° (0.3')

**Tabla 4.** Características del prisma polarizador Glan-Taylor y del motor del analizador

## GONIÓMETRO

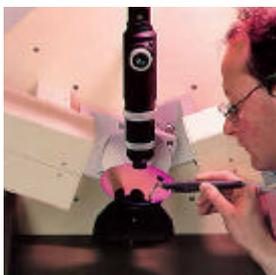
El brazo del polarizador y del analizador están montados sobre un soporte goniométrico que permite un intervalo de ángulos de incidencia de 45° a 90° por pasos de 5° o continuo con una resolución de 0.01°.

## PORTAMUESTRAS

El portamuestras es ajustable en tres ejes y está automatizado para la realización de medidas de exploración en diferentes áreas de las muestras. Permite movimientos automatizados de rotación de la muestra y desplazamiento en un eje posibilitando muestreos del espécimen de 1 a 1500 puntos.

**TELESCOPIO AUTOCOLIMADOR**

Telescopio autocolimador para un posicionamiento de la muestra rápido y preciso.



**Figura 5.** Telescopio autocolimador del elipsómetro ES-4G

**FIBRA ÓPTICA**

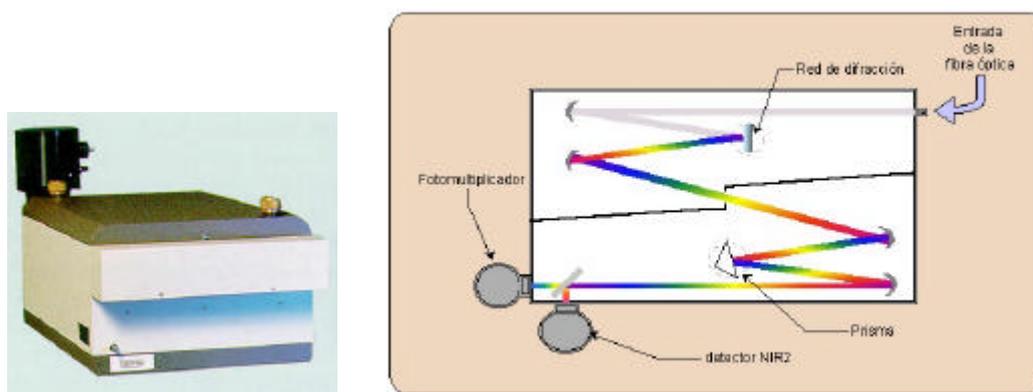
Es una fibra de sílice fundida con transmisión en el ultravioleta cercano con 200 micras de diámetro de núcleo y una longitud de 1.5 metros. Se utiliza para transmitir la señal óptica desde la salida del analizador hasta el monocromador.

Fibra óptica	
Diámetro del núcleo	200 $\mu\text{m}$
Longitud	1.5 m
Apertura numérica	0.18
Angulo de divergencia	20°
Transmisión a 280 nm	88 %
Intervalo espectral	200 a 2000 nm

**Tabla 5.** Características de la fibra óptica

**MONOCROMADOR**

Es un espectrómetro modelo DMS1 de SOPRA, con sistema dispersivo doble.



**Figura 6.** Monocromador modelo DMS1 de SOPRA.

Consiste en un montaje Czerny-Turner fuera de eje y asimétrico de dos etapas. La primera de longitud focal 200 mm con una red de difracción y la segunda de 500 mm de

longitud focal con un prisma. Las rendijas de entrada y salida son ajustables desde 20  $\mu\text{m}$  hasta 2 mm de ancho con una exactitud de  $\pm 2 \mu\text{m}$ . Cada vuelta del micrómetro corresponde a 100  $\mu\text{m}$  de apertura de la rendija correspondiente. La altura también puede ser ajustada de 0 a 10 mm. Existe una tercera rendija intermedia fija a 400  $\mu\text{m}$ . La longitud focal equivalente es de 750 mm, el rango espectral de 190 nm a 4000 nm, la resolución de 0.05 nm a 313 nm y la máxima velocidad de muestreo de 930 nm/m.

Prisma	
Material	Sílice ( $\text{SiO}_2$ )
Ángulo	30° (Configuración de Littrow)
Intervalo espectral	190-4000 nm
<i>La posición en longitud de onda se calcula por medio de una interpolación de Lagrange. Los parámetros de interpolación se obtienen a partir de una lista de valores experimentales (ver alineamiento).</i>	
Red de difracción	
Número de líneas	600 l/mm
Área de trabajo	52x52 mm
Ángulo	54° 6'
Eficiencia monocromática	64 % a 640 nm en el 4º orden
Intensidad del orden fantasma máximo	0.006 % del original en el 5º orden de la línea 546.1 nm

**Tabla 6.** Características del prisma y de la red de difracción del monocromador.

## DETECTORES

La etapa detectora del instrumento está constituida por dos detectores seleccionables en función del intervalo espectral deseado:

**Fotomultiplicador:** es un tubo fotomultiplicador de fotocátodo multialcalino (Hamamatsu R928), con un intervalo espectral de 185 a 900 nm que se utiliza como contador de fotones. Posee una baja corriente de oscuridad, 5nA (después de 30 minutos) equivalente a 40 cuentas/s; una alta sensibilidad de cátodo, 200  $\mu\text{A/lumen}$ , una alta sensibilidad de ánodo, 2000 A/lumen (a 1000 V), un rango dinámico de  $1 \times 10^{-6}$  y una linealidad de  $\pm 0.05\%$ .

**NEAR IR2:** Detector de germanio, para la detección en el infrarrojo cercano. Tiene un intervalo espectral de 800 nm a 1700 nm.

Fotomultiplicador	
Sensibilidad luminosa del cátodo	250 $\mu\text{A/Lm}$
Sensibilidad luminosa del ánodo	3000 A/lm
Corriente de oscuridad del ánodo	1 nA
Coeficiente Rojo/Blanco	0.350 (medido con un filtro rojo Toshiba R-68)
Alto voltaje	900 V (ajustable de 400-900V en la carcasa)

**Tabla 7.** Características del fotomultiplicador

**ELECTRÓNICA DE CONTROL**

Incluye un controlador de los motores paso-a-paso, la fuente de alimentación, el control de velocidad de la rotación del polarizador y la conexión IEEE 488. Toda la electrónica está alimentada a través de una fuente de alimentación regulada y electrónicamente.

Amplificador del contador de fotones	
Ancho de banda	100 MHz
Alimentación	+5 V / 0 V / -5V
Ajustes en la carcasa del detector	Nivel de discriminación
Electrónica compatible ECL	

**Tabla 8.** Características del amplificador del contador de fotones

**ORDENADOR**

El instrumento es controlado por medio de una conexión IEEE 488 por un ordenador personal. El software de control, Elli45, es el suministrado por SOPRA.

**5.2. Procedimiento de medida****5.2.1. Requisitos de la muestra**

- 1) **Tamaño de la muestra:** mayor de 10 mm<sup>2</sup>. Se debe tener en cuenta que para un ángulo de incidencia de 70° el tamaño de la mancha de luz es de aproximadamente 3x9 mm<sup>2</sup> y a 75° es de 3x12 mm<sup>2</sup>.
- 2) **Planitud de la muestra:** la muestra debe ser suficientemente plana. Típicamente una planitud mejor que 0.5 μm corresponde a una variación del ángulo de incidencia de 0.02° que corresponde a la exactitud del goniómetro.
- 3) **Calidad superficial:** la reflexión debe ser especular, por tanto, sin difusión. La existencia de difusión de la luz (*scattering*) causa pérdida en la exactitud de la medida. La muestra debe estar libre de grietas o puntos ya que despolarizará parcialmente la luz y, por tanto, reducirá la exactitud.
- 4) **Limpieza:** la muestra debe estar perfectamente limpia. Usualmente un método adecuado es, en primer lugar, la utilización de aire para eliminar las partículas que puedan rayar la superficie durante el proceso de limpieza, y posteriormente la limpieza con papel óptico y alcohol isopropílico. En cualquier caso, siempre es necesario consultar con el proveedor de la muestra el método más adecuado de limpieza.
- 5) **Homogeneidad:** en el caso de los recubrimientos es necesario que sean homogéneos en espesor e índice de refracción en todo el área de medida. Esto es fácilmente comprobable por simple inspección visual: el color de la muestra debe ser homogéneo en toda la superficie.
- 6) **Reflexiones en la cara posterior de la muestra:** en el caso de sustratos transparentes las reflexiones en la cara posterior producen errores en la medida elipsométrica. Algunos de los métodos para eliminar estas reflexiones no deseadas son:

- Esmerilar la superficie de la cara posterior.
- Mediante líquido de índices y otro sustrato de mayor grosor, frustrar la reflexión en la cara posterior.
- Cortar la muestra en forma de cuña.
- Utilizar un diafragma para eliminar el haz reflejado en esa superficie.

En las medidas expuestas en este trabajo siempre se utilizaron alguna de las dos primeras técnicas.

### 5.2.2. Selección del ángulo de incidencia

La selección del ángulo de incidencia es importante ya que la precisión y la exactitud de la medida dependen fuertemente de este parámetro entre otros. Además de un estudio de las incertidumbres de la medida (sección XX), suele ser interesante en los casos en los que se disponga de alguna información de la muestra, realizar alguna simulación del sistema a medir y estudiar la sensibilidad del parámetro de interés (espesor de una capa, índice de refracción, concentración de un componente...) con el ángulo de incidencia.

### 5.2.3. Encendido

La secuencia de encendido de elipsómetro espectroscópico es la siguiente:

- 1) Estabilizador de corriente.
- 2) Fuente de alimentación de la lámpara de xenón.
- 3) Cebador de la lámpara (mediante el pulsado rápido, inferior a 1s, del interruptor).
- 4) Módulo electrónico.
- 5) Controlador el polarizador y del analizador.
- 6) Telescopio autocolimador.
- 7) Ordenador

Con esta secuencia se minimiza el riesgo de que, entre otros efectos, la perturbación electromagnética originada durante el encendido de la lámpara dañe los sistemas de almacenamiento magnético del ordenador (disco duro u otros).

### 5.2.4. Alineamiento de la muestra

El alineamiento de la muestra se realiza con la ayuda del telescopio autocolimador. Una vez situada la muestra se puede comprobar que esta correctamente posicionada, situando el monocromador en una longitud de onda en la se conozca que se adquiere suficiente luz (446 nm, 823 nm...) y observando el cambio de la intensidad obtenida con variaciones en la inclinación de la muestra y/o el desplazamiento de la misma en el eje vertical, para finalmente situar la muestra en la posición de máxima señal.

### 5.2.5. Ajuste de las rendijas del monocromador

Las rendijas del monocromador deben ser ajustadas para cumplir de forma aceptable el compromiso de obtener suficiente señal y de esta forma obtener un

adecuado coeficiente señal-ruido, y por otro lado, no saturar el detector en ninguna de las medidas realizadas en el rango espectral. Debe tenerse en cuenta que la reflectividad de la muestra varía espectralmente y que la lámpara de iluminación tiene picos característicos en determinadas longitudes de onda. Aunque en la mayoría de las medidas no es crítico, es necesario recordar que la anchura de las rendijas determinará la resolución del monocromador.

Para seleccionar la anchura adecuada de las rendijas se sitúa el monocromador en algunos de los picos espectrales conocidos existentes dentro del rango de medida (446 nm, 823 nm...) y se ajusta la anchura hasta obtener una señal en torno a las 120,000 cuentas por cada 10 vueltas del polarizador.

### 5.2.6. Parámetros de medida

La medida elipsométrica está automatizada para el elipsómetro ES-4G. Previamente al inicio de la misma es necesario la selección de algunos parámetros:

- 1) **Número máximo de fotones:** la medida para una determinada longitud de onda se realizará adquiriendo la intensidad recibida por el detector hasta que el número de cuentas sea igual al valor de este parámetro. El valor que usualmente es adecuado es  $10^6$  de fotones.
- 2) **Número máximo de vueltas del polarizador:** la medida para una determinada longitud de onda se realizará adquiriendo la intensidad recibida por el detector hasta que el número de vueltas del polarizador sea igual al valor de este parámetro. En caso de que antes de realizar las vueltas del polarizador se obtenga el número de fotones determinado en el parámetro anterior la adquisición finalizará. El valor que usualmente es adecuado es 4000 vueltas, que es el máximo permitido. De esta forma aseguramos que la intensidad es la máxima posible durante la adquisición. En cualquier caso, para medidas rápidas, 1000 vueltas puede ser un valor aceptable.
- 3) **Angulo de incidencia:** es el ángulo de incidencia al que estamos realizando la adquisición. Quedará registrado en el fichero de datos medidos.
- 4) **Intervalo espectral:** determina el rango en el que se realizarán las medidas. El máximo posible en la práctica para muchas muestras es de 300 nm a 850 nm.
- 5) **Número de puntos espectrales:** es el número de puntos espectrales donde se realizarán las medidas elipsométricas. Existe un compromiso a la hora de determinar el valor de este parámetro entre el tiempo total de medida, y la mejora en el análisis de la muestra.
- 6) **Número de medidas por longitud de onda:** es posible realizar varias medidas por cada longitud de onda y realizar la media de ellas. Para muchas de las muestras habituales no es necesaria esta opción, pero para algunos casos (sustratos transparentes con baja reflectividad) la media de 3-4 medidas disminuye notablemente la incertidumbre de la medida.
- 7) **Ruido de fondo:** es el número de cuentas adquiridas correspondientes a ruido electrónico (corriente de oscuridad, principalmente) por cada vuelta del polarizador. Antes de la medida es posible medir este fondo de ruido para determinar su valor.
- 8)  **$P_0$ ,  $A_0$ :** representan el valor de los ángulos que forman el eje de transmisión del polarizador y el analizador, respectivamente, con respecto al plano de incidencia. El método para determinarlos se explica detalladamente en el apartado 5.3.6.

El resto de parámetros que aparecen en la aplicación de control del elipsómetro ELLI45, no son relevantes ya que ni intervienen en la medida, ni son registrados en el fichero de datos.

**5.2.7. Adquisición de la medida**

Tal y como se concluyó en el apartado 3.6., la relación de la intensidad en el detector en función del ángulo del polarizador es:

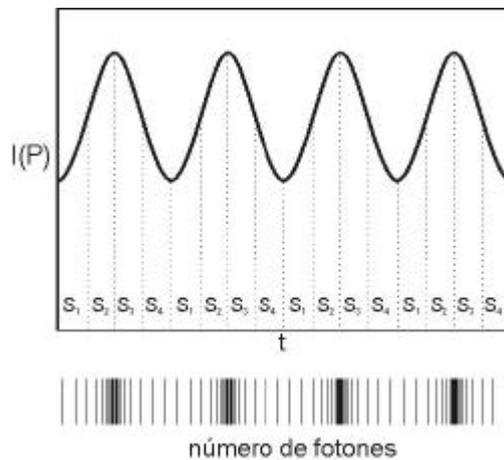
$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P), \tag{5.1}$$

donde los parámetros elipsométricos  $\alpha$  y  $\beta$  se pueden extraer mediante las relaciones:

$$\begin{cases} \tan \Psi = |\tan A| \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \\ \cos(\Delta + \delta_c) = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \operatorname{sgn}(A) \end{cases}, \tag{5.2}$$

siendo  $\delta_c$  el retardo introducido por el compensador en el caso en que este incluido en la configuración del elipsómetro.

Para analizar la señal y extraer las dos componentes de la frecuencia  $2P$  del polarizador de la ecuación (5.1) (coeficientes de Fourier de los armónicos  $2P$  de la señal detectada) se utiliza la transformada de Hadamard. Teniendo en cuenta que el detector funciona en modo de conteo de fotones, la medida se realizará sumando (integrando) el número de pulsos en un determinado periodo de tiempo.



**Figura 7.** Contaje de fotones e integración de la señal. También se indican los intervalos de integración para las sumas de Hadamard.

Definiendo las sumas de Hadamard como indican las expresiones mostradas en (5.3) obtenemos los resultados que también se muestran en estas ecuaciones:

$$\begin{aligned}
S_1 &= \int_0^{\pi/4} I(P)dP + \int_{\pi}^{5\pi/4} I(P)dP = I_0 \left( \alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \\
S_2 &= \int_{\pi/4}^{\pi/2} I(P)dP + \int_{5\pi/4}^{3\pi/2} I(P)dP = I_0 \left( -\alpha + \beta + \frac{\pi}{2} \right) \\
S_3 &= \int_{\pi/2}^{3\pi/4} I(P)dP + \int_{3\pi/2}^{7\pi/4} I(P)dP = I_0 \left( -\alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right) \\
S_4 &= \int_{3\pi/4}^{\pi} I(P)dP + \int_{7\pi/4}^{2\pi} I(P)dP = I_0 \left( \alpha - \beta + \frac{\pi}{2} \right)
\end{aligned} \tag{5.3}$$

De donde se pueden extraer los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\begin{aligned}
\alpha &= \frac{1}{4I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) \\
\beta &= \frac{1}{4I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) \\
I_0 &= \frac{1}{2\pi} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4)
\end{aligned} \tag{5.4}$$

Los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  se obtienen básicamente mediante sumas y restas de los fotones detectados. Por tanto, aunque en numerosas ocasiones se trabaje durante el análisis de la medida con los parámetros  $\tan\Psi$  y  $\cos\Delta$ , es necesario tener en cuenta que estas magnitudes no son medidas directas para este tipo de instrumentación.

La expresión (5.1) de la intensidad detectada corresponde al caso de un elipsómetro ideal. Para un elipsómetro real es necesario considerar otros armónicos de la frecuencia de modulación  $2P$  para poder describir completamente la señal mediante el desarrollo en serie de Fourier. Si consideramos que la señal tiene otros armónicos la expresión para la señal detectada será:

$$I(P) = I_0 \left( 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \cos(kP) + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \sen(kP) \right), \tag{5.5}$$

Si se calculan las sumas de Hadamard de esta señal periódica resultan ser

$$\begin{aligned}
S_1 + S_2 + S_3 + S_4 &= 2\pi I_0 \\
S_1 - S_2 - S_3 + S_4 &= 4I_0 \left( \alpha_2 - \frac{\alpha_6}{3} + \frac{\alpha_{10}}{5} + \dots \right) \\
S_1 + S_2 - S_3 - S_4 &= 4I_0 \left( \beta_2 - \frac{\beta_6}{3} + \frac{\beta_{10}}{5} + \dots \right) \\
S_1 - S_2 + S_3 - S_4 &= 4I_0 \left( \beta_4 - \frac{\beta_{12}}{3} + \dots \right)
\end{aligned} \tag{5.6}$$

Como se puede observar todos los armónicos impares y el armónico  $4P$  son eliminados por la transformación de Hadamard. La medida de la suma  $S_1 - S_2 + S_3 - S_4$  es un buen indicador para conocer la deformación de la señal, que

puede ser atribuida a la saturación del detector o desalineamientos de los componentes ópticos. En efecto, los desalineamientos de los componentes implican que el eje de rotación mecánico y el eje óptico del polarizador o del analizador no coinciden. Las ligeras variaciones sistemáticas en el ángulo de incidencia del haz sobre las superficies del prisma inducen pequeños cambios en la cantidad de luz reflejada en estas superficies y, consecuentemente, asimetrías en la intensidad detectada.

### **5.3. Alineamiento y calibración**

#### **5.3.1. Alineamiento de los componentes del instrumento**

Para el alineamiento de los diferentes componentes del elipsómetro es necesario la utilización de un útil de alineamiento. Este consiste en un láser de He-Ne con una montura especial diseñada para la instalación del mismo en el brazo del polarizador en sustitución de la fuente de iluminación habitual (lámpara de xenón). Este dispositivo permite el alineamiento mediante la visualización de los retro-reflejos del láser en los diferentes componentes ópticos. Tiene una montura ajustable en dos ejes de traslación y dos de rotación.

El desalineamiento de los componentes produce una deformación de la señal detectada. En vez de obtener una señal como la predicha por la relación (5.1), aparecerán armónicos superiores [3] tal y como se explicó en el apartado 5.2.7. Como vimos anteriormente, en la transformada de Hadamard, el cálculo de  $S_1 - S_2 + S_3 - S_4$  tiene que ser nulo para el caso de una señal sinusoidal perfecta, y distinto de cero si aparecen otros armónicos. Por tanto, esta cantidad permite verificar el alineamiento del sistema, considerándose aceptable si es menor del 1% de la intensidad total.

A continuación se describe el procedimiento para alinear los componentes del elipsómetro espectroscópico:

#### **PROCEDIMIENTO DE ALINEAMIENTO:**

- 1) Posicionar los brazos del elipsómetro en línea o enfrentados (ángulo de incidencia de 90°). Si es necesario se emplearán los tornillos de ajuste fino, hasta que el goniómetro marque 0.
- 2) Sustituir la lámpara de xenón por el útil de alineamiento con el He-Ne.
- 3) Reemplazar las aperturas usuales del polarizador y analizador por las de 1 mm de diámetro.
- 4) Ajustar la posición del láser de forma que el haz pase a través de las dos aperturas.

#### **Brazo del polarizador**

- 5) Rotar el polarizador manualmente y ajustar su inclinación con los cuatro tornillos correspondientes de acceso frontal hasta conseguir que el haz retro-reflejado describa el círculo mínimo y esté centrado sobre el haz transmitido.

**Brazo del analizador**

- 6) Instalar las aperturas originales en el analizador y en el polarizador.
- 7) Rotar el analizador manualmente y ajustar su inclinación con los cuatro tornillos correspondientes de acceso frontal hasta obtener que el haz retro-reflejado describe el círculo mínimo y está centrado sobre el haz transmitido.
- 8) Situar una pantalla a la salida de la fibra óptica.
- 9) Ajustar el espejo de salida, situado después del analizador y antes de la entrada de la fibra (parte posterior del brazo del analizador), hasta conseguir un máximo de intensidad luminosa y un haz uniforme a la salida de la fibra óptica.

**Telescopio autocolimador**

- 10) Situar un cubo espejado con las caras a  $90^\circ \pm 5''$  y ajustar el portamuestras hasta que el reflejo del láser retorne por el mismo camino.
- 11) Autocolimar con el telescopio autocolimador hasta obtener los dos retículos del mismo enfocados y superpuestos.

**Monocromador**

Primeramente se debe ajustar el foco sobre las dos rendijas variables de los espejos de entrada y salida (longitud focal: 485 mm), y sobre la rendija intermedia. La focal de los espejos intermedios es 250 mm.

**Colimación**

- 12) Ajustar la posición de la lente a la entrada del monocromador hasta colimar el haz proveniente de la fibra óptica.
- 13) Comprobar que para los órdenes 0 y 4 de la red de difracción, los haces incidente y reflejado pueden ser superpuestos a través de la rendija de entrada.
- 14) Comprobar que para cada orden, la mancha de luz del haz reflejado sobre una pantalla situada cerca del espejo de salida desaparece cuando la red realiza un barrido lentamente. Si la mancha de luz se mueve de izquierda a derecha o de derecha a izquierda, el primer espejo está fuera de foco.
- 15) Realizar la misma verificación con los órdenes 0 y 1 del prisma a través de la rendija de salida.
- 16) Realizar la misma verificación para la rendija de salida y el último espejo.

**Ajuste del foco sobre la rendija intermedia**

- 17) Alineamiento de la rendija de salida y del primer espejo con el láser
- 18) Verificar con el primer orden del prisma que el haz refractado incide en la rendija fija en la altura correcta.
- 19) Repetir el procedimiento para la rendija de entrada y la red de difracción utilizando el cuarto orden.
- 20) Si la mancha de luz se mueve de derecha a izquierda o viceversa, mover el espejo intermedio hasta minimizar el efecto.

### 5.3.2. Instalación de lámpara de xenón

Hay que tener algunas precauciones al instalar la lámpara de xenón:

- Nunca tocar el bulbo de cuarzo. Las manchas de grasa o de polvo cuando son sometidas a las temperaturas operacionales de la lámpara pueden causar defectos en el bulbo. Estos defectos pueden reducir la transmisión de radiación ultravioleta o incluso una rotura de la lámpara. La limpieza debe efectuarse cuando la lámpara está fría mediante soplos de aire para eliminar el polvo y con alcohol de alta pureza y papel de limpieza óptico.
- No quitar el protector de la lámpara hasta finalizar la operación. Debido a que la lámpara es de alta presión (10 atms a condiciones normales y 40 atms durante la operación) deben extremarse las precauciones de seguridad (gafas protectoras) durante la manipulación ante la posibilidad de explosión de la lámpara.
- Comprobar la polaridad de la lámpara.
- Asegurarse de que la protuberancia del bulbo de la lámpara queda en posición horizontal al suelo al final de la operación.

Tras la instalación de la lámpara hay que realizar unos últimos ajustes en el alineamiento:

- 21) Ajustar el espejo cóncavo del brazo del polarizador mediante los tornillos destinados a tal fin, hasta que la mancha de luz se encuentra centrada en el diafragma de entrada del brazo del analizador.
- 22) Ajustar el espejo cóncavo del brazo del analizador que converge el haz para su inserción en la fibra hasta conseguir un máximo de intensidad detectada. Debe ser un ajuste fino ya que ha sido previamente alineado con el láser de He-Ne.

### 5.3.3. Calibración del monocromador

La calibración del monocromador (prisma y red de difracción) se basa en el conocimiento de la posición de ciertos picos de intensidad en el espectro de la lámpara de xenón. Estos picos, que serán máximos de intensidad detectada, nos permiten encontrar una función que nos relaciona la posición mecánica de los sistemas dispersivos (prisma y red de difracción) con las longitudes de onda seleccionadas por el monocromador.

En primer lugar se calibra la posición de la red de difracción mediante los picos de lámpara de xenón 823.15 nm y 882.0 nm. Posteriormente se calibra el prisma barriendo los diferentes ordenes de la red de difracción. Si la red de difracción está fijada para la línea 823.1 se tiene que:

$$\lambda k = 2469.3 \quad (5.7)$$

para  $k=3$  y  $I=823.15$  nm, siendo  $k$  el orden de la red seleccionado, y  $I$  la longitud de onda. Utilizando otros ordenes y realizando un muestreo de la posición para encontrar la posición de máxima intensidad, se puede obtener la función que nos relaciona longitudes de onda y posiciones mecánicas del prisma.

Los ordenes utilizados son:

l	k
823.1 nm	3
617.3 nm	4
493.9 nm	5
441.5 nm	6
352.8 nm	7
308.7 nm	8
274.4 nm	9
246.9 nm	10

Este procedimiento se realiza mediante la aplicación suministrada por SOPRA llamada TESTSPEC.

### 5.3.4. Calibración de la polarización residual de la lámpara

En el apartado 3.6. se ha considerado que la lámpara es una fuente de iluminación natural. Sin embargo, en realidad está parcialmente polarizada y, por consiguiente, existe una modulación del flujo luminoso a la salida del polarizador que puede producir errores en la medida.

Para poder tener en cuenta esta cuestión, y sustraer este error sistemático de las medidas elipsométricas, debemos recurrir al formalismo de Stokes. Este apartado describe la obtención de la expresión de una magnitud medible con el elipsómetro que permite determinar la polarización residual. De esta forma es posible posteriormente sustraer esta contribución a las medidas elipsométricas. Se seguirán las referencias [4] y [5].

En efecto, el vector de Stokes de una fuente parcialmente polarizada, en general tendrá la siguiente expresión [6]:

$$S_{fuente} = \begin{pmatrix} 1 \\ p \cos 2\theta \cos 2\varepsilon \\ p \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \\ p \sin 2\varepsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

donde

$\varepsilon$ : elipticidad

$\theta$ : inclinación de eje mayor de la elipse de polarización con respecto al eje OX'

$p$ : grado de polarización

Como vimos en el apartado 3.6., la expresión del flujo luminoso sobre el detector, considerando que  $C = 0$ , es (ecuación 3.28):

$$I = (1 \ 0 \ 0 \ 0) R_{-A} A R_A C M R_{-P} P R_P S^{xy} \quad (5.9)$$

Donde  $S^{xy}$  es el vector de Stokes de la lámpara referenciado desde los ejes XY. Si hacemos una rotación para expresar la fuente desde el sistema de referencia del polarizador, ejes X'Y', y tenemos en cuenta que  $P = \omega t + P_0$  donde  $P_0$  es el ángulo formado por el eje del polarizador con el plano de incidencia inicialmente, obtenemos:

$$R_P S^{xy} = R_{\omega t + P_0} S^{xy} = R_{\omega t} S^{x'y'} \quad (5.10)$$

De igual forma que en el apartado 3.6., la expresión (5.9) se puede simplificar omitiendo la rotación  $R_{-A}$ . Sin embargo, debido a que estamos estudiando precisamente el caso de una fuente no isótropa en su polarización no se puede simplificar la rotación  $R_{\omega t}$ .

Si desarrollamos la expresión  $PR_{\omega t}S^{x'y'}$

$$PR_{\omega t}S^{x'y'} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} (1 + S_1 \cos 2\omega t + S_2 \sin \omega t) \quad (5.11)$$

Donde se puede observar, que la expresión que se calculó para una fuente natural, presenta para este caso una factor de perturbación  $(1 + S_1 \cos 2\omega t + S_2 \sin 2\omega t)$ . Es interesante hacer notar que el factor  $S_3$  ha desaparecido. Esto es debido a que la polarización elíptica se reduce a una polarización lineal al pasar por el polarizador.

Por tanto, el flujo luminoso que recibe el detector es:

$$I \propto (1 + \alpha \cos 2(P_0 + \omega t) + \beta \sin 2(P_0 + \omega t))(1 + S_1 \cos 2\omega t + S_2 \sin \omega t), \quad (5.12)$$

donde

$$\alpha = \frac{\cos 2(A' + A_0) - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(A' + A_0)} \quad (5.13)$$

$$\beta = \frac{\sin 2(A' + A_0) \sin 2\Psi \cos(\Delta + \delta)}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(A' + A_0)}$$

Si introducimos los parámetros  $\alpha'$  y  $\beta'$  a partir de una rotación de ángulo  $2P_0$  de los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$

$$\begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos 2P_0 & \sin 2P_0 \\ -\sin 2P_0 & \cos 2P_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

La expresión del flujo luminoso queda

$$I \propto (1 + \alpha' \cos 2\omega t + \beta' \sin 2\omega t)(1 + S_1 \cos 2\omega t + S_2 \sin \omega t) \quad (5.15)$$

Desarrollando esta expresión y reagrupando en términos de los armónicos de  $\omega t$

$$I \propto 1 + \frac{S_1}{2} \alpha' + \frac{S_2}{2} \beta' + (S_1 + \alpha') \cos 2\omega t + (S_2 + \beta') \sin 2\omega t + [\dots] \cos 4\omega t + [\dots] \sin 4\omega t \quad (5.16)$$

Como la transformación de Hadamard a cuatro componentes es insensible al cuarto armónico, se pueden despreciar esos términos obteniendo que la señal detectada es:

$$I = I_0(1 + \alpha'' \cos 2\omega t + \beta'' \sin 2\omega t), \quad (5.17)$$

donde

$$\begin{cases} \alpha'' = \frac{\alpha' + S_1}{1 + \frac{S_1}{2}\alpha' + \frac{S_2}{2}\beta'} \\ \beta'' = \frac{\beta' + S_2}{1 + \frac{S_1}{2}\alpha' + \frac{S_2}{2}\beta'} \end{cases} \quad (5.18)$$

E invirtiendo las ecuaciones llegamos a las siguientes relaciones:

$$\begin{cases} \alpha' = \frac{S_1^2 + S_2^2 - 2}{S_1\alpha'' + S_2\beta'' - 2} \alpha'' - S_1 \\ \beta' = \frac{S_1^2 + S_2^2 - 2}{S_1\alpha'' + S_2\beta'' - 2} \beta'' - S_2 \end{cases} \quad (5.19)$$

Mediante esta expresión y conociendo  $S_1$  y  $S_2$  se puede corregir el efecto de la polarización residual de la lámpara. Para determinar  $S_1$  y  $S_2$  experimentalmente en función de la longitud de onda, se sitúan los brazos del polarizador y del analizador del elipsómetros enfrentados (configuración en línea). Para esa disposición,  $\tan \Psi = \cos \Delta = 1$ , con lo que la expresión (5.13) se simplifica notablemente:

$$\begin{cases} \alpha = \cos 2(A_0 + A') \\ \beta = \sen 2(A_0 + A') \end{cases} \quad (5.20)$$

Y mediante (5.14) y definiendo  $\phi = A_0 - P_0$ , se obtiene

$$\begin{cases} \alpha' = \cos 2(A_0 - P_0 + A') = \cos 2(\phi + A') \\ \beta' = \sen 2(A_0 - P_0 + A') = \sen 2(\phi + A') \end{cases} \quad (5.21)$$

Si la expresión (5.17) la escribimos en la forma equivalente

$$I \propto 1 + \sqrt{\alpha''^2 + \beta''^2} \cos(2\omega t - \theta) \quad (5.22)$$

Donde la fase  $\theta$  de la señal está definida por

$$\theta = \arctan\left(\frac{\beta''}{\alpha''}\right) \quad (5.23)$$

Si en esta ecuación utilizamos las expresiones de (5.18) se llega a

$$\theta = \arctan\left(\frac{\beta' + S_2}{\alpha' + S_1}\right) \quad (5.24)$$

Es de utilidad definir la cantidad  $\Delta\theta(A') = \theta - 2A'$ . Introduciendo la ecuación (5.21) resulta que

$$\Delta\theta(A') = \arctan\left(\frac{\sin 2(\phi + A') + S_1}{\cos 2(\phi + A') + S_2}\right) - 2A' \quad (5.25)$$

Simplificando se llega a la expresión

$$\Delta\theta(A') = \arctan\left(\frac{\sin 2\phi - S_1 \sin 2A' + S_2 \cos 2A'}{\cos 2\phi - S_1 \cos 2A' + S_2 \sin 2A'}\right) \quad (5.26)$$

Si se supone que la polarización residual de la lámpara es pequeña ( $S_1, S_2 \ll 1$ ) se puede efectuar un desarrollo de primer orden de (5.26) resultando

$$\Delta\theta(A') = 2\phi - S_1 \sin 2(\phi + A') + S_2 \cos 2(\phi + A') \quad (5.27)$$

Esta función es una senoide que nos permite determinar  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\theta$ . El método práctico para determinar estas magnitudes y, por tanto, calibrar la polarización residual de la lámpara consiste en ajustar los puntos teóricos que se obtienen de la expresión (5.26), a la curva experimental  $\Delta\theta$  en función del ángulo  $A'$  del analizador. Habitualmente se utiliza una regresión no lineal típicamente con un algoritmo de Marquardt-Levenberg implementado para determinar los parámetros  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $\theta$ . Esto se realiza para una serie de puntos dentro del intervalo espectral de trabajo del elipsómetro espectroscópico.

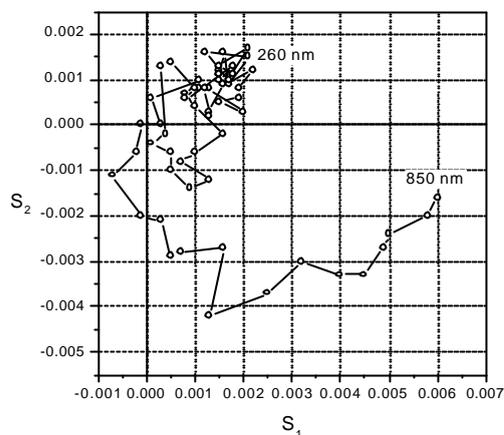
En conclusión, la medida de  $\Delta\theta$  determina la polarización residual del sistema caracterizado mediante los parámetros de Stokes  $S_1$  y  $S_2$ . Estos parámetros son los que introducen la perturbación frente al caso de un elipsómetro ideal como muestra la expresión (5.11). Por consiguiente, una vez conocidos estos valores se puede eliminar la contribución de la polarización residual al error sistemático de la medida elipsométrica.

#### **Calibración de la polarización residual del ES-4G**

Los parámetros introducidos en la aplicación TESTSPEC de SOPRA para la calibración de la polarización residual se resumen en la siguiente tabla:

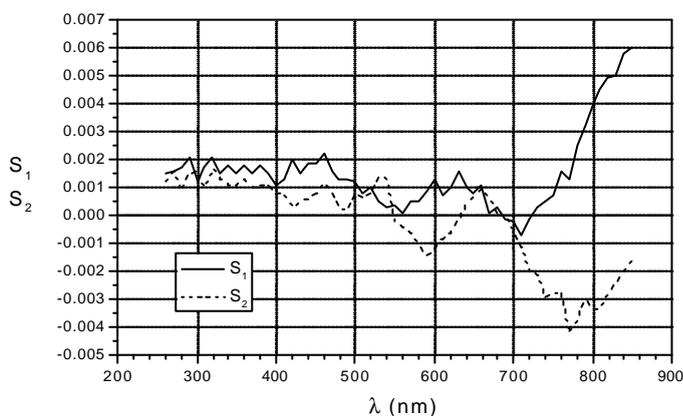
<i>I inicial</i>	260 nm
<i>I final</i>	850 nm
<i>DI</i>	10 nm
<i>A' inicial</i>	-90°
<i>A' final</i>	90°
<i>DA'</i>	5°

Antes de comenzar la calibración se ajusta la anchura de las rendijas hasta obtener un máximo de señal de aproximadamente 400,000 cuentas de fotones por cada 10 vueltas del polarizador a 823 nm (el pico más luminoso del espectro de la lámpara).



**Figura 8.** Se muestran las dos componentes obtenidas para la polarización residual de la lámpara en una calibración. Se observa que el efecto de la polarización residual se incrementa con la longitud de onda

En la Figura 8 y en la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos en una calibración.



**Figura 9.** En este gráfico se aprecia la variación de la polarización residual de la lámpara con la longitud de onda obtenidas en una calibración.

Se observa como la polarización residual es dependiente de la longitud de onda. Para el ultravioleta, la polarización residual es casi nula y a partir de 700 nm crece rápidamente. La interpretación de esta curva resulta complicada porque la polarización residual resultante es la suma de la contribución correspondiente a la fuente más la actividad óptica de los dos prismas de cuarzo que constituyen el polarizador tipo Rochon. En efecto, la polarización del haz de luz incidente en el prisma rotará por efecto de la actividad óptica del cuarzo. Sin embargo, debido a que los diferentes rayos que constituyen el haz recorren caminos de diferente longitud a través de los prismas, el ángulo de rotación no es idéntico para todos. Además, este

ángulo de rotación debido a la actividad óptica es fuertemente dependiente de la longitud de onda. Esto explicaría la dependencia de los parámetros  $S_1$  y  $S_2$  con la longitud de onda. Sin embargo, esta interpretación no es completa ya que es necesario tener en cuenta la contribución de la lámpara a polarización residual que posiblemente también dependerá de la longitud de onda.

También es necesario tener en consideración que la polarización residual depende de las aperturas y, en consecuencia, no es válida una calibración realizada a diferente apertura que las de las medidas elipsométricas posteriores. Se han observado desviaciones apreciables de las medidas elipsométricas en configuración en línea del elipsómetro, dependiendo de la apertura utilizada durante la calibración. La apertura utilizada por nosotros es de 25 mm.

### 5.3.5. Calibración de la no-linealidad del detector

El detector y su electrónica asociada presentan dos efectos que deben ser considerados: la no-linealidad y la atenuación del segundo armónico ( $2P$ ) debido al efecto filtro paso bajo de la electrónica de detección. Estos efectos deben determinarse para sustraer sus contribuciones durante las medidas elipsométricas y así eliminar los errores sistemáticos que producirían. Se seguirán las referencias [4] y [5].

En la Figura 10 se esquematiza la etapa de detección y los efectos introducidos:

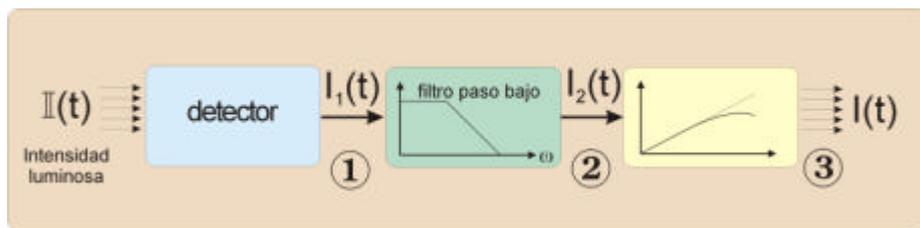


Figura 10. Esquema de la etapa de detección

En punto 1 del esquema de la etapa detectora se tiene que el flujo luminoso,  $I$ , ha sido transformado en una señal eléctrica proporcional,  $I_1$ :

$$I_1(t) \propto I(t) = I_0(1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t) \quad (5.28)$$

En el punto 2 del esquema se ha considerado el efecto de filtro paso bajo. Entonces resulta que:

$$I_2(t) = I_0(1 + \eta \alpha \cos 2P + \eta \beta \sin 2P), \quad (5.29)$$

donde  $P = \omega t + \varphi/2$ , siendo  $\eta$  y  $\varphi$  la ganancia y el desfase del filtro paso bajo, respectivamente.

Finalmente en el punto 3 se tiene en cuenta la no-linealidad del detector. Despreciando los términos  $\sin 4P$  y  $\cos 4P$ , que quedan eliminados por la transformada de Hadamard (apartado 5.2.7.), se obtiene que la señal al final de la etapa detección,  $I$ , tiene la siguiente expresión:

$$I(t) \propto I_2(t) + \gamma I_2'(t)^2 = I_0 \left[ 1 + f \left( 1 + \frac{(\eta\alpha)^2 + (\eta\beta)^2}{2} \right) + \alpha\eta(1+2f)\cos 2P + \beta\eta(1+2f)\sin 2P \right], \quad (5.30)$$

donde  $\gamma$  es el factor de no-linealidad y  $f = \gamma I_0$ . Resulta entonces que:

$$I(t) = I_0' (1 + \alpha' \cos 2\omega t + \beta' \sin \omega t) \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \alpha' &= \frac{\alpha\eta(1+2f)}{1+f \left( 1 + \frac{\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2}{2} \right)} \\ \beta' &= \frac{\beta\eta(1+2f)}{1+f \left( 1 + \frac{\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2}{2} \right)} \\ I_0' &= \frac{I_0}{1+f \left( 1 + \frac{\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2}{2} \right)} \end{aligned} \quad (5.32)$$

Si la ganancia del filtro paso bajo es  $\eta \approx 1$  y el factor de no-linealidad es pequeño,  $f \ll 1$ , se obtiene que

$$\begin{aligned} \alpha' &\approx \alpha\eta \left[ 1 + f \left( 1 + \frac{\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2}{2} \right) \right] \\ \beta' &\approx \beta\eta \left[ 1 + f \left( 1 + \frac{\eta^2\alpha^2 + \eta^2\beta^2}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.33)$$

Invirtiendo las relaciones (5.32) y (5.33):

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{2(f+1)}{1+2f \pm \sqrt{(1+2f)^2 - 2f(f+1)(\alpha'^2 + \beta'^2)}} \frac{\alpha'}{\eta} \\ \beta &= \frac{2(f+1)}{1+2f \pm \sqrt{(1+2f)^2 - 2f(f+1)(\alpha'^2 + \beta'^2)}} \frac{\beta'}{\eta} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned} \alpha &\approx \frac{\alpha'}{\eta} \left( 1 - f \left( 1 - \frac{\alpha'^2 + \beta'^2}{2} \right) \right) \\ \beta &\approx \frac{\beta'}{\eta} \left( 1 - f \left( 1 - \frac{\alpha'^2 + \beta'^2}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (5.35)$$

Una magnitud que resulta de gran interés práctico es el denominado residuo,  $R$ . Como se explica en el apartado 5.3.6. el residuo está relacionado con la cantidad de componente DC de la señal detectada. Está definido por la siguiente relación:

$$R = 1 - \alpha^2 - \beta^2 = 1 - \alpha'^2 - \beta'^2 \quad (5.36)$$

La igualdad se satisface ya que, como se explicó anteriormente (ecuación (5.14)), los parámetros  $\alpha'$  y  $\beta'$  se obtienen de  $\alpha$  y  $\beta$  por una rotación de ángulo  $2P_0$  que, por lo tanto, conserva el módulo del vector.

Para una medida en línea,  $\cos\Delta = \tan\Psi = 1$  y, por tanto,  $\alpha = \cos 2A$ ;  $\beta = \sin 2A$ . Así que,

$$R = 1 - \alpha'^2 - \beta'^2 \approx 1 - \eta^2 \left(1 + \frac{f}{2}\right)^2 \approx 1 - \eta^2 - f \quad (5.37)$$

$$\xi = \sqrt{\alpha'^2 + \beta'^2} = \frac{\eta(2+4f)}{2+f(2+\eta^2)} \quad (5.38)$$

Si  $\eta \approx 1$ , entonces tenemos que

$$\xi = \sqrt{\alpha'^2 + \beta'^2} = \frac{2+4f}{2+3f} \quad (5.39)$$

Por consiguiente, la corrección de la no-linealidad del detector se lleva a cabo, realizando una calibración con los brazos del elipsómetro enfrentados (configuración en línea). Se efectúa una medida de  $\xi$  en función de la intensidad detectada,  $I'_0$ , y se realiza un ajuste suponiendo una dependencia del tipo:

$$\xi = \rho_3 + \rho_2 \cdot I'_0 + \rho_1 \cdot I_0'^2 \quad (5.40)$$

Posteriormente se realizará la corrección oportuna durante la adquisición de los datos. Para ello se adquirirá el valor de  $I'_0$  y se calculará  $\xi$ . A partir de ahí, mediante la inversión de la expresión (5.39) y teniendo en cuenta que  $I'_0 \approx I_0$  obtenemos  $f$ :

$$f = \frac{2\xi - 2}{4 - 3\xi} \quad (5.41)$$

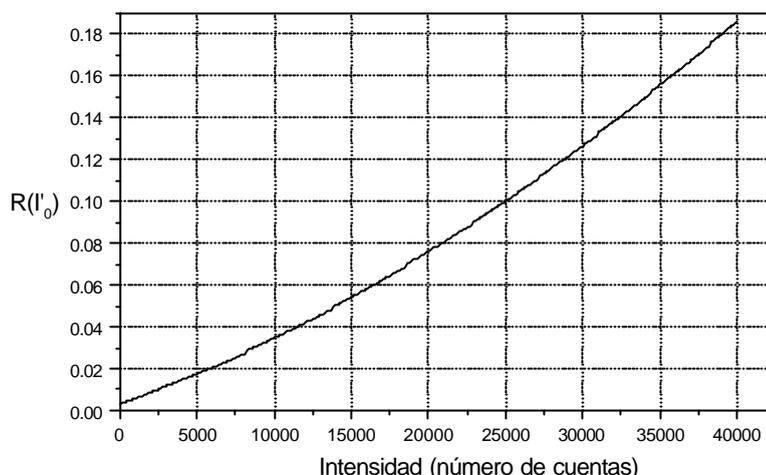
Una vez conocido  $f$  podemos obtener los valores corregidos de  $\alpha$  y  $\beta$  de la expresión (5.34).

En la Figura 11 se muestra el resultado de la calibración de la no-linealidad del detector. En esta figura esta representada la cantidad  $R(I'_0) = 1 - \xi(I'_0)^2$ . Los valores obtenidos para el ajuste son los siguientes:

$$\rho_1 = -2.743089060833058 \cdot 10^{-11}$$

$$\rho_2 = -1.306868976998672 \cdot 10^{-6}$$

$$\rho_3 = 0.9985421911523964$$



**Figura 11.** Calibración de la no-linealidad del detector. Resultado del ajuste.

Para obtener una curva completa es necesario que la medida comience en valores muy bajos de la intensidad detectada y llegue hasta la saturación. De esta forma cuando se realice la medida elipsométrica la corrección será más exacta. Esto es especialmente importante para intensidades luminosas bajas. Experimentalmente la variación de intensidades se consigue abriendo suficientemente las rendijas del monocromador y seleccionando un intervalo espectral que incluya el UV cercano donde la señal detectada es mínima.

### 5.3.6. Calibración del plano de incidencia

La determinación de los ángulos  $P_0$  y  $A_0$ , que representan la posición del eje de transmisión del polarizador y el analizador respectivamente respecto al plano de incidencia, es imprescindible para conocer  $\Psi$  y  $\Delta$  por medio de las relaciones (5.13) y (5.14).

El método de calibración que se utilizará para determinar estos ángulos es conocido por "calibración del residuo" [7]. Se fundamenta en que la luz linealmente polarizada, reflejada con un ángulo de incidencia distinto de la normal sobre un sustrato absorbente, permanece linealmente polarizado si y sólo si el vector de campo eléctrico del haz incidente es paralelo o perpendicular al plano de incidencia.

Por tanto, ya que en este sistema el polarizador está rotando constantemente, cuando el analizador este paralelo o perpendicular al plano de incidencia, la modulación de la intensidad que llega al detector es máxima (distancia pico-valle). La modulación relativa es entonces del 100%, es decir la amplitud de la componente AC de la señal es igual al de la componente DC. Para determinar estas cantidades es útil definir la cantidad mencionada anteriormente denominada residuo:

$$R = 1 - \alpha^2 - \beta^2 \quad (5.42)$$

La posición del analizador para la que esta magnitud es mínima nos permite conocer los ángulos  $P_0$  y  $A_0$  ya que está relacionada directamente con la modulación de la señal. En efecto, teniendo en cuenta que

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P) \quad (5.43)$$

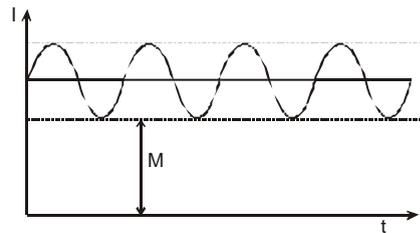
Definiendo  $\theta = \arctan\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)$  y reagrupando, obtenemos la siguiente relación:

$$I = I_0(1 + \sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \cos(2P - \theta)) \quad (5.44)$$

Introduciendo (5.42) llegamos a que

$$I = I_0(1 + \sqrt{1-R} \cos(2P - \theta)) \quad (5.45)$$

Por consiguiente, la señal es una senoide cuya modulación es máxima cuando  $R$  es nulo. Para  $R=0$  la señal es una senoide que varía de 0 a  $2I_0$ , para  $R=1$  la señal es constante e igual a  $I_0$  (Figura 12).



**Figura 12.** Gráfico explicativo de la dependencia de la modulación de la señal con  $R$ , donde  $M = I_0 - I_0 \sqrt{1-R}$

Introduciendo las relaciones (3.41) se obtiene la expresión del residuo en función de los parámetros elipsométricos:

$$R = \left( \frac{2 \tan \Psi \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \right)^2 \sin^2 \Delta \quad (5.46)$$

El residuo se anula para los siguientes casos:

$$\begin{aligned} \Psi &= n \frac{\pi}{2} \\ A &= n \frac{\pi}{2} \\ \Delta &= n\pi \end{aligned} \quad (5.47)$$

Siendo  $n$  un número entero.

**ANGULO  $A_0$  DEL ANALIZADOR:**

Como se explicó anteriormente, en la ecuación (5.14) los parámetros  $\alpha'$  y  $\beta'$  se deducen de  $\alpha$  y  $\beta$  por una rotación de ángulo  $2P_0$  que, por lo tanto, conserva el módulo del vector. Así que:

$$R(A') = 1 - \alpha'^2 - \beta'^2 = 1 - \alpha^2 - \beta^2 \quad (5.48)$$

Si se sustituye (5.13) y se simplifica, se obtiene la expresión en función de los parámetros elipsométricos:

$$R(A') = \left( \frac{\sin \Delta \sin 2\Psi \sin 2(A_0 + A')}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(A_0 + A')} \right)^2 \quad (5.49)$$

Esta expresión, que es independiente de  $P_0$ , se anula para  $A' = -A_0 + n\frac{\pi}{2}$ , siendo  $n$  un número entero. Para valores de  $A'$  cercanos a la posición de  $-A_0$  podemos desarrollar la expresión en segundo orden:

$$R(A') \approx \left( \frac{2 \sin \Delta \sin 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi} \right)^2 (A' + A_0)^2 \quad (5.50)$$

Así que el residuo es una curva parabólica en función de  $A'$  cuyo mínimo está situado en  $A_0$ . Esta relación es la que permite determinar  $A_0$ . De la medida del residuo en función del ángulo del analizador se obtiene el valor del ángulo  $A_0$ .

**ANGULO  $P_0$  DEL POLARIZADOR:**

Para la determinación de  $P_0$  se utiliza la fase  $\theta = \arctan\left(\frac{\beta'}{\alpha'}\right)$  de la señal. Sustituyendo los parámetros  $\alpha'$  y  $\beta'$  mediante la relación (5.14) resulta la siguiente expresión:

$$\theta(A') = \arctan\left( \frac{-\alpha \sin 2P_0 + \beta \cos 2P_0}{\alpha \cos 2P_0 - \beta \sin 2P_0} \right) \quad (5.51)$$

Si se introducen las relaciones (3.41) y desarrollamos en primer orden de  $A'+A_0$ , teniendo en cuenta que  $A'$  está cerca de  $-A_0$ , resulta que:

$$\alpha \cong 1 \text{ y } \beta \cong \frac{2(A' + A_0) \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2\Psi}$$

Sustituyendo en  $\theta(A')$  y desarrollando en primer orden de  $A'+A_0$  se llega a:

$$\theta(A') \approx \arctan \left( -\tan 2P_0 \left( 1 - \frac{\beta}{\tan 2P_0} \right) (1 - \beta \tan 2P_0) \right) \quad (5.52)$$

Y finalmente

$$\theta(A') \approx -2P_0 + \frac{2\cos\Delta \sin 2\Psi}{1 - \cos\Psi} (A' + A_0) \quad (5.53)$$

Esta expresión permite determinar el ángulo  $P_0$  una vez conocido previamente  $A_0$

### **Procedimiento experimental**

Una vez conocidas estas bases teóricas para la calibración del plano de incidencia, se describe a continuación los detalles del procedimiento experimental.

- 1) Selección del ángulo de incidencia: es aconsejable realizar la calibración en el ángulo de incidencia en el que se va a trabajar posteriormente. En caso de necesitar cambiar este ángulo para realizar medidas de muestras en diferentes condiciones es aconsejable repetir la calibración del plano de incidencia. Esto se debe a que el plano de giro del goniómetro puede estar ligeramente desajustado mecánicamente con respecto al plano de incidencia.
- 2) Selección de la muestra y de la longitud de onda: la exactitud de la medida de  $A_0$  es mayor cuanto más estrecha sea la parábola que constituye la función del residuo en función de  $A'$ . Esto sucede cuando  $\Delta \sim \pi/2$  y simultáneamente  $\Psi \sim 0$ . Por el contrario, para aumentar la precisión en la determinación de  $P_0$  es necesario que  $\Delta$  y  $\Psi$  se aproximen a  $\pi/2$ . En la práctica se llega a un compromiso seleccionando una muestra y una longitud de onda para la calibración tal que:

$$\begin{aligned} \tan\Psi &\leq 0.5 \\ \cos\Delta &\cong 0 \end{aligned} \quad (5.54)$$

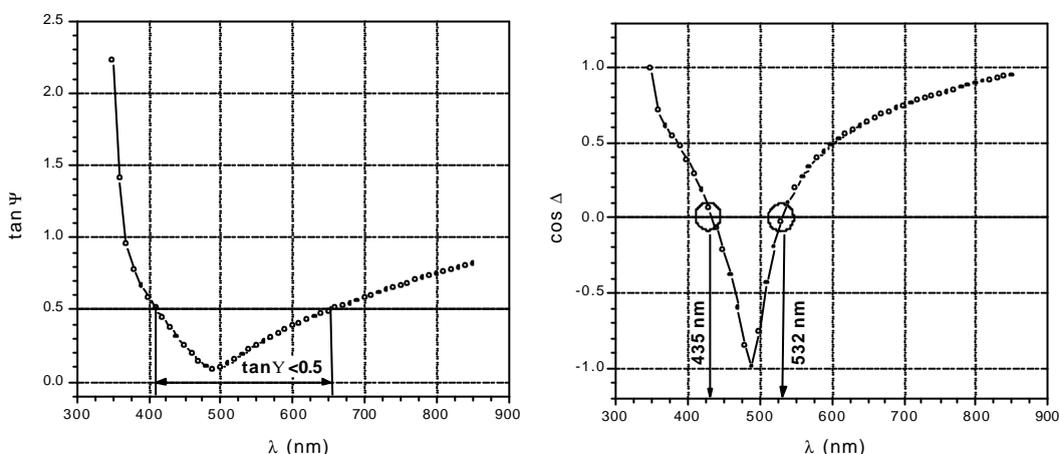
Por consiguiente, este procedimiento de calibración se puede utilizar con muestras consistentes en un sustrato transparente. La intensidad sería constante. Estas muestras son útiles para otros métodos de calibración del plano de incidencia basados en el ángulo de Brewster como el denominado calibración de fase [8]. En el elipsómetro de nulo utilizamos un método basado en este efecto.

- 3) Ajuste de la intensidad: es necesario también asegurarse de que hay suficiente señal ( $\geq 50000$  cuentas por cada 10 vueltas del polarizador) para tener unos datos del residuo sin excesivo ruido. También es necesario asegurarse que  $\leq 125000$  cuentas por cada 10 vueltas del polarizador, para evitar saturación en el detector durante la medida. La intensidad puede ajustarse variando la anchura de las rendijas del monocromador. En este momento se debe verificar que la suma de las componentes de Hadamard  $S_1 - S_2 + S_3 - S_4$  es menor del 1% de la intensidad total, lo que asegura que la señal no está compuesta significativamente por armónicos superiores debidos a desalineamientos o saturaciones en el detector (Apartado 5.2.7.).
- 4) Medidas y cálculo: se realizan las medidas de  $R(A')$  y  $\Delta\theta(A') = \theta - 2A'$  para valores de  $A'$  que se conocen cercanos a  $A_0$  con el objetivo de explorar la parábola y

encontrar su mínimo mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Una vez encontrado el mínimo, se calcula  $-2P_0$  realizando un ajuste a una recta de los datos de la fase e introduciendo el valor de  $-A_0$ .

### **Calibración del plano de incidencia del ES-4G**

Habitualmente se utiliza una muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  que resulta óptima para la calibración del plano de incidencia debido a que es absorbente y tiene un buen acabado superficial con poca rugosidad. Esto último se verifica con el telescopio autocolimador, observando que el retículo reflejado en la muestra tiene muy buena calidad (visibilidad y contraste).



**Figura 13.** Medida a  $75^\circ$  de una muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  utilizada para la calibración del plano de incidencia para la determinación de las  $\lambda$  útiles para la calibración.

Tras realizar medidas de la muestra para los ángulos de incidencia más habituales ( $55^\circ$ ,  $70^\circ$  y  $75^\circ$ ) se determinaron las longitudes de onda para las que la condición 2) del procedimiento experimental se cumple (Figura 13). Las longitudes de onda se eligieron teniendo en cuenta que no fueran valles en la radiancia espectral de la lámpara y, por tanto permitieran tener iluminación suficiente y, por lo tanto, una relación señal-ruido aceptable.

En la siguiente tabla se muestran las longitudes de onda adecuadas para realizar la calibración con la muestra de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en los ángulos de incidencia más habituales, así como la anchura de las rendijas para obtener una intensidad aceptable.

Angulo de incidencia	$\lambda$	Anchura rendijas	Intensidad (g/10 vp)
$55.03^\circ$	823 nm	300 $\mu\text{m}$	115000
$69.93^\circ$	610 nm	400 $\mu\text{m}$	81000
$74.93^\circ$	435 nm**	400 $\mu\text{m}$	88000

\*  $\gamma/10$  vp: cuentas de fotones por cada 10 vueltas del polarizador

\*\*  $\lambda=532$  nm también cumple la condición de 2) del procedimiento experimental

Un rango de valores de  $A'$  de  $-4^\circ$  a  $4.5^\circ$  con intervalos de  $0.1^\circ$  (85 puntos) es adecuado para este cálculo. Para aumentar la exactitud de este método se pueden realizar sucesivas medidas de  $P_0$  y  $A_0$  (3-5 es suficiente) y efectuar una media. En la siguiente tabla se muestran los resultados en la que también se incluyen el valor del residuo mínimo y el coeficiente de correlación de los ajustes:

	$A_0$	$P_0$	Residuo	Correlación
	$0.15689^\circ$	$117.5911^\circ$	0.0009	0.99931
	$0.16941^\circ$	$117.5908^\circ$	0.00001	0.99932
	$0.16520^\circ$	$117.5904^\circ$	0.0005	0.99923
	$0.16041^\circ$	$117.6025^\circ$	0.0009	0.99992
<b>Media</b>	<b><math>0.163^\circ \pm 0.005^\circ</math></b>	<b><math>117.594^\circ \pm 0.005^\circ</math></b>		

Se puede observar que la incertidumbre obtenida mediante el cálculo de la desviación estándar es menor que la precisión de posicionamiento del polarizador y del analizador ( $0.01^\circ$ ). Finalmente se exponen los resultados para la calibración en los tres ángulos de incidencia más utilizados habitualmente:

Ángulo de incidencia	$A_0$	$P_0$
$54.82^\circ \pm 0.02^\circ$	$0.611^\circ \pm 0.005^\circ$	$117.001^\circ \pm 0.005^\circ$
$70.04^\circ \pm 0.02^\circ$	$0.635^\circ \pm 0.002^\circ$	$116.914^\circ \pm 0.013^\circ$
$75.02^\circ \pm 0.02^\circ$	$0.733^\circ \pm 0.002^\circ$	$117.007^\circ \pm 0.003^\circ$

**Tabla 9.** Resultados de la calibración del plano de incidencia para los ángulos de incidencia más habituales

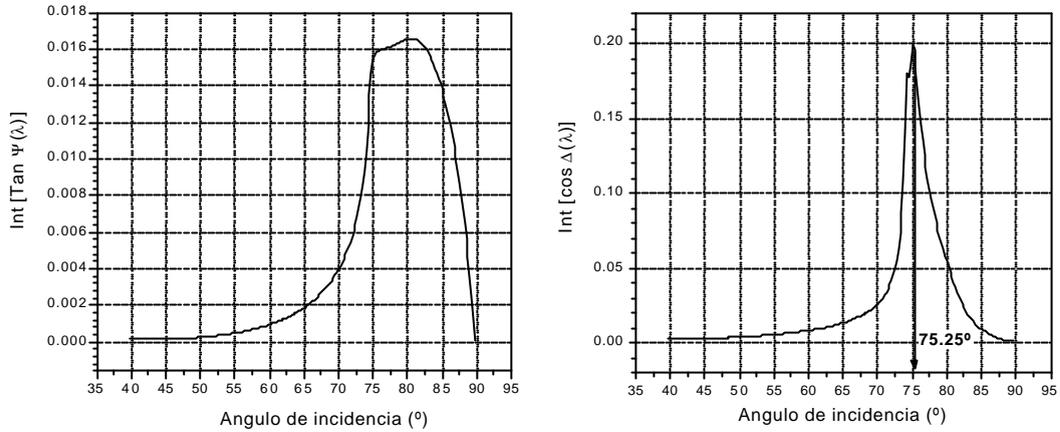
### 5.3.7. Calibración del ángulo de incidencia

Una vez que  $P_0$  y  $A_0$  han sido determinados, ya es posible obtener medidas precisas de  $\tan\Psi$  y  $\cos\Delta$ . Sin embargo, para la extracción de las propiedades ópticas de la muestra es necesario conocer con exactitud el ángulo de incidencia al que han sido realizadas las medidas, ya que es una magnitud de la que dependen fuertemente todas las características de interés de la muestra (índice de refracción complejo, espesores de las multicapas...)

Para la calibración del ángulo de incidencia se utiliza una muestra de silicio con óxido nativo en su superficie de unos 2 nm de espesor y una gran calidad superficial. Mediante una medida elipsométrica y una regresión es posible determinar el ángulo de incidencia introduciendo esta magnitud como parámetro variable en el ajuste y partiendo del valor obtenido de las lecturas del goniómetro con los brazos en línea en la posición de medida. Una vez obtenido el ángulo de incidencia, otras posiciones serán calculadas mediante la adición o sustracción a este valor de incrementos de ángulos medidos con el goniómetro.

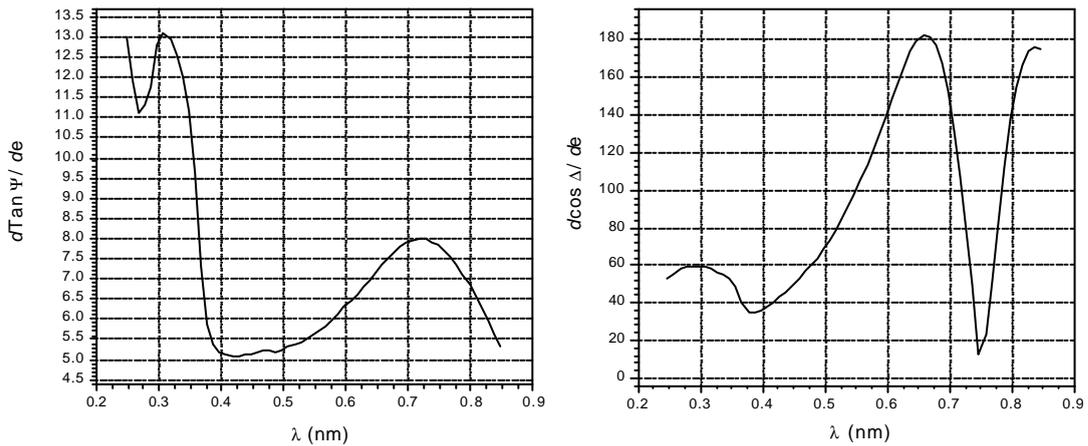
Un sencillo análisis previo permite estimar el ángulo más conveniente para realizar esta calibración. Se considera un sistema compuesto por silicio cristalino y una capa de óxido nativo,  $\text{SiO}_2$ , de 2 nm de espesor. Si se calcula la sensibilidad de los parámetros elipsométricos con el espesor del óxido (derivada de estas magnitudes con respecto al espesor de la capa de  $\text{SiO}_2$ ) y se integra este valor para todo el espectro calculado (250nm a 850 nm) se obtienen los resultados representados en la Figura 14.

Como se puede observar, el ángulo para el que los parámetros elipsométricos tienen una mayor sensibilidad al espesor de óxido nativo es en el entorno de  $75^\circ$ , concretamente  $75.25^\circ$  para el caso que hemos estudiado. Justamente el ángulo de Brewster de la muestra.



**Figura 14.** Sensibilidad de los parámetros elipsométricos al espesor de la capa de óxido nativo de 2 nm de una muestra de silicio cristalino, en función del ángulo de incidencia. La sensibilidad ha sido integrada en longitud de onda (250 nm a 850 nm) para cada ángulo de incidencia calculado.

En la Figura 15 se muestra la sensibilidad al espesor del óxido nativo para un ángulo de 75°. Los resultados obtenidos muestran grandes valores. Esta gran sensibilidad es la razón por la cual se utilizan este tipo de muestras para la calibración del ángulo de incidencia.



**Figura 15.** Sensibilidad de los parámetros elipsométricos al espesor del óxido nativo de 2 nm de una muestra de silicio cristalino para un ángulo de incidencia de 75°.

A la vista de estos resultados, el ángulo al que se debe realizarse la medida para la calibración deberá ser cercano a  $75^\circ$ . Posteriormente se realizara un ajuste seleccionando como parámetros para la regresión el espesor del óxido nativo y el ángulo de incidencia.

Los siguientes valores se obtuvieron de la realización de una calibración. El valor obtenido en la regresión sobre los valores de  $\tan\Psi$  y  $\cos\Delta$  fue de

$$\begin{aligned} \text{Angulo de incidencia:} & \quad \theta_i = 75.090011^\circ \pm 0.000008^\circ \\ \text{Espesor del SiO}_2: & \quad e = 2.21 \text{ nm} \pm 0.01 \text{ nm} \\ \text{Desviación estándar:} & \quad \sigma = 0.0007 \end{aligned}$$

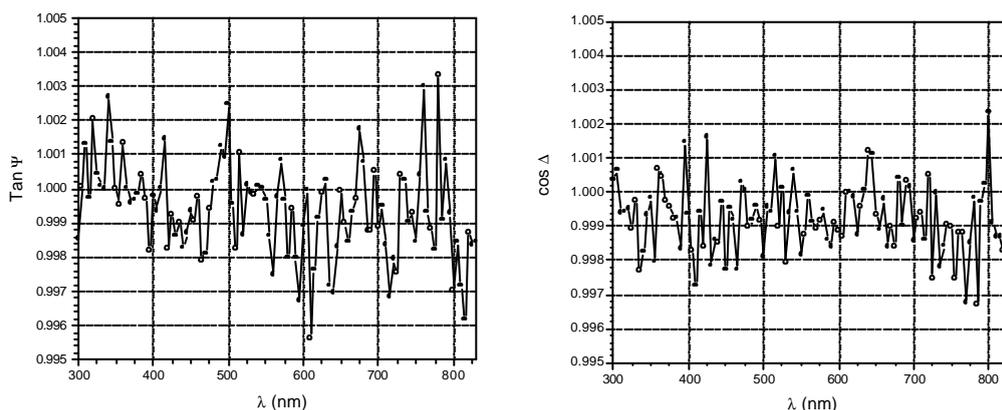
Para contrastar los resultados se realizó la misma regresión sobre los parámetros  $\alpha$  y  $\beta$  obteniendo:

$$\begin{aligned} \text{Angulo de incidencia:} & \quad \theta_i = 75.07908^\circ \pm 0.00005^\circ \\ \text{Espesor del SiO}_2: & \quad e = 2.38 \text{ nm} \pm 0.03 \text{ nm} \\ \text{Desviación estándar:} & \quad \sigma = 0.0002 \end{aligned}$$

El promedio de estos resultados es  $\theta_i = 75.085^\circ \pm 0.006^\circ$ . Otros ángulos de incidencia pueden determinarse mediante la lectura del intervalo angular desde esta posición calibrada con el goniómetro. El valor medido en el goniómetro para esta posición en esta calibración fue  $\phi = 30^\circ 12'$ .

### 5.3.8. Comprobación final: medida en configuración línea

Una vez realizados los procedimientos descritos anteriormente de alineación y calibración del instrumento, se realiza una comprobación final para obtener una idea de la precisión de nuestro instrumento. Esta comprobación consiste en realizar una *medida en configuración en línea*, es decir, con los brazos del polarizador y del analizador enfrentados.



**Figura 16.** Medida en línea efectuada tras finalizar el proceso de calibración.

En esta situación el coeficiente de reflexión  $\rho$  es igual a 1 y, por tanto,  $\tan\Psi=1$  y  $\cos\Delta=1$ . Las especificaciones del instrumento suministradas por el fabricante nos aseguran una incertidumbre en la medida de menor de  $\pm 0.005$ .

Por tanto, para verificar que todo el proceso de puesta a punto del instrumento ha concluido satisfactoriamente, se procede a realizar una medida en línea y se comprueba que la medida está dentro de especificaciones. En la Figura 16 se muestra una medida en línea.

## 5.4. Incertidumbre de medida

Para conocer la exactitud de la medida de los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  es necesario estudiar la propagación de las incertidumbres de medida debidas a las contribuciones de cada elemento del elipsómetro espectroscópico: polarizador, muestra, compensador, analizador, etc.

El objetivo es determinar las fuentes de incertidumbre de medida para desarrollar métodos que permitan eliminar o minimizar sus contribuciones. La incertidumbre total de la medida de  $\Psi$  y  $\Delta$  tiene dos componentes: las incertidumbres debidas a errores sistemáticos y a errores aleatorios.

Para realizar el cálculo de incertidumbres[9][10][11] se han seguido las referencias [4][12][13]. Se ha supuesto que el elipsómetro es ideal y sólo se han tenido en cuenta las incertidumbres de primer orden. Como veremos, las contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre de medida son en su mayoría antisimétricas y, por tanto, pueden ser eliminados mediante el método llamado media de dos zonas que describiremos más adelante. Este método es análogo al descrito en el apartado 4.4. para el elipsómetro de nulo. En este apartado también se explica como las contribuciones de los errores aleatorios también pueden ser minimizadas mediante la adecuada elección de la posición del analizador durante la medida (modo *tracking*) y la frecuencia de rotación del polarizador.

Una vez eliminadas o minimizadas las incertidumbres de primer orden, las correspondientes a errores de segundo orden no pueden ser despreciadas. Sin embargo, la única forma de estimarlos es numéricamente debido a que no se pueden encontrar soluciones analíticas al problema, por lo que no serán tratados en este trabajo.

Las fuentes de incertidumbre en la medida que se considerarán serán las siguientes:

- El plano de incidencia no se conoce exactamente, lo que produce errores en la determinación de los azimuts de los componentes.
- Imperfecciones de los componentes.
- En el caso de la existencia de ventanas, éstas distorsionan el estado de polarización de la luz.
- Ruido y otros armónicos en la intensidad distintos a los del componente  $2\omega_p$ , siendo  $\omega_p$  la frecuencia de rotación del polarizador.

Se estudiarán la contribución a los errores sistemáticos de las tres primeras fuentes de incertidumbre y la contribución a los errores aleatorios de la última. En las secciones siguientes se calculará la propagación de las incertidumbres de medida del elipsómetro espectroscópico, considerando estas contribuciones.

#### 5.4.1. Contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre de medida

Recordemos que la señal detectada por el elipsómetro espectroscópico es (ecuación 3.40):

$$I = I_0(1 + \alpha \cos 2P + \beta \sin 2P) \quad (5.55)$$

O lo que es lo mismo (ecuación 3.38):

$$I(t) = I_0 + I_c \cos 2\omega_p t + I_s \sin 2\omega_p t \quad (5.56)$$

donde  $I_c = I_0 \alpha$  y  $I_s = I_0 \beta$ . Como puede observarse la notación escogida nos identifica mediante un subíndice los coeficientes de las funciones coseno y seno. A su vez se ha expresado explícitamente la dependencia de la intensidad detectada con el tiempo,  $t$ , y se ha descompuesto  $P = \omega_p t$  siendo  $\omega_p$  la frecuencia de rotación del polarizador. También se adoptará la notación usual consistente en representar la función seno como  $S$  y coseno como  $C$  para simplificar las expresiones.

De (5.2) se puede obtener las siguientes expresiones que relacionan los parámetros elipsométricos con los coeficientes anteriormente definidos:

$$\begin{cases} \alpha = \frac{I_c}{I_0} = \frac{C_{2A} - C_{2\Psi}}{1 - C_{2A} C_{2\Psi}} \\ \beta = \frac{I_s}{I_0} = \frac{S_{2A} S_{2\Psi} C_{\Delta + \delta_c}}{1 - C_{2A} C_{2\Psi}} \end{cases} \quad (5.57)$$

Diferenciando se llega a que

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{pmatrix} = \frac{4(1 - C_{2\Psi} C_{2A})}{I_{nat} S_{2\Psi}^2 S_{2A}^2 S_{\Delta + \delta_c}} \begin{pmatrix} (C_{2\Psi} - C_{2A}) C_{\Delta + \delta_c} & -S_{2\Psi} S_{2A} \\ \frac{(1 - C_{2A} C_{2\Psi})}{2} S_{2\Psi} S_{\Delta + \delta_c} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\alpha \\ \delta\beta \end{pmatrix}, \quad (5.58)$$

o lo que es lo mismo

$$\boxed{\begin{pmatrix} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{pmatrix} = \frac{4}{I_{nat} S_{2\Psi}^2 S_{2A}^2 S_{\Delta + \delta_c}} \begin{pmatrix} (1 - C_{2\Psi} C_{2A}) C_{\Delta + \delta_c} & (C_{2\Psi} - C_{2A}) C_{\Delta + \delta_c} & -S_{2\Psi} S_{2A} \\ \frac{(C_{2\Psi} - C_{2A})}{2} S_{2\Psi} S_{\Delta + \delta_c} & \frac{(1 - C_{2\Psi} C_{2A})}{2} S_{2\Psi} S_{\Delta + \delta_c} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_c \\ \delta I_s \end{pmatrix}} \quad (5.59)$$

Esta expresión nos relaciona la incertidumbre en la medida de los coeficientes de la señal detectada con la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos. Luego una vez conocida la perturbación que introduce una imperfección en el sistema sobre la señal detectada se puede calcular la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos. Por consiguiente, esta expresión será la que se utilizará para calcular la propagación de incertidumbres de medida.

De esta expresión se extraen también otras conclusiones interesantes:

Ya que

$$\left( \begin{array}{c} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{array} \right) \xrightarrow[\substack{A \rightarrow 0, \frac{\pi}{2} \\ \Psi \rightarrow 0, \frac{\pi}{2} \\ \Delta \rightarrow 0, \pi}]{\rightarrow \infty} \quad (5.60)$$

Debido a que la incertidumbre de medida será enorme, la sensibilidad del elipsómetro será mínima:

- si se utilizan ángulos del analizador pequeños ( $A \approx 0$ )
- si la muestra tiene unas características tales que  $\Psi$  cercano a cero, o  $\Delta$  es 0 ó  $\pi$ .

Este último caso sucede para las muestras transparentes ( $\Delta \approx 0, \pi$ ) lo que incluye a muchas de las que son de interés para las aplicaciones ópticas. La solución consiste en introducir un compensador acromático que añade un desfase adicional  $\delta_c = \pi/2$  permitiendo la medida en condiciones más favorables.

Para calcular la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos mediante la expresión (5.59) se considerarán en este trabajo las contribuciones a  $\delta I_0$ ,  $\delta I_c$ ,  $\delta I_s$  causadas por errores del ángulo de azimut del polarizador y del analizador, imperfecciones de los componentes y las introducidas por ventanas en el sistema.

Si  $I'$  es la intensidad de luz detectada incluyendo los errores sistemáticos de primer orden e  $I$  es la intensidad ideal sin errores, entonces en el formalismo de Stokes:

$$I' = I + \delta I = (1 \ 0 \ 0 \ 0) R'_{-A} A' R'_A C' M' R'_{-P} P' R'_P S'_{fuente} \quad (5.61)$$

donde  $T'$  son las matrices reales de Mueller que representan a los componentes y a las rotaciones con sus imperfecciones y errores. Por tanto, en primer orden se pueden calcular a partir las imperfecciones representadas como  $\xi = \xi_0 + \delta\xi$  (siendo  $\xi$  el azimut, la imperfección del polarizador, etc.):

$$T'(\xi) = T + \delta T = T(\xi_0) + \frac{\partial T}{\partial \xi} \delta\xi + \dots \quad (5.62)$$

Así que, desarrollando (5.61), resulta la expresión:

$$\begin{array}{l} \delta I = \delta I_1 + \delta I_2 + \dots + \delta I_n = \\ = (1 \ 0 \ 0 \ 0) \delta A' R'_A C' M' R'_{-P} P' S'_{fuente} + (1 \ 0 \ 0 \ 0) A' \delta R'_A C' M' R'_{-P} P' S'_{fuente} + \dots \\ \dots + (1 \ 0 \ 0 \ 0) A' R'_A C' M' R'_{-P} P' \delta S'_{fuente} \end{array} \quad (5.63)$$

Esta expresión es la que permite calcular las diferentes contribuciones a la señal detectada,  $\delta I_1$ ,  $\delta I_2 \dots \delta I_n$ , de cada fuente de incertidumbre considerada (azimut, imperfección del componente, etc.). Cada uno de los términos de (5.63) corresponde a una de estas contribuciones. En los siguientes apartados se calculan cada uno de los términos con objeto de determinar las diferentes contribuciones individuales.

**POLARIZADOR****Imperfección del polarizador**

En general se supone que los polarizadores reales transmiten luz polarizada con una pequeña elipticidad,  $\mathbf{g}$ . La expresión de la matriz de Mueller para un polarizador real partiendo de la expresión en el formalismo de Jones de Azzam y Bashara [14] es

$$P' = P + \delta P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+2\gamma^2 & 1 & 0 & 2\gamma \\ 1 & 1-2\gamma^2 & 0 & 2\gamma \\ 0 & 0 & 4\gamma^2 & 0 \\ 2\gamma & 2\gamma & 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 & \gamma \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \gamma & \gamma & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.64)$$

En esta expresión sólo se ha tenido en cuenta el primer orden en la elipticidad. Particularizando para el polarizador:

$$\delta I_s = (1 \ 0 \ 0 \ 0) A' R'_A C' M' R'_{-P} \delta P' S'_{fuente} = \gamma_P \frac{I_{nat}}{2} S_{2\Psi} S_{\Delta+\delta_C} S_{2A} \quad (5.65)$$

Factorizando en términos de  $\cos 2P$  y  $\sin 2P$ ,

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = \gamma_P \frac{I_{nat}}{2} \begin{pmatrix} S_{2\Psi} S_{2A} S_{\Delta+\delta_C} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.66)$$

Introduciéndolo en (5.59), se obtiene la contribución a la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos debido a la imperfección del analizador:

$$\begin{pmatrix} \delta \Delta \\ \delta \Psi \end{pmatrix} = \frac{2\gamma_P}{S_{2A} S_{2\Psi}} \begin{pmatrix} 2(1 - C_{2A} C_{2\Psi}) C_{\Delta+\delta_C} \\ (C_{2\Psi} - C_{2A}) S_{2\Psi} S_{\Delta+\delta_C} \end{pmatrix} \quad (5.67)$$

Por tanto, la imperfección del polarizador introduce un error, tanto en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$  como en la del parámetro  $\Delta$ . Se puede observar que considerando que no se disponga de un compensador y, por tanto,  $\delta_C = 0$ , el error para  $\Delta$  es máximo para muestras transparentes ( $C_{\Delta} = \pm 1$ ), caso para el que es mínimo el error introducido en  $\Psi$  ( $S_{\Delta} = 0$ ). De forma inversa el error es mínimo para  $\Delta$  cuando  $C_{\Delta} = 0$ , caso para el que el error introducido en  $\Psi$  es máximo. Este último se puede eliminar situando el analizador en un azimut tal que  $C_{\Psi} = C_A$ . Como se explicará más adelante, este procedimiento, que reduce también otros errores y que se fundamenta en posicionar el analizador en  $\Psi = A$ , se denomina modo *tracking*.

Por otro lado, la contribución a la incertidumbre es máxima si el analizador está situado con el eje paralelo al plano de incidencia ( $S_{2A} = 0$ ) o la muestra tiene unas características tales que  $\Psi = 0$ . Estos resultados ya se anticiparon a partir del análisis de la expresión (5.59) teniendo en cuenta (5.60).

**Error en el azimut del polarizador**

Si la muestra está mal orientada o el valor  $P_0$  de la calibración es erróneo, se producirá un error  $\delta P$  en el valor del azimut del analizador. Mediante la expresión (5.62) se puede calcular la matriz de rotación con la perturbación:

$$\delta R_{-P} = 2\delta P \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -S_{2P} & -C_{2P} & 0 \\ 0 & C_{2P} & -S_{2P} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.68)$$

De donde resulta que

$$\delta I_2 = (1 \ 0 \ 0 \ 0) A' R'_A C' M' \delta R'_{-P} P' S'_{fuente} = \delta P \frac{I_{nat}}{2} (S_{2\Psi} C_{2A} C_{\Delta+\delta_c} C_{2P} + (C_{2\Psi} - S_{2A}) S_{2P}) \quad (5.69)$$

Separando en términos de  $\sin 2P$  y  $\cos 2P$ , se llega a

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = \delta P \frac{I_{nat}}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ S_{2\Psi} C_{2A} C_{\Delta+\delta_c} \\ C_{2\Psi} - S_{2A} \end{pmatrix} \quad (5.70)$$

Introduciendo en (5.59) se obtiene la contribución a la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos

$$\boxed{\begin{pmatrix} \delta \Delta \\ \delta \Psi \end{pmatrix} = -\frac{\delta P}{S_{2A} S_{2\Psi}} \begin{pmatrix} 2(C_{2A} - C_{2\Psi}) S_{\Delta+\delta_c} \\ (1 - C_{2A} C_{2\Psi}) S_{2\Psi} C_{\Delta+\delta_c} \end{pmatrix}} \quad (5.71)$$

Por tanto, la imperfección del polarizador introduce un error, tanto en la medida del parámetro elipsométrico  $\Psi$  como en la del parámetro  $\Delta$ . Se puede observar que el resultado es la situación inversa de la obtenida al considerar la imperfección del polarizador. En efecto, considerando que  $\delta_c = 0$ , el error para  $\Delta$  es mínimo para muestras transparentes ( $S_{\Delta} = 0$ ), caso para el que es mínimo el error introducido en  $\Psi$  ( $C_{\Delta} = \pm 1$ ). De forma análoga el error es máximo para  $\Delta$  cuando  $C_{\Delta} = 0$ , caso para el que el error introducido en  $\Psi$  es mínimo. El error introducido en  $\Delta$  se puede eliminar situando el analizador en un azimut tal que  $C_{\Psi} = C_A$  (modo *tracking*).

De nuevo, la contribución a la incertidumbre es máxima si el analizador está situado con el eje paralelo al plano de incidencia ( $S_{2A} = 0$ ) o la muestra tiene unas características tales que  $\Psi = 0$ . Estos resultados se anticiparon a partir del análisis de la expresión (5.59) teniendo en cuenta (5.60).

**ANALIZADOR**

Análogamente se realizan los cálculos para el analizador

**Imperfección del analizador**

Siguiendo los cálculos para la imperfección del analizador obtenemos

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = -\gamma_A \frac{I_{nat}}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ S_{2\Psi} S_{\Delta+\delta_C} \end{pmatrix}, \quad (5.72)$$

y, por tanto, la contribución a la incertidumbre de medida resulta ser:

$$\boxed{\begin{pmatrix} \delta \Delta \\ \delta \Psi \end{pmatrix} = \frac{2\gamma_A}{S_{2A}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}} \quad (5.73)$$

Puede observarse que la imperfección del analizador introduce un error únicamente en la medida del parámetro elipsométrico  $\Delta$ , no afectando a la medida de  $\Psi$ . La incertidumbre de medida es máxima cuando el eje del analizador está paralelo al plano de incidencia ( $A = 0$ ).

**Error en el azimut del analizador**

De la misma forma repetimos los cálculos para los errores provenientes de la determinación del azimut del analizador. Los resultados son que

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = \delta A \frac{I_{nat}}{2} \begin{pmatrix} C_{2\Psi} S_{2A} \\ -S_{2A} \\ S_{2\Psi} C_{2A} S_{\Delta+\delta_C} \end{pmatrix} \quad (5.74)$$

Así que, la contribución a la incertidumbre de medida es:

$$\boxed{\begin{pmatrix} \delta \Delta \\ \delta \Psi \end{pmatrix} = -\frac{\delta A}{S_{2A}} \begin{pmatrix} 0 \\ S_{2\Psi} \end{pmatrix}} \quad (5.75)$$

Luego un error en la determinación del azimut del polarizador produce un error únicamente en la determinación del parámetro elipsométrico  $\Psi$ . La incertidumbre de medida es máxima cuando el eje del analizador está paralelo al plano de incidencia ( $A = 0$ ).

**VENTANAS**

En el caso de que existan ventanas en el montaje experimental (por ejemplo, medidas *in situ*) la mayor fuente de errores es la birrefringencia que puede producirse por estrés, gradientes de presión.... Para este caso la ventana se trata matemáticamente como una lámina retardadora con un pequeño desfase. La matriz de Mueller que representa este componente en primer orden es:

$$V_{\phi} = 1 + \delta\phi \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -S_{2\zeta} \\ 0 & 0 & 0 & C_{2\zeta} \\ 0 & -S_{2\zeta} & -C_{2\zeta} & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.76)$$

donde  $\phi$  es el retardo en la fase y  $\zeta$  el azimut del eje rápido.

**Ventana de entrada**

Haciendo los cálculos indicados anteriormente se llega a:

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = -\delta\phi \frac{I_{nat}}{2} \begin{pmatrix} -S_{\delta_c} C_{2\psi} S_{2A} S_{2\zeta} \\ S_{\delta_c} S_{2A} S_{2\zeta} \\ S_{\Delta} S_{2\psi} C_{2A} S_{2\zeta} - S_{\Delta+\delta_c} S_{2\psi} S_{2A} C_{2\zeta} \end{pmatrix} \quad (5.77)$$

Obteniendo que la contribución a la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos es:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{pmatrix} = -\frac{\delta\phi}{S_{2A}} \begin{pmatrix} S_{2A} C_{2\zeta} - C_{\delta_c} C_{2A} S_{2\zeta} \\ \frac{1}{2} S_{\delta_c} S_{2\psi} S_{2\zeta} \end{pmatrix} \quad (5.78)$$

Por consiguiente, la introducción de una ventana de entrada en el sistema introduce un error en la determinación de ambos parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . Nuevamente, la incertidumbre de medida es máxima cuando el eje del analizador está paralelo al plano de incidencia ( $A = 0$ ).

**Ventana de salida**

De la misma forma se realizan los cálculos para la ventana de salida:

$$\begin{pmatrix} \delta I_0 \\ \delta I_C \\ \delta I_S \end{pmatrix} = -\delta\phi' \frac{I_{nat}}{2} S_{\Delta+\delta_c} S_{2A} S_{2\psi} \begin{pmatrix} 0 \\ S_{2\zeta'} \\ -C_{2\zeta'} \end{pmatrix}, \quad (5.79)$$

de donde se obtiene la contribución a la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos:

$$\begin{pmatrix} \delta\Delta \\ \delta\Psi \end{pmatrix} = -\frac{\delta\phi'}{S_{2\Psi} S_{2A}} \begin{pmatrix} C_{\Delta+\delta_c} (C_{2\Psi} - C_{2A}) S_{2\zeta'} - S_{2\Psi} S_{2A} C_{2\zeta} \\ \frac{1}{2} S_{\Delta+\delta_c} S_{2\Psi} (1 - C_{2A} C_{2\Psi}) S_{2\zeta'} \end{pmatrix} \quad (5.80)$$

Por tanto, la introducción de una ventana de entrada en el sistema introduce un error en la determinación de ambos parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ . La incertidumbre de medida es máxima cuando el eje del analizador está paralelo al plano de incidencia ( $A = 0$ ) o la muestra tiene unas características tales que  $\Psi = 0$ .

#### 5.4.2. Disminución de los errores sistemáticos: media de dos zonas

El desarrollo anterior tenía como objetivo el conocimiento de la contribución de las diferentes fuentes de error a la incertidumbre de la medida elipsométrica para la eliminación o reducción de los errores sistemáticos.

El análisis de los resultados obtenidos permite desarrollar una técnica análoga a la utilizada con el elipsómetro de nulo (apartado 4.4.2.). Con la denominada media de dos zonas es posible la eliminación de casi todas las contribuciones de los errores sistemáticos a la incertidumbre en primer orden.

#### Media de dos zonas

La Tabla 10 resume las expresiones analíticas de las contribuciones a la incertidumbre de medida de los errores sistemáticos de primer orden.

		dD	dY	Media 2 zonas
Polarizador	Imperfección	$\gamma_P \frac{2(1 - C_{2A} C_{2\Psi}) C_{\Delta+\delta_c}}{S_{2A} S_{2\Psi}}$	$\gamma_P \frac{(C_{2\Psi} - C_{2A}) S_{\Delta+\delta_c}}{S_{2A}}$	Sí
	Azimut	$-\delta P \frac{2(C_{2A} - C_{2\Psi}) S_{\Delta+\delta_c}}{S_{2\Psi} S_{2A}}$	$-\delta P \frac{(1 - C_{2A} C_{2\Psi}) C_{\Delta+\delta_c}}{S_{2A}}$	Sí
Analizador	Imperfección	$\gamma_A \frac{2}{S_{2A}}$	0	Sí
	Azimut	0	$-\delta A \frac{S_{2\Psi}}{S_{2A}}$	Sí
Ventanas	Entrada	$-\delta\phi \frac{-S_{2A} C_{2\zeta} - C_{\delta_c} C_{2A} S_{2\zeta}}{S_{2A}}$	$-\delta\phi \frac{S_{\delta_c} S_{2\Psi} S_{2\zeta}}{2S_{2A}}$	Sí
	Salida	$-\delta\phi' \frac{C_{\Delta+\delta_c} (C_{2\Psi} - C_{2A}) S_{2\zeta'} - S_{2\Psi} S_{2A} C_{2\zeta'}}{S_{2\Psi} S_{2A}}$	$-\delta\phi' \frac{S_{\Delta+\delta_c} (1 - C_{2A} C_{2\Psi}) S_{2\zeta'}}{2S_{2A}}$	No

**Tabla 10.** Resumen de las contribuciones a la incertidumbre en la medida del elipsómetro espectroscópico. Se ha señalado que contribuciones pueden ser eliminadas mediante la media de dos zonas.

Se puede observar que la mayoría son antisimétricas para el ángulo del analizador. Esto sugiere un método para la eliminación de estos errores: si se realizan dos medidas de los parámetros elipsométricos  $(\Psi_1, \Delta_1)$  y  $(\Psi_2, \Delta_2)$  con ángulos del analizador  $A$  y  $-A$ ; y se calcula la media,

$$\begin{cases} \bar{\Psi} = \frac{\Psi_1 + \Psi_2}{2} \\ \bar{\Delta} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2} \end{cases}, \quad (5.81)$$

los valores resultantes estarán libres de todos los errores sistemáticos de primer orden que sean antisimétricos. Este método se llama media de dos zonas y contribuye sustancialmente a mejorar la exactitud del instrumento de forma análoga a la descrita para el elipsómetro de nulo (apartado 4.4.2.).

En la Tabla 10, también se indican las incertidumbres que se eliminan mediante este método y su origen.

En conclusión, con la media de dos zonas se eliminan todos los errores sistemáticos de primer orden que se han considerado en este apartado excepto los introducidos por las ventanas de salida. Por tanto, la exactitud de la medida se incrementará con este método debido a que permite la reducción de errores sistemáticos. Actualmente este procedimiento se está implementando en el elipsómetro espectroscópico para lo que es necesario modificar la aplicación software de automatización de la medida.

#### 5.4.3. Contribución de los errores aleatorios a la incertidumbre de medida

En este apartado se calcula la contribución a la incertidumbre de medida de los errores aleatorios.

Se considerará que el elipsómetro es ideal y, por lo tanto, está perfectamente alineado y no tiene imperfecciones en sus componentes.

La incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos vendrá dada por las expresiones [10][11]:

$$\begin{aligned} u(\Delta)^2 &= \left(\frac{\partial \Delta}{\partial l_0}\right)^2 \sigma_0^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial l_c}\right)^2 \sigma_c^2 + \left(\frac{\partial \Delta}{\partial l_s}\right)^2 \sigma_s^2 \\ u(\Psi)^2 &= \left(\frac{\partial \Psi}{\partial l_0}\right)^2 \sigma_0^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial l_c}\right)^2 \sigma_c^2 + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial l_s}\right)^2 \sigma_s^2 \end{aligned}, \quad (5.82)$$

donde  $u(\Delta)$  y  $u(\Psi)$  son las incertidumbres de medida de  $\Delta$  y  $\Psi$  respectivamente y  $\sigma_0$ ,  $\sigma_c$ ,  $\sigma_s$  son las desviaciones estándar de los coeficientes  $l_0$ ,  $l_c$ ,  $l_s$ .

Por tanto, en nuestro caso se encuentra que

$$\begin{pmatrix} u(\Delta)^2 \\ u(\Psi)^2 \end{pmatrix} = \frac{1}{S_{2\Psi}^4 S_{2A}^4 S_{\Delta}^2} \begin{pmatrix} \frac{(C_{2\Psi} - C_{2A})^4 + S_{2\Psi}^4 S_{2A}^4}{(1 - C_{2\Psi} C_{2A})^2} C_{\Delta}^2 & (C_{2\Psi} - C_{2A})^2 C_{\Delta}^2 & S_{2\Psi}^2 S_{2A}^2 \\ \frac{(C_{2\Psi} - C_{2A})^2}{4} S_{2\Psi}^2 S_{\Delta}^2 & \frac{(1 - C_{2\Psi} C_{2A})^2}{4} S_{2\Psi}^2 S_{\Delta}^2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_0^2 \\ \sigma_c^2 \\ \sigma_s^2 \end{pmatrix} \quad (5.83)$$

Análogamente se puede calcular la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos en función de los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$ :

$$\begin{pmatrix} u(\Delta)^2 \\ u(\Psi)^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4(1 - C_{2\Psi} C_{2A}) \\ I_{nat} S_{2\Psi}^2 S_{2A}^2 S_{\Delta+\delta_c} \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} (C_{2\Psi} - C_{2A})^2 C_{\Delta+\delta_c}^2 & -S_{2\Psi}^2 S_{2A}^2 \\ \frac{(1 - C_{2A} C_{2\Psi})^2}{4} S_{2\Psi}^2 S_{\Delta+\delta_c}^2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(\alpha)^2 \\ u(\beta)^2 \end{pmatrix}, \quad (5.84)$$

donde  $u(\alpha)$  y  $u(\beta)$  son las incertidumbres de medida de  $\Delta$  y  $\Psi$  respectivamente.

Puede observarse que al igual que para la contribución a la incertidumbre de los errores sistemáticos, también se satisface que

$$\begin{pmatrix} u(\Delta)^2 \\ u(\Psi)^2 \end{pmatrix} \xrightarrow[\substack{A \rightarrow 0, \frac{\pi}{2} \\ \Psi \rightarrow 0, \frac{\pi}{2} \\ \Delta \rightarrow 0, \pi}]{\rightarrow \infty}, \quad (5.85)$$

y por tanto las conclusiones sobre las zonas de baja sensibilidad en la medida son reafirmadas con los resultados de las contribuciones a la incertidumbre de medida de los errores aleatorios.

Los errores aleatorios pueden ser atribuidos a ruidos sin correlacionar y a ruidos correlacionados. A continuación se describen ambas contribuciones.

#### RUIDOS SIN CORRELACIONAR

Son debidos a

- ruido de fondo del detector.
- ruido *shot*.

La exactitud de los elipsómetros de nulo está limitada de forma importante por el ruido de fondo del detector. Sin embargo, la exactitud con los elipsómetros espectroscópicos está condicionada debido al denominado ruido *shot* [15]. Este ruido se debe a la fluctuación inherente en la fotocorriente generada por el detector, debida a la naturaleza discreta de fotones y electrones. El flujo de fotones incidentes en el detector debe satisfacer una distribución de Poisson para que el ruido generado por el detector se denomine ruido *shot*.

La expresión (5.56) muestra el flujo de luz incidente en el detector, siendo  $I_0$  el promedio de la intensidad que llega al detector. La determinación de los coeficientes de Fourier ( $I_0$ ,  $I_C$ ,  $I_S$ ) o los normalizados ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), está limitada por las inestabilidades en la fuente de luz, el ruido *shot*, o el nivel de ruido de fondo del detector.

Los coeficientes  $I_0$ ,  $I_C$ ,  $I_S$  se determinan del muestreo de  $N$  valores,  $I_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) de la intensidad incidente, tomados a intervalos iguales sobre un ciclo de componente sinusoidal de acuerdo a las expresiones usuales:

$$I_0 + \delta I_0 = \frac{\sum_{i=1}^N I_i}{N}; \quad I_C + \delta I_C = \frac{\sum_{i=1}^N I_i \cos \theta_i}{2N}; \quad I_S + \delta I_S = \frac{\sum_{i=1}^N I_i \sen \theta_i}{2N}; \quad (5.86)$$

siendo  $\theta_i = \frac{2\pi(i-1)}{N}$ . En (5.86)  $\delta I_0$ ,  $\delta I_C$ ,  $\delta I_S$  denotan las incertidumbres de las medidas de los coeficientes  $I_0$ ,  $I_C$ ,  $I_S$  debido a los errores aleatorios, respectivamente.

El valor *rms* (*root-mean-square*) de estas incertidumbres se puede calcular suponiendo que la intensidad muestreada tiene la forma:

$$I_i = I(\theta_i) + \delta I_i, \quad (5.87)$$

donde  $I(\theta_i)$  está dada por la ecuación (5.56) con  $\theta_i = 2P$  y  $\delta I_i$  es la incertidumbre experimental de  $I_i$ . Por simplicidad, se supondrá un filtrado ideal, en el que:

- La componente sinusoidal de la señal no está atenuada con respecto a la señal DC.
- En  $n^\circ$  total de los fotones que contribuyen a la fotocorriente (producto de todos los fotones que llegan al detector por la eficiencia cuántica  $\eta$ ) son contados en un intervalo de muestreo  $\Delta T$ .
- Entre sucesivos puntos de datos  $I_i$  y  $I_{i+1}$  y las cantidades  $\delta I_i$  y  $\delta I_{i+1}$  no están correlacionadas.

Entonces la incertidumbre *rms* de  $I_i$  resulta ser [16]:

$$I_i^{rms} \cong \sqrt{\frac{\eta \hbar \omega (I(\theta_i) + I_{nep})}{\Delta T}}, \quad (5.88)$$

donde  $\hbar \omega$  es la energía del fotón y  $I_{nep}$  es la potencia equivalente del ruido (*noise equivalent power*) del detector. Sustituyendo (5.56) (5.87) y (5.88) en (5.86) y haciendo uso de la falta de correlación entre las sucesivas incertidumbres  $\delta I_i$  y  $\delta I_{i+1}$  resulta:

$$\begin{aligned} \delta I_0^{rms} &= \sqrt{\frac{\eta \hbar \omega (I_0 + I_{nep})}{T_{tot}}}, \\ \delta I_c^{rms} &= \delta I_s^{rms} = \delta I_0^{rms} \sqrt{2} \end{aligned} \quad (5.89)$$

donde  $T_{tot}$  es el tiempo total de adquisición ( $T_{tot} = mN\Delta T$ , siendo  $m$  el número de periodos completos adquiridos). Por tanto, la misma relación se obtiene para las desviaciones estándar:

$$\sigma_c = \sigma_s = \sigma_0 \sqrt{2} \quad (5.90)$$

De las ecuaciones (5.57) y (5.90) y haciendo el cálculo,

$$\begin{aligned} u(\alpha) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial I_0}\right)^2 \sigma_0^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial I_c}\right)^2 \sigma_c^2}, \\ u(\beta) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial I_0}\right)^2 \sigma_0^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial I_s}\right)^2 \sigma_s^2}, \end{aligned} \quad (5.91)$$

donde  $u(\alpha)$  y  $u(\beta)$  son las incertidumbres de medida de  $\alpha$  y  $\beta$ ; se llega a que

$$\begin{aligned}
 u(\alpha) &= \sqrt{\frac{2 + \alpha^2}{I_0^2}} \sigma_0 \\
 u(\beta) &= \sqrt{\frac{2 + \beta^2}{I_0^2}} \sigma_0
 \end{aligned}
 \tag{5.92}$$

Las cantidades  $u(\alpha)$  y  $u(\beta)$  tienen las dependencias usuales,  $\sqrt{I_0}$  para los sistemas limitados por el ruido *shot*, y  $I_0^{-1}$  para los sistemas limitados por el ruido del detector. Así que

$$\sigma_0 \sim \frac{1}{\sqrt{I_0 T_{tot}}}
 \tag{5.93}$$

Finalmente se concluye, sustituyendo (5.84) en (5.83) que

$$\boxed{
 \begin{aligned}
 u(\tan \Psi) &= \frac{\tan \Psi}{1 - \alpha^2} u(\alpha) \\
 u(\Delta) &= \sqrt{\frac{\frac{\alpha^2 \beta^2}{(1 - \alpha^2)^2} u(\alpha)^2 + u(\beta)^2}{1 - \alpha^2 - \beta^2}}
 \end{aligned}
 }
 \tag{5.94}$$

Luego la incertidumbre será mínima cuando  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$  para la medida  $\Delta$  y cuando  $\alpha = 1$  para la medida de  $\Psi$ . A partir de estos resultados se puede establecer un procedimiento de medida que reduce los errores aleatorios y que se describe en el apartado 5.1.4.

#### RUIDOS CORRELACIONADOS

Las fuentes de perturbaciones de la medida que producen ruidos correlacionados son debidos fundamentalmente a

- Fluctuaciones periódicas de la intensidad.
- Vibraciones de la muestra o del polarizador.
- Interferencias en la electrónica de la frecuencia principal.

Aunque las frecuencias de estas perturbaciones pueden ser bien conocidas, la fase en el momento de la medida puede ser desconocida y puede cambiar de una medida a otra con lo que se introducen errores aleatorios. Los errores en los que se considerarán son las frecuencias que causan las mayores perturbaciones.

Se calcula a continuación, la contribución de las fluctuaciones de la fuente luminosa a estos errores aleatorios producidos por ruidos correlacionados. Se supone que la fuente de luz produce una intensidad  $I(t)$  que viene dada por la siguiente expresión:

$$I(t) = I_0 + \delta I(\omega) \cos(\omega t + \phi),
 \tag{5.95}$$

donde se ha introducido un factor de fase arbitrario  $\phi$ . Así que la intensidad detectada,  $I_{\text{det}}$ , será:

$$I_{\text{det}}(t) = (I_0 + \delta I(\omega) \cos(\omega t + \phi))(1 - C_{2A} C_{2\psi} + (C_{2A} - C_{2\psi}) \cos 2\omega_p t + S_{2A} S_{2\psi} C_{\Delta} \sin 2\omega_p t) \quad (5.96)$$

Desarrollando esta expresión y mediante el cálculo de las integrales de Fourier se obtienen las relaciones de los coeficientes  $I_0$ ,  $I_C$ ,  $I_S$ . En efecto:

$$\begin{aligned} I_0 &= \langle I_{\text{det}} \rangle \\ I_C + iI_S &= \frac{2}{\tau} \int_0^{\tau} I_{\text{det}}(t) e^{i2\omega_p t} dt \end{aligned} \quad (5.97)$$

donde

$\langle I_{\text{det}} \rangle$  es el promedio temporal de la señal detectada.

$N$  es el número de vueltas del polarizador durante la adquisición,

y

$$\tau = \frac{4\pi}{\omega_p} N \quad (5.98)$$

En las expresiones de los coeficientes  $I_0$ ,  $I_C$ ,  $I_S$  resultantes aparecen unos términos perturbativos con respecto al caso ideal. Aparece entonces una dependencia cruzada de unos coeficientes con otros. Los términos que constituyen esta perturbación son directamente proporcionales a dos cantidades:

- El coeficiente  $\delta I(\omega)/I_0$ : esta cantidad es la inversa del coeficiente señal-ruido. Luego a menor coeficiente señal-ruido mayor será la perturbación.
- La función sinc( $x; \phi$ ) definida como

$$\text{sinc}(x; \phi) = \frac{\sin(x + \phi) - \sin \phi}{x} \quad (5.99)$$

Esta función es aproximadamente nula cuando  $|x| > 8\pi$ . Teniendo en cuenta esta consideración se pueden determinar las regiones en el espectro de frecuencias donde las contribuciones a la incertidumbre debido a los errores aleatorios correlacionados son máximas. El argumento de la función sinc que aparece en los términos perturbativos es:

$$\begin{aligned} x &= \omega \tau \\ x &= (2\omega_p - \omega) \tau \\ x &= (4\omega_p - \omega) \tau \end{aligned} \quad (5.100)$$

Por tanto teniendo en cuenta (5.98) se obtienen las expresiones de las regiones en función de la frecuencia del ruido  $\omega$  y la frecuencia de giro del polarizador,  $\omega_p$ :

$$\begin{array}{l}
 0 < \omega < \frac{2\omega_p}{N} \\
 2\omega_p - \frac{2\omega_p}{N} < \omega < 2\omega_p + \frac{2\omega_p}{N} \\
 4\omega_p - \frac{2\omega_p}{N} < \omega < 4\omega_p + \frac{2\omega_p}{N}
 \end{array} \quad (5.101)$$

En conclusión, la elección de la frecuencia de rotación del polarizador resulta gran importancia para disminuir el ruido aleatorio correlacionado. Para ello es necesario tener información sobre la banda en frecuencias a las que puede producirse el ruido. La aplicación en el elipsómetro espectroscópico para reducir este tipo de errores aleatorios se explica en el siguiente apartado

#### 5.4.4. Disminución de los errores aleatorios: modo *tracking* y velocidad de rotación

Los calculos anteriores tienen como objetivo el conocimiento de la contribución de las diferentes fuentes de error a la incertidumbre de la medida elipsométrica para la eliminación o reducción de los errores aleatorios.

El análisis de los resultados obtenidos permite desarrollar el método de modo *tracking* para la reducción de errores. Así mismo también permiten seleccionar la velocidad angular de rotación adecuada para el polarizador con objeto de disminuir el ruido correlacionado y, por consiguiente, disminuir la incertidumbre de medida.

##### Modo *tracking*

Si se considera el caso más simple, en el que el detector puede suponerse ideal, el coeficiente señal-ruido no depende de la intensidad media, entonces  $u(\alpha) = u(\beta)$  independientemente de  $\alpha$  y  $\beta$ . Sabiendo que  $|\alpha|, |\beta| \leq 1$  y observando la ecuación (5.94) se concluye que hay un mínimo absoluto en la incertidumbre de la medida cuando  $\alpha = \beta = 0$ . Por tanto, si se recuerda la expresión (5.57):

$$\begin{cases}
 \alpha = \frac{C_{2A} - C_{2\Psi}}{1 - C_{2A} C_{2\Psi}} \\
 \beta = \frac{S_{2A} S_{2\Psi} C_{\Delta + \delta_C}}{1 - C_{2A} C_{2\Psi}}
 \end{cases} \quad (5.102)$$

se puede concluir que el ángulo del analizador óptimo para realizar las medidas es

$$\left| \tan A_{\text{optimo}} \right| = \tan \Psi \quad (5.103)$$

Para la realización experimental, se supone que la función  $\tan \Psi(\lambda)$  es una función continua y, por tanto, se espera que para dos longitudes de onda contiguas los valores de  $\tan \Psi$  sean similares. Entonces se realiza una medida con el analizador situado en ángulo cuyo valor es el de  $\Psi$  medido en la longitud de onda previa. Para la primera medida de la serie, se lleva a cabo una medida previa con el analizador a  $45^\circ$ . Para el azimut del analizador puede demostrarse que no se introducen grandes errores en la

medida aunque no sea el óptimo [17]. Con el resultado obtenido de  $\Psi$  se repite la medida situando el analizador en ese ángulo y esta medida es la que considera como la primera válida.

Además de esta conclusión también se puede extraer de estas mismas ecuaciones que el  $\Delta$  óptimo es  $\pm\pi/2$ . Lo que una vez más sugiere la utilización de un compensador acromático en el caso de muestras transparentes donde  $\Delta$  es  $\pi$  o cero.

### Velocidad de rotación del polarizador

Del estudio de la influencia de los ruidos correlacionados se concluye que se deben utilizar frecuencias de rotación del polarizador cuyos múltiplos estén alejados de las frecuencias de los posibles ruidos.

Habitualmente la fuente de ruidos correlacionados más importante es la red eléctrica alterna (50 Hz). Por ello, la frecuencia de rotación del polarizador del elipsómetro espectroscópico ES-4G es 40 Hz.

Además se puede observar que la región en frecuencias donde el instrumento es sensible a estos errores puede reducirse aumentando el número de ciclos del polarizador  $N$  durante la adquisición.

Para el caso típico del elipsómetro ES-4G, el número de ciclos es 1000. Así que, aplicando (5.101), se tienen las siguientes regiones en frecuencias donde los ruidos tienen contribuciones significativas a la incertidumbre de la medida:

$$\begin{aligned} 0 < \nu < 0.08 \\ 79.92 < \nu < 80.08 \\ 159.92 < \nu < 160.08 \end{aligned} \tag{5.104}$$

Las frecuencias han sido expresadas en Hz. Como se puede observar estas regiones están alejadas de los posibles ruidos derivados de los 50 Hz de la red eléctrica gracias a la elección de una frecuencia de rotación del polarizador de 40 Hz.

## 5.5. El compensador acromático

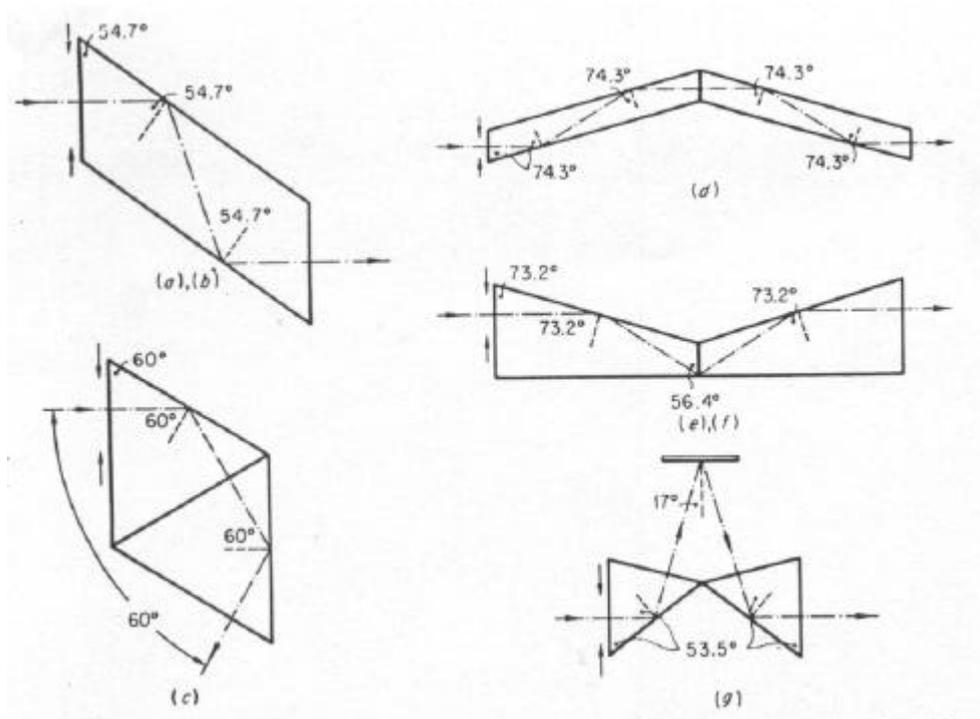
### 5.5.1. Justificación y requerimientos

Una de las principales conclusiones del apartado anterior es que la incertidumbre de las medidas es máxima para las muestras cuyo parámetro elipsométrico  $\Delta$  es 0 ó  $\pi$ , como por ejemplo los sustratos transparentes. La solución óptima para caracterizar estos materiales, de importancia primordial en las aplicaciones ópticas, es introducir un desfase cercano a  $\pi/2$  lo que permite situarse en unos valores de los parámetros elipsométricos donde la incertidumbre se minimiza.

Para ello se inserta en el brazo del analizador un compensador acromático, el cual introduce un retardo,  $\delta_c$ , entre las dos componentes de la polarización aproximadamente constante en todo el espectro útil. Esta última característica es de gran importancia para los elipsómetros espectroscópicos ya que permite la introducción de un desfase de aproximadamente constante de  $\pi/2$  para todas las medidas espectrales.

### 5.5.2. Diseños de compensadores acromáticos

Existen varias soluciones [18] para el diseño de estos componentes, basados fundamentalmente en el desfase producido por la reflexión interna en prismas. En la Figura 17 aparecen algunos ejemplos.



**Figura 17.** Tipos de compensadores acromáticos: (a) Rombo de Fresnel. (b) Rombo optimizado de King con un ángulo de  $51.5^\circ$  y una superficie reflectante con un recubrimiento de  $200 \text{ \AA}$  de  $\text{MgF}_2$ . (c) Rombo de Mooney. (d) Compensador acromático 1 (CA-1). (e) Compensador acromático 2 (CA-2). (f) CA-2 con el ángulo cambiado a  $72.2^\circ$  y la superficie base recubierta con  $275 \text{ \AA}$  de  $\text{MgF}_2$ . (g) Compensador acromático 3 (CA-3) compuesto por dos prismas de vidrio y un espejo de aluminio. Referencia [18].

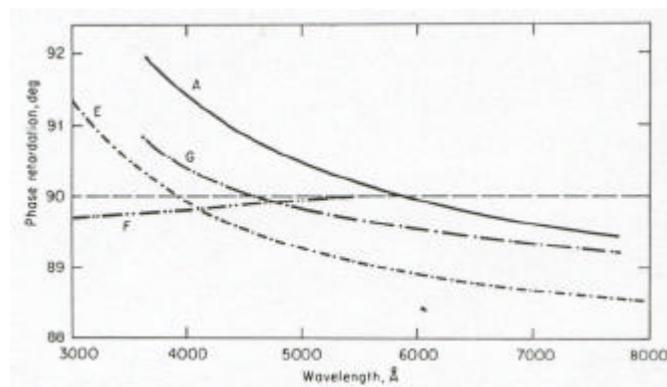
La elección de uno de los diseños mostrados anteriormente dependerá de la aplicación y, concretamente, de aspectos como la tolerancia del sistema a desviaciones del haz, intervalo espectral, grado de colimación del haz, diámetro del haz, espacio disponible en el sistema, y exactitud requerida.

En la Tabla 11 se resumen las principales características de los compensadores de la Figura 17. Se detalla para cada compensador si el haz se desvía o sufre una traslación paralela a su paso por el elemento. También se indica el ángulo de incidencia interno del haz, así como el material del que está compuesto. Finalmente, se detalla la variación de la fase retardada,  $\Delta\delta_C$ , sobre el retardo nominal  $\delta_C = \pi/2$  con respecto a la longitud de onda y al ángulo de incidencia del haz.

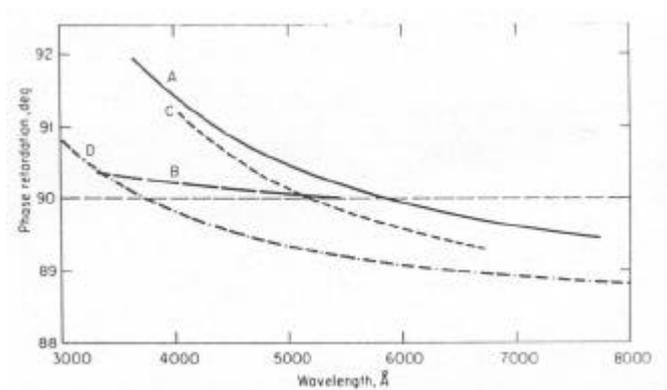
Como puede observarse en la Figura 17 el haz debe incidir normal a la primera superficie del compensador. En la Figura 18 y la Figura 19 se muestra el desfase en función de longitud de onda para los distintos compensadores acromáticos.

Nombre	Trayectoria del haz	Incidencia interna (°)	Material	Variación de la fase retardada			
				con la longitud de onda		con el ángulo de incidencia	
				Dd <sub>c</sub> (°)	l (nm)	Dd <sub>c</sub> (°)	Ángulo (°)
<b>Rombo de Fresne</b>	Trasladada	54.7	Vidrio Crown	2.5	[365.0, 768.2]	9.1	[-7,7]
<b>Rombo de Fresne con recubrimiento</b>	Trasladada	51.5	Vidrio Crown	0.4	[334.1, 546.1]	2.5	[-4,6]
	Trasladada	54.0	Cuarzo fundido	0.7	[214.8, 334.1]	<0.5	[-1.5,1.5]
<b>Rombo de Mooney</b>	Desviada	60.0	Vidrio Flint	1.9	[404.7, 670.8]	0.7	[-7,7]
<b>CA-1</b>	Sin desviar	74.3	Cuarzo fundido	2.0	[300.0, 800.0]	0.7	[-7,7]
<b>CA-2</b>	Sin desviar	73.2, 65.4	Cuarzo fundido	2.9	[300.0, 800.0]	13.2	[-3,3]
<b>CA-2 con recubrimiento</b>	Sin desviar	72.2	Cuarzo fundido	0.3	[214.0, 546.1]	6.0	[-1.5,1.5]
<b>CA-3</b>	Sin desviar	53.5	Vidrio Crown	1.6	[365.0, 768.2]	9.4	[-7,7]

**Tabla 11.** Resumen de las principales características de los compensadores acromáticos de la Figura 17. Referencia [18].

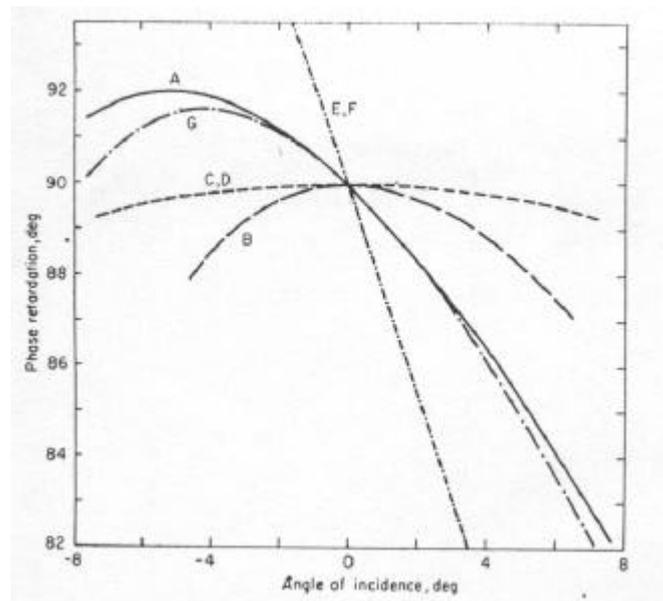


**Figura 18.** Desfase introducido en función de longitud de onda para los diferentes compensadores acromáticos de la Figura 17. Referencia [18].



**Figura 19.** Desfase introducido en función de longitud de onda para los diferentes compensadores acromáticos de la Figura 17. Referencia [18].

Debido a que los diseños (A), (B) y (C) desvían o trasladan la trayectoria del haz, no son útiles para nuestro instrumento y quedan descartados. El diseño (D) también es desestimado ya que implica una modificación estructural del elipsómetro. En efecto, la longitud del compensador requerida para obtener una apertura útil de aproximadamente 1 cm de diámetro (diámetro del haz) implica modificar mecánicamente el brazo del analizador. Los diseños (E) y (F) tienen el mismo problema y, además, son muy sensibles a desviaciones de la normal del ángulo de incidencia produciendo variaciones importantes en el desfase tal y se aprecia en la Figura 20.



**Figura 20.** Variación del desfase introducido por los compensadores acromáticos de la figura 10 en función del ángulo de incidencia del haz. Referencia [18].

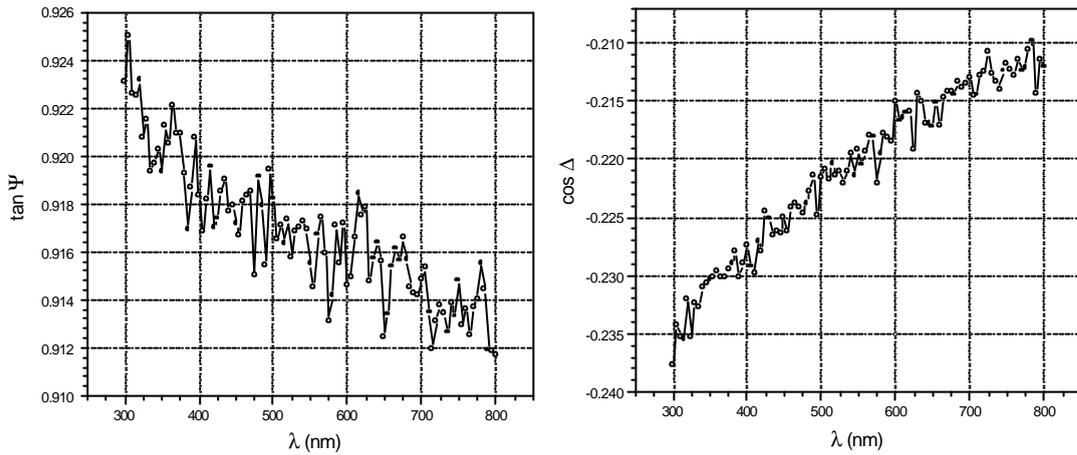
Todo ello lleva a considerar el diseño (G) como el óptimo para nuestra aplicación atendiendo a los requisitos de diseño compacto y no desviación del haz incidente. Además este diseño equilibra de forma óptima el compromiso entre un retardo aproximadamente constante para todo el espectro visible y la sensibilidad reducida a desviaciones del ángulo de incidencia.

### 5.5.3. Compensador acromático CA-3

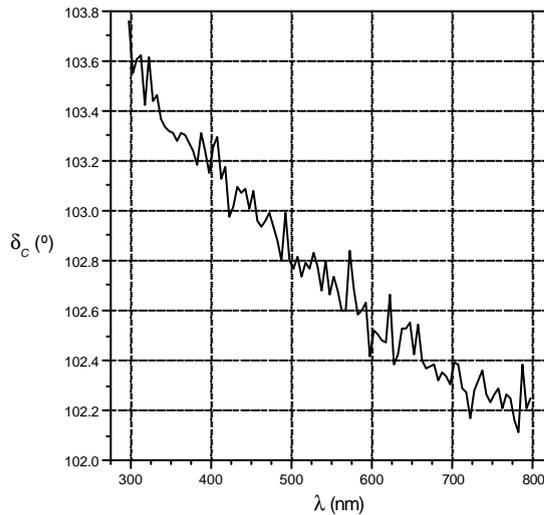
Este diseño fue propuesto por Krasilov (1967) y como se aprecia en la Figura 17 consiste en dos reflexiones internas en dos prismas isósceles y una reflexión externa en una superficie aluminizada. Bennett (1970) recalculó los ángulos de los prismas ya que en el trabajo original del Krasilov había algunos errores.

Las mayores ventajas de este diseño son que la trayectoria del haz no se desvía y la gran apertura en comparación con su longitud. La acromatización en longitud de onda es casi tan buena como las de los (D), (E) y (F) lo que es destacable teniendo en cuenta que estos últimos dispositivos están hechos de cuarzo fundido.

El diseño de una montura adecuada para la introducción del compensador en el brazo del analizador del elipsómetro es sencillo. Además, sólo requiere una modificación mínima del instrumento: añadir una serie de taladros roscados para la sujeción del compensador en la tapa frontal de entrada del brazo del analizador. El compensador acromático ha sido suministrado por SOPRA con una montura que permite el desplazamiento lateral del elemento para insertarlo o retirarlo del sistema según sea conveniente.



**Figura 21.** Medida elipsométrica en configuración en línea con el compensador acromático.



**Figura 22.** Desfase introducido por el compensador acromático

El desfase  $\delta_c$  introducido por el compensador se determina realizando una medida elipsométrica en configuración en línea. En la Figura 21 se muestra el resultado de una medida con los brazos del elipsómetro enfrentados, con el analizador situado en el brazo del analizador. Se debe recordar que para una medida en configuración en línea los valores esperados son  $\tan \Psi = 1.000 \pm 0.005$  y  $\cos \Delta = 1.000 \pm 0.005$ .

Por tanto, el desfase que introduce el compensador  $\delta_c$  es el que aparece en la Figura 22. Como puede observarse el desfase introducido difiere de  $\sim 13^\circ$  de  $\pi/2$ . Esto resultado se debe probablemente a un ligero desalineamiento de los diferentes elementos que componen el compensador. Sin embargo, este desajuste no es crítico ya que el desfase que introduce el compensador permite situar el parámetro  $\Delta$  dentro de la región de alta sensibilidad. En efecto, lo realmente relevante es evitar las zonas de baja sensibilidad ( $\Delta \sim 0, \pi$ ). Por otro lado, se puede apreciar que la variación de la fase con respecto a la longitud de onda es algo menor de lo esperado (Tabla 11) ya que es del orden de  $1.6^\circ$  para el intervalo espectral de 300 nm a 800 nm.

#### 5.5.4. Procedimiento de medida con el compensador acromático

La medida de una muestra con el compensador acromático requiere, en primer lugar, la determinación del desfase  $\delta_c$  introducido mediante una medida en configuración en línea como la mostrada en el apartado anterior. En segundo lugar es necesario realizar una medida con el compensador y otra sin el compensador de la muestra. La medida sin el compensador permite conocer de forma directa el parámetro  $\tan \Psi$  y el signo de  $\Delta$ . Nótese que en un elipsómetro sin compensador el signo de  $\Delta$  es ambiguo debido a que sólo se obtiene el valor del coseno de ese ángulo. Sin embargo, el signo de  $\Delta$  queda determinado mediante la medida de la muestra con y sin compensador.

El parámetro  $\Delta$  se obtiene mediante la expresión 3.43 descrita en el apartado 3.6:

$$\cos \Delta = \cos \delta_c \cos(\Delta + \delta_c) + \sqrt{(\cos^2 \delta_c - 1)(\cos^2(\Delta + \delta_c) - 1)} \quad (5.105)$$

Si denotamos como  $\Delta$  al parámetro obtenido de la medida sin el compensador y como  $\Delta'$  al resultante de la expresión (5.105), las medidas pueden combinarse para obtener la mejor exactitud dependiendo de los valores de  $\Delta$ . Para ello se utiliza la siguiente relación:

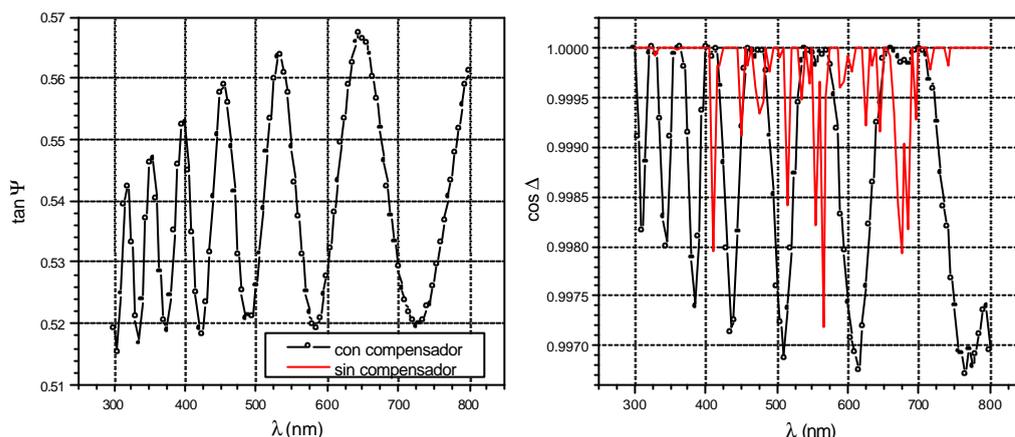
$$\begin{aligned} \cos \Delta_{\text{efectivo}} &= (1 - P)\cos \Delta + P\cos \Delta' \\ P &= \frac{\cos^2 \Delta + (1 - \cos^2(\Delta + \delta_c))}{2} \end{aligned} \quad (5.106)$$

Esta opción tiene en cuenta que la medida con mayor exactitud es aquella cuyo valor del desfase total ( $\Delta$  ó de  $\Delta + \delta_c$ ) está más cercano a  $\pi/2$ . Es especialmente útil para medidas que a lo largo de todo el espectro recorren todo el intervalo de 0 a  $\pi$ . Será el método que nosotros utilizaremos habitualmente.

En la Figura 23 se observan los resultados obtenidos de una medida elipsométrica de una muestra con el compensador y sin el compensador. La muestra es una capa transparente de material fotocromico realizada mediante la técnica sol-gel [19] de un espesor estimado de 1310 nm depositada sobre un vidrio portamuestras. Puede observarse el elevado aumento en la sensibilidad y la eliminación de ruido conseguida.

Mientras que en la medida sin compensador el resultado es un valor de  $\cos\Delta=1$  con picos producidos por ruido aleatorio, la medida con el compensador resulta limpia de ruidos y permite apreciar variaciones por debajo de 0.0001 en la curva espectral de  $\cos\Delta$ .

En conclusión, la inclusión de un compensador acromático permite incrementar notablemente la sensibilidad del elipsómetro y disminuye la incertidumbre de medida para las muestras cuyo parámetro elipsométrico  $\Delta$  sea aproximadamente igual a 0 ó  $\pi$ .



**Figura 23.** Comparación de los resultados obtenidos con el compensador acromático y sin el compensador. La muestra es una capa delgada transparente de material fotocromático realizada mediante la técnica sol-gel de un espesor estimado de 1310 nm depositado sobre un vidrio portamuestras.

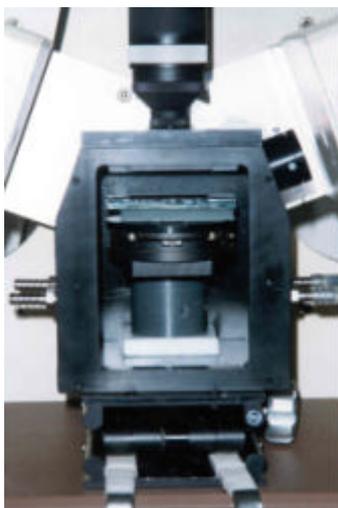
## 5.6. Cámara climática

### 5.6.1. Justificación y requerimientos

Uno de los intereses principales de esta investigación, tal y como se expuso en el capítulo introductorio, es el estudio de los cambios de las propiedades ópticas de los materiales cuando las condiciones ambientales son alteradas (humedad relativa, temperatura, etc.). Para alcanzar este objetivo se especificó, diseñó y fabricó una cámara climática adaptada al elipsómetro espectroscópico para realizar medidas *in situ* de estos cambios en los materiales bajo estudio. Se seleccionó como magnitud principal a controlar la humedad relativa del ambiente de la muestra a medir.

Los requisitos principales para esta cámara climática fueron:

- Compatibilidad con el elipsómetro.
- Control aproximado de la humedad relativa en el rango de 10%-80% de HR.
- Estabilidad de la humedad relativa ( $\pm 3\%$  HR).
- Minimización de los errores introducidos por las ventanas.



**Figura 24.** Cámara climática acoplada al elipsómetro ES-4G.

### 5.6.2. Diseño

La compatibilidad al elipsómetro es un requisito que revestía mucha complejidad debido al poco espacio disponible, a la necesidad imprescindible de no viñetear el haz de luz durante su recorrido antes o después de su reflexión sobre la muestra y a la necesidad de posicionamiento de la misma. Existía la dificultad añadida de la conveniencia de facilitar la posibilidad de seleccionar el ángulo de incidencia dependiendo de la idoneidad para el sistema bajo estudio. Debido a que los errores introducidos por el cambio de polarización de la luz al atravesar las ventanas se minimizan cuando la incidencia es normal a la superficie de las mismas, la selección del ángulo de incidencia tiene una implicación directa en el diseño mecánico de la cámara. Dada la complejidad se decidió no implementar la posibilidad de variar el ángulo de incidencia quedando fijado a aproximadamente  $70^\circ$ , ya que este ángulo resulta adecuado para la mayoría de las muestras previstas.

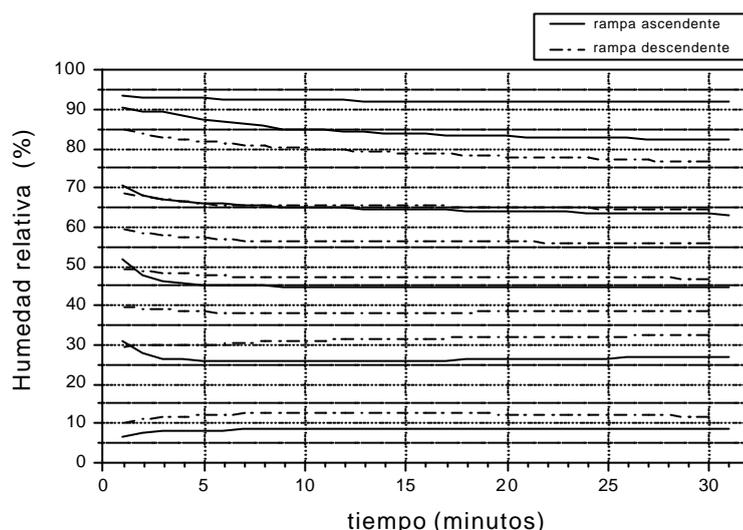
Tras varios diseños se realizaron tres modelos a escala real en cartón y madera para comprobar la adaptabilidad mecánica al elipsómetro. La cámara climática se realizó finalmente en aluminio anodizado en negro para evitar reflejos espurios. La estanqueidad de la cámara climática conseguida mediante la introducción de juntas tóricas aseguró la estabilidad de la humedad relativa ambiental en el entorno de la muestra.

El cambio de humedad relativa dentro de la cámara se realizó mediante la introducción de nitrógeno seco mezclado con diferentes concentraciones de vapor de agua a través de unos racores insertados en una pared. También, se realizaron una serie de orificios en la pared opuesta para evitar la sobrepresión dentro de la cámara lo que produciría un estrés adicional en las ventanas y, por tanto, una birrefringencia inducida que introduciría un error mayor. La mezcla de nitrógeno seco y vapor de agua se obtiene haciendo atravesar el nitrógeno un recipiente con agua en un dispositivo, también especialmente desarrollado para este sistema.

Con el objeto de conocer las condiciones ambientales durante la medida, a la cámara se le adaptó un sensor de humedad y temperatura comercial (VAISALA, PHM233 con la sonda HMP46) con una exactitud de  $0.2^\circ\text{C}$  y  $1\%\text{HR}$ .

### 5.6.3. Prestaciones de la cámara climática

La Figura 25 reproduce las pruebas realizadas con la cámara climática para constatar las prestaciones finales una vez integrada en el elipsómetro. Este ensayo consistió en la introducción de vapor hasta la obtención de un valor de la humedad relativa similar al prefijado. A partir de ese momento se realizaron lecturas del sensor de humedad y temperatura cada minuto durante 30 minutos. Este proceso se efectuó partiendo de valores bajos de la humedad relativa y variando los mismos hacia valores altos (rampa ascendente) y a la inversa (rampa descendente)



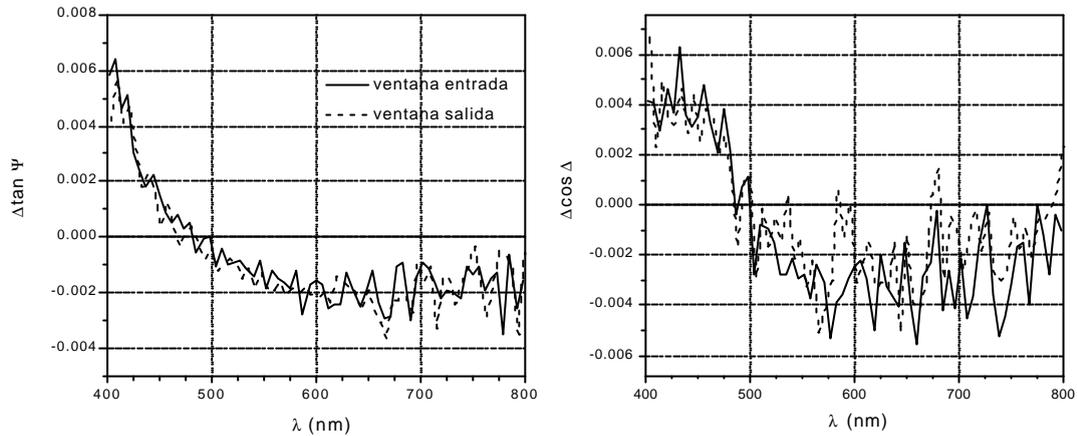
**Figura 25.** Estabilidad y control de la humedad relativa en la cámara climática.

La primera conclusión que resulta de este ensayo es que el intervalo operacional de la cámara es de 8%-92%. Posteriormente a esta prueba se comprobó que la humedad mínima posible está por debajo del 5%. También se puede concluir que la estabilidad de la humedad ambiental dentro de la cámara 5 minutos después de la última introducción de mezcla de vapor de agua y nitrógeno seco, es de  $\pm 1\%$  HR. Este resultado es excelente para nuestro caso y permite asegurar que las medidas elipsométricas se efectuarán en condiciones similares durante el proceso de medida.

La temperatura se mantuvo constante  $\pm 2^\circ\text{C}$  durante todo el proceso de la realización de la rampa ascendente y descendente. Estas pequeñas variaciones fueron debidas a la introducción de la mezcla de vapor a diferente temperatura de la ambiental. Esto introduce una incertidumbre en la medida de la humedad relativa que varía con la temperatura. Para medidas con requerimientos de alta exactitud es necesario controlar cuidadosamente, tanto la temperatura del vapor, como la del entorno. Sin embargo, para nuestro propósito la exactitud obtenida es suficiente y no justifica la complejidad experimental de un sistema de control riguroso de la temperatura.

Finalmente, se determinó la influencia de las ventanas de la cámara en las medidas elipsométricas. Para ello, se realizaron 3 medidas de una muestra estándar de  $\text{N}_4\text{Si}_3$ . Estas 4 medidas fueron las siguientes:

- Sin ventanas.
- Con la ventana de entrada.
- Con la ventana de entrada y la de salida.



**Figura 26.** Influencia de las ventanas de la cámara en la medida elipsométrica. Se representa la variación con respecto a la medida sin ventanas

Como se observa en la Figura 26 la influencia resultó menor o igual que la repetibilidad asociada al instrumento. Esto permite obviar su influencia para la mayoría de los casos, lo que simplifica el problema, ya que no resulta trivial el desarrollo de un procedimiento para la calibración y sustracción de este efecto sobre las medidas. En cualquier caso, estas condiciones deben ser siempre comprobadas previamente a la realización de un ciclo de humedad midiendo la muestra de interés con y sin ventanas.



**Figura 27.** Elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA con la cámara climática.

En la siguiente tabla se resumen las prestaciones de la cámara climática para las medidas *in situ* bajo condiciones ambientales controladas.

Cámara climática	
Intervalo de HR	5%-90%
Estabilidad HR (después de 5m)	±1%
Estabilidad Temperatura (ciclo completo)	±2°C
Exactitud HR	1%
Exactitud Temperatura	0.2°C

Tabla 12. Características de la cámara climática

## 5.7. Resultados con muestras patrón

Para verificar la exactitud del elipsómetro espectroscópico ES-4G, se midieron algunas muestras patrón cuyas características vienen acreditadas por el suministrador. En este apartado se exponen los resultados obtenidos y la comparación con los valores esperados.

### 5.7.1. SiO<sub>2</sub> nativo sobre Si

Esta muestra consiste en una capa de dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) de espesor 162 nm ± 1 nm depositada sobre un sustrato de silicio.

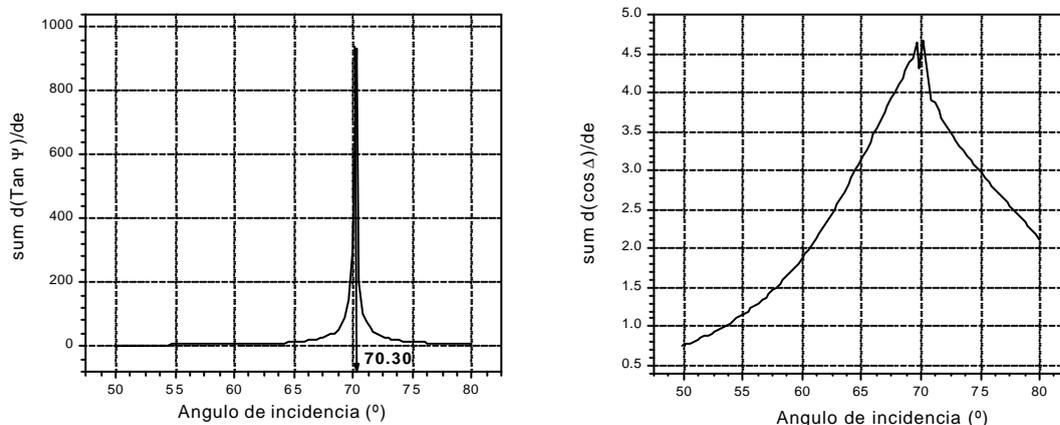


Figura 28. Sensibilidad de los parámetros elipsométricos al espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> sobre Si en función del ángulo de incidencia en integrado sobre un intervalo espectral de 300-800 nm.

En primer lugar se determinó el ángulo de incidencia más adecuado para la medida elipsométrica. Para ello se realizó una simulación del sistema y se calculó la sensibilidad de los parámetros elipsométricos al espesor de la capa en un intervalo

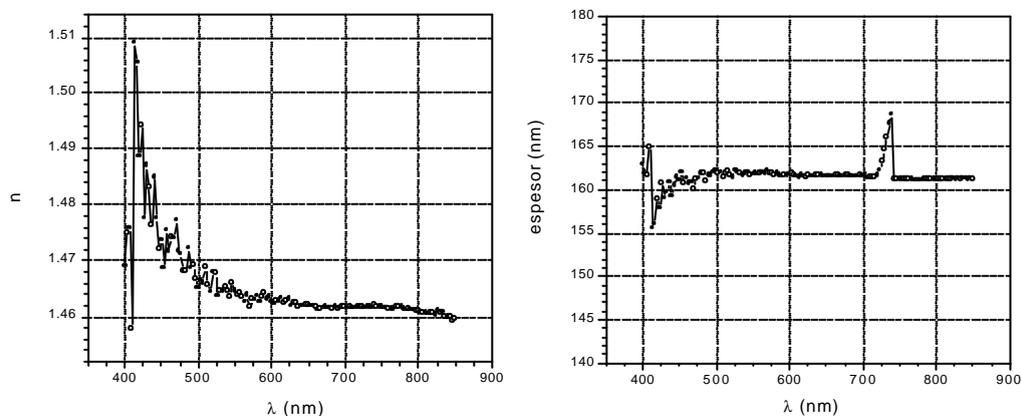
espectral de 300 nm a 800 nm y en función del ángulo de incidencia en un intervalo de  $50^\circ$  a  $80^\circ$ . Posteriormente se integró espectralmente, de forma que se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 28.

Como se puede observar el ángulo de incidencia para el que la sensibilidad es máxima es  $70.30^\circ$ . Por tanto, aproximadamente ese fue el ángulo elegido para situar los brazos del elipsómetro para realizar la medida.

La medida se realizó a  $70.00^\circ \pm 0.02^\circ$  de ángulo de incidencia, en un intervalo espectral de 350 nm a 850 nm y se tomaron 151 puntos espectrales. Se realizó una medida por cada longitud de onda y el número máximo de vueltas del polarizador durante la adquisición se fijó a 4000.

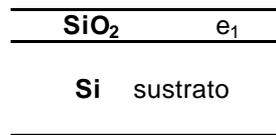
Medida elipsométrica	
Muestra	SiO <sub>2</sub> de 162 nm, sobre Si
Ángulo de incidencia	$70.00^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	350-850 nm
Nº de puntos espectrales	151
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

En primer lugar, y teniendo en cuenta que SiO<sub>2</sub> es transparente en el espectro visible, calculamos por simple inversión de la ecuación (apartado 3.7.1.) el índice de refracción y el espesor de la capa. El espesor medio obtenido es  $161 \pm 1$  nm que está en concordancia con lo esperado. En la Figura 29 se observa que el valor del espesor es aproximadamente constante para todo el espectro tal y como se esperaba para obtener un resultado coherente.



**Figura 29.** Resultados obtenidos para el índice de refracción y el espesor de la capa suponiendo  $k=0$

Un segundo análisis de los resultados consistió en la realización de una regresión sobre  $\alpha$  y  $\beta$ , seleccionando como parámetro de ajuste el espesor de la capa y utilizando un modelo elipsométrico sencillo de una capa de SiO<sub>2</sub> sobre silicio. El modelo se esquematiza en la Figura 30:



**Figura 30.** Esquema del modelo utilizado para la regresión.

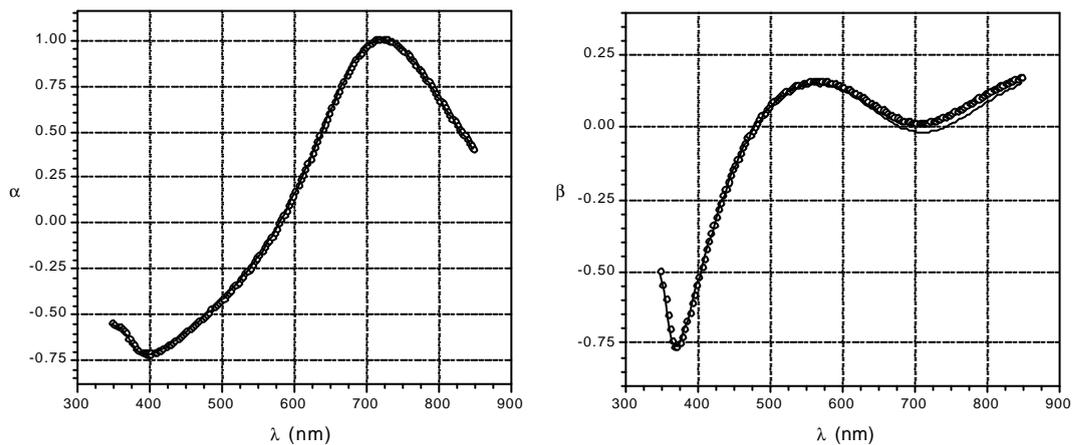
Los valores obtenidos de la regresión fueron

$$e_1 = 162.66 \text{ nm} \pm 0.09 \text{ nm}$$

$$\sigma = 0.00159$$

Denotando  $e_1$  al espesor de la capa y  $\sigma$  a la desviación estándar del ajuste. En la Figura 31 se muestra el ajuste a los datos experimentales obtenido.

El resultado está en perfecta concordancia con el valor dado por el suministrador. Esto indica que la incertidumbre de medida con la que es posible obtener el valor del espesor de una capa es menor de 1 nanómetro.



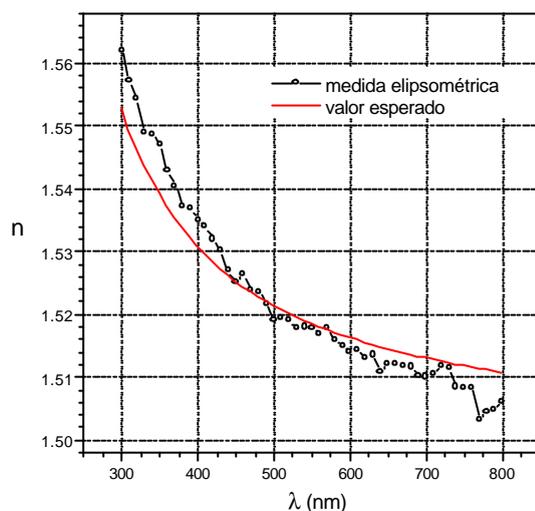
**Figura 31.** Regresión con el modelo elipsométrico sobre los datos experimentales obtenidos de la medida elipsométrica.

### 5.7.2. Vidrio BK7

Para verificar la exactitud del elipsómetro espectroscópico también se escogió un vidrio BK7, material ampliamente utilizado en componentes ópticos. El valor del índice de refracción indicado por el suministrador [20] es  $n_D = 1.5161$ . La medida se realizó a un ángulo de incidencia de  $70.09^\circ \pm 0.02^\circ$  en un intervalo espectral de 300 nm a 800 nm. Para cada longitud de onda se realizó el promedio de tres medidas.

Medida elipsométrica	
Muestra	BK7
Angulo de incidencia	70.09°
Intervalo espectral	30-800 nm
Nº de puntos espectrales	51
Nº de medidas por $\lambda$	3
Nº max de vueltas del polarizador	1000

Considerando que la muestra es un medio masivo (apartado 3.7.1.) se calculó el índice de refracción. En la Figura 32 se muestra el valor obtenido contrastado con el suministrado por el fabricante.



**Figura 32.** Índice de refracción obtenido de la medida elipsométrica de un vidrio BK7. También se muestra el valor del índice de refracción suministrado por el fabricante.

La desviación media es 0.004, variando en un intervalo de 0.001 a 0.009. La incertidumbre de medida del índice de refracción estimada para un caso similar en el apartado 3.8. fue de  $\pm 0.002$ . La discrepancia entre estos dos valores se debe a los valores supuestos de la incertidumbre de medida de los parámetros elipsométricos. En el apartado 3.8. se consideró que el valor de la incertidumbre era  $\pm 0.02^\circ$ . Este valor es probablemente algo superior en esta medida, sin embargo resulta muy complicado realizar una estimación *a priori* de su valor. Los cálculos de la incertidumbre de medida realizados en el apartado 5.5. resultan útiles para establecer métodos de reducción de los errores, sin embargo su aplicación realista para la obtención de un valor de la incertidumbre resulta muy compleja.

La medida se realizó sin utilizar el método de media de dos zonas debido a que se encuentra en fase de desarrollo. Vistos los resultados obtenidos con el elipsómetro de nulo (apartado 4.5.), cuyos errores se redujeron hasta un orden de magnitud con este método, parece razonable prever que la incertidumbre del índice de refracción puede reducirse hasta un valor del orden de 0.001.

## 5.8. Conclusiones

---

A lo largo del capítulo se ha desarrollado una pormenorizada descripción del elipsómetro espectroscópico. Se han incluido los procedimientos de alineamiento, calibración y adquisición de la medida. También se han analizado las principales fuentes de error que contribuyen a la incertidumbre de medida. A partir de este estudio se han desarrollado los métodos adecuados para aumentar la exactitud de la medida. Finalmente se ha mostrado los resultados obtenidos sobre muestra patrón que se han utilizado como referencia para estimar la exactitud del instrumento y se ha presentado una cámara climática realizada por nosotros para ser adaptada al elipsómetro.

En conclusión, se ha descrito con detalle el procedimiento experimental principal de nuestra investigación que se fundamenta la elipsometría espectroscópica.

## 5.9. Referencias

---

- [1] Manual de usuario del ES-4G, SOPRA.
- [2] D. E. Aspnes, "Effects of component optical activity in data reduction and calibration of rotating-analyzer ellipsometers", *J. Opt. Soc. Am.*, 64,812-819 (1974).
- [3] D. E. Aspnes, A. A. Studna, "High precision scanning ellipsometer", *Appl. Opt* 14, 220-228, 1975.
- [4] M. E. Chiariglione, M. J. Bittebierre, M. F. Bertin, "Mise en oeuvre d'un compensateur achromatique dans un ellipsomètre à polariseur tournant. Application à la mesure de propriétés optiques de diélectriques", Nota técnica LETI/DOPT/SCPM nº1563 (1996).
- [5] M. Luttmann, "Ellipsométrie spectroscopique à angle variable. Applications à l'étude propriétés optiques de semi-conducteurs II-VI et à la caractérisation de couches à gradient d'indice", Tesis Doctoral, Universidad Joseph Fourier, Grenoble, Francia (1994).
- [6] E. Collett, "Polarized Light", 34-44, 50-52 Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
- [7] D. E. Aspnes, "Effects of component optical activity in data reduction and calibration of rotating-analyzer ellipsometers", *J. Opt. Soc. Am.* 64, 812-819 (1974).
- [8] J. M. M. de Nijns, A. H. M. Holtslag, A. Hoeksta, A. van Silfhout, "Calibration method for rotating-analyzer ellipsometers", *J. Opt. Soc. Am. A* 5, 1466-1471 (1988).
- [9] "Vocabulario internacional de términos fundamentales y generales de metrología", Centro Español de Metrología, ISBN 84-606-2193-6, Madrid (1994).
- [10] "Expresión de la incertidumbre de medida en las calibraciones", CEA-ENAC-LC/02 (1998).
- [11] "Guide to the expression of uncertainty in measurement", International Standardization Organization, Ginebra (1995).
- [12] J. M. M. de Nijns, A. van Silfhout, "Systematic and random errors in rotating-analyzer ellipsometry", *J. Opt. Soc. Am. A* 5, 773-781 (1988).
- [13] D. E. Aspnes, "Optimizing of rotating-analyzer ellipsometers", *J. Opt. Soc. Am.* 64, 639-646 (1974).
- [14] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland, Amsterdam (1977).
- [15] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, "Fundamentals of Photonics", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc., New York (1991).
- [16] "RCA Photomultiplier Manual", RCA, Harrinson, New York (1970).

- [17] D. E. Aspnes, "Optimizing of rotating-analyzer ellipsometers", J. Opt. Soc. Am. 64, 639-646 (1974).
- [18] "Handbook of Optics", Optical Society of America, McGraw Hill, New York (1978).
- [19] C. J. Brinker, G. Scherer, "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Boston (1999).
- [20] Catálogo de vidrios ópticos de SCHOTT (1996).

# Sección IV

## Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos

6. Materiales porosos

7. El vidrio Vycor

8. Recubrimientos de dióxido de titanio



# 6

## Materiales porosos

La elipsometría permite caracterizar materiales dieléctricos con poros de tamaño nanométrico, estableciendo una relación entre la nanoestructura y las propiedades ópticas (perfil del índice de refracción, anisotropía, etc). El comportamiento de estas propiedades ópticas durante los ciclos de adsorción y desorción de gases permite extraer de los parámetros elipsométricos información sobre el tamaño y forma de los poros. El análisis de los ciclos de adsorción de agua resulta de especial interés, ya que es posible determinar el comportamiento óptico del material (recubrimiento o másivo) cuando las condiciones ambientales de humedad relativa cambian.

### INDICE

- 6.1. Introducción
- 6.2. Adsorción de gases
  - 6.2.1. Adsorción
  - 6.2.2. Superficie específica y clasificación de poros
  - 6.2.3. Tipos de isothermas
- 6.3. Materiales mesoporosos
  - 6.3.1. La isoterma de adsorción tipo IV
  - 6.3.2. Condensación capilar
  - 6.3.3 Cálculo de la distribución del tamaño de poro : el método de Pierce
- 6.4. Adsorción de agua
- 6.5. Medidas elipsométricas de adsorción
- 6.6. Conclusiones
- 6.7. Referencias

## 6.1. Introducción

---

Las propiedades ópticas de los materiales están determinadas por su nanoestructura. Resultan de especial interés aquellos medios dieléctricos que presentan una estructura porosa y que en muchos casos es inherente al proceso de fabricación. El perfil de índice de refracción en función del espesor (inhomogeneidad), la anisotropía o la rugosidad superficial de estos materiales está ligada estrechamente a la forma, tamaño y estructura de sus poros. De la misma forma, la evolución de las propiedades ópticas cuando las condiciones ambientales cambian, y en concreto la humedad relativa ambiental, está determinada por la adsorción de agua en los poros y el consiguiente cambio del índice de refracción efectivo del medio.

La elipsometría se revela como una técnica no-destruccionista de máximo interés para el análisis de los materiales porosos de tamaño nanométrico. La alta sensibilidad de la elipsometría la ha situado como una técnica, ya clásica, en la caracterización óptica de capas delgadas, así como de sustratos, tal y como quedó plasmado en los capítulos 2 y 3. La correlación entre las propiedades ópticas del material y su estructura microscópica es posible utilizando otras técnicas que contrastan y complementan los resultados obtenidos del análisis de las medidas elipsométricas, tales como la microscopía electrónica de barrido (*SEM, Scanning Electron Microscopy*) o la microscopía electrónica de transmisión (*TEM, Transmission Electron Microscopy*).

Por otro lado, en este capítulo se introduce un método de medición de la adsorción de gases mediante elipsometría en los poros de los materiales. La forma y tamaño de los poros determina la respuesta del material en un ciclo de adsorción-desorción a temperatura constante (isoterma de adsorción), por tanto, es posible invertir el razonamiento y extraer información sobre la distribución de tamaño del poro a partir de la isoterma de adsorción de un gas en un material. Tal y como se explica en este capítulo, en una primera aproximación el índice de refracción efectivo de un material varía de forma proporcional con la cantidad de gas adsorbido en los poros y, por tanto, también los parámetros elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$  tienen una dependencia aproximadamente lineal. Esto abre el camino a la estudio de la adsorción en materiales porosos mediante elipsometría.

Este método resulta especialmente interesante cuando es aplicado a capas finas donde los métodos clásicos (gravimetría, volumetría,...) para la determinación de la distribución del tamaño del poro no pueden utilizarse debido a escasa masa del material a estudiar.

Resulta de especial interés para nuestros propósitos estudiar la adsorción de agua en los materiales por dos motivos: el primero es que el conocimiento del comportamiento óptico de los materiales bajo cambios de humedad relativa es el primer paso para el desarrollo de un transductor para un sensor de humedad. Por otro lado, la variación de las condiciones ambientales de humedad relativa puede afectar a las prestaciones de los sistemas ópticos, por lo que resulta de gran interés el conocimiento del comportamiento de los materiales de los que están constituidos. Esto permitirá predecir y diseñar de forma óptima el sistema para satisfacer los requerimientos de estabilidad.

En efecto, los diferentes elementos ópticos que componen un sistema óptico, tales como sustratos, filtros interferenciales, recubrimientos antirreflejantes, etc. están expuestos durante su vida útil a diferentes condiciones ambientales. Los factores de mayor importancia en la determinación del comportamiento de los elementos ópticos son la temperatura y la humedad relativa. La influencia de la temperatura en las propiedades ópticas de los elementos queda caracterizada por el coeficiente termo-óptico de los materiales constitutivos. Por otro lado, la variación en humedad relativa, es decir la presión relativa del vapor de agua como se verá en este capítulo, produce que una cierta cantidad

de agua se adsorba o desorba en los poros de tamaño nanométrico de los materiales. Este aumento o disminución la cantidad adsorbida, producirá a su vez un incremento o descenso del valor del índice de refracción efectivo del medio. Debido a que la porosidad de los materiales es inherente a muchos procesos usuales de fabricación (por ejemplo, la evaporación térmica para los recubrimientos) se vislumbra la importancia del estudio de sistemas con el agua como adsorbato.

En conclusión, con las isoterms de adsorción de agua se caracteriza el comportamiento de las propiedades ópticas de los materiales bajo cambios de la humedad relativa. Adicionalmente se extrae información sobre el tamaño y la forma de sus poros, que se complementa a la obtenida del análisis elipsométrico tradicional.

En este capítulo se introducen los fundamentos básicos de la adsorción de gases en sólidos, siguiendo la referencia [1], así como su aplicación para la determinación de la distribución de tamaño del poro y su medida mediante técnicas elipsométricas. El objetivo de este capítulo es, por tanto, la descripción de los fundamentos y métodos que se utilizaron durante la investigación para la caracterización de materiales porosos.

## 6.2. Adsorción de gases

### 6.2.1. Adsorción

El término adsorción [1] fue introducido para denotar la condensación de gases en superficies libres, en contraposición a la absorción gaseosa donde las moléculas de gas penetran en la masa del sólido absorbido. La adsorción (más estrictamente, adsorción física) ha sido definida internacionalmente como el enriquecimiento o reducción de uno o más componentes en una capa interfacial. Generalmente se utiliza el término adsorción de una forma más extensiva para denominar, tanto a la condensación capilar (fenómeno que se estudiará en este apartado), como a la adsorción de superficie.

Cuando un sólido se expone en un espacio cerrado a un gas a una presión determinada, comienza a adsorber gas. Mientras sucede este fenómeno, el peso del sólido va aumentando y la presión del gas va disminuyendo hasta que llega a un estado estacionario de equilibrio. La cantidad de gas adsorbida por el sólido puede determinarse mediante las leyes de los gases. Al sólido que adsorbe el gas se le denomina adsorbente, mientras que al gas adsorbido se designa como adsorbato.

La adsorción tiene lugar debido a las fuerzas que actúan entre el sólido y las moléculas de gas. Estas fuerzas son de dos tipos, físicas y químicas, y dan lugar a la fisisorción (o adsorción de Van der Waals) y a la quimisorción, respectivamente.

La cantidad de gas adsorbida por un sólido es proporcional a la masa del sólido y depende de la temperatura, de la presión del gas y de la naturaleza del sólido y el gas. Para una gas adsorbido por un sólido en particular a una temperatura constante,  $T$ , la cantidad de gas adsorbida,  $n$ , sólo depende de la presión del gas,  $p$ :

$$n = f(p)_{T_{\text{gas}} \text{ sólido}} \quad (6.1)$$

Si la temperatura está por debajo de la temperatura crítica del gas, también se puede expresar de una forma que en la práctica es más útil. En efecto, si  $p^0$  es la presión de vapor de saturación se tiene que:

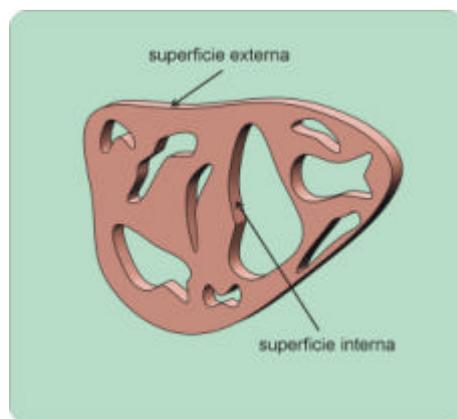
$$n = f(p/p^0)_{T_{\text{gas s\u00f3lido}}} \quad (6.2)$$

Las ecuaciones (6.1) y (6.2) son las expresiones de las isotermas de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante, entre la cantidad de gas adsorbida y la presión del gas.

La cantidad de gas adsorbido puede ser expresarse de diferentes formas, siendo las más usuales en masa o en volumen del gas, aunque es preferible la utilización de los moles o incluso, en algunos casos, de las moléculas.

### 6.2.2. Superficie específica y clasificación de poros.

En primer lugar se debe distinguir entre superficie externa e interna de un sólido. En la Figura 1 se muestra esquemáticamente la sección de un sólido poroso indicando la superficie externa y la superficie interna.



**Figura 1.** Sección de un sólido poroso. Superficie externa e interna.

Sin embargo, en la mayoría de los casos la distinción no es clara. El criterio que se utiliza habitualmente es que las superficies que forman parte de fisuras y grietas que son más anchas que profundas se consideran superficies externas. La superficie interna comprende a las superficies de grietas, poros y cavidades que son más profundas que anchas.

La forma y el tamaño de los poros puede variar mucho, tanto de un sólido a otro, como en diferentes zonas de una misma muestra. Una de las características principales de un poro es su diámetro. La clasificación propuesta por Dubinin [2] y que actualmente está adoptada por la IUPAC (*International Union Pure and Applied Chemistry*) es la siguiente:

	Diámetro media
<b>Microporos:</b>	< 2 nm
<b>Mesoporos:</b>	2 - 50 nm
<b>Macroporos:</b>	> 50 nm

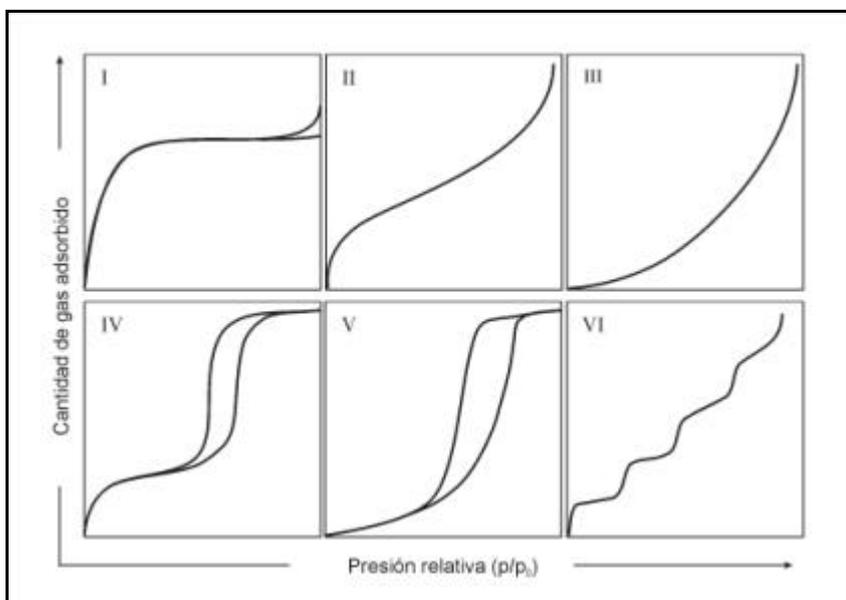
La base de esta clasificación es que cada intervalo de tamaños corresponde a como se manifiestan en la isoterma los efectos de adsorción característicos. En los

microporos el potencial de interacción debido a la proximidad entre las paredes de los poros es considerablemente más alta que para poros de tamaño mayor. En los mesoporos, tiene lugar la condensación capilar con su característico ciclo de histéresis. En los macroporos la distancia entre las paredes es tan grande que es imposible muestrear en detalle la isoterma porque las presiones relativas son aproximadamente igual a la unidad. Es útil describir el diámetro de los poros de un sólido mediante la distribución de tamaño del poro.

Se define área específica,  $S_A$ , como el área que presenta un gramo de sólido. El método para hallar el área específica de un sólido consiste en medir la cantidad de adsorbato que es necesaria para que una monocapa del mismo recubra toda la superficie del adsorbente (método BET, *Brunauer-Emmett-Teller*, [3]). Conocido el tamaño de la molécula de adsorbato (el más extendido es el  $N_2$ , y en nuestro caso es  $H_2O$ ) es posible calcular el área específica del sólido. Hay que tener en cuenta que la porosidad real del sólido puede ser mayor debido a que existan poros cerrados o de un tamaño demasiado pequeño para que puedan acceder las moléculas de adsorbato.

### 6.2.3. Tipos de isotermas

Puede encontrarse en la literatura sobre la materia una gran cantidad de isotermas de adsorción medidas para una amplia variedad de sólidos. En cualquier caso, la mayoría de esas isotermas de adsorción pueden agruparse en los cinco tipos propuestos por Brunauer et al. [4]. Como se aprecia en la Figura 2, los tipos IV y V presentan histéresis al realizar un ciclo con una rama ascendente y otra descendente (aumentando y disminuyendo, respectivamente la presión parcial del gas). La isoterma tipo VI o isoterma escalonada, aunque es relativamente poco usual, tiene un especial interés teórico y por eso se incluye en la clasificación. En ocasiones hay casos en que es difícil asignar una clasificación a una isoterma experimental debido a que está en un caso límite entre un tipo y otro.



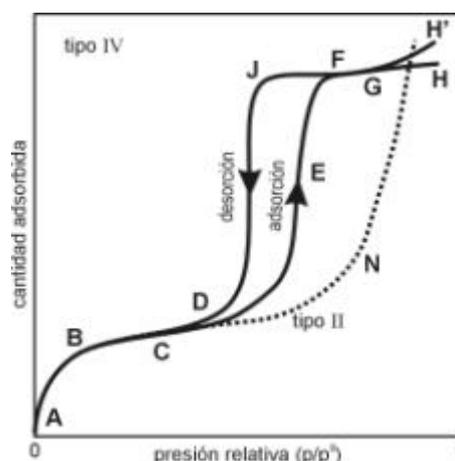
**Figura 2.** Clasificación de las isotermas de adsorción

- Las **isotermas de tipo I** son características de materiales microporosos, donde las interacciones entre las moléculas del gas adsorbidas en las paredes opuestas que constituyen el poro, no son despreciables.
- Las **isotermas de tipo II**, indican que el sólido no es poroso. Las moléculas del gas son adsorbidas en la superficie externa del sólido, formando series de monocapas.
- Las **isotermas de tipo IV** son características de los materiales mesoporosos. Son las de interés en nuestro caso y serán estudiadas con más detalle más adelante.
- Las **isotermas de tipo III y tipo V** son características de sistemas donde las fuerzas de interacción adsorbente-adsorbato son más débiles que las de adsorbato-adsorbato. La isoterma tipo III es la análoga a la de tipo II y son indicativas de que el sólido no es poroso. La isoterma de tipo V es la análoga a la de tipo IV.
- **Las isotermas de tipo VI** presentan una forma escalonada y están asociadas a superficies de materiales no porosos que tienen un elevado grado de uniformidad. Cada escalón se relaciona con las sucesivas monocapas de moléculas de adsorbato que se van formando sobre la superficie.

### 6.3. Materiales mesoporosos

#### 6.3.1. La isoterma de adsorción tipo IV

Los materiales mesoporosos son de gran interés para este estudio ya que de las isotermas de adsorción que resultan de estos sistemas se puede extraer de forma sencilla la distribución de tamaño de los poros del sólido, así como información sobre su forma y el área específica. Además, históricamente han jugado un papel relevante en el desarrollo de la teoría de adsorción ya que fue el primer tipo de isoterma que se estudió en detalle.



**Figura 3.** Isoterma de adsorción de tipo IV. En la Figura se señalan los diferentes puntos característicos de la curva. En línea de puntos se muestra una isoterma tipo II.

El estudio de la estructura de poros de sólidos mesoporosos está conectado con la interpretación de la isoterma de tipo IV. En la región de bajas presiones relativas, la isoterma de tipo IV sigue el mismo camino (ABC) que la isoterma tipo II, desviándose

a partir del punto C (trayectoria CDE). A altas presiones (EFG) la pendiente de la curva disminuye. Cuando se alcanza la presión de saturación la cantidad adsorbida sólo presenta una pequeña variación (FGH) aunque en algunos casos el final de la curva es ascendente (H').

Otra de las características de la isoterma de tipo IV es su histéresis. La forma de este ciclo de histéresis depende del sistema adsorbato-adsorbente, pero siempre para un mismo valor de la presión relativa la cantidad adsorbida es mayor en la rama de desorción (FJD) que en la rama de adsorción (DEF).

La explicación teórica que se acepta para interpretar este comportamiento es la siguiente: en la parte inicial de la isoterma (ABC) el adsorbato es adsorbido en capas finas sobre las paredes de los poros hasta que comienza la histéresis (D). En concreto y según la teoría BET, se considera que el punto B (punto de inflexión de la curva) es cercano a la presión relativa correspondiente a la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie accesible del sólido. A partir del punto D la condensación capilar comienza en los poros del sólido más pequeños. Debido a su importancia para obtener la distribución de tamaño de los poros, el fenómeno de condensación capilar se explica en detalle en el apartado 6.3.2. Según aumenta la presión, los poros de mayor tamaño se van llenando, ya que como se explicará más adelante, el tamaño del poro está relacionado con la presión relativa a la que se condensa el adsorbato en su interior. La región final (FGH), hasta la presión de saturación representa el llenado de todos los poros con adsorbato líquido. Por tanto, la cantidad adsorbida a lo largo de esa meseta FGH, cuando se expresa en volumen del líquido dado un sólido poroso, debe ser la misma para todos los adsorbatos. Esta afirmación es conocida como la regla de Gurvitsch y se comprueba experimentalmente que se cumple para la mayoría de los sistemas, lo que representa una predicción que apoya la teoría de la condensación capilar.

La histéresis que presentan este tipo de isotermas se debe a la diferencia de los procesos de condensación y evaporación capilar que tiene lugar en los poros del sólido. En el siguiente apartado se describen con detalle estos procesos.

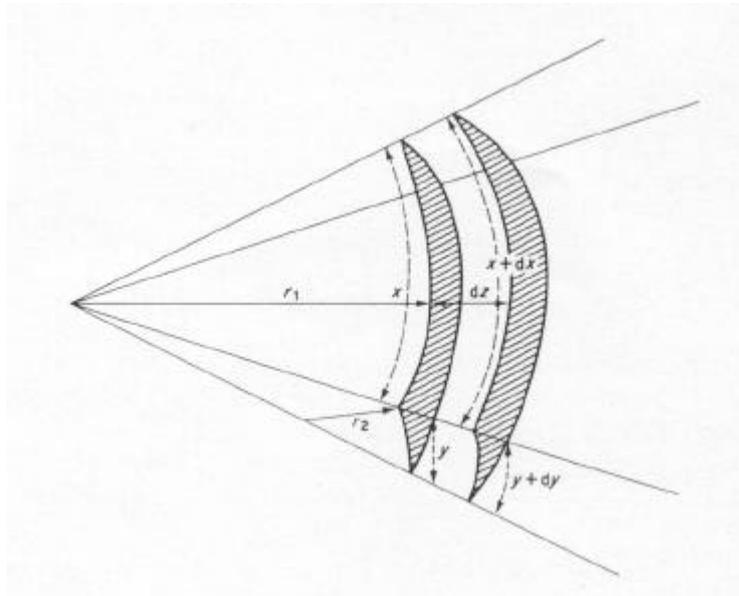
### 6.3.2. Condensación capilar

#### TAMAÑO DEL PORO: ECUACIÓN DE KELVIN

Un gas se condensa en un capilar a presiones relativas menores que la unidad (presión a la que en una interfase plana vapor-líquido se condensaría) debido que el líquido condensado tiene un menisco que produce una interfase no plana. Cuando el menisco es cóncavo, la presión de vapor de saturación es menor que en el caso de una interfase plana, y ésta depende del radio del menisco.

La ecuación de Kelvin predice este comportamiento y permite extraer el tamaño del poro conociendo la presión parcial a la que sucede la condensación. Esta relación puede deducirse mediante consideraciones termodinámicas de forma sencilla. Para ello se seguirá la referencia [1].

En efecto, si se tiene una interfase curva (Figura 4) entre un líquido  $\alpha$  y un vapor  $\beta$ , se definen dos radios de curvatura,  $r_1$  y  $r_2$ , tomando dos planos ortogonales que contienen a la normal de la superficie en un punto. Cada uno de los radios corresponde a la curva descrita por la intersección de los plano con la superficie de interfase. Se supone que estos radios son constantes en el área considerada.



**Figura 4.** Sección de una superficie de interfase curva, con radios de curvatura  $r_1$  y  $r_2$ , que limita un líquido **a** y un vapor **b**. Referencia [1].

Si se considera el desplazamiento de la superficie una pequeña distancia  $dz$ , el área de la superficie cambia  $dA$ :

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \quad (6.3)$$

Si se desprecia el producto  $dx \cdot dy$  se llega a que:

$$dA = x dy + y dx \quad (6.4)$$

Como el sistema está en equilibrio, el trabajo total realizado en el desplazamiento debe ser cero. Por tanto, el trabajo realizado para expandir la superficie debe ser igual al trabajo realizado por el vapor  $\beta$  en expandirse en el nuevo volumen. Denotando como  $\gamma$  a la tensión superficial del líquido se obtiene que:

$$\gamma(x dy + y dx) = (p^\beta - p^\alpha)xy dz \quad (6.5)$$

Observando la Figura 4 se aprecia que mediante la comparación de triángulos se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{x + dx}{r_1 + dz} = \frac{x}{r_1}, \quad (6.6)$$

de donde

$$\begin{aligned} dx &= \frac{x}{r_1} dz \\ dy &= \frac{y}{r_2} dz \end{aligned} \quad (6.7)$$

Sustituyendo en la ecuación (6.5) se obtiene la ecuación de Young-Laplace:

$$\boxed{p^\alpha - p^\beta = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)} \quad (6.8)$$

Si se define el radio de curvatura medio  $r_m$  como

$$\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}, \quad (6.9)$$

se obtiene

$$\boxed{p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{r_m}} \quad (6.10)$$

Esta relación es la condición de equilibrio mecánico. Siendo  $\mu$  el potencial químico, la condición de equilibrio físico-químico es

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (6.11)$$

Si se pasa de un estado de equilibrio a otro a temperatura constante, y teniendo en cuenta las relaciones (6.10) y (6.11), debe cumplirse que:

$$\begin{aligned} dp^\beta - dp^\alpha &= d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) \\ d\mu^\beta &= d\mu^\alpha \end{aligned} \quad (6.12)$$

Y como cada una de las fases (líquido y vapor) debe estar gobernada por la ecuación de Gibbs-Duhem, se deben satisfacer las siguientes condiciones adicionales:

$$\begin{aligned} s^\alpha dT + V^\alpha dp^\alpha + d\mu^\alpha &= 0 \\ s^\beta dT + V^\beta dp^\beta + d\mu^\beta &= 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

donde  $s^\alpha$ ,  $s^\beta$  son las entropías molares de la fase líquida y vapor, respectivamente y  $V^\alpha$ ,  $V^\beta$ , los volúmenes molares.

A temperatura constante, teniendo en cuenta (6.12) y (6.13) se llega a que

$$V^\alpha dp^\alpha = V^\beta dp^\beta, \quad (6.14)$$

y despejando

$$d p^\alpha = \frac{V^\beta}{V^\alpha} d p^\beta \quad (6.15)$$

Sustituyendo en la ecuación (6.12)

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = \frac{V^\alpha - V^\beta}{V^\alpha} d p^\beta \quad (6.16)$$

Teniendo en cuenta que el volumen molar del líquido,  $V^\alpha$ , es despreciable en comparación con el del vapor,  $V^\beta$ , y suponiendo que el vapor se comporta como un gas perfecto resulta que:

$$d\left(\frac{2\gamma}{r_m}\right) = -\frac{RT}{V^\alpha} \frac{d p^\beta}{p^\beta} = -\frac{RT}{V^\alpha} d \ln p^\beta \quad (6.17)$$

Integrando la expresión (6.17) con límites  $[r_m, p]$  y  $[\infty, p^0]$  y suponiendo que  $V^\alpha$  es independiente de la presión (el líquido no se comprime), finalmente, se obtiene la ecuación de Kelvin:

$$\ln \frac{p}{p^0} = -\frac{2\gamma V_L}{RT r_m} \quad (6.18)$$

donde  $V_L$  (anteriormente denotado como  $V^a$ ) es el volumen molar del adsorbato líquido y  $p^0$  es la presión de vapor de saturación para una interfase plana ( $r_m = \infty$ ).

De la ecuación de Kelvin se deduce que la presión de vapor sobre un menisco cóncavo en la interfase líquido-vapor es menor que la presión de vapor sobre una interfase plana,  $p^0$ . Por tanto, la condensación capilar de vapor a líquido sucederá en un poro a una presión del vapor  $p$  determinada por el tamaño  $r_m$  del poro. Esta presión  $p$  será menor, para meniscos cóncavos, que la presión de vapor  $p^0$ .

En la Tabla 1, calculada mediante la ecuación de Kelvin, se muestra la relación entre la presión de vapor de saturación para una interfase plana y para una interfase curva. Para la interfase curva se obtiene, dada una presión del vapor, el tamaño de los poros en los cuales se condensará el vapor debido al efecto capilar. Se ha considerado el agua como vapor y se ha supuesto que el menisco formado es cóncavo y el ángulo de contacto  $0^\circ$ :

Radio del poro (nm)	$p/p^0$
$\infty$	1
1000	0.9990
100	0.9891
10	0.897
1	0.337

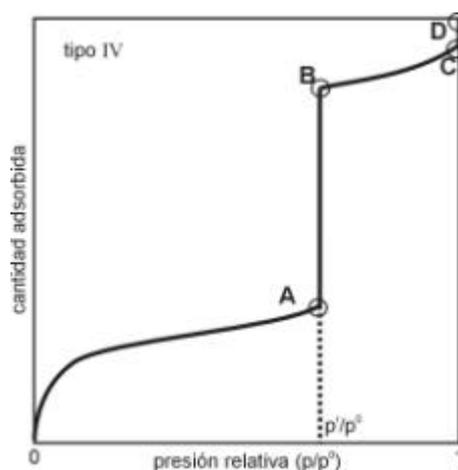
**Tabla 1.** Relación entre la presión de vapor de saturación para diferentes tamaño de poro calculada mediante la ecuación de Kelvin considerando que el vapor es agua.

Para el caso del agua se han utilizado los siguientes datos:

$$\begin{aligned} V: & 18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ R: & 8.30 \cdot 10^7 \text{ erg K}^{-1} \text{ moles}^{-1} \\ T: & 291 \text{ K} \\ \gamma: & 73 \text{ dina cm}^{-1} \end{aligned}$$

Puede observarse de los resultados obtenidos que el agua se condensa en los poros de radio igual a 10 nm para presiones relativas del vapor de agua de 0.90 (que es la humedad relativa, como se explica en el apartado 6.4.). Sin embargo para que la condensación tenga lugar en la superficie plana la presión relativa debe ser 1. Nótese, también, que en los poros de 1 a 10 nm de radio, la condensación tendrá lugar en un intervalo de presiones relativas tan extenso como 0.34 a 0.90. Esto permitirá determinar el tamaño de los poros con elevada exactitud si se conoce la presión relativa a la que la sucede la condensación.

Todas estas conclusiones obtenidas de la relación de Kelvin permiten explicar la isoterma de tipo IV. En efecto, si se considera el caso sencillo de un sólido ideal de poros cilíndricos del mismo tamaño, la isoterma de adsorción tendría una forma similar a la de la Figura 5.



**Figura 5.** Isoterma de adsorción de un sólido ideal con poros cilíndricos de radio  $r$ .

Donde se pueden distinguir claramente cuatro fases:

- **0-A:** adsorción de vapor en las paredes de los poros.
- **A-B:** condensación capilar a la presión  $p^r/p^0$  correspondiente al radio  $r$  de los poros.
- **B-C:** aplanamiento del menisco.
- **C-D:** condensación sobre toda la superficie.

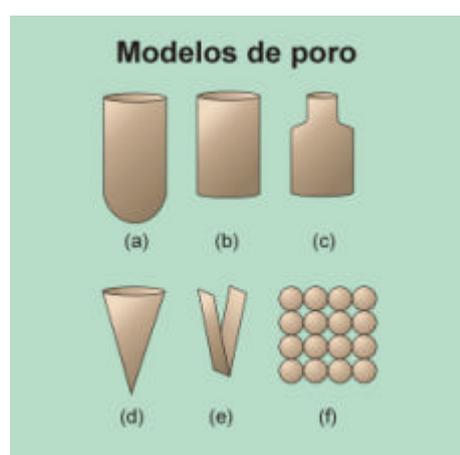
Sin embargo, en un caso real se obtiene una curva semejante a la de la Figura 3 debido, entre otras causas, a:

- 1) Inhomogeneidades en el tamaño del poro: existen diferentes tamaños de poro en un mismo sólido. La condensación en cada poro sucede a diferentes presiones relativas dependiendo de su tamaño y, por tanto, la línea **A-B** es oblicua.
- 2) Ángulo de contacto distinto de  $0^\circ$ : el líquido no moja de manera perfecta al sólido.
- 3) Los poros, en general, no son cilíndricos: el radio efectivo depende de si el ciclo es de adsorción o de desorción debido a la forma de los poros, como se verá en el siguiente apartado (por ejemplo, poros en forma de cuello de botella).

### FORMA DEL PORO: HISTÉRESIS

La histéresis en las isothermas de adsorción está asociada a la condensación capilar y su origen está en la forma real de los poros del sólido. La formación de una fase líquida a partir de un vapor con una presión por debajo de la de saturación, sólo puede suceder en presencia de una superficie sólida donde comience el proceso de nucleación. Dentro de un poro, la capa de vapor adsorbido previamente sobre sus paredes puede actuar como centro de nucleación. Sin embargo, en el proceso de evaporación no existe ese problema, ya que la fase líquida está presente y la evaporación puede suceder espontáneamente desde cualquier parte del menisco cuando la presión es suficientemente baja. Por tanto, los procesos de condensación y evaporación no son exactamente idénticos y ese es el origen fundamental de la histéresis.

A continuación se consideran algunos modelos sencillos de formas de poro, pero importantes en su aplicación práctica en materiales reales, y se aplica la ecuación de Kelvin para estudiar el origen de la histéresis en la isoterma de adsorción:



**Figura 6.** Representación esquemática de los modelos más habituales de poro: (a) Cilíndricos cerrados por una de las bases. (b) Cilíndricos abiertos por las dos bases. (c) Poros en forma de tintero o botella. (d) Cónicos. (e) Poros en forma de cuña. (f) Poros formados por esferas en contacto.

**Poros cilíndricos**

1) Poros cilíndricos cerrados por una de las bases: (Figura 6.a.) La condensación capilar comienza en la base hemisférica donde los radios  $r_1$  y  $r_2$  de la ecuación (6.9) son iguales y, por tanto,  $r_m = r$  es el radio del menisco. La condensación capilar tendrá lugar a una presión parcial  $(p/p^0)_1$  dada por (6.18):

$$\left(\frac{p}{p^0}\right)_1 = e^{-\frac{2K}{r}}, \quad (6.19)$$

donde en  $K$  se han asociado todas las constantes de la ecuación (6.18). La evaporación comenzará desde el menisco hemisférico que se formará en el líquido y que tiene el mismo radio. Por tanto, la evaporación también tendrá lugar a  $(p/p^0)_1$  y no habrá histéresis.

2) Poros cilíndricos abiertos por las bases: (Figura 6.b.) En el caso de que el poro cilíndrico esté abierto por las dos bases, la condensación capilar comenzará en las paredes del cilindro donde  $r_1 = \infty$  y  $r_2 = r$ . Por tanto,  $r_m = 2r$  y la condensación capilar tendrá lugar a la presión parcial dada por la ecuación de Kelvin:

$$\left(\frac{p}{p^0}\right)_2 = e^{-\frac{K}{r}} \quad (6.20)$$

Sin embargo una vez llenado el poro, se tiene la misma situación que en el caso del poro cilíndrico cerrado por una de sus bases: la evaporación comenzará desde el menisco hemisférico del líquido. La evaporación tendrá lugar a  $(p/p^0)_1$ . En conclusión, para el ciclo de adsorción la condensación sucederá en  $(p/p^0)_2$  y en el ciclo de desorción la evaporación tendrá lugar a  $(p/p^0)_1$  siendo  $(p/p^0)_1 < (p/p^0)_2$  y, por tanto, habrá histéresis en el ciclo de adsorción. En el caso ideal de poros cilíndricos abiertos por las dos bases el radio medio durante el proceso de adsorción es el doble del radio medio durante el proceso de desorción.

**Poros de cuello de botella**

Otro modelo muy interesante de extendida aplicación práctica, considera poros cilíndricos cerrados por una de sus bases y con un cuello estrecho en la otra base tal y como se muestra en la Figura 6.c. Debido a que el radio del cuerpo de la botella o tintero,  $r_b$ , es mayor que el radio del cuello,  $r_c$ , los procesos de condensación y evaporación tendrán lugar, en principio, a presiones parciales diferentes. La nucleación para dar un menisco hemisférico puede suceder en la base ancha del

poro a una presión relativa  $\left(\frac{p}{p^0}\right)_b = e^{-\frac{2K}{r_b}}$  o en el cuello de la botella, donde el

menisco necesariamente es cilíndrico, a una presión relativa  $\left(\frac{p}{p^0}\right)_c = e^{-\frac{K}{r_c}}$ .

Se distinguen dos casos:

a)  $\frac{r_b}{r_c} < 2$

Para este caso se tiene que  $(p/p^0)_b < (p/p^0)_c$ , así que la condensación comenzará en la base ancha del poro y llenará el poro (cuerpo y cuello). La evaporación comenzará en el menisco hemisférico del cuello del poro a la

presión relativa  $\left(\frac{p}{p^0}\right)_c = e^{-\frac{2K}{r_c}}$  y continuará hasta que el cuerpo del poro

también este vacía, ya que esta presión es menor que la de evaporación correspondiente a  $r_b$ . En conclusión, habrá histéresis y la rama de adsorción estará determinada por el radio de la base ancha del poro y la rama de desorción por el radio del cuello del poro.

b)  $\frac{r_b}{r_c} > 2$

Entonces, se tiene que  $(p/p^0)_b > (p/p^0)_c$  y la condensación se inicia en el cuello del poro, pero no puede extenderse al resto del cuerpo del poro hasta que no se alcanza la presión relativa  $(p/p^0)_b$ . La evaporación se produce de la misma forma que en el caso anterior, comenzando desde el cuello del poro y, por tanto, la isoterma de adsorción tendrá histéresis. La relación entre los radios del cuerpo y el cuello de poro en forma de botella o tintero determina el proceso de llenado y vaciado de los mismos de forma general en modelos más complejos de poros en los que se considera que el radio del cilindro que forma el cuerpo varía con la altura.

#### **Poros cónicos y de cuña**

En los poros con forma de cono (Figura 6.d.) y de cuña (Figura 6.e.) durante el proceso de nucleación se forma un menisco en el vértice hemisférico y cilíndrico, respectivamente, llenándose progresivamente según aumenta la presión relativa. El proceso de evaporación es exactamente el inverso al de condensación, de forma que no hay histéresis.

#### **Poros formados por esferas en contacto**

Este modelo es de gran importancia práctica ya muchos sólidos están formados por una serie de partículas esféricas en contacto que dejan huecos entre si formando los poros del material. Para simplificar, se supone que las esferas son de idéntico tamaño (Figura 6.f.). La condensación tendrá lugar en la cavidad formada por las esferas en cuyas paredes existirá una capa de gas adsorbido previamente. Sin embargo, la evaporación tendrá lugar, de forma semejante al caso de los poros en forma de cuello de botella, en las conexiones entre cavidades cuyo radio de menisco será menor. Por tanto, se obtendrá una isoterma con histéresis.

La Tabla 2 resume la relación entre la aparición de histéresis en la isoterma de adsorción y los modelos de poros que se han considerado en este trabajo.

Forma de los poros		histéresis
Cilíndricos	base cerrada	No
	base abierta	Sí
Cuello de botella	$r_b/r_c < 2$	Sí
	$r_b/r_c > 2$	Sí
Cónicos y cuña		No
Esferas en contacto		Sí

**Tabla 2.** Resumen de los modelos de poros y el comportamiento de sus correspondientes isotermas de adsorción.

### 6.3.3. Cálculo de la distribución del tamaño de poro: el método de Pierce

La ecuación de Kelvin abre la posibilidad de calcular la distribución del tamaño del poro de un sólido a partir del análisis de la región correspondiente a la condensación capilar de las isotermas de tipo IV (Figura 3 y Figura 5). En efecto, para un punto de la curva ( $n_i, p^i/p^0$ ), donde  $n_i$  es la cantidad de gas adsorbida en moles, se tiene que:

$$v_i^p = n_i V_L, \quad (6.21)$$

siendo  $v_i^p$  el volumen de los poros que tienen un radio medio,  $r_m$  menor o igual que  $r_{m,i}$  y  $V_L$  es el volumen molar del líquido condensado. Si se supone que los poros son cilíndricos, entonces el radio medio es igual al radio del cilindro, y teniendo en cuenta que realmente a este valor hay que añadirle la cantidad de gas adsorbido sobre las paredes de los poros previamente a la condensación capilar, es posible hallar las curvas  $v^p$  en función de  $r^p$  y  $\frac{dv^p}{dr^p}$  en función de  $r^p$ .

El método de Pierce es un método práctico para el cálculo de la distribución de tamaño del poro basado en el modelo de poros cilíndricos. El procedimiento se basa en el vaciado imaginario de los poros mediante el descenso a intervalos de la presión relativa. El descenso se inicia desde el punto de la curva donde se considera que todos los poros están llenos (frecuentemente se toma este punto como  $0.95p^0$ ) hasta el lugar donde finaliza la histéresis, lugar donde se considera que termina la condensación capilar ( $\sim 0.20p^0$ ). Se realizan los siguientes pasos:

- 1) Se toman intervalos en la presión parcial ( $p^i/p^0, p^{i+1}/p^0, p^{i+2}/p^0 \dots$ ) que corresponden con puntos consecutivos de la isoterma de adsorción experimental.
- 2) Cada punto,  $p^i/p^0$ , que limita el intervalo escogido corresponde a un radio medio del núcleo de poro,  $r_k^i$ .
- 3) Para hallar el radio total del poro,  $r_p^i$ , hay que añadirle el espesor de la capa adsorbida correspondiente a esa presión parcial. Para ello es necesario conocer la curva de espesor de capa adsorbida de un adsorbato sobre un adsorbente dado (habitualmente denominada *curva-t*, o *t-plot* en terminología anglosajona) y que depende del sistema bajo estudio. Para determinarla se utiliza un adsorbente no poroso idéntico al del estudio, aunque el efecto total

sobre el cálculo del tamaño del poro es pequeño si no se considera variación de un adsorbente a otro. La curva se ajusta a la expresión de Halsey [5]:

$$t = HP_1 \left( \frac{HP_2}{\ln\left(\frac{p}{p^0}\right)} \right)^{HP_3}, \quad (6.22)$$

siendo  $HP_1$ ,  $HP_2$ ,  $HP_3$  los parámetros 1, 2 y 3 de Halsey respectivamente. Para el caso de nitrógeno adsorbido sobre un vidrio de sílice porosa se obtuvieron los siguientes valores del ajuste de los datos experimentales a la curva dada por la relación (6.22):

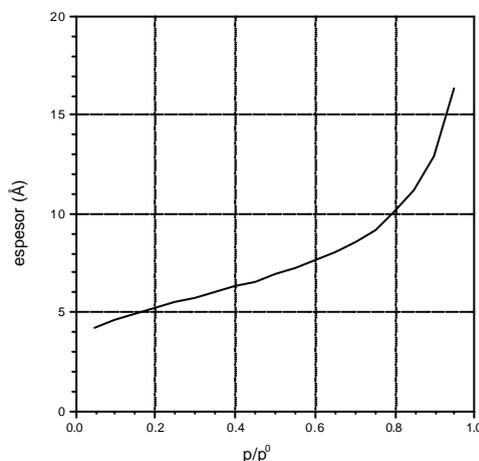
$$HP_1 = 3.540$$

$$HP_2 = -5.000$$

$$HP_3 = 0.333$$

La muestra a la que se le realizó la medida fue un vidrio Vycor 7930 de Corning. La medida de la isoterma de adsorción se realizó con un analizador de superficie de Micromeritics, modelo ASAP 2010.

En la Figura 7 se muestra la curva de espesor frente a presión relativa del  $N_2$  para sílice hidroxilada:



**Figura 7.** Espesor de la capa de  $N_2$  adsorbida sobre la superficie de sílice en función de la presión relativa.

- 4) A cada intervalo se le asocia un tamaño de poro medio,  $\bar{r}_p^i$ , hallando la media aritmética de los tamaños asociados a los límites del intervalo  $[r_p^i, r_p^{i+1}]$

correspondiente al tamaño de los poros que se han vaciado al disminuir la presión parcial de  $p^{i+1}/p^0$  a  $p^i/p^0$ .

- 5) La cantidad desorbida en este intervalo de presiones parciales siguiendo este proceso de vaciado se obtiene el volumen de líquido desorbido,  $\delta v$ , utilizando el volumen molar del líquido,  $V_L$ :

$$\delta v^i = (n_{i+1} - n_i) V_L \quad (6.23)$$

A este volumen es necesario restar la contribución del vapor adsorbido sobre los poros que ya estaban vacíos y a los que el descenso en la presión parcial sólo les ha disminuido el espesor de la capa adsorbida sobre sus paredes. En el primer punto de la curva, suponemos que todos los poros están llenos por lo que la contribución al volumen debido al gas adsorbido en las paredes,  $\delta v_f$ , es cero. Para el resto de los puntos se calcula teniendo en cuenta que, según se evapora el líquido condensado en los poros al disminuir la presión parcial, queda más área libre de moléculas adsorbidas sobre las paredes. En concreto, suponiendo poros cilíndricos, el área aumentará:

$$\delta A_p^i = \frac{2\delta v_p^i}{r_p^i}, \quad (6.24)$$

siendo  $\delta v_p$  el volumen del poro.

El espesor de la capa adsorbida disminuirá para todos los poros que ya estuvieran vacíos, incluidos los que ya han disminuido su espesor y aumentado su área. Por consiguiente, habrá que tener en cuenta el área total para calcular el volumen liberado correspondiente a la variación en espesor,  $\delta v_f^i$ :

$$\delta v_f^i = \delta t_i \sum_{j=i+1}^n \delta A_p^j \quad (6.25)$$

- 6) Se halla el volumen asociado al núcleo del poro,  $\delta v_k$ , es decir, el volumen asociado únicamente a la evaporación del vapor condensado capilarmente en el poro:

$$\delta v_k^i = \delta v^i - \delta v_f^i \quad (6.26)$$

- 7) Se calcula el volumen del poro,  $\delta v_p$ , a partir del volumen del núcleo,  $\delta v_k$ , suponiendo que los poros son cilíndricos. Para ello es útil definir el factor Q:

$$Q = \left( \frac{r_p}{r_p - t} \right)^2 = \left( \frac{r_p}{r_k} \right)^2 \quad (6.27)$$

Y así, los poros que han sido vaciados al descender la presión parcial tendrán un volumen:

$$\delta v_p^i = Q^i \delta v_k^i \quad (6.28)$$

- 8) Con los resultados obtenidos de 4) y de 7) obtenemos la distribución de tamaño de poro que es la curva  $\frac{\delta v_p}{\delta r_p}$  versus  $\bar{r}_p$ .

Debe tenerse en cuenta que según que rama (adsorción o desorción) se utilice para el cálculo, la distribución de tamaño de poro será en general diferente. Esto puede deberse a que el radio medio es diferente en los dos procesos (ver apartado 6.3.2.). Otra causa puede ser que los poros del sólido están interconectados. Entonces la evaporación comenzará por los poros de menor tamaño y evaporará todo el adsorbato condensado. Sin embargo, la condensación empezará en los de tamaño mayor, como ocurría en los poros en forma de cuello de botella.

El método de Pierce calcula la distribución de tamaño de poro a partir de los incrementos de vapor adsorbido cuando la presión parcial aumenta. Para evitar incrementos negativos debidos a errores experimentales es conveniente realizar un suavizado de la isoterma de adsorción previamente a la aplicación del método de Pierce. La aplicación de un filtro de transformada de Fourier o la media de puntos adyacentes, suelen ser procedimientos adecuados.

En conclusión, el método de Pierce permite calcular la distribución del tamaño de los poros utilizando para ello la ecuación de Kelvin y teniendo en cuenta las capas de gas adsorbido sobre las paredes de los poros sin condensación.

#### **6.4. Adsorción de agua**

Como se explicó en la introducción de este capítulo, la adsorción de agua en los materiales resulta de especial interés en esta investigación por la repercusión que tiene en las propiedades ópticas los cambios en la humedad relativa ambiental. Por ello, en este apartado se detallan las peculiaridades y particularidades del fenómeno de adsorción cuando el gas adsorbido es vapor de agua.

En primer lugar, conviene destacar que el estudio del comportamiento de los materiales ante cambios en la humedad relativa es interesante que se desarrolle en condiciones ambientales semejantes a las que previsiblemente soportarán. Por esta razón las medidas de esta investigación se realizaron a presión atmosférica de laboratorio (sin vacío) y sin realizar ningún proceso de desgasificado o curado del material. Esta opción tiene el inconveniente de que el tamaño de poro que se obtendrá de la medida será ligeramente menor que el real debido a que no se han eliminado posibles impurezas u otros elementos adsorbidos sobre las paredes de los poros. Sin embargo, se obtendrá una caracterización más realista del comportamiento del índice de refracción del sólido con la humedad relativa.

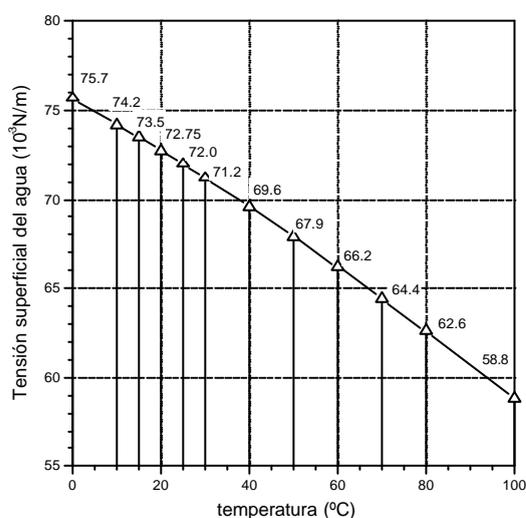
La molécula de agua es polar y esta característica determina el comportamiento durante su adsorción en los sólidos porosos. En efecto, las fuerzas adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente son comparables y, dependiendo del sólido (adsorbente), unas pueden ser mayores que las otras. En el caso de las fuerzas adsorbato-adsorbato sean grandes comparativamente, las moléculas de agua no irán formando monocapas completas consecutivas en el proceso de adsorción sobre las paredes de los poros, sino

que formarán agregados aislados de varias capas de moléculas de agua superpuestas, mientras que en otras zonas no se habrá cubierto la superficie del adsorbente.

La primera dificultad ante este hecho es la determinación de la *curva-t* de espesor (*t-plot*, apartado 6.3.3.), necesaria para hallar la distribución de tamaño de poro. En nuestro caso, y debido a la falta de datos en la literatura, se han utilizado en los cálculos los datos de la isoterma de  $N_2$  sobre sílice descrita en el apartado 6.3.3., ya que las variaciones con respecto a esta curva producirán sólo una pequeña desviación de la distribución del tamaño del poro. Por otro lado, la determinación de la superficie específica mediante el método BET (apartado 6.2.2.) queda en entredicho ante la falta de seguridad sobre la formación de una monocapa en toda la superficie del material.

Este balance entre las fuerzas adsorbato-adsorbato y adsorbato-adsorbente se refleja en la forma de las isotermas de adsorción. En el caso de que prevalezcan las primeras, las isotermas resultantes son de tipo III y V, frente a las de tipo I y IV en el caso contrario (Figura 2). Para la clasificación, no siempre clara, del tipo de isoterma experimental obtenida se recurre a calcular si existe punto de inflexión o no mediante la derivada de la curva (punto estacionario). Para las isotermas I y IV ese punto de inflexión existe (punto B en la Figura 3).

La conclusión final de todas estas consideraciones es que el agua es un adsorbato de especial interés desde el punto de vista de su influencia sobre las propiedades ópticas de los medios. Sin embargo, aunque es posible extraer información de estos datos sobre la distribución del tamaño del poro de los sólidos, no es el adsorbato más adecuado para caracterizar la porosidad de un material y, por lo tanto, los resultados obtenidos deben considerarse como una estimación del valor real.



**Figura 8.** Dependencia de la tensión superficial del agua con la temperatura.

En la Tabla 3 se muestran los valores del tamaño de la molécula de agua y de nitrógeno, que determina el tamaño del poro al que es accesible el adsorbato, y la tensión superficial, que es un dato necesario para el cálculo del tamaño del poro mediante la ecuación de Kelvin. En la Figura 8 se muestra la dependencia de la tensión superficial del agua con la temperatura.

	Tamaño de la molécula [Å]	Tensión superficial [10 <sup>-3</sup> N/m]
N <sub>2</sub>	3.7	5.99 (T=-183°C)
H <sub>2</sub> O	~1.3 (depende de la orientación de la molécula)	72.75 (T=20°C)

**Tabla 3.** Tabla comparativa de los valores del tamaño de molécula y de la tensión superficial del nitrógeno y del agua [6].

Es conveniente definir algunos términos fundamentales [7]:

- **Humedad absoluta:** contenido de vapor de agua expresado en masa por unidad de volumen. Varía mucho de unos puntos a otros de la atmosfera y no resulta un índice meteorológico adecuado. Habitualmente se expresa en g/m<sup>3</sup>.
- **Humedad relativa:** cociente entre la masa de vapor de agua que está contenido en un volumen,  $m$ , y la que habría si estuviese saturado a igual temperatura,  $m^0$ . Considerando el vapor de agua como un gas ideal, la presión del vapor será proporcional a la masa contenida y, por tanto, la humedad relativa es también el cociente entre la presión del vapor de agua,  $p$ , y la presión de saturación,  $p^0$ , a la misma temperatura:

$$HR = \frac{m}{m^0} = \frac{\frac{pVM_{\text{agua}}}{RT}}{\frac{p^0VM_{\text{agua}}}{RT}} = \frac{p}{p^0}, \quad (6.29)$$

$R$ , es la constante de los gases ideales,  $T$  la temperatura en °K,  $V$  el volumen y  $M_{\text{agua}}$  el peso molecular del agua.

- **Punto de rocío:** es la temperatura a la cual el vapor de agua se condensa si se enfría, sin cambiar ni la presión ni la humedad absoluta. Esta condensación es debida a que al enfriar una mezcla no saturada de aire y vapor de agua, las cantidades relativas de ambos, así como el porcentaje en volumen y, por tanto, la presión del vapor, permanecen constantes. Sin embargo, la presión de saturación es función de la temperatura y disminuye con la temperatura. Enfriando suficientemente, la presión de saturación disminuye hasta igualar la presión del vapor y, entonces, tiene lugar la condensación (humedad relativa del 100%,  $HR=1$ ).

## 6.5. Medidas elipsométricas de adsorción

La formación de una capa adsorbida sobre la superficie externa del sólido puede detectarse mediante elipsometría. La gran sensibilidad de esta técnica a la medida del espesor y del índice de refracción complejo de capas permite la detección de

recubrimientos de adsorbato sobre la superficie del sólido menores que una monocapa, es decir, sin que se haya recubierto totalmente la superficie. Algunos interesantes trabajos en la medida de adsorción de gases con elipsometría pueden encontrarse en las referencias [8][9][10][11][12]. Las medidas de adsorción mediante elipsometría se basan principalmente en la aproximación de Drude para capas delgadas [13]. Esta aproximación establece una relación lineal entre el cambio de los parámetros elipsométricos,  $\Psi$  y  $\Delta$ , y el espesor de la capa adsorbida:

$$\begin{aligned}\delta\Psi &= \Psi - \Psi_0 = c_\Psi d \\ \delta\Delta &= \Delta - \Delta_0 = c_\Delta d\end{aligned}\quad (6.30)$$

donde los parámetros  $c_\Psi$  y  $c_\Delta$  dependen del índice de refracción de la capa adsorbida y tienen las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned}c_\Psi &= \frac{\sin 2\Psi}{2} \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\cos \theta_i \sin^2 \theta_i (\cos^2 \theta_i - \eta) \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)}{(\cos^2 \theta_i - \alpha)^2 + \xi^2} \\ c_\Delta &= \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\xi \cos \theta_i \sin^2 \theta_i (1 - n_2^2 \cos^2 \theta_i) \left(1 - \frac{1}{n_2}\right)}{(\cos^2 \theta_i - \alpha)^2 + \xi^2}\end{aligned}\quad (6.31)$$

siendo

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{n_3^2 - \kappa_3^2}{(n_3^2 + \kappa_3^2)^2} \\ \xi &= \frac{2n_3\kappa_3}{(n_3^2 + \kappa_3^2)^2}\end{aligned}\quad (6.32)$$

$n_1, \kappa_1$  : índice de refracción del ambiente (parte real e imaginaria respectivamente)

$n_2, \kappa_2$  : índice de refracción de la capa (parte real e imaginaria respectivamente)

$n_3, \kappa_3$  : índice de refracción del sustrato (parte real e imaginaria respectivamente)

$\theta_i$  : ángulo de incidencia

$\lambda$  : longitud de onda

Sin embargo, los sólidos de interés en este estudio son porosos. En ese caso, la adsorción se producirá, no sólo en la superficie externa del material, sino que tendrá lugar en los poros del sólido. La aproximación de Drude no se puede aplicar para estos casos. No obstante, es posible para medios transparentes, establecer una relación lineal entre la cantidad adsorbida en el material, y la variación en el índice de refracción y los parámetros elipsométricos [14]. Esta aproximación se fundamenta en que la adsorción en los poros de los sólidos produce un aumento del índice de refracción efectivo del material.

En efecto, nuestro sistema adsorbente-adsorbato puede describirse de una forma sencilla como una mezcla de tres componentes: el sólido, los poros y adsorbato (agua, nitrógeno, etc.). La fracción de volumen del sólido,  $f_1$ , es constante y las fracciones de volumen de los poros y el adsorbato ( $f_2$  y  $f_3$ , respectivamente) cambian según los poros se

van llenando o vaciando. El índice de refracción efectivo del medio  $n_e$  es mayor cuando  $f_3$  incrementa (llenado de los poros) y  $f_2$  disminuye. El proceso inverso sucede durante el proceso de desorción o vaciado de los poros. La relación entre la variación de los parámetros elipsométricos y la concentración de adsorbato en el sólido, o cantidad de adsorbida, puede aproximarse por una serie de Taylor de primer orden:

$$\begin{aligned}\tan \Psi &= \tan \Psi_0 + \frac{\partial \tan \Psi}{\partial n_e} \frac{\partial n_e}{\partial f_3} \Delta f_3 \\ \cos \Delta &= \cos \Delta_0 + \frac{\partial \cos \Delta}{\partial n_e} \frac{\partial n_e}{\partial f_3} \Delta f_3\end{aligned}\quad (6.33)$$

Por simplicidad, se supondrá que el material poroso es un medio masivo (reflexión únicamente en la primera cara) y transparente. Entonces, el parámetro  $\cos \Delta$  será  $+1$  ó  $-1$ , y no será relevante para este estudio y  $\tan \Psi$  tendrá la siguiente expresión [15]:

$$\tan \Psi(n_e, \theta_i) = -\frac{\sqrt{\cos \theta_i (n_e^2 - \sen^2 \theta_i)} - \sen^2 \theta_i}{\sqrt{\cos \theta_i (n_e^2 - \sen^2 \theta_i)} + \sen^2 \theta_i} \quad (6.34)$$

Derivando con respecto al índice efectivo,  $n_e$ , para hallar la aproximación lineal de la variación del parámetro elipsométrico con respecto al índice de refracción, se obtiene:

$$\frac{\partial \tan \Psi}{\partial n_e} = \frac{2n_e \sen^2 \theta_i \cos \theta_i}{\sqrt{(n_e^2 - \sen^2 \theta_i)} \left[ \cos \theta_i \sqrt{n_e^2 - \sen^2 \theta_i} + \sen^2 \theta_i \right]^2} \quad (6.35)$$

Por otro lado, la aproximación de Bruggeman para el índice efectivo de un material de tres componentes es (apartado 3.7.3.):

$$f_1 \frac{n_1^2 - n_e^2}{n_1^2 + 2n_e^2} + f_2 \frac{n_2^2 - n_e^2}{n_2^2 + 2n_e^2} + f_3 \frac{n_3^2 - n_e^2}{n_3^2 + 2n_e^2} = 0, \quad (6.36)$$

siendo  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  el índice de refracción del sólido poroso, de los poros (huecos) y del adsorbato, respectivamente. La ecuación (6.36) puede escribirse también de la siguiente forma:

$$a_3 n_e^3 + a_2 n_e^2 + a_1 n_e + a_0 = 0, \quad (6.37)$$

donde

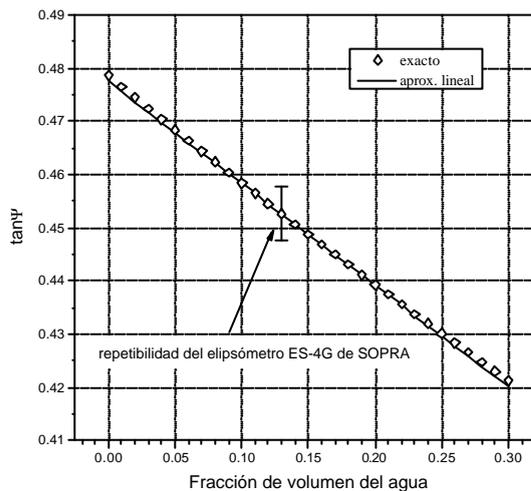
$$\begin{aligned}a_0 &= n_1^2 n_2^2 n_3^2 \\ a_1 &= n_1^2 n_2^2 (2 - 3f_3) + n_1^2 n_3^2 (2 - 3f_2) + n_2^2 n_3^2 (2 - 3f_1) \\ a_2 &= 2 \left[ n_1^2 (3f_1 - 1) + n_2^2 (3f_2 - 1) + n_3^2 (3f_3 - 1) \right] \\ a_3 &= -4\end{aligned}\quad (6.38)$$

Si se deriva (6.37) con respecto a  $f_3$  teniendo en cuenta que  $f_1$  es una constante (el sólido poroso no cambia de volumen) y que  $f_2 = 1 - f_1 - f_3$  (la suma de las fracciones de volumen es igual a la unidad) resulta que:

$$\frac{\partial n_3}{\partial f_3} = \frac{3n_e(n_3^2 - n_2^2)(2n_e^2 + n_1^2)}{2(12n_e^4 - 2a_2n_e^2 - a_1)} \quad (6.39)$$

Sustituyendo (6.35) y (6.39) en (6.33) obtenemos la expresión que nos relaciona linealmente la cantidad adsorbida en el material con la variación en el parámetro  $\tan\Psi$  donde, suponiendo pequeños cambios en el parámetro elipsométrico, se puede sustituir la tangente por su arco.

Para verificar la exactitud de esta aproximación de primer orden, se compararon los valores de la expresión exacta con los valores calculados con la aproximación lineal para el caso de adsorción de agua en un vidrio de sílice porosa, 7930 Vycor de Corning. La fracción de volumen de  $\text{SiO}_2$ ,  $f_1$ , de acuerdo a las especificaciones del fabricante es 0.70. Por tanto, la fracción de agua adsorbida en los poros,  $f_3$ , varía de 0 a 0.30 durante el llenado y, consecuentemente  $f_2$  varía de 0.30 a 0. Los índices de refracción  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  a 800 nm son 1.453, 1 y 1.329, respectivamente. Los resultados se muestran en la Figura 9.



**Figura 9.** Variación del parámetro elipsométrico  $\tan\Psi$  con la fracción de volumen de agua contenida en sílice porosa. Comparación de los resultados calculados mediante la expresión exacta y mediante la aproximación lineal.

Puede observarse que la desviación de la curva calculada con la expresión exacta con respecto a la aproximación lineal es menor que la repetibilidad del elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA ( $\pm 0.005$ ). Por tanto, ha quedado demostrado que el parámetro elipsométrico  $\tan\Psi$  está linealmente relacionado con la cantidad de agua adsorbida para un sólido masivo. Siguiendo un procedimiento análogo, es posible demostrar la misma dependencia para ambos parámetros elipsométricos para el caso de una capa transparente sobre un sustrato.

Esta importante conclusión nos permite utilizar el método de Pierce para extraer información sobre la distribución de tamaño de poro de un material poroso (masivo o lámina delgada) a partir de la variación del índice de refracción o de los parámetros elipsométricos con la presión parcial del gas (la humedad relativa en el caso del agua). En el caso de los recubrimientos es especialmente interesante, ya que la pequeña masa y volumen de una lámina delgada imposibilita en la práctica la caracterización de su porosidad por medios tradicionales (volumétricos o gravimétricos).

## 6.6. Conclusiones

---

En este capítulo se ha realizado un resumen de los fundamentos básicos del fenómeno de adsorción centrandolo la atención en la condensación capilar en los materiales mesoporosos.

Se ha hecho hincapié en el estudio de la adsorción de agua en materiales porosos debido a que el comportamiento de las propiedades ópticas bajo cambios en la humedad relativa ambiental es muy relevante en el análisis de sistemas ópticos y en la aplicación al desarrollo de sensores ópticos.

La adsorción de gases medida mediante técnicas elipsométricas permite extraer información sobre la porosidad de los materiales. La aplicación del método de Pierce a las variaciones de los parámetros elipsométricos y al índice de refracción permite la determinación de la distribución del tamaño de los poros. Por tanto, es posible estudiar mediante elipsometría, tanto las propiedades ópticas de los materiales como su nanoestructura porosa. Esta conclusión es de especial relevancia para los sistemas compuestos por capas finas, ya que los métodos habituales de medida de adsorción de gases (volumimétricos, gravimétricos) no se pueden aplicar debido a la escasa masa del material a analizar.

## 6.7. Referencias

---

- [1] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", Academic Press Limited, London (1997).
- [2] M. M. Dubinin, Zhur. Phys. Chem. 34, 959 (1960).
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
- [4] S. Brunauer, L. S. Demming, W. S. Demming, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723 (1940).
- [5] ASAP 2010 User's Manual (Micrometrics, Norcross, Ga. 20093-1877).
- [6] G. W. C. Kaye, T. H. Laby, "Tables of physical and chemical constants", Longman Scientific & Technical, Singapore (1993).
- [7] José Aguilar Peris, "Curso de termodinámica", Alhambra Universidad, Madrid (1989).
- [8] R. J. Archer, "Determination of the properties of films on silicon by the method of ellipsometry", J. Opt. Soc. Am. 52, 970-977 (1962).
- [9] R. J. Archer, G. W. Gobeli, "Measurement of oxygen adsorption on silicon by ellipsometry", J. Phys. Chem. Sol. 26, 346-351 (1964).
- [10] V. A. Tolmachev, "Adsorption-ellipsometry method of studying the optical profile, thickness, and porosity of thin films", J. Opt. Technol. 66, 596-607 (1999).

- [11] A. P. Kuleshov, V. A. Tolmachev, "Optical characteristics of coatings based on a mixture of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ", *J. Opt. Technol.* 65, 25-27 (1998).
- [12] J. J. Fuentes-Gallego, E. Blanco, L. Esquivias, "Ellipsometric characterization of an AISI 304 stainless steel protective coating", *Thin Solid Films* 301, 12-16 (1996).
- [13] Harland G. Tompkins, "A user's guide to ellipsometry", Academic Press, Inc., New York (1993).
- [14] A. Alvarez-Herrero, R. L. Heredero, E. Bernabeu, D. Levy, "Adsorption of water on porous Vycor glass studied by ellipsometry", *Applied Optics* 40, 527-532 (2001).
- [15] R. M. A. Azzam and N. N. Bashara, "Ellipsometry and Polarized Light", North-Holland, Amsterdam (1977).



# 7

## El vidrio Vycor

La adecuación de la aplicación del método de Pierce a las medidas elipsométricas se comprueba mediante el análisis de un vidrio poroso bien conocido: el vidrio Vycor de Corning. Los resultados se contrastaron con los obtenidos de una medida clásica de adsorción y un análisis con microscopía electrónica de transmisión (TEM) obteniéndose una elevada concordancia entre ambos métodos. Por tanto, el estudio del comportamiento de las propiedades ópticas del vidrio cuando las condiciones ambientales de humedad relativa cambian permite extraer información adicional sobre el tamaño de los poros a partir las isotermas de adsorción de agua [1].

### INDICE

- 7.1. Introducción
- 7.2. Detalles experimentales
- 7.3. Resultados y discusión
- 7.4. Conclusiones
- 7.5. Referencias

## 7.1. Introducción

---

Las medidas de adsorción mediante técnicas elipsométricas, requieren como primer paso el estudio de un medio conocido analizado previamente mediante técnicas estándar, con el objeto de verificar el método empleado. Para este paso preliminar se escogió el vidrio poroso Vycor 7930, desarrollado por Corning, que reúne este requisito. Adicionalmente, resulta de interés por su novedad, el estudio del comportamiento de sus propiedades ópticas con la humedad relativa ambiental.

Los materiales porosos han sido estudiados durante décadas, habiéndose usado para múltiples aplicaciones: desecantes, membranas o como matrices para albergar diferentes dopantes. En particular, los efectos interfaciales y superficiales que tienen lugar en los vidrios de sílice han sido extensivamente investigados debido a su gran potencial en su aplicación a múltiples tecnologías. En particular, el vidrio Vycor 7930 de Corning, es un vidrio de sílice poroso que se ha estudiado en numerosos trabajos. La porosidad y su estructura fractal ha sido extensamente analizada [2][3]. Así mismo, este vidrio se ha utilizado como plantilla en el crecimiento de metales, en la fabricación de compuestos de semiconductor-aislante y como matriz dieléctrica para materiales orgánicos e inorgánicos [4][5]. El comportamiento de vapores y fluidos confinados en los pequeños poros de vidrio Vycor también han despertado gran interés debido a los efectos perturbativos que tienen importantes implicaciones en múltiples áreas como la difusión en membranas, las fuerzas de solvatación o las interacciones coloidales [6][7][8]. El agua juega un importante papel en la mayoría de los sistemas químicos y biológicos por lo que su comportamiento en sistemas porosos como el vidrio Vycor también ha sido investigado profundamente [9][10].

Por otro lado, tal y como se ha mencionado, anteriormente, el comportamiento del índice de refracción complejo de materiales porosos con respecto a la humedad relativa es tema de gran interés para diferentes áreas en óptica: el diseño y fabricación de sistemas ópticos, la estabilidad de filtros interferenciales y recubrimientos antirreflejantes o el desarrollo de nuevos transductores para su aplicación en sensores ópticos, que es la finalidad de este trabajo.

A continuación se presenta el estudio realizado sobre los cambios de las propiedades ópticas de este vidrio con la humedad relativa utilizando la potencialidad de la técnica elipsométrica, así como la valoración de la implementación del material como transductor en un sensor de fibra óptica. Finalmente se extrae de las isothermas de adsorción de agua la distribución de tamaño de poro mediante la aplicación del método de Pierce a las medidas elipsométricas, tal y como se ha explicado en las secciones previas, y se compara los resultados obtenidos con las medidas realizadas sobre el mismo material mediante isothermas de adsorción de  $N_2$  utilizando técnicas convencionales de medidas de adsorción, así como con imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## 7.2. Detalles experimentales

---

Las muestras de vidrio Vycor 7930 de Corning bajo estudio fueron sometidas a un proceso de limpieza con ultrasónidos en un baño de acetona y un secado a 150°C durante una hora. La muestra utilizada en las medidas elipsométricas era un disco de 15 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Una de las caras se pulió para obtener una reflectividad adecuada. La cara posterior se mantuvo sin pulir para evitar reflexiones espurias. Las

medidas elipsométricas se realizaron con el elipsómetro espectroscópico descrito en el capítulo 5 con la cámara climática acoplada.

Las medidas se realizaron a dos ángulos de incidencia:

- A)  **$55.09^\circ \pm 0.02^\circ$** : similar al ángulo de Brewster de la sílice, donde según se explicó en el capítulo 3, las incertidumbres en las medidas se minimizan. Esta posición fue utilizada para la obtención del índice de refracción del vidrio Vycor en condiciones normales. La incertidumbre en la medida del índice de refracción debido a errores sistemáticos se estima que es  $< \pm 0.002$ .
- B)  **$70.11^\circ \pm 0.02^\circ$** : ángulo de incidencia para el que las incertidumbres introducidas por las ventanas de la cámara climática se minimizan. Esta posición se utilizó para la obtención de los cambios de los parámetros elipsométricos con la humedad relativa, es decir, las isothermas de adsorción de agua. La incertidumbre en la medida del índice de refracción debido a errores sistemáticos se estima que es menor del  $< \pm 0.01$ .

La repetibilidad en la medida en ambos casos es mejor que 0.001 para el índice de refracción. Para el caso de las medidas en la posición B la incertidumbre debida a errores sistemáticos carece de importancia ya que estamos interesados en los cambios relativos de los parámetros elipsométricos.

Para comparar los resultados obtenidos de las medidas elipsométricas de la distribución de tamaño de poro se empleó un analizador de área superficial acelerado de Micromeritics, modelo ASAP 2010 [11]. La distribución de tamaño de poro se obtuvo de las isothermas de adsorción-desorción a 77 K. En este caso, se desgasificaron las muestras a 150°C durante 4 horas.

Finalmente, y con objeto de tener otro dato de comparación, se observó la microestructura del vidrio Vycor con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de Philips, modelo CM20 (200-kV). Para ello, las muestras molidas se introdujeron en una disolución diluida de metanol que se evaporó. Las partículas resultantes se dispersaron sobre una red de níquel con orificios microscópicos de carbono.

### **7.3. Resultados y discusión**

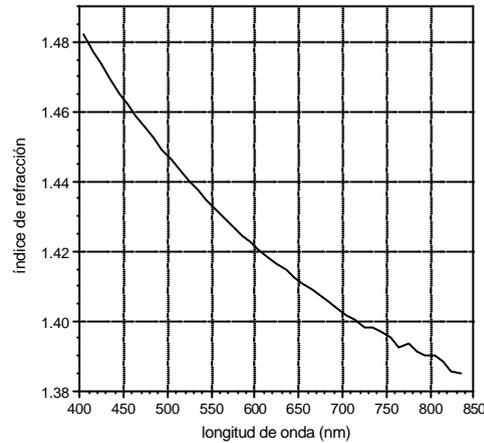
---

En primer lugar se realizaron las medidas elipsométricas en la posición A. Un modelo riguroso para calcular el índice de refracción a partir de los ángulos elipsométricos  $\Psi$  y  $\Delta$ , debería considerar algún grado de rugosidad superficial y de inhomogeneidad debido, esta última, a que la cantidad de agua adsorbida es mayor cerca de la superficie externa que dentro de la muestra, tal y como veremos en un estudio posterior con muestras de  $\text{TiO}_2$  evaporado térmicamente [12]. Sin embargo, para simplificar los cálculos posteriores, se considero que el vidrio Vycor es un medio isótropo masivo sin rugosidad superficial.

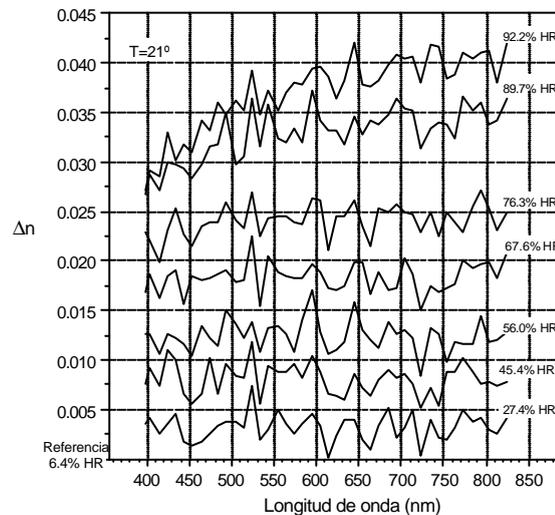
El resultado de la medida del índice de refracción realizada a  $32\% \pm 1\%$  de humedad relativa y  $24.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$  se muestran en la Figura 1.

Los cambios del índice de refracción se muestran en la Figura 2. Estas medidas se realizaron en la posición B y con la cámara climática acoplada. La adsorción de moléculas de agua en las paredes de los poros y la condensación capilar causan un incremento del índice de refracción efectivo tal y como se describió en el apartado 6.5. El cambio en el índice de refracción llega a ser de  $\Delta n = 0.04$  en un intervalo de humedad relativa entre el

6% y el 92%. Estas grandes variaciones podrían indicar la posibilidad de utilizar este material como elemento transductor para un sensor.



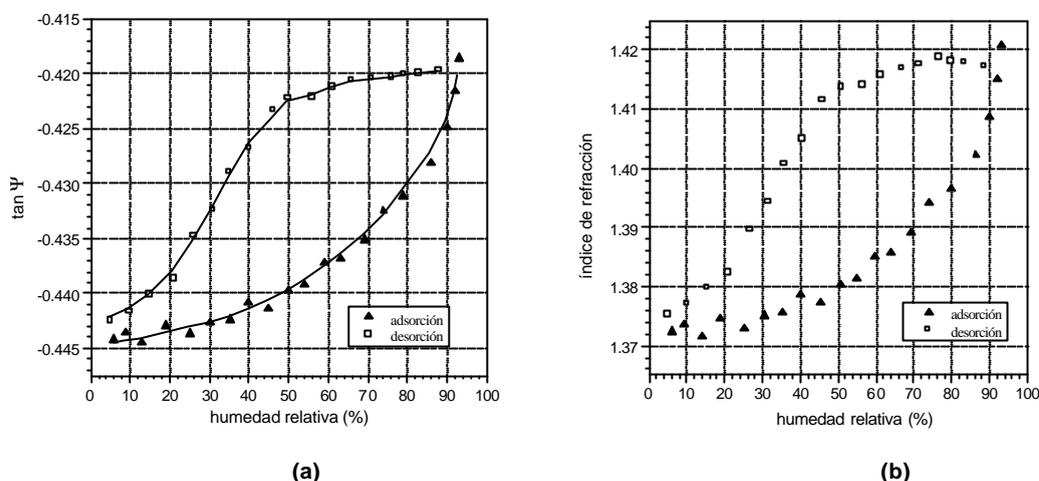
**Figura 1.** Índice de refracción de vidrio Vycor a  $32\% \pm 1\%$  de humedad relativa y  $24.0^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .



**Figura 2.** Variación del índice de refracción del vidrio Vycor con la humedad relativa a  $21.0^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ$ .

Para analizar con detalle el comportamiento del vidrio Vycor se realizó una isoterma de adsorción de agua a 835 nm con más puntos experimentales de humedad relativa. Para seleccionar esta longitud de onda se tuvo en cuenta que pertenece a la primera ventana de comunicaciones basadas en fibra óptica y es compatible con el intervalo espectral del elipsómetro espectroscópico.

La Figura 3a y Figura 3b muestran las isotermas de adsorción y desorción obtenidas a  $T=23.1^{\circ}\text{C} \pm 0.8^{\circ}\text{C}$ .



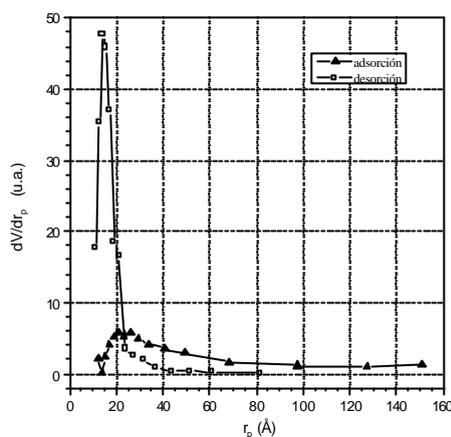
**Figura 3.** Isotermas de adsorción medidas elipsométricamente. Variación del parámetro elipsométrico  $\tan\Psi$  y del índice de refracción en función de la humedad relativa ( $T=23.1^{\circ}\text{C} \pm 0.8^{\circ}\text{C}$ ). Las curvas de (a) han sido suavizadas para la adecuada aplicación del método de Pierce.

En la Figura 3a aparece el parámetro elipsométrico  $\tan\Psi$  en función de la humedad relativa, y en la Figura 3b en función del índice de refracción. Las formas de estas curvas son semejantes porque ambas magnitudes son aproximadamente proporcionales a la cantidad de agua adsorbida, tal y como se explicó en el apartado 6.5. Las curvas presentan histéresis, lo que indica que el material es mesoporoso y la isoterma podría corresponder a al tipo IV o V. Aunque la falta de un punto de inflexión claro y la utilización de una molécula polar como adsorbato (el agua) inclinan a pensar que se trata de una isoterma tipo V. No es posible la clasificación sin ambigüedad debido a que, al no conocer la constante de proporcionalidad entre el índice de refracción y la cantidad adsorbida, no se puede aplicar el método BET.

Con la aparición de histéresis en el ciclo de adsorción-desorción, la posibilidad de la utilización de este material en sensores ópticos queda descartada. Esta histéresis está causada por la forma de los poros que, según se explicó en el capítulo 6, pueden ser en forma de cilindros con las bases abiertas, cuellos de botella o esferas en contacto. Como se verá más adelante, estos dos últimos modelos de forma de poro se aproximan más a la microestructura del vidrio Vycor.

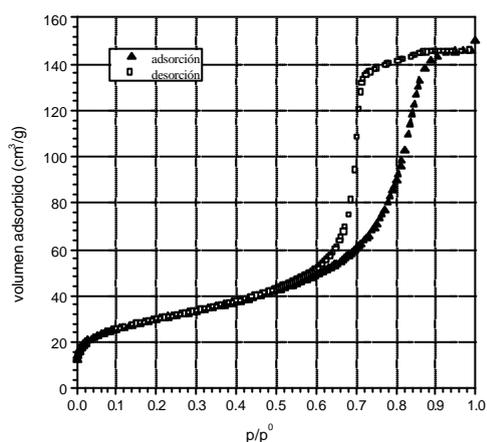
Mediante el método de Pierce se calcula la distribución del tamaño de poro de los datos obtenidos elipsométricamente. Los resultados obtenidos se muestran en Figura 4.

La distribución de tamaño de poro se calculó para la rama de adsorción y para la de desorción. La distribución obtenida de los datos de la rama de desorción es más estrecha que la de los puntos de la rama de adsorción debido a la interconexión entre los poros del material. El radio de poro más probable de la rama de adsorción es  $21 \text{ \AA}$  y de la rama de desorción  $15 \text{ \AA}$ . Estos valores están en concordancia con las especificaciones del fabricante ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) y con las medidas realizadas con métodos más estándar como mostrará a continuación.



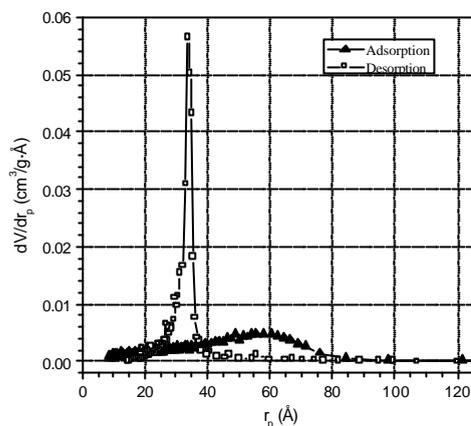
**Figura 4.** Distribución de tamaño de poro obtenida de las medidas elipsométricas de adsorción de agua en el vidrio Vycor.

Las isothermas de adsorción de  $N_2$  realizadas con el analizador ASAP 2010 de Micromeritics, se muestran en la Figura 5.



**Figura 5.** Isotherma de adsorción de  $N_2$  realizada con el analizador ASAP 2010 de Micromeritics.

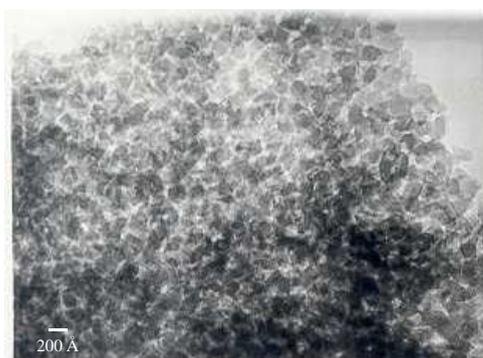
La isoterma obtenida es de tipo IV, que corresponde a un material mesoporoso en concordancia con los resultados elipsométricos. El cambio de adsorbato ( $N_2$  en lugar de  $H_2O$ ) es la causa del cambio de la isoterma tipo V a la de tipo IV: Las fuerzas adsorbato-adsorbente dominan el proceso por encima de las fuerzas adsorbato-adsorbato. Se utilizó el software del ASAP 2010 para analizar los datos mediante la implementación de un algoritmo del método de Barret-Johner-Halenda [13].



**Figura 6.** Distribución de tamaño de poro obtenido de las medidas de adsorción de  $N_2$  en el vidrio Vycor

En concordancia con los resultados elipsométricos, la distribución del tamaño de poro (Figura 6) es más estrecha en el caso de la rama de desorción. El tamaño del radio de poro más probable fue  $58 \text{ \AA}$  de los datos de la rama de adsorción y  $34 \text{ \AA}$  de la rama de desorción. Tal y como se preveía, los tamaños obtenidos de las medidas elipsométricas son ligeramente menores. Este resultado se debe a que las medidas elipsométricas se realizaron en condiciones de laboratorio (sin desgasificar ni en ambiente de vacío). Por tanto, habrá un número indeterminado de impurezas sobre las paredes de los poros que reducen el radio efectivo. No obstante, este procedimiento es más adecuado desde la perspectiva explicada en el apartado 6.4. del análisis del comportamiento de las propiedades ópticas de los materiales bajo cambios ambientales a condiciones normales. Teniendo en cuenta además, que los sistemas adsorbato-adsorbente son diferentes en las dos medidas de la distribución de poro, se concluye que los resultados están en concordancia.

Finalmente, se puede observar en la Figura 7 la microestructura del vidrio Vycor mediante una imagen TEM.



**Figura 7.** Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del vidrio Vycor.

De esta fotografía se puede estimar que el diámetro de los poros es  $< \sim 50 \text{ \AA}$ , en concordancia con los resultados del ASAP 2010, y por tanto, de un tamaño mayor que el obtenido por elipsometría por las mismas razones expuestas anteriormente. Así mismo se puede observar que la forma de los poros se asemeja al modelo de poros formado por esferas en contacto y que concuerda con la histéresis observada en las isothermas de adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ .

## 7.4. Conclusiones

---

El comportamiento de las propiedades ópticas del vidrio Vycor 7930 de Corning se ha estudiado mediante técnicas elipsométricas. Se ha obtenido la curva de adsorción-desorción de agua en los poros del material resultando un cambio en el índice de refracción mayor de 0.04 entre el 5% y el 90% de humedad relativa. Sin embargo, estas grandes variaciones del índice de refracción no puede ser aprovechadas para el desarrollo de un sensor óptico de humedad debido a que la isoterma de adsorción presenta histéresis asociada al tamaño (mesoporos) y forma de los poros (esferas en contacto).

Se ha comprobado el método de Pierce aplicado a las medidas elipsométricas de adsorción de agua. Para ello se ha calculado la distribución de tamaño de poro y se han comparado los resultados con medidas estándar de adsorción de  $\text{N}_2$  mediante un analizador ASAP 2010, microscopía electrónica de transmisión y las especificaciones del fabricante. Los resultados obtenidos están en perfecta concordancia, obteniéndose unos valores menores en el caso de las medidas elipsométricas. Esto fue debido a que las medidas se realizaron en condiciones de laboratorio, sin desgasificar las muestras y, por tanto, contenían impurezas en las paredes de sus poros. Estas condiciones de medidas son, sin embargo, las adecuadas si se quiere analizar el comportamiento de un material óptico en las condiciones en las que trabajará previsiblemente.

De todo ello, se extrae la conclusión final: la técnica elipsométrica es una herramienta útil y potente para la caracterización de las propiedades ópticas de los medios bajo cambios en las condiciones ambientales, así como para el análisis de su porosidad. Resulta especialmente interesante su aplicación en capas delgadas donde los métodos tradicionales para medir la cantidad adsorbida de gas (métodos gravimétricos y volumétricos) no pueden utilizarse. A estas ventajas debe añadirse que la elipsometría es una técnica de inspección no-destructiva y no-invasiva.

## 7.5. Referencias

---

- [1] A. Alvarez-Herrero, R. L. Heredero, E. Bernabeu, D. Levy, "Adsorption of water on porous Vycor glass studied by ellipsometry", *Applied Optics* 40, 527-532 (2001).
- [2] A. Hohn, H. B. Neumann, P. W. Schimdt, P. Pfeifer, AvNir, "Fractal surface and cluster structure of controlled porous glasses as revealed by small-angle Xray and neutron scattering", *Phys. Rev. B* 38, 1462-1467 (1988).
- [3] M. J. Benhan, J. C. Cook, J. C. Li, D. K. Ross, "Small angle neutron scattering study of adsorbed water in porous Vycor glass: supercooling phase transition and interfacial interface structure", *Phys. Rev B* 39, 633-636 (1989).

- 
- [4] S . K. Das and Suryanatanyan, "Structural, optical, and electrical properties of Pb<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Te films (0<x<0.25)", J. Appl. Phys. 66, 4843-4845 (1989).
- [5] M. D. Dvorak, B. L. Justus, D. K. Gaskill, D. G. Hendersho, "Nonlinear absorption and refraction of quantum confined InP nanocrystals grown in porous glass" Appl. Phys. Rev. Lett 66, 804-806 (1995).
- [6] T. E. Huber, H. L. Tsou, "Temperature-dependent adsorption of nitrogen on porous Vycor glass", Phys. Rev. B. 57, 4991-4994 (1998).
- [7] T. E. Huber, C. A. Huber, "Adsorption of hydrogen on porous Vycor glass", J. Low Temp. Phys. 80, 315-323 (1990).
- [8] B. Abeles, L. F. Chen, J. W. Johnson, J. M. Drake, "Capillary condensation and surface flow in microporous Vycor glass", J. Colloid Interface Sci. 184, 349-359 (1996).
- [9] Y. Hirma, T. Takahashi, M. Hino, T. Sato "Studies of water adsorbed in porous Vycor glass" J. Colloid Interface Sci. 184, 349-359 (1996).
- [10] P. Pssis, J. Laudat, D. Daoukaki, A. Kyritsis, "Dynamic properties of water in porous Vycor glass studied by dielectric techniques", J. Non-Cryst. Solids 171, 201-207 (1994).
- [11] ASAP 2010 User's Manual (Micrometrics, Norcross, Ga. 20093-1877).
- [12] A. Alvarez-Herrero, A. J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu, "Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO<sub>2</sub> layers optical properties", Thin Solid Films 349, 212-219 (1999).
- [13] ASAP 2010 User's Manual (Micrometrics, Norcross, Ga. 20093-1877).



# 8

## Recubrimientos de dióxido de titanio

Se presenta un análisis elipsométrico de las propiedades ópticas y su relación con la nanoestructura de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  depositados mediante técnicas de evaporación. En este estudio se investiga la influencia de la humedad relativa ambiental en las propiedades ópticas de este tipo de recubrimientos. La caracterización incluye la obtención de la distribución de tamaños de poro del material a partir de las isothermas de adsorción de agua. También se analizan las influencias de algunos parámetros importantes del proceso de crecimiento de la capa: la posición de la muestra durante el depósito, la naturaleza del sustrato y el espesor. Los resultados obtenidos son relevantes tanto para el estudio de la estabilidad de sistemas ópticos como para el desarrollo de sensores ópticos de humedad [1] [2].

### INDICE

- 8.1. Introducción**
- 8.2. Nanoestructura de capas evaporadas**
  - 8.2.1. Modelo de zonas de estructura**
  - 8.2.2. Nanoestructura y propiedades ópticas**
- 8.3. Preparación de las muestras**
- 8.4. Propiedades ópticas**
  - 8.4.1. Caracterización del sustrato**
  - 8.4.2. Influencia de la humedad debido a la porosidad del material**
  - 8.4.3. Influencia del espesor**
  - 8.4.4. Influencia de la posición en la calota de evaporación**
  - 8.4.5. Influencia del sustrato**
- 8.5. Medidas elipsométricas de adsorción de agua**
  - 8.5.1. Preparación de las muestras**
  - 8.5.2. Caracterización elipsométrica**
  - 8.5.3. Isothermas de adsorción de agua**
- 8.6. Conclusiones**
- 8.7. Referencias**

## 8.1. Introducción

---

El objetivo de este capítulo es presentar la caracterización de las propiedades ópticas de recubrimientos depositados por evaporación y del análisis de su comportamiento ante cambios en las condiciones ambientales. También se analizó la influencia en las propiedades ópticas de algunos parámetros fundamentales del proceso de crecimiento.

Para ello se depositaron una serie de recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  variando parámetros como el espesor, el sustrato y la posición en la calota o portamuestras de la planta de evaporación. Las medidas elipsométricas de las propiedades ópticas de los recubrimientos evaporados y las isotermas de adsorción de agua medidas mediante elipsometría, proporcionaron información sobre la forma y tamaño de los poros y la relación existente entre nanoestructura y propiedades ópticas.

Como se verá en este capítulo, la nanoestructura de los materiales determina sus propiedades ópticas y su comportamiento, por ejemplo, el índice de refracción y su estabilidad en diferentes condiciones ambientales. Este hecho es de gran importancia para el diseño y para el proceso de fabricación de los recubrimientos ópticos como se apuntó en el capítulo 6 [3][4][5][6]: en algunas aplicaciones como los filtros de paso-banda, se han obtenido desplazamientos de la longitud de onda de hasta un 3% [7]. También se han encontrado otros efectos interesantes producidos por la adsorción de agua como la biestabilidad óptica en filtros interferenciales no-lineales[8].

Para predecir la respuesta de dispositivos ópticos como filtros interferenciales o recubrimientos antirreflejantes, es necesario conocer su nanoestructura y su repercusión en sus características ópticas. Por otro lado, el conocimiento de las relaciones entre las propiedades ópticas y la nanoestructura de los recubrimientos es útil para el desarrollo de sensores ópticos, tal y como se explicará posteriormente [9][10][11][12][13][14].

En efecto, el  $\text{TiO}_2$  es un óxido utilizado habitualmente como material de índice de refracción alto ( $n \sim 2.5$  a 500 nm) en los dispositivos compuestos por recubrimientos ópticos. Entre sus numerosas aplicaciones se encuentra la elaboración de guías de onda. Esta característica junto con los resultados presentados en este capítulo sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  se utilizarán para el desarrollo de un sensor de humedad de fibra óptica (capítulo 10). Más concretamente, una de las muestras estudiada (muestra 11) es un testigo crecido simultáneamente con un recubrimiento depositado sobre una fibra óptica. Esto permitirá relacionar los resultados de la caracterización elipsométrica del testigo con la respuesta del dispositivo de fibra óptica, considerando que ambos recubrimientos son idénticos. Los resultados que se obtienen de relacionar los dos tipos de medidas permiten obtener un análisis más completo de la relación entre la nanoestructura del recubrimiento y sus propiedades ópticas como se concluirá en el capítulo 10.

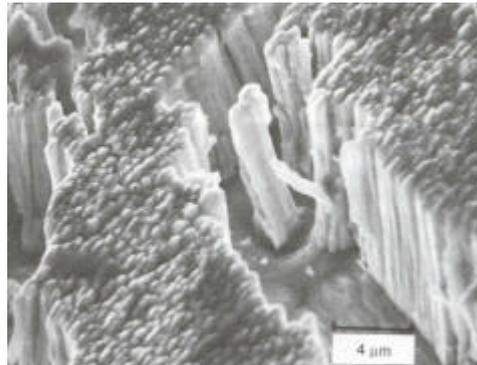
## 8.2. Nanoestructura de capas evaporadas

---

### 8.2.1. Modelo de zonas de estructura

La nanoestructura (también llamada microestructura en la literatura) de las capas delgadas depositadas mediante técnicas de evaporación se ha estudiado extensamente. Se han realizado numerosos estudios para comprender el proceso de

crecimiento y la influencia de las condiciones durante el proceso en las propiedades de los recubrimientos [15][16][17]. Imágenes de secciones realizadas mediante SEM y TEM han proporcionado una información directa sobre la nanoestructura de múltiples sistemas, aunque se han utilizado otras muchas técnicas para caracterizar estas capas: difracción de rayos X, difracción de electrones, AES (*Auger Electron Spectrometry*), XRF (*X-ray Fluorescence*), etc.



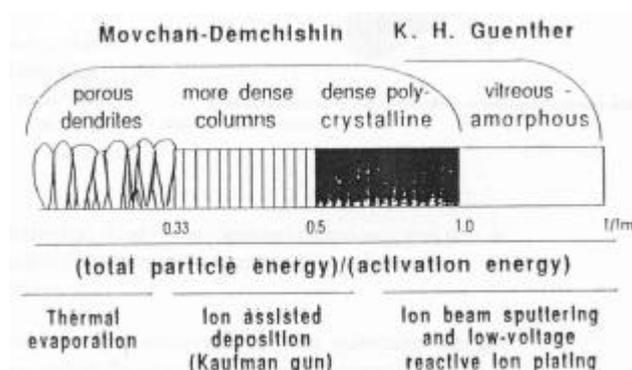
**Figura 1.** Imagen obtenida por SEM de la estructura columnar de un material depositado por evaporación. Referencia [22].

Actualmente se sabe que la mayoría de los recubrimientos evaporados están formados por una nanoestructura porosa compuesta de columnas de tamaño nanométrico, amorfas o cristalinas. El grado de porosidad, la dirección y el tamaño de las columnas están determinados por las condiciones durante el proceso de evaporación.

La temperatura del sustrato es un parámetro fundamental y determinante de la estructura nanométrica del recubrimiento. Movchan y Demchising [18] observaron que la morfología de la estructura está relacionada con el cociente entre la temperatura del sustrato,  $T_s$ , y el punto de fusión del material depositado,  $T_m$ . A esta cantidad  $T_s/T_m$  se denomina temperatura normalizada.

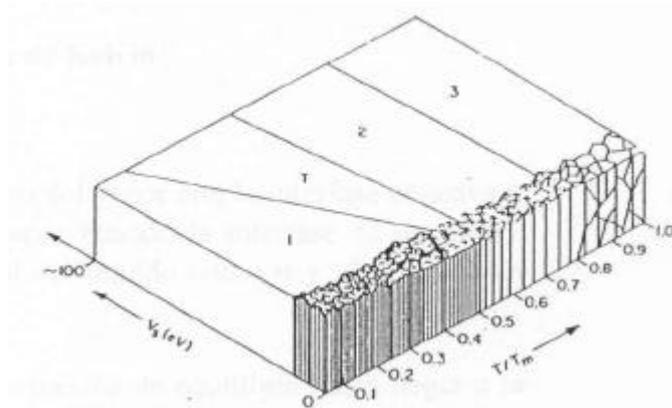
Se distinguieron tres zonas con diferentes propiedades estructurales dependiendo del valor de la temperatura normalizada (Figura 2):

- **ZONA 1**  $T_s/T_m < 0.3$ :  
La morfología es columnar con la parte superior de las columnas abombada, separadas por fronteras ahuecadas.
- **ZONA 2**  $0.3 < T_s/T_m < 0.5$ :  
La morfología consiste en granos columnares con fronteras bien definidas, densas y una superficie suave.
- **ZONA 3**  $0.5 < T_s/T_m < 1$ :  
Granos policristalinos con los ejes paralelos y formando una superficie brillante.



**Figura 2.** Esquema del modelo de zonas de estructura en función de la temperatura normalizada del sustrato. Referencia [19].

Thornton [20] revisó este modelo de zonas de estructura (*Structure Zone Model*, SZM) e incluyó otros parámetros del crecimiento de la capa adicionales relacionados con la evaporación asistida con iones (Figura 3).



**Figura 3.** Esquema del modelo de zonas de estructura, incluyendo la presión del gas de bombardeo (ref [21]).

Messier et al. [21] encontraron que la estructura física evoluciona cuando el espesor aumenta. La estructura columnar normalmente tiene una forma cónica que resulta de un proceso competitivo de crecimiento-finalización [22]. En efecto, en las primeras etapas del proceso los pequeños elementos estructurales básicos (moléculas, partículas...) son la base de las que posteriormente serán dendritas durante el crecimiento. Por tanto, el tamaño de los poros que están cerca del sustrato estará determinado por la distancia entre esos elementos básicos. Durante el crecimiento de la capa, las unidades estructurales básicas tienden a agregarse en grupos mayores. Los huecos en el grupo se cierran, apareciendo huecos entre grupos mayores que los de las dendritas, y estos grupos de dendritas forman las columnas observadas. La aglomeración formando columnas mayores continúa siguiendo el mismo mecanismo al incrementar el espesor de la capa. Estos huecos mayores forman los poros de tamaño mayor de la superficie de la capa y explican la forma cónica de las columnas. Utilizando una temperatura del sustrato baja durante el

proceso de crecimiento, la estructura cónico-columnar se realiza y en consecuencia la porosidad de la capa y su inhomogeneidad.

En conclusión, el modelo de zonas tiene tres parámetros: temperatura del sustrato, presión del gas de bombardeo y espesor. Todos están relacionados con la movilidad de los elementos (moléculas, átomos...) que se van añadiendo durante el proceso de crecimiento para formar la estructura de la capa. Las teorías de agregación balística [23][24] y la geometría fractal [25][26][27] son algunos de los métodos que se emplean para entender el mecanismo común de crecimiento durante la preparación de capas por evaporación. De forma simplificada, apuntaremos aquí que durante el proceso de crecimiento, los elementos que van llegando a la superficie del sustrato en primer lugar apantallan físicamente a los siguientes formando ciertas zonas de sombra a las que éstos no pueden acceder, a menos que una vez llegados al sustrato tengan energía suficiente para moverse y recolocarse. De esta forma si la movilidad es nula, las simulaciones de agregación balística predicen estructuras columnares cuya dirección depende del ángulo de donde proviene el material evaporado (regla de la tangente). La energía para obtener movilidad puede ser suministrada por energía térmica del sustrato, bombardeo de otro gas, etc. lo que conecta con los parámetros del modelo de zonas de estructura.

Una completa revisión de los fundamentos del crecimiento de recubrimientos puede encontrarse en la referencia [28].

### 8.2.2. Nanoestructura y propiedades ópticas

La relación entre nanoestructura y propiedades ópticas queda de manifiesto en los recubrimientos depositados por evaporación. En efecto, la bien conocida estructura columnar de los recubrimientos depositados por evaporación, es un claro ejemplo de una nanoestructura que induce anisotropía e inhomogeneidad en las propiedades ópticas.

Las capas evaporadas a incidencia normal pueden manifestar algún grado de birrefringencia uniaxial con el eje óptico paralelo a los ejes verticales de las columnas. Estos recubrimientos anisótropos se han estudiado en algunos trabajos, obteniéndose interesantes resultados teóricos y empíricos [29][30][31].

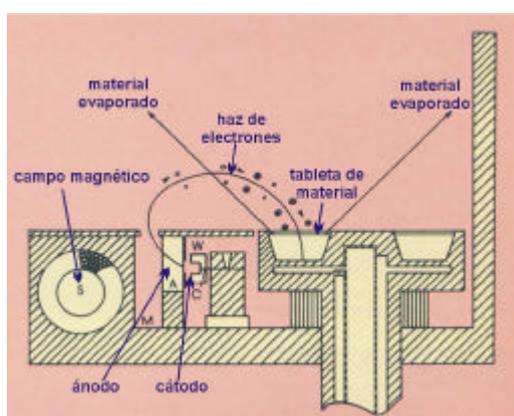
La caracterización de la inhomogeneidad de las constantes ópticas del recubrimiento (perfil del índice de refracción complejo con el espesor) producido por la variación en la densidad de empaquetado con el espesor, también se ha realizado en numerosos estudios [32][33][34][35]. La nanoestructura columnar es una estructura porosa donde aparecen huecos entre los agregados de pequeños elementos básicos y entre las columnas, como se explicó anteriormente. Por medio de la introducción de modelos teóricos de sistemas multicapa que tienen en cuenta la dependencia del índice de refracción complejo con el espesor, se puede extraer información precisa sobre las propiedades de las capas delgadas.

Otra consecuencia de la porosidad de los recubrimientos depositados por evaporación es, tal y como se señaló anteriormente, la influencia de la humedad relativa en las propiedades ópticas. El índice de refracción efectivo cambiará con la adsorción de agua en la nanoestructura porosa, como sucedía en el vidrio Vycor. Como se ha explicado en el capítulo 6, la forma y tamaño de los poros, es decir la nanoestructura del material, determinará el comportamiento de las propiedades ópticas.

### 8.3. Preparación de las muestras

Las capas de  $\text{TiO}_2$  estudiadas en este trabajo se depositaron mediante un método de evaporación. El material fue depositado sobre un sustrato de vidrio (portamuestras de microscopio) mediante evaporación reactiva con un cañón de electrones en una planta de evaporación Leybold A700Q. El material inicial provenía de unas tabletas de  $\text{TiO}$  proporcionadas por Merck. Las tabletas se fundieron utilizando el cañón de electrones y evaporado para una presión parcial del oxígeno de  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Se controló la temperatura del sustrato durante el proceso de evaporación, siendo de  $260^\circ\text{C}$ , lo que implica que la temperatura normalizada es  $T_s/T_m = 0.141$ . Para este valor el modelo de zonas de estructura predice una morfología columnar con la parte superior abombada.

Las muestras de  $\text{TiO}_2$  estudiadas se midieron fotométricamente durante el proceso de crecimiento obteniéndose una primera estimación del espesor óptico de la capa.



**Figura 4.** Esquema de una planta de evaporación por cañón de electrones, donde se indica la trayectoria del haz de electrones hasta la tableta de material y la dirección de las partículas evaporadas.

### 8.4. Propiedades ópticas

La caracterización óptica mediante elipsometría de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  se centró en los siguientes aspectos:

- Influencia de la humedad debida a la porosidad
- Influencia del espesor
- Influencia de la posición en la calota de evaporación
- Influencia del sustrato

Mereció especial énfasis el primero de ellos, ya que es el objetivo principal de nuestra investigación.

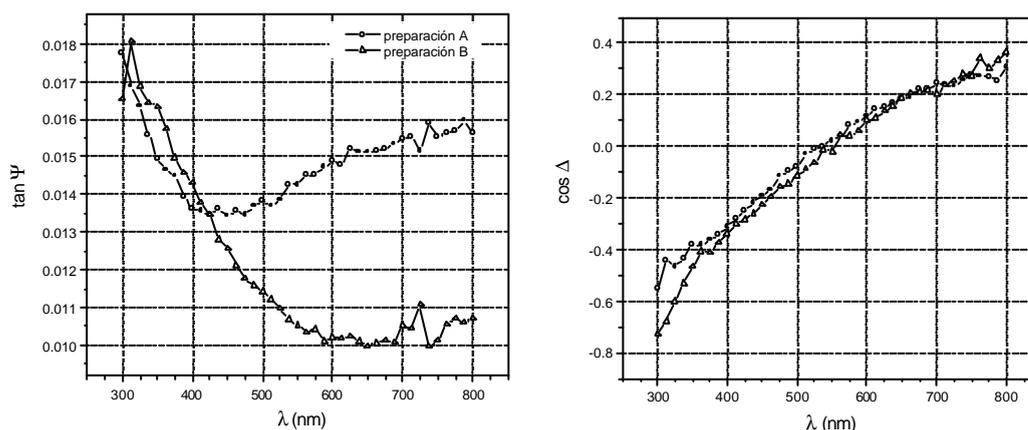
### 8.4.1. Caracterización del sustrato

En primer lugar, y con el objeto de eliminar variables desconocidas se caracterizó el vidrio utilizado como sustrato para los recubrimientos, idéntico para todas las muestras.

Para ello se realizaron medidas elipsométricas del sustrato con el ES-4G con el ángulo de incidencia situado en el ángulo de Brewster del vidrio ( $\theta_i = 56.63^\circ \pm 0.02^\circ$ ), para optimizar la sensibilidad del instrumento. La reflectividad del vidrio a este ángulo de incidencia es muy baja, por lo que para obtener unas medidas con el menor ruido posible se abrieron completamente las rendijas del monocromador ya que estas medidas no tienen requisitos muy exigentes de resolución espectral.

Medida elipsométrica	
Muestra	Sustrato de vidrio
Angulo de incidencia	$56.63^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	300-800 nm
Nº de puntos espectrales	40
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

Estas medidas se aprovecharon para evaluar los métodos de eliminación de reflexiones en la cara posterior y que pueden introducir errores en la medida. El método de preparación A consistió en situar el vidrio, cuyo grosor de aproximadamente 2 mm, sobre un bloque de vidrio de aproximadamente 1 cm de grosor con su cara posterior esmerilada e introducir líquido de índices entre los dos vidrios. De esta forma la luz se transmite al vidrio grueso y finalmente se esparce en la zona esmerilada. Si hay alguna retrorreflexión, el haz se desvía lejos del detector por causa del grosor final de todo el sistema. Este método es el que consideramos más fiable. El método de preparación B consistió en simplemente esmerilar la cara posterior del vidrio sustrato.

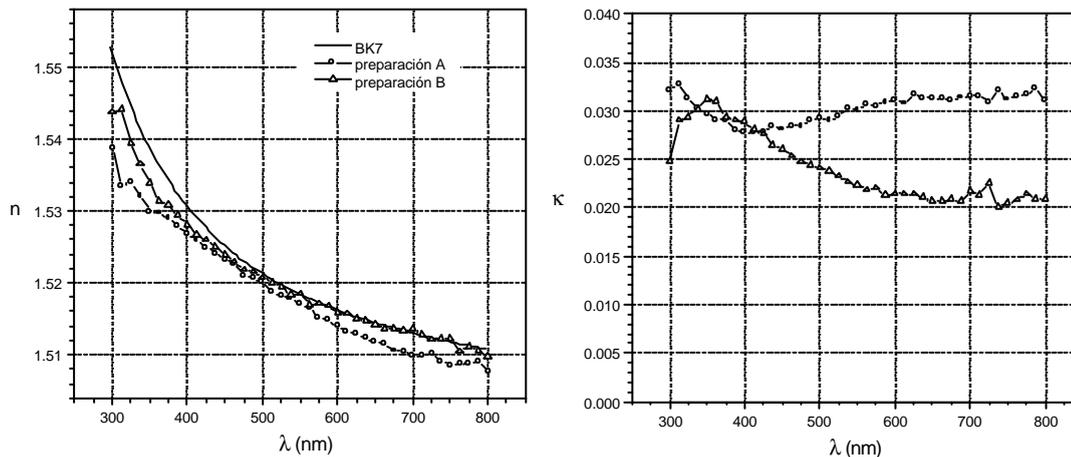


**Figura 5.** Medidas elipsométricas del vidrio sustrato situado sobre un vidrio de 1 cm de grosor con la cara posterior esmerilada con líquido de índices entre ambos (A) o con la cara posterior esmerilada (B).

En la Figura 5, se puede apreciar, en primer lugar, que  $\cos\Delta = 0$  en  $\lambda \sim 550$  nm, lo que nos indica que realmente el ángulo de incidencia coincide con el de Brewster para esa longitud de onda. También podemos apreciar que en la medida obtenida con el método de preparación A, hay un mínimo en  $\tan\Psi$  entre 425 nm y 475 nm que recordemos es el cociente del módulo del coeficiente de reflexión paralelo entre el perpendicular. Como en ángulo de Brewster el coeficiente de reflexión paralelo es cero,  $\tan\Psi = 0$  teóricamente. Como la muestra no es ideal esto no sucede (rugosidad superficial, gradientes, etc.), no obstante, sí hay un mínimo, que en este caso está ligeramente desplazado con respecto a la longitud de onda donde  $\cos\Delta = 0$  ( $\lambda \sim 550$  nm). De la misma forma, el abrupto cambio de  $\cos\Delta = -1$  a  $\cos\Delta = 1$  esperado teóricamente, no sucede en una muestra real, tal y como se observa en la Figura 5.

Finalmente se aprecia que las medidas de la misma muestra preparada con el método A y el método B difieren, aunque mínimamente. Se debe concluir, por consiguiente, que hay que extremar las precauciones con las reflexiones en la cara posterior en medios masivos. En nuestro criterio, por las razones descritas anteriormente, el método A de preparación es el más fiable y es el que utilizaremos en todas las medidas.

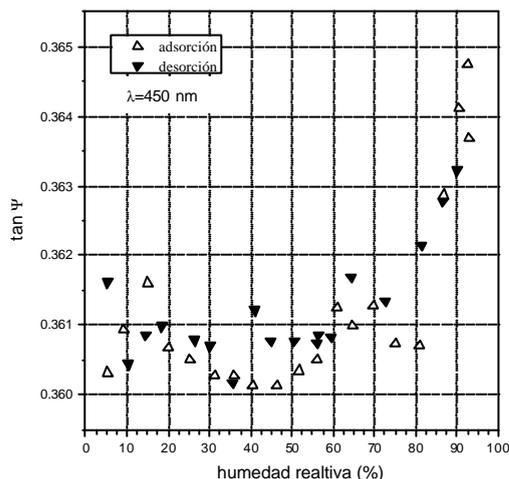
Entonces, suponiendo que el vidrio sustrato bajo estudio es un medio masivo, es posible obtener el índice de refracción complejo mediante la ecuación (3.45), tal y como se explicó en el apartado 3.7.1. Los resultados se muestran en la Figura 6, contrastadas con el índice de refracción de un vidrio BK7. El resultado es muy similar, obteniéndose las mayores desviaciones en la zona del ultravioleta (300-400 nm). Este comportamiento se puede explicar por la diferente naturaleza del sustrato medido y el BK7. A esto se le añade la falta de potencia luminosa en el detector debido a la baja reflectividad de la muestra lo que provoca una disminución del coeficiente señal-ruido.



**Figura 6.** Resultado del índice de refracción complejo del vidrio sustrato comparado con un BK7. Se comparan los resultados obtenidos con los métodos A y B de preparación.

En el cálculo no se ha introducido la rugosidad superficial ni otras desviaciones del modelo masivo de material, así que realmente se ha obtenido lo que en la literatura se denomina con frecuencia el pseudoíndice de refracción (valor obtenido de la inversión directa de la ecuación elipsométrica, asumiendo un medio ideal masivo). En cualquier caso, debido al grado de pulido óptico de la muestra consideramos que esta rugosidad debe ser baja ( $<4$  nm en nuestras estimaciones por medio de regresiones a los datos experimentales).

Con objeto de determinar la influencia de las desviaciones de  $n$  y  $\kappa$  del sustrato medido frente al BK7 en la respuesta óptica de muestras con recubrimientos, se realizaron simulaciones de estos sistemas. En las simulaciones se calcularon los parámetros elipsométricos de sistemas con recubrimientos semejantes a los reales que se analizan en esta investigación. Los datos obtenidos no exhibieron diferencias apreciables entre las simulaciones que consideraron como sustrato los datos del vidrio caracterizado en este apartado, y los que asumían que el sustrato era un BK7. Por esta razón, y ya que nuestra medida resultó algo ruidosa al no disponer de media a dos zonas, se optó por realizar todas las regresiones a datos experimentales de muestras depositadas sobre este sustrato, considerando que era un vidrio BK7.



**Figura 7.** Variación del parámetro  $\tan\Psi$  con la humedad relativa para un sustrato portamuestras a una temperatura de  $26.7^{\circ}\text{C} \pm 0.8^{\circ}\text{C}$  y a una longitud de onda de 450 nm y un ángulo de incidencia de  $69.93^{\circ}$ .

Por último y debido a que nuestro interés reside en estudiar los cambios de las propiedades ópticas de los recubrimientos con la adsorción, es necesario descartar que las variaciones de los ángulos elipsométricos correspondan a adsorción en el sustrato. Para ello, se realizó una isoterma de adsorción de agua en el vidrio sustrato que se muestra en la Figura 7 a un ángulo de incidencia de  $69.93^{\circ} \pm 0.02^{\circ}$  (fijado por las especificaciones de la cámara).

Medida elipsométrica	
Muestra	Sustrato de vidrio
Angulo de incidencia	$69.93^{\circ}$
Intervalo espectral	450 nm
Nº de puntos espectrales	1
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

Puede observarse que, las variaciones de  $\tan\Psi$  están en el límite de la repetibilidad del elipsómetro que es  $\pm 0.005$ . Por tanto, el vidrio sustrato no es poroso ya que un proceso de condensación capilar induciría cambios en el índice de refracción efectivo apreciablemente mayores. Las medidas elipsométricas son sólo sensibles a la condensación de agua sobre la superficie del vidrio cuando la humedad relativa es muy elevada, cercana al 100% (se puede apreciar una tendencia desde 80% HR). Debido a que cuando se realizó este estudio no se disponía de un compensador acromático, no fue posible extraer información del parámetro  $\Delta$ , ya que  $\cos\Delta \cong 1$  por lo que se obtuvieron medidas muy poco sensibles. Queda como línea abierta de investigación el estudio del agua adsorbida sobre la superficie externa de un sólido no poroso transparente utilizando el compensador acromático.

En conclusión, las medidas de adsorción en recubrimientos sobre este sustrato, sólo serán sensibles a la adsorción en los poros del recubrimiento y a la condensación sobre la superficie del recubrimiento y en ningún caso se verán afectadas por el sustrato.

#### 8.4.2. Influencia de la humedad debido a la porosidad del material

Una vez caracterizado el sustrato sobre el que se han depositado todos los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  que se estudian en este apartado, se puede caracterizar las propiedades ópticas de las capas y la influencia de la humedad en ellas [1].

Para ello se escogieron tres muestras de espesores ópticos distintos medidos mediante técnicas fotométricas durante el proceso de evaporación:

	Esesor óptico
<b>Muestra 1</b>	$3\lambda/4$ ( $\lambda=630$ nm)
<b>Muestra 2</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)
<b>Muestra 3</b>	$15\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)

La temperatura normalizada fue idéntica para todas las muestras:  $T_s/T_m = 0.141$ .

Las muestras se midieron con el elipsómetro espectroscópico, en un ángulo de incidencia de  $69.93^\circ \pm 0.02^\circ$ , en un intervalo espectral de 400-800 nm, midiendo en 40 puntos espectrales en la muestra 1, y 80 puntos en las muestras 2 y 3.

Medida elipsométrica			
Muestra	1	2	3
Angulo de incidencia	$69.93^\circ \pm 0.02^\circ$	$69.93^\circ \pm 0.02^\circ$	$69.93^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	400-800 nm	400-800 nm	400-800 nm
Nº de puntos espectrales	40	80	80
Nº de medidas por $\lambda$	1	1	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000	4000	4000
Humedad relativa	$44\% \pm 1\%$	$44\% \pm 1\%$	$44\% \pm 1\%$
Temperatura	$21^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$	$21^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$	$21^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

En una primera aproximación para modelizar el sistema y ajustar los datos teóricos a los datos experimentales y así obtener las magnitudes físicas de interés de la muestra (apartado 3.7.) se utilizaron dos tipos diferentes de modelos. El primer tipo considera el índice de refracción de  $\text{TiO}_2$  de la literatura y tiene en cuenta la inhomogeneidad de la capa, la rugosidad superficial y la condensación capilar de agua. Este tipo de modelos permitirá extraer conclusiones sobre la verificación de la adsorción de agua en los poros de la estructura columnar de la capa y su penetración en espesor. El segundo tipo, más refinado y con desviaciones estándar menores en el

ajuste, supone que la ley de dispersión del índice de refracción de la capa es una función de Cauchy, no haciendo ninguna suposición sobre la naturaleza del material. Otros modelos más complejos considerando una capa con un perfil de índice o birrefringencia uniaxial, no mejoró los resultados para estas muestras por lo que fueron descartados. Sin embargo, tal y como veremos más adelante, estos modelos serán de gran utilidad para la caracterización exhaustiva de otras muestras de  $\text{TiO}_2$  con una nanoestructura más acusada.

### **Modelo de tres capas considerando una mezcla de $\text{TiO}_2$ -vacío y $\text{TiO}_2$ -agua**

En primer lugar se considera un modelo de tres capas compuestas por mezcla de  $\text{TiO}_2$  y vacío o agua para considerar la inhomogeneidad de la capa, la porosidad y la condensación capilar de agua. En los cálculos se utilizó el valor del índice de refracción de la referencia [36] para el  $\text{TiO}_2$ , la referencia [37] para el agua y  $n = 1$  para el vacío. Las constantes ópticas de cada capa se calcularon utilizando la expresión de índice efectivo de Bruggeman (apartado 3.7.3.). El espesor y la porosidad (concentración de vacío o de agua) fueron los parámetros de ajuste en la regresión. La primera observación es que, si no se incorpora una cierta concentración de huecos y de agua en los modelos, las regresiones no se ajustan adecuadamente, lo que significa que el  $\text{TiO}_2$  de los recubrimientos, efectivamente, es poroso. La inhomogeneidad de la capa de acuerdo a la predicción de la zona 1 del Modelo de Zonas de Estructura, se simuló en los modelos con 3 capas con diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y huecos-agua. La primera capa corresponde a la rugosidad superficial de la muestra. Si no se incluye esta capa en el modelo la desviación estándar de la regresión se incrementa considerablemente, lo que nos indica que tiene una gran influencia en las propiedades ópticas del recubrimiento. Se ensayaron ajustes con modelos con un número menor de capas resultando siempre ajustes peores, lo que confirma que el recubrimiento posee un cierto grado de inhomogeneidad.

En la Figura 8 se muestran los cuatro modelos utilizados y en la Tabla 1 las desviaciones estándar obtenidas de los ajustes sobre los parámetros  $\tan\Psi\text{-cos}\Delta$  y  $\alpha\text{-}\beta$  a la medida elipsométrica realizados de la muestra 1 medida a  $21^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  y  $44\% \pm 1\%$  HR.

$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$
$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$
$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + vacío	$\text{TiO}_2$ + $\text{H}_2\text{O}$
BK7	BK7	BK7	BK7
<b>3v0h</b>	<b>2v1h</b>	<b>1v2h</b>	<b>0v3h</b>

**Figura 8.** Modelos utilizados para ajustar a los datos experimentales considerando porosidad, condensación capilar de agua e inhomogeneidad.

La desviación estándar resultó menor con el modelo 0v3h que considera que hay condensación capilar en las tres capas. Por tanto, y a la vista de los resultados obtenidos con los diferentes modelos resulta claro que la inhomogeneidad debido a la rugosidad superficial, a la porosidad y a la adsorción de agua en los poros modifica la respuesta óptica del sistema y debe considerarse en la modelización del recubrimiento.

Modelo	3v0h	2v1h	1v2h	0v3h
s ( a, b )	0.01508	0.01425	0.01297	0.01161
s ( tan $\gamma$ , cosD )	0.04017	0.03674	0.03183	0.02306

**Tabla 1.** Desviación estándar de los ajustes realizados con cada modelo de la Figura 23 sobre las medidas elipsométricas de la muestra 1.

En Tabla 2 se muestran los resultados detallados de los ajustes realizados con el modelo mejor (0v3h) y el peor (3v0h). Es destacable la concordancia de resultados obtenidos para el valor del espesor total de la capa, lo que confirma la potencia de la técnica elipsométrica como técnica de inspección no destructiva.

Modelo	3v0h		0v3h	
Subcapa	espesor nm	concentración %	espesor nm	concentración %
1	17 ± 2	48 ± 5	16 ± 1	61 ± 5
2	96 ± 4	28.8 ± 0.7	93 ± 7	35.7 ± 0.6
3	125 ± 4	33.6 ± 0.8	129 ± 6	38.2 ± 0.7
<b>Espesor total de la capa</b>	238 nm ± 10 nm		238 nm ± 14 nm	

**Tabla 2.** Resultados las regresiones con los modelos 3v0h y 0v3h sobre las medidas de la muestra 1.

El modelo que ha dado mejores resultados (0v3h) se aplicó para realizar los ajustes de las medidas elipsométricas de las muestras 2 y 3 obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.

Muestra	2		3	
Subcapa	espesor nm	concentración %	espesor nm	concentración %
1	19 ± 2	80 ± 13	30 ± 2	81 ± 3
2	343 ± 8	42 ± 1	1104 ± 5	45.8 ± 0.4
3	195 ± 5	35 ± 1	97 ± 2	38.2 ± 0.7
<b>Espesor total de la capa</b>	557 nm ± 15 nm		1231 nm ± 9 nm	
s(a,b)	0.04092		0.07075	

**Tabla 3.** Resultados de las regresiones con el modelo 0v3h sobre las medidas elipsométricas de la muestra 2 y la muestra 3.

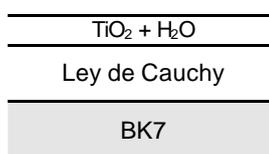
### **Modelo de dos capas considerando una ley de dispersión de Cauchy**

Una vez que ha quedado demostrada la necesidad de considerar la adsorción de agua en el recubrimiento, es posible obtener un ajuste mejor a los datos experimentales mediante la utilización de otros modelos. Consideramos ahora

un sistema de dos capas cuya capa interior es descrita mediante una ley de dispersión de Cauchy [38] dada por la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} n(\lambda) &= A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \\ \kappa(\lambda) &= D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4} \end{aligned} \quad (8.1)$$

En el modelo se incluyó una capa fina para simular la rugosidad superficial de la muestra, que como se ha comentado, es determinante para reproducir el comportamiento óptico de la muestra. El modelo se describe esquemáticamente en la Figura 9:



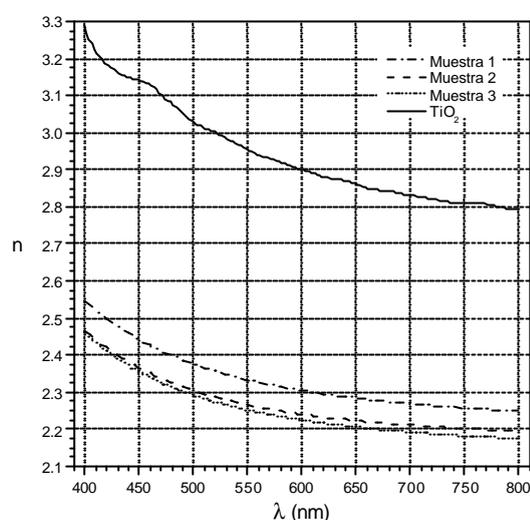
**Figura 9.** Modelo de dos capas considerando un ley de dispersión de Cauchy.

Los parámetros del ajuste serán  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$ ,  $F$ , el espesor de la capa y la concentración de agua. Las desviaciones estándar de los ajustes son menores que las resultantes con los modelos anteriores. La Tabla 4 resume los resultados obtenidos para las muestras 1, 2 y 3:

Muestra	1	2	3
Capa 1 conc. H <sub>2</sub> O (%)	60 ± 2	79 ± 4	81 ± 3
Capa 1 espesor (nm)	17 ± 1	17.9 ± 0.5	32.3 ± 0.7
Capa 2 espesor (nm)	220 ± 1	545 ± 4	1150 ± 10
<b>Espesor total (nm)</b>	<b>237 ± 2</b>	<b>562 ± 4</b>	<b>1180 ± 10</b>
A	2.198 ± 0.008	2.163 ± 0.009	2.14 ± 0.02
B (μm <sup>2</sup> )	0.0236 ± 0.0003	0.01128 ± 0.00009	0.0162 ± 0.0002
C (μm <sup>4</sup> )	0.0052 ± 0.0004	0.0060 ± 0.0003	0.0057 ± 0.0003
D	-0.04 ± 0.02	-0.036 ± 0.002	-0.016 ± 0.006
E (μm)	0.04 ± 0.17	0.015 ± 0.002	0.0056 ± 0.0006
F (μm <sup>3</sup> )	-0.004 ± 0.001	-0.0004 ± 0.0006	-0.0006 ± 0.0006
$\sigma$	<b>0.00292</b>	<b>0.00946</b>	<b>0.02548</b>

**Tabla 4.** Resultados del ajuste con el modelo de dos capas de dispersión de Cauchy para las muestras 1, 2 y 3.

En la Figura 10 se representa la parte real del índice de refracción. Como consecuencia de la porosidad del recubrimiento el valor es menor que el tabulado en la literatura [36]. La parte imaginaria del índice de refracción o coeficiente de extinción no se representa ya que su valor está muy próximo a cero lo que está en perfecto acuerdo con el hecho de que el TiO<sub>2</sub> es transparente para esta parte del espectro.



**Figura 10.** Índice de refracción (parte real) de las muestras 1, 2 y 3. También se representa los valores del índice de refracción del  $\text{TiO}_2$  de la referencia [36].

### **Comparación de resultados: microscopía electrónica de barrido (SEM)**

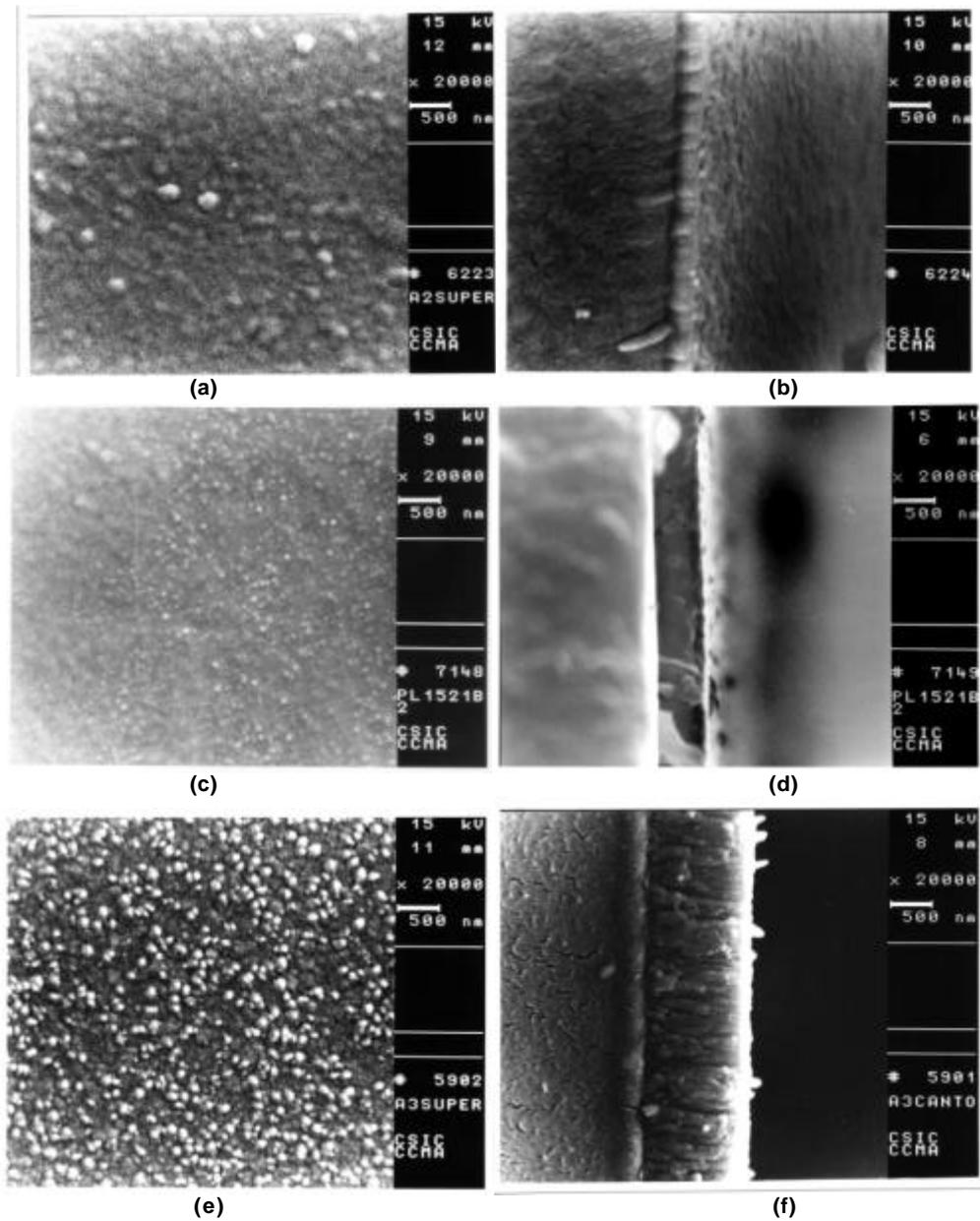
Para verificar los resultados obtenidos mediante elipsometría se analizaron las muestras mediante SEM. En la Figura 11 se observan las imágenes de las superficies de las muestras y su sección.

La nanoestructura columnar predicha por el Modelo de Zonas de Estructura correspondiente a la zona 1 queda patente en estas imágenes. El agua será adsorbida en los poros existentes entre las columnas de  $\text{TiO}_2$  y en la parte superior de las columnas, en la superficie de las muestras. Es, por tanto, razonable la inclusión en nuestros modelos de una cierta proporción de agua para calcular el índice de refracción de las capas.

El espesor de las muestras se midió directamente de las imágenes y están en completa concordancia con los resultados elipsométricos como queda patente en la Tabla 5.

Muestra	Espesor (nm)	
	Resultados elipsométricos	Resultados SEM
1	$237 \pm 2$	~300
2	$563 \pm 4$	~550
3	$1180 \pm 10$	~1200-1250

**Tabla 5.** Espesor de los recubrimientos obtenidos por elipsometría y por SEM.



**Figura 11.** Imágenes de la superficie y la sección de las muestras 1, 2 y 3. (a), (c) y (e) corresponden a imágenes de la superficie de las muestras 1, 2 y 3, respectivamente. (b), (d) y (f) son las imágenes de secciones de las muestras 1, 2 y 3, respectivamente.

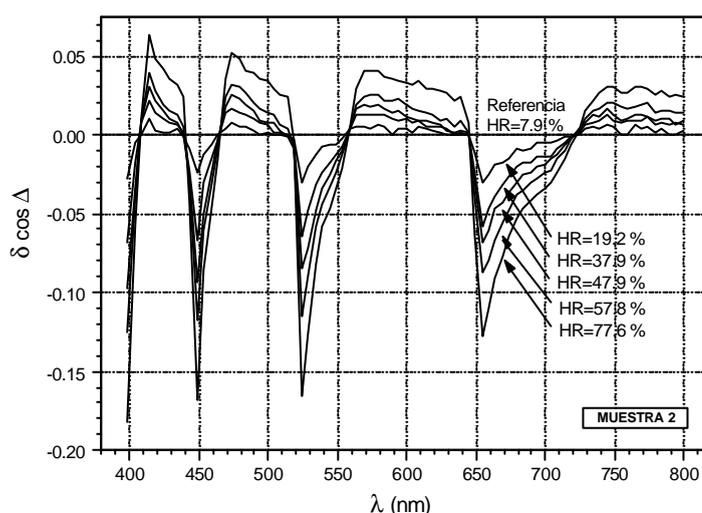
De las imágenes SEM, también se deduce que la rugosidad superficial tiene un tamaño nanométrico (decenas de nm) lo que está dentro del orden de magnitud de los valores obtenidos por elipsometría. Finalmente, a la vista de la Figura 11, se concluye que existe una correlación entre la rugosidad superficial y el espesor: la de muestra de mayor espesor tiene un grado mayor de rugosidad. Este resultado también coincide con los resultados elipsométricos como se

puede comprobar observando la Tabla 2, la Tabla 3 y la Tabla 4, y teniendo en cuenta que la capa 1 de los modelos simula la rugosidad superficial. Todos estos resultados están en perfecta concordancia con la forma cónica de nanoestructura columnar de estas muestras predicha por el Modelo de Zonas de Estructura.

### **Cambios en la humedad relativa y su implicación en las propiedades ópticas**

Para analizar el cambio de las propiedades ópticas con las variaciones de la humedad relativa ambiental, se realizaron medidas elipsométricas con la cámara climática de las muestras 2 y 3. Se eligieron estas muestras por ser las de mayor espesor y, por tanto, se espera que los cambios sean mayores que con la muestra 1. Los parámetros de medida fueron los mismos que los descritos anteriormente. La temperatura permaneció constante durante las medidas de adsorción de agua siendo  $24.8^{\circ}\text{C} \pm 0.7^{\circ}\text{C}$  para la muestra 2 y  $20.6^{\circ}\text{C} \pm 1.3^{\circ}\text{C}$  para la muestra 3.

La Figura 12 y la Figura 13 muestran las variaciones del parámetro elipsométrico  $\cos\Delta$  frente a los cambios de humedad relativa. En ellas queda evidenciado el fenómeno de adsorción y condensación capilar de agua en los poros de la nanoestructura columnar del  $\text{TiO}_2$ .

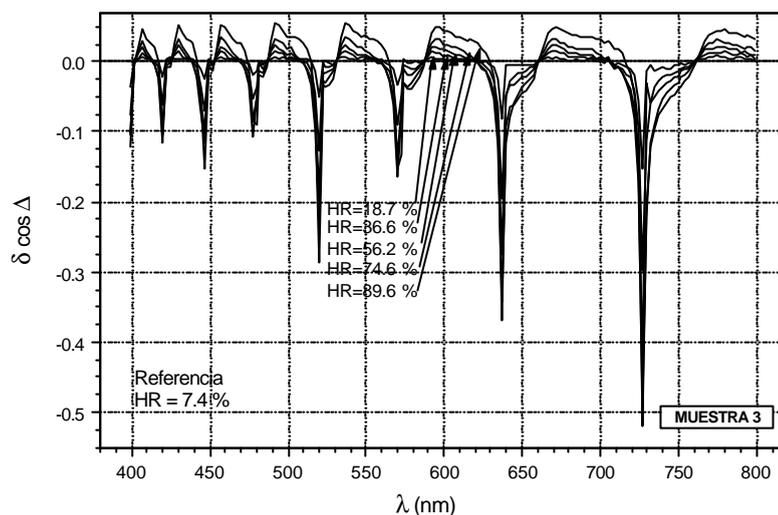


**Figura 12.** Variaciones del parámetro elipsométrico  $\cos\Delta$  frente a la humedad relativa (HR) de la muestra 2,  $T=24.8^{\circ}\text{C} \pm 0.7^{\circ}\text{C}$ .

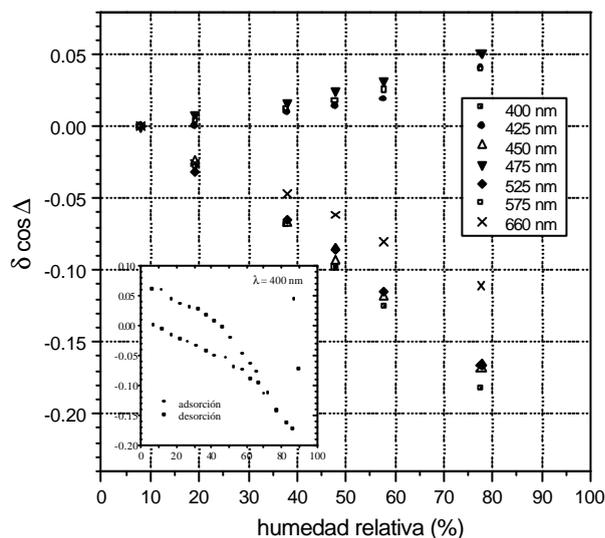
Los picos que aparecen en la Figura 12 y la Figura 13 corresponden a las longitudes de onda para las que la medida elipsométrica es más sensible. En concreto, y según se explicó en el apartado 5.4., los picos corresponden a las longitudes de onda para las que  $\cos\Delta = 0$ .

Para una longitud de onda fija la dependencia es aproximadamente lineal en primer orden, como se puede observar en la Figura 14. En esta Figura se han representado los cambios de  $\cos\Delta$  para las longitudes de onda cuya variación es mayor. Sin embargo, un análisis más detallado, con un número mayor de puntos

muestran (recuadro en la Figura 14) que la dependencia es más complicada. Esta última medida fue realizada a 400 nm y la curva obtenida es la isoterma de adsorción del agua del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$ . Se puede apreciar la saturación de adsorción de agua a humedades relativas altas (>90%) que indican que se ha formado una capa de agua condensada sobre la superficie.



**Figura 13.** Variaciones del parámetro elipsométrico  $\cos D$  frente a la humedad relativa (HR) de la Muestra 3,  $T=20.6^\circ\text{C} \pm 1.3^\circ\text{C}$ .

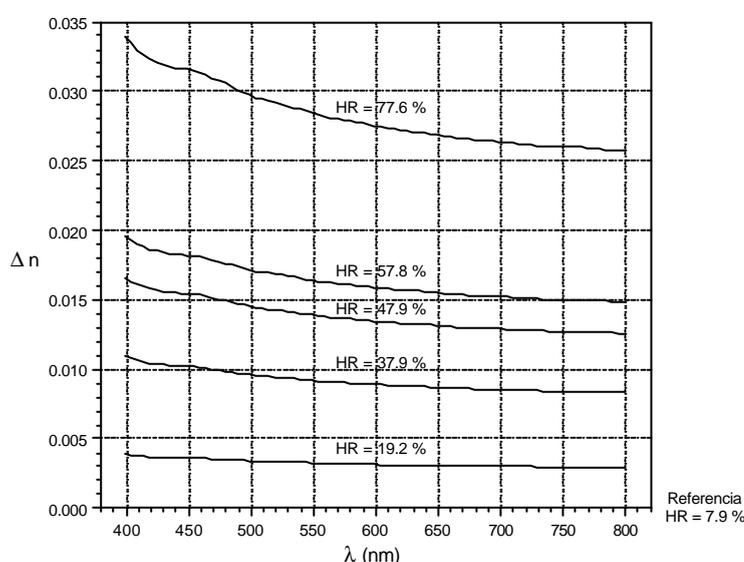


**Figura 14.** Influencia de la humedad relativa en  $\cos D$  para diferentes longitudes de onda (muestra 2). Una medida con mayor detalle a 400 nm revela que la relación entre  $\cos D$  y la humedad relativa no es lineal.

Para la muestra 2 se estimó el cambio del índice de refracción durante la absorción de agua mediante el siguiente procedimiento:

- 1) Se realizó una regresión con el modelo que asume una ley de dispersión de Cauchy. Los datos experimentales obtenidos para el punto intermedio de 47.9% de humedad relativa se emplearon para determinar el espesor del recubrimiento.
- 2) Los datos obtenidos se introdujeron como datos en las regresiones que se realizaron para las medidas elipsométricas del recubrimiento a diferentes valores de la humedad relativa. En estas regresiones los parámetros de ajuste fueron los coeficientes de Cauchy (se consideró conocido el espesor).
- 3) Se calculó el índice de refracción complejo a partir de los resultados de los ajustes.

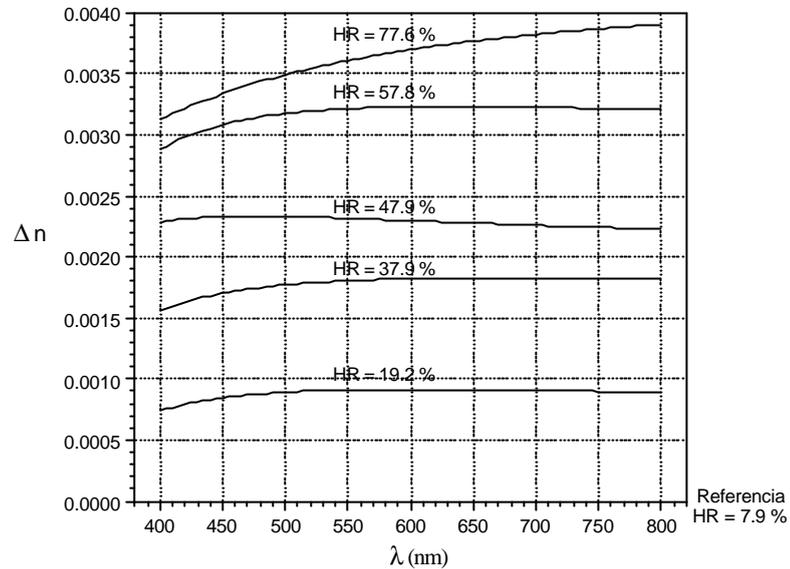
Para una variación del 20% de humedad relativa se obtuvieron cambios en el índice de refracción de  $7 \times 10^{-3}$  y  $7 \times 10^{-4}$  en la capa superficial de 18 nm de espesor (Figura 15) y la capa interior de 536 nm (Figura 16), respectivamente. Estos resultados hacen entrever las posibilidades de este material para aplicaciones en sensores. También alertan sobre la inestabilidad frente a cambios ambientales de la respuesta óptica de elementos compuestos por este tipo de recubrimientos, como por ejemplo, filtros interferenciales.



**Figura 15.** Estimación de los cambios en el índice de refracción para la muestra 2 en la capa superficial de espesor 18 nm.

Se puede concluir, por tanto, que la nanoestructura columnar porosa del  $\text{TiO}_2$  evaporado determina el comportamiento de las propiedades ópticas del recubrimiento frente a cambios en la humedad relativa de las condiciones ambientales. En concreto, el índice de refracción varía su valor en función del

agua adsorbida en los poros de la nanoestructura, dependiendo la cantidad adsorbida del valor de la humedad relativa.

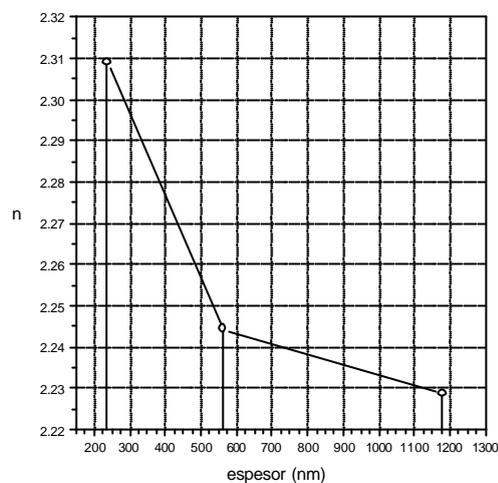


**Figura 16.** Estimación de los cambios en el índice de refracción para la muestra 2 en la capa interior de espesor 536 nm.

### 8.4.3. Influencia del espesor

Del estudio realizado en el apartado anterior podemos extraer conclusiones sobre la relación entre el espesor del recubrimiento evaporado y sus propiedades ópticas.

En la Figura 10 se mostró el índice de refracción medido mediante elipsometría de las muestras 1, 2 y 3 evaporadas en las mismas instalaciones, con idéntico procedimiento y en condiciones muy similares. En la Figura 17 se ha representado el índice de refracción a  $\lambda=590$  nm en función del espesor. Se puede observar en ambas figuras que claramente el índice de refracción disminuye cuando se incrementa el espesor de la capa. Este comportamiento puede explicarse con el Modelo de Zonas de Estructura. Tal y como se explicó en el apartado 8.2.1. el recubrimiento tiene una nanoestructura columnar cónica consecuencia del proceso crecimiento durante el depósito del recubrimiento. Los elementos básicos se van agrupando según el espesor aumenta apareciendo huecos entre los grupos que son mayores que los huecos entre los elementos básicos. De esta forma la porosidad va aumentando con el espesor y el índice de refracción efectivo del medio disminuye. Por tanto, las muestras con espesores mayores tienen índices de refracción efectivos menores.

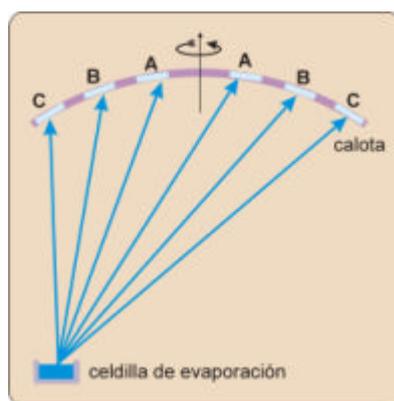


**Figura 17.** Índice de refracción ( $\lambda=590$  nm) del  $\text{TiO}_2$  en función del espesor de las muestras 1, 2, y 3.

#### 8.4.4. Influencia de la posición en la calota de evaporación

La posición de la muestra en la campana de evaporación durante el proceso de crecimiento es otro de los factores que influye en la morfología de la nanoestructura del recubrimiento.

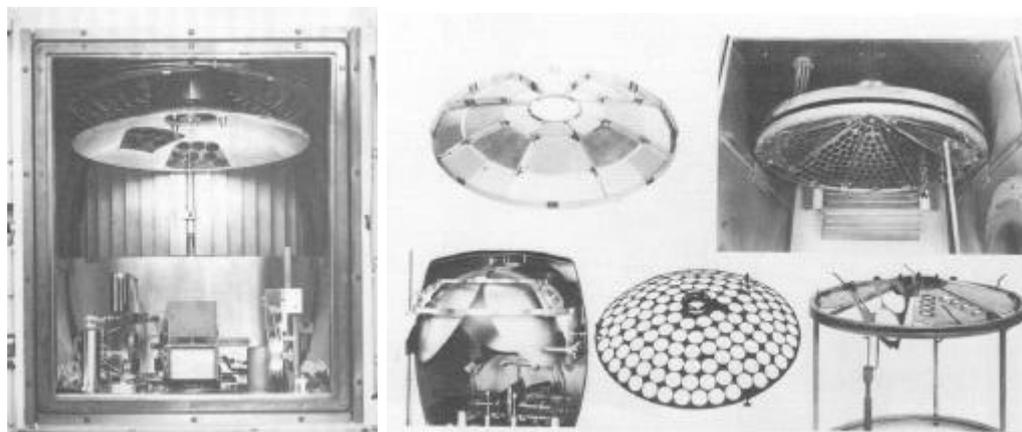
Para verificar los posibles efectos sobre las propiedades ópticas del recubrimiento se depositó  $\text{TiO}_2$  sobre sustratos colocados en tres diferentes posiciones de la calota (útil portamuestras, Figura 18) de la campana de evaporación. Las tres posiciones se denominan A, B y C y corresponden a la posición más interna del casquete que forma la calota, la posición central y la exterior, respectivamente.



**Figura 18.** Esquema de las posiciones A, B y C en la calota de evaporación.

La calota gira a velocidad constante durante el proceso de evaporación, siendo la posición C la que durante el giro pasa por los puntos más cercanos a la zona de evaporación y por los más lejanos, formando ángulos pequeños y grandes

alternativamente. Por el contrario, la posición A permanece a una distancia de la fuente de material evaporado semejante durante todo el tiempo y el ángulo que forma es constante.



**Figura 19.** Planta de evaporación donde se aprecia la situación de la calota donde se sitúan las muestras durante la evaporación. En la otra imagen se muestran varias calotas preparadas para diferentes tipos de sustratos. Referencia [22].

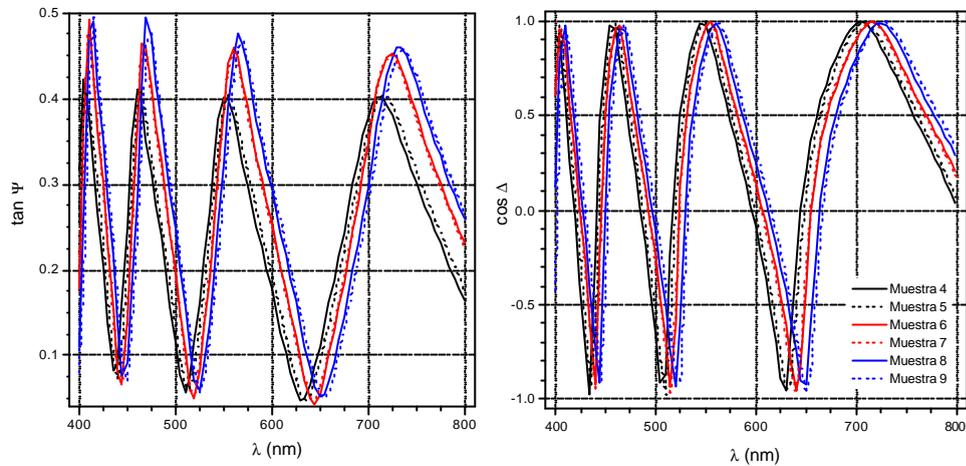
Se situaron dos sustratos en cada posición y se realizó la evaporación simultáneamente sobre todas las muestras con el objeto de que los resultados pudieran contrastarse y no influyeran otros parámetros desconocidos adicionales. En la siguiente tabla se resumen las características de las muestras:

	Esesor óptico	Posición
<b>Muestra 4</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	A
<b>Muestra 5</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	A
<b>Muestra 6</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	B
<b>Muestra 7</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	B
<b>Muestra 8</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	C
<b>Muestra 9</b>	$9\lambda/4$ ( $\lambda=500$ nm)	C

La temperatura normalizada para todas las muestras fue idéntica:  $T_s / T_m = 0.141$ . Las medidas elipsométricas de las muestras de  $\text{TiO}_2$  se realizaron a  $21.7^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$  y  $33\% \pm 1\%$  de humedad relativa con los siguientes parámetros :

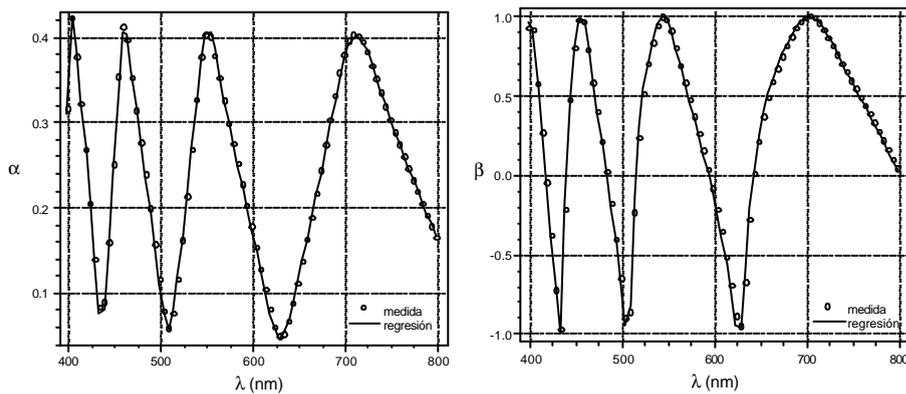
Medida elipsométrica	
Muestra	4, 5, 6, 7, 8, 9
Angulo de incidencia	$69.93^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	400-800 nm
Nº de puntos espectrales	80
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

La Figura 20 muestra los resultados de las medidas elipsométricas realizadas sobre estas muestras. Se puede apreciar con claridad que la respuesta óptica del recubrimiento está relacionada con su posición en la calota durante su crecimiento. Las curvas correspondientes a las muestras 4-5, 6-7, 8-9 son semejantes coincidiendo su agrupación con la posición en la campana de evaporación.



**Figura 20.** Medida elipsométrica de las muestras 4, 5, 6, 7, 8 y 9 donde se puede apreciar con claridad que las muestras depositadas en idéntica posición en la calota (A, B, C) tienen respuesta óptica similar entre ellas y distinta a la de las muestras depositadas en otra posición.

Para extraer información sobre el índice de refracción y el espesor de las muestras se realizaron regresiones sobre estas curvas experimentales. Se utilizó el modelo de dos capas del apartado anterior que asumía rugosidad superficial y una capa interior con una ley de dispersión de Cauchy. En la Figura 21 se puede observar la comparación entre la curva experimental y la curva que resulta de la regresión para la muestra 4.



**Figura 21.** Regresión sobre la medida elipsométrica de la muestra 4 utilizando el modelo de dos capas que asume una ley de dispersión de Cauchy.

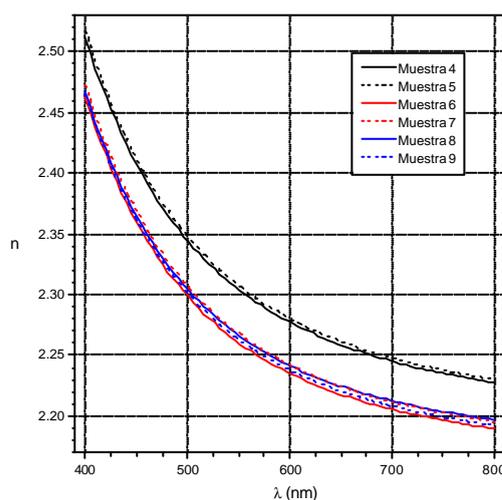
En la Tabla 6 se resumen los resultados de los ajustes a las medidas elipsométricas de las muestras:

Muestra	4	6	8
Capa 1 conc. H <sub>2</sub> O (%)	68 ± 3	77 ± 3	80 ± 4
Capa 1 espesor (nm)	14.7 ± 0.7	18.2 ± 0.5	18.4 ± 0.5
Capa 2 espesor (nm)	515 ± 3	537 ± 3	542 ± 3
<b>Espesor total (nm)</b>	<b>530 ± 4</b>	<b>555 ± 4</b>	<b>560 ± 5</b>
A	2.187 ± 0.008	2.157 ± 0.009	2.165 ± 0.009
B (μm <sup>2</sup> )	0.017 ± 0.002	0.011 ± 0.002	0.011 ± 0.002
C (μm <sup>4</sup> )	0.0057 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0002
D	-0.006 ± 0.002	-0.022 ± 0.002	-0.022 ± 0.002
E (μm)	0.002 ± 0.001	0.007 ± 0.001	0.0063 ± 0.0009
F (μm <sup>3</sup> )	-0.0002 ± 0.0001	-0.0006 ± 0.0001	-0.0005 ± 0.0001
<b>σ</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0010</b>

Muestra	5	7	9
Capa 1 conc. H <sub>2</sub> O (%)	69 ± 3	77 ± 3	80 ± 4
Capa 1 espesor (nm)	14.4 ± 0.3	17.7 ± 0.5	17.9 ± 0.5
Capa 2 espesor (nm)	518 ± 3	534 ± 3	546 ± 3
<b>Espesor total (nm)</b>	<b>532 ± 3</b>	<b>552 ± 4</b>	<b>564 ± 4</b>
A	2.191 ± 0.007	2.162 ± 0.008	2.16 ± 0.01
B (μm <sup>2</sup> )	0.016 ± 0.002	0.012 ± 0.002	0.012 ± 0.002
C (μm <sup>4</sup> )	0.0057 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0003
D	-0.008 ± 0.002	-0.022 ± 0.002	-0.024 ± 0.002
E (μm)	0.0031 ± 0.0009	0.0071 ± 0.0009	0.007 ± 0.001
F (μm <sup>3</sup> )	-0.0003 ± 0.0001	-0.0006 ± 0.0001	-0.0006 ± 0.0001
<b>σ</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0011</b>

**Tabla 6.** Resultados del ajuste con el modelo de dos capas y dispersión de Cauchy para las muestras 4, 5, 6, 7, 8 y 9.



**Figura 22.** Índice de refracción de las muestras 4, 5, 6, 7, 8 y 9 obtenido de los ajustes a las medidas elipsométricas.

Los resultados de los ajustes expuestos en la Tabla 6 proporcionan los valores de la ley de dispersión para el índice de refracción de la capa interior. En la Figura 22 se muestran los valores de la parte real del índice de refracción calculados con estos coeficientes. La parte imaginaria ha sido omitida ya que, debido a que el  $\text{TiO}_2$  es transparente para este intervalo espectral, los valores obtenidos son cercanos a cero. Las desviaciones de este valor se deben a que el modelo utilizado en las regresiones todavía puede ser depurado, ya que no recoge suficientemente la inhomogeneidad y anisotropía de la capa inducida por su nanoestructura. En estudios posteriores se utilizaron modelos más complejos como se discutirá más adelante. Sin embargo, el objetivo de este apartado es sólo mostrar la dependencia de las propiedades ópticas de los recubrimientos depositados mediante evaporación con su posición en la campana de evaporación sin entrar en un estudio exhaustivo.

De los resultados mostrados en la Tabla 6 y en la Figura 22 se puede concluir que existe una dependencia clara entre el espesor y el índice de refracción del recubrimiento con la posición en la calota. En concreto, en la Tabla 6 puede apreciarse la coincidencia para el valor del espesor para muestras evaporadas en idéntica posición. En cuanto al índice de refracción, las diferencias más apreciables aparecen para las muestras evaporadas en la posición A de la calota, mientras que para el resto de las muestras se obtiene un índice de refracción similar.

Se sabe que el ángulo que forman las columnas de la nanoestructura del recubrimiento evaporado con la normal al sustrato,  $\phi$ , y el ángulo del haz incidente de material evaporado,  $\theta$ , siguen la relación empírica llamada regla de la tangente [24]:

$$\tan\theta = \frac{1}{2}\tan\phi \quad (8.2)$$

Debido a que la calota de la campana de evaporación donde se crecieron las muestras gira, el ángulo del haz incidente varía durante el proceso. Esto producirá una forma cónica más pronunciada en las columnas que para el caso en que la calota estuviera estática.

Parece claro que el espesor de la capa está relacionado este fenómeno. Así las muestras que se crecieron en la posición C, que durante el giro pasa por el punto de menor ángulo y menor distancia con la fuente de evaporación, tienen un espesor mayor. Sin embargo, al ser la posición que más varía su ángulo, la forma cónica de las columnas será más pronunciada y el material se agregará formando huecos mayores entre las unidades elementales. El índice de refracción efectivo del recubrimiento será menor. En el caso opuesto, la posición A, el ángulo es casi constante durante todo el proceso, aunque el ángulo y distancias mínimas durante el giro son los mayores comparados con los de las posiciones B y C. Por ello el índice efectivo es el mayor y el espesor el menor.

Todos los cálculos realizados suponen que la capa es isótropa, lo que proporciona un índice de refracción efectivo que depende de la dirección de las columnas que forman la nanoestructura del recubrimiento y del ángulo de incidencia de la medida elipsométrica. Un modelo más realista debe considerar que el material es anisótropo uniaxial con el eje óptico coincidente con la orientación de las columnas. Este tipo de modelo resulta muy complejo ya que el eje óptico en general no es perpendicular a la superficie del sustrato (que es el caso más sencillo). Para completar este análisis es necesario realizar múltiples medidas a diversos ángulos de incidencia para poder tener datos suficientes para realizar las regresiones y contrastar los resultados con imágenes de secciones obtenidas mediante SEM.

### 8.4.5. Influencia del sustrato

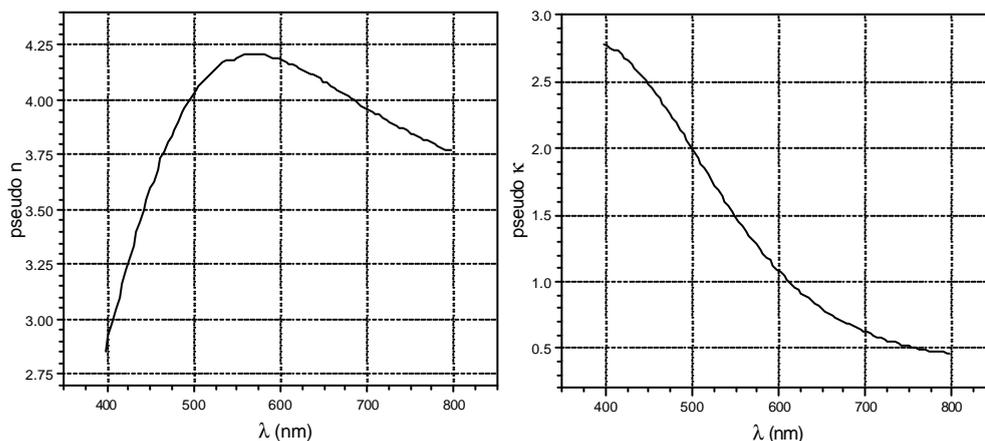
La naturaleza del sustrato también es otro de los parámetros que influyen en las propiedades ópticas del recubrimiento [39][40]. La rugosidad superficial del sustrato, la morfología de la superficie y sus características de adherencia determinan, en las primeras etapas del crecimiento de la capa, la posición donde se asentarán los elementos básicos que se irán agregando durante el crecimiento. Esta morfología se irá transmitiendo según se incremente el espesor a los nuevos elementos que se vayan agregando.

En este apartado se presentan los resultados que constatan este efecto, aunque no se profundiza en el estudio del mismo ya que no es el objetivo de este trabajo. Para ello se depositó  $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato de silicio en las mismas condiciones y durante el mismo tiempo que la muestra 3, esperándose, por tanto, que el espesor y las propiedades ópticas del recubrimiento obtenido sean idénticas.

En primer lugar, se caracterizó elipsométricamente el sustrato previamente al depósito de la capa. Los parámetros de medida fueron los siguientes:

Medida elipsométrica	
Muestra	Sustrato de silicio
Angulo de incidencia	$69.93^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	400-800 nm
Nº de puntos espectrales	100
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

Se consideró que el silicio utilizado como sustrato es un material masivo debido a su fuerte absorción, y directamente se calculó el valor del índice de refracción complejo. Los valores obtenidos para el sustrato se muestran en la Figura 23.



**Figura 23.** Pseudo índice de refracción complejo del sustrato de silicio

El silicio expuesto a la atmósfera siempre tiene una capa delgada de  $\text{SiO}_2$  nativo (típicamente unos pocos nanómetros) sobre su superficie, sin embargo, no se comete

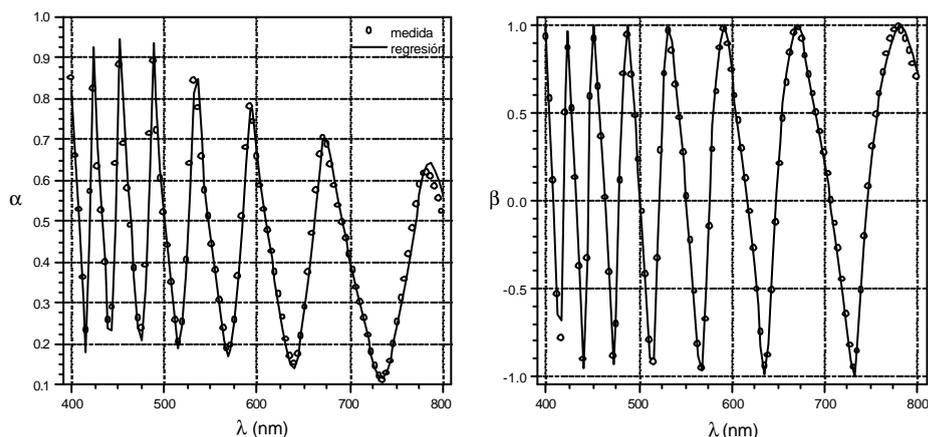
ningún error al calcular el índice de refracción considerando que el sustrato es un medio masivo. Como se comentó anteriormente, se obtendrá el denominado pseudoíndice de refracción que proporciona la respuesta óptica de la muestra a ese ángulo de incidencia. Este valor puede utilizarse en las simulaciones y en las regresiones, ya que la medida de la capa de  $\text{TiO}_2$  se realizará en el mismo ángulo de incidencia.

Una vez caracterizado el sustrato y depositada la capa de  $\text{TiO}_2$  se midió elipsométricamente con los parámetros que se detallan a continuación:

Medida elipsométrica	
Muestra	10
Angulo de incidencia	69.93°
Intervalo espectral	400-800 nm
Nº de puntos espectrales	100
Nº de medidas por $\lambda$	4
Nº max de vueltas del polarizador	4000

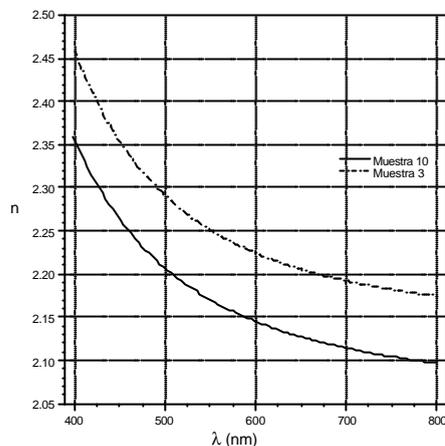
Para realizar los ajustes se consideró el modelo de dos capas con ley de dispersión de Cauchy utilizada anteriormente obteniéndose los siguientes valores:

Muestra	10
Capa 1 conc $\text{H}_2\text{O}$ . (%)	$\pm 3$
Capa 1 espesor (nm)	$26 \pm 2$
Capa 2 espesor (nm)	$1132 \pm 27$
<b>Espesor total (nm)</b>	<b><math>1160 \pm 30</math></b>
A	$2.05 \pm 0.04$
B ( $\mu\text{m}^2$ )	$0.020 \pm 0.003$
C ( $\mu\text{m}^4$ )	$0.0046 \pm 0.0004$
D	$0.014 \pm 0.003$
E ( $\mu\text{m}$ )	$-0.005 \pm 0.001$
F ( $\mu\text{m}^3$ )	$0.0005 \pm 0.0001$
$\sigma$	<b>0.0055</b>



**Figura 24.** Resultado de la regresión a los datos elipsométricos experimentales de la muestra 10

El espesor de ambas muestras coincide siendo de  $1160 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  para la muestra 10 y de  $1180 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  para la muestra 3 tal y como se esperaba. Sin embargo, puede apreciarse en la Figura 25 que el valor del índice de refracción obtenido es considerablemente menor ( $\Delta n \sim 0.075$ ) para la muestra 10.



**Figura 25.** Índice de refracción de la muestra 10 (sustrato de silicio) y la muestra 3 (sustrato de vidrio).

En conclusión, la naturaleza del sustrato y su rugosidad superficial influyen de forma determinante en las propiedades ópticas del recubrimiento. Para obtener un mayor conocimiento sobre esta influencia es necesario realizar un estudio más amplio en el que se incluyan recubrimientos idénticos crecidos simultáneamente sobre diferentes sustratos con muestras con rugosidades superficiales distintas para cada tipo sustrato.

## 8.5. Medidas elipsométricas de adsorción de agua

Los estudios y análisis descritos en los apartados anteriores concluyeron que la nanoestructura de los recubrimientos determinan sus propiedades ópticas y su comportamiento frente a las condiciones ambientales, especialmente la humedad relativa. Esta afirmación es de gran importancia para los procesos de diseño y fabricación de recubrimientos ópticos y señala la necesidad de encontrar métodos que permitan conocer la nanoestructura de los materiales y su repercusión en las propiedades ópticas con el fin de predecir la respuesta de los sistemas ópticos. Por otro lado, el conocimiento de las relaciones entre nanoestructura y el comportamiento de las propiedades ópticas resulta de gran utilidad para el desarrollo de sensores ópticos que es el objetivo principal de este trabajo.

En este apartado se realizará un estudio intensivo de una muestra de  $\text{TiO}_2$  sobre vidrio. Se seguirá el trabajo presentado en la referencia [2]. Esta muestra se depositó simultáneamente al recubrimiento que se realizó sobre una fibra óptica y que se estudiará en detalle en el capítulo 10. Por tanto, esta muestra servirá de testigo para el análisis del recubrimiento sobre la fibra óptica. En primer lugar, y tras el conocimiento obtenido de los

estudios del apartado 8.4., se realizó una detallada caracterización óptica del recubrimiento mediante elipsometría espectroscópica. Posteriormente se realizaron medidas elipsométricas de adsorción de agua con un doble objetivo: por un lado caracterizar el comportamiento óptico del material ante variaciones de la humedad relativa ambiental, y en segundo lugar, mediante el método de Pierce (apartado 6.3.3.) extraer información de las isoterms de adsorción de agua sobre el tamaño y la forma de los poros.

Las conclusiones de este análisis serán contrastadas posteriormente (capítulo 10) con los resultados obtenidos de la respuesta óptica del recubrimiento depositado sobre la fibra óptica.

### 8.5.1. Preparación de las muestras

El recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  se depositó mediante evaporación con cañón de electrones siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en el apartado 8.3. La única variación que se introdujo fue la disminución de la temperatura del sustrato de vidrio durante el crecimiento a  $200^\circ\text{C}$ . Con esta disminución se pretende la potenciación de la estructura columnar cónica del recubrimiento según predice el Modelo de Zonas de Estructura. En efecto, la temperatura normalizada tendrá entonces un valor  $T_s/T_m = 0.109$  lo que corresponderá a la zona 1 del modelo, pero con una nanoestructura columnar más pronunciada y, por tanto, más porosa. Se espera entonces que en las propiedades ópticas exhiba un mayor grado de inhomogeneidad y anisotropía.

Espesor óptico	
Muestra 11	$20\lambda/4$ ( $\lambda=450$ nm)

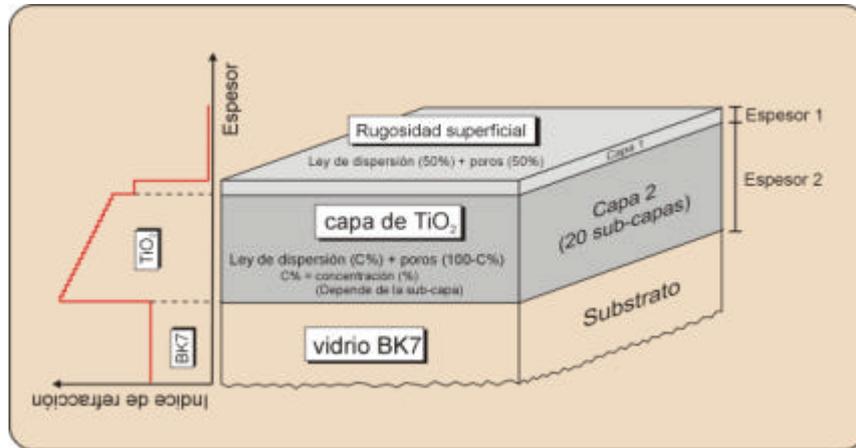
### 8.5.2. Caracterización elipsométrica

Con el objeto de realizar una caracterización óptica del recubrimiento más completa incluyendo la posible inhomogeneidad y anisotropía de la capa, se realizaron medidas a varios ángulos de incidencia ( $54.93^\circ$ ,  $64.95^\circ$ ,  $69.95^\circ \pm 0.02^\circ$ ). La humedad relativa y la temperatura durante la medida fueron  $30\% \pm 2\%$  y  $23^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

Medida elipsométrica	
Muestra	11
Angulo de incidencia	$54.93^\circ$ , $64.95^\circ$ , $69.95^\circ \pm 0.02^\circ$
Intervalo espectral	400-800 nm
Nº de puntos espectrales	100
Nº de medidas por $\lambda$	1
Nº max de vueltas del polarizador	4000

Para extraer información sobre las propiedades ópticas y el espesor de la capa a partir de las medidas elipsométricas se utilizó el siguiente modelo (Figura 26):

El recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  se ha considerado inhomogeneo y con rugosidad superficial. La inhomogeneidad se ha simulado con un modelo de 20 subcapas con un gradiente lineal del índice de refracción que se calculó introduciendo una concentración variable de poros que depende del número de la subcapa.



**Figura 26.** Modelo elipsométrico que considera inhomogeneidad y rugosidad superficial

El índice de refracción de cada subcapa se calculó utilizando el modelo de Bruggeman de índice de refracción efectivo y una ley de dispersión de Sellmeier con un pico de adsorción de Lorentz centrado en 282 nm:

$$\begin{aligned} \epsilon_r &= 1 + \frac{(A^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - B} + \frac{C(\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2) + \gamma^2 \lambda^2} \\ \epsilon_i &= \frac{C\lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_0^2) + \gamma^2 \lambda^2} \end{aligned} \quad (8.3)$$

donde

- $\epsilon_r$ : parte real de la constante dieléctrica
- $\epsilon_i$ : parte imaginaria de la constante dieléctrica
- $\lambda$ : longitud de onda
- $A, B$ : coeficientes de Sellmeier
- $\lambda_0$ : longitud de onda central del pico de absorción de Lorentz
- $C$ : amplitud del pico de Lorentz
- $\gamma$ : anchura del pico de Lorentz

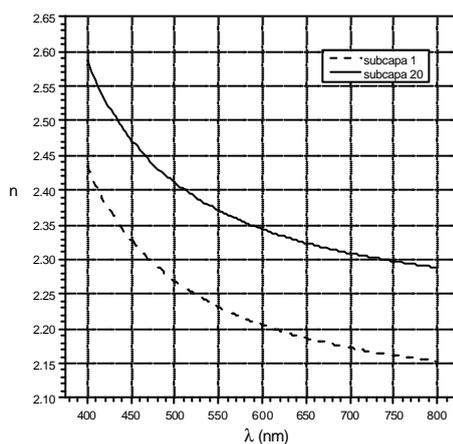
Finalmente, en el modelo se incluye una capa superior con el objeto de simular la rugosidad superficial de la muestra.

La regresión para ajustar los datos teóricos a los datos experimentales se realizó simultáneamente sobre las tres medidas realizadas a diferentes ángulos de incidencia (54.93°, 64.94° y 69.95°). Esta técnica aumenta la confianza de los parámetros de ajuste y resulta absolutamente necesaria para extraer información precisa de los parámetros físicos de las muestras inhomogéneas y/o anisótropas. Los valores obtenidos de la regresión se muestran en la Tabla 7.

Muestra	11	
Espesor	Espesor capa 1 (nm)	$27.2 \pm 0.3$
	Espesor capa 2 (nm)	$1185 \pm 3$
Concentración de poros	Concentración capa 1	50% (fijado)
	Concentración capa 2	0% (fijado)
Perfil lineal de concentración de poros en la capa 2 (20 subcapas)	Pendiente	$-0.080 \pm 0.006$
Coeficientes de Sellmeier	A (nm <sup>-1</sup> )	$1.80 \pm 0.06$
	B (nm <sup>-2</sup> )	$0.014 \pm 0.006$
Pico de absorción de Lorentz	$\lambda_0$ (nm)	$0.014 \pm 0.003$
	C amplitud (nm <sup>-2</sup> )	$-0.005 \pm 0.001$
	$\gamma$ anchura	$0.0005 \pm 0.0001$
s	<b>0.0009</b>	

**Tabla 7.** Resultados del ajuste a los datos experimentales de la medida elipsométrica de la muestra 11.

En la Figura 27 se puede observar el índice de refracción en función de la longitud onda de la subcapa 1 (la más cercana al ambiente) y 20 (la más cercana al sustrato).



**Figura 27.** Índice de refracción de la subcapa 1 (la más cercana al ambiente) y la subcapa 20 (la más cercana al sustrato). La diferencia entre ambas capas es de  $dn=0.234$  ( $\lambda=633$  nm).

Se puede observar que la subcapa 20 tiene el índice de refracción mayor y que la diferencia entre ambos es de 0.234 a 633 nm (2.193 para la subcapa 1, 2.327 para la subcapa 20). El valor del índice de refracción aumenta desde la interfase del recubrimiento con el ambiente hasta la del recubrimiento con el sustrato. Este fuerte gradiente es consecuencia del bajo valor de la temperatura del sustrato durante el crecimiento. En las muestras estudiadas anteriormente la inhomogeneidad aunque presente, no es tan acusada y los modelos de dos capas eran suficientes para obtener ajustes adecuados. Por tanto, se puede concluir que cuanto menor es la temperatura del sustrato durante el crecimiento del recubrimiento mayor es su inhomogeneidad.

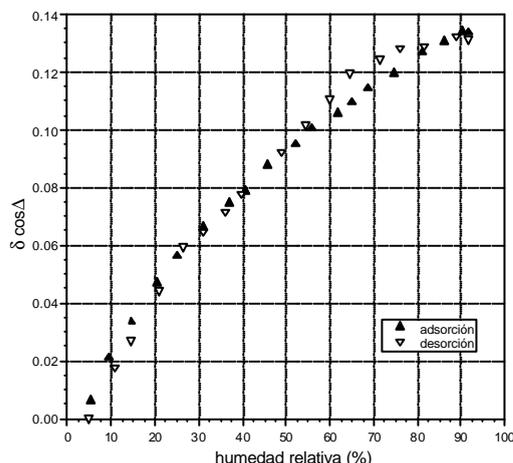
El perfil del índice de refracción obtenido para la muestra 11, está en perfecta concordancia con la nanoestructura columnar. Como se explicó en el apartado 8.2., las columnas tienen una forma cónica, en la que los poros de la base están formados

por los huecos que quedan entre los elementos básicos que se van añadiendo durante el crecimiento. En las siguientes fases de crecimiento, que corresponden a zonas de mayor altura en las columnas, los elementos básicos se agrupan, quedando huecos mayores entre los diferentes grupos. Este hecho es la causa de que el índice de refracción efectivo de las subcapas superiores sea menor ya que tiene una mayor proporción de poros frente al  $\text{TiO}_2$ .

El marcado gradiente en el índice de refracción enmascara otras características menores del recubrimiento como la anisotropía. Se realizaron simulaciones considerando un modelo anisótropo del recubrimiento que reflejara la estructura columnar. El material se supuso uniaxial con el eje óptico perpendicular a la superficie del sustrato y, por tanto, paralelo a la dirección de las columnas. La regresión resultante tiene un valor mayor (pero aceptable) de la desviación estándar (0.0015). El índice de refracción ordinario (polarización normal al eje óptico) resultó 2.260 a 633 nm y el índice extraordinario (polarización paralela al eje óptico) 2.273 a 633 nm. La diferencia obtenida entre los índices de refracción ordinario y extraordinario fue de 0.013. Estos valores están en concordancia con los descritos en las referencias [29] y [30]. Este valor es un orden de magnitud menor que el efecto producido por la inhomogeneidad. Por tanto, no se puede concluir si existe anisotropía o no sin otras medidas complementarias a las elipsométricas. En el capítulo 10 al modelizar la respuesta óptica de la fibra óptica con el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  se mostrarán más evidencias sobre la anisotropía de la capa inducida por su nanoestructura columnar.

### 8.5.3. Isotermas de adsorción de agua

El comportamiento de la muestra 11 bajo cambios de la humedad relativa fue caracterizado midiendo los cambios en el parámetro elipsométrico  $\delta \cos \Delta$  a la longitud de onda de 633 nm.



**Figura 28.** Isoterma de adsorción de agua de la muestra 11 a  $T = 25.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$

En la Figura 28 puede observarse la isoterma de adsorción de agua de esta muestra. Las pequeñas diferencias entre las ramas de adsorción y desorción se deben

a errores experimentales de medida. Se sabe que las isothermas de adsorción en poros cónicos (apartado 6.3.2.) están libres de histéresis, por lo que las curvas obtenidas están en perfecta concordancia con la nanoestructura del TiO<sub>2</sub> evaporado.

La Figura 29 muestra la distribución de tamaño de poro calculada a partir de los datos experimentales de la Figura 28 mediante el método de Pierce aplicado a las medidas elipsométricas. Esto ha sido posible gracias a la evaluación del método realizada con el vidrio Vycor descrita en el capítulo 7. Debe destacarse que otros métodos tradicionales de medidas de adsorción de gases (gravimétricos, volumétricos...) no se pueden aplicar a este tipo de materiales en capa delgada debido a que los cambios en el volumen o en el peso son demasiados pequeños, quedando por debajo de la resolución del instrumento. Por tanto, las medidas de elipsometría se revelan de gran utilidad para este tipo de caracterizaciones.

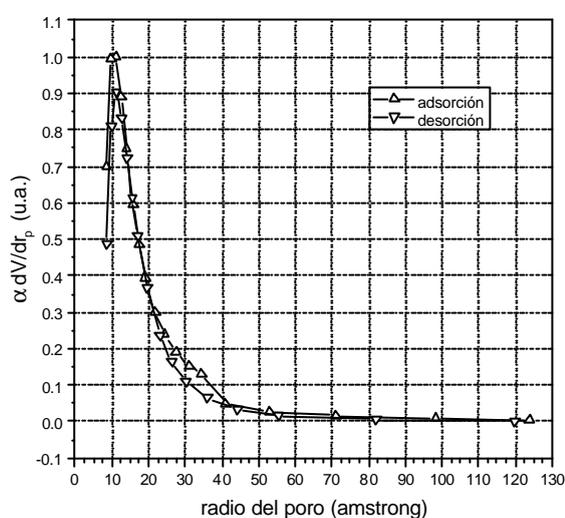


Figura 29. Distribución del tamaño de poro de la muestra 11.

Los tamaños de poro más significativos se resumen en la siguiente tabla:

Tamaño de poro (Å)		
Radio medio	Adsorción	24.9
	Desorción	23.4
Radio más probable	Adsorción	11.1
	Desorción	11.4

Como puede observarse los valores obtenidos de las ramas de adsorción y desorción son muy semejantes debido a que no hay histéresis. A causa de este comportamiento hay que añadir que los poros del material no están interconectados. El diámetro medio de poro de 50 Å debe entenderse como el tamaño del poro efectivo con las impurezas adsorbidas en las paredes del poro a condiciones de laboratorio. Este valor es el que interesa, ya que el recubrimiento habitualmente estará sometido en condiciones reales a un ambiente semejante. Esto es válido, tanto en el caso de las aplicaciones como sensor óptico, como en las aplicaciones para recubrimientos ópticos en instrumentos.

## 8.6. Conclusiones

---

El estudio elipsométrico detallado sobre capas de  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporación ha permitido establecer una relación entre la nanoestructura porosa del material y sus propiedades ópticas. También se ha estudiado la influencia de la humedad relativa ambiental, así como algunos de los parámetros fundamentales del crecimiento: la naturaleza del sustrato, el espesor del recubrimiento y la posición en la calota de evaporación.

Del análisis descrito en este capítulo, también se concluye que cuanto menor es la temperatura del sustrato durante el crecimiento del recubrimiento, mayor es su inhomogeneidad, debido a que su nanoestructura columnar es más acusada.

Los resultados sobre las variaciones del índice de refracción con la humedad relativa muestran las posibilidades de estos recubrimientos para su aplicación en el desarrollo de sensores. En efecto, la isoterma de adsorción de agua de este material, apunta al  $\text{TiO}_2$  evaporado como candidato para el desarrollo de sensores ópticos de humedad, ya que no tiene histéresis y sus propiedades ópticas son modificadas apreciablemente con la humedad ambiental. Así mismo, estos resultados alertan sobre la posibilidad de inestabilidades en la respuesta de elementos ópticos que estén compuestos por estos recubrimientos ante cambios en las condiciones ambientales.

Finalmente, conviene destacar que se ha aplicado de forma novedosa el método de Pierce a los datos elipsométricos para el cálculo de la distribución del tamaño de poro de una capa delgada. Esto ha permitido hallar la distribución del tamaño de poro para una capa delgada, objetivo que no sería posible mediante los métodos tradicionales de medida de adsorción. Por tanto, abre una línea de investigación de gran interés dedicada al análisis de láminas delgadas porosas.

## 8.7. Referencias

---

- [1] A. Alvarez-Herrero, A. J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu, "Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on  $\text{TiO}_2$  layers optical properties", *Thin Solid Films* 349, 212-219 (1999).
- [2] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, E. Bernabeu, D. Levy, "Analysis of nanostructured porous films by measuring adsorption isotherms with optical fiber and ellipsometry" se publicará en *Applied Optics*, octubre de 2002.
- [3] J. D. T. Kruschwitz, W. T. Pawlewicz,, "Optical and durability properties of infrared transmitting thin films", *Appl. Opt.* 36, 2157-2159 (1997).
- [4] C. J. Soltz, J. R. Taylor, W. K. Eickelberg, J. D. Lindh, "Effects of vacuum exposure on stress and spectral shift of high reflective coatings", *Appl. Opt.* 32, 5666-5672 (1993).
- [5] L. B. Regalado, R. García-Llamas, "Method for calculating optical coatings stabilities", *Appl. Opt.* 32, 5677-5682 (1993).
- [6] J. Edlinger, J. Ramm, H. K. Punker, "Stability of the spectral characterization of ion plated interference filters", *SPIE* 1019, 179-182 (1988).
- [7] W. C. Herrmann, D. E. Morton, *Appl. "Thin-film optical coating filter stability under different environmental conditions"*, *Opt* 32, 5673-5676 (1993).
- [8] F. Mitschke, G. Ankerhols, W. Lange, "Analysis of optical biestability through rapid water desorption from hard coatings", *Appl. Phys B* 48, 467-470 (1989).

- [9] D. A. Krohn, "Fiber Optics Sensors", Instrument Society of America (1992).
- [10] Z. A. Ansari, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, "Humidity sensor using planar optical waveguides with claddings of various oxide materials", *Thin Solid Films* 305, 330-335 (1997).
- [11] K. Ogawa, S. Tsuchiya, H. Kawakami, T. Tsutsui, "Humidity-sensing effects of optical fibers with microporous SiO<sub>2</sub> cladding", *Electronic Letters* 24, 42-43 (1987).
- [12] F. Mitschke, "Fiber-optic sensor humidity", *Optics Letters* 14, 967-969 (1989).
- [13] D. C. Bownass, J. S. Barton and J. D. C. Jones, "Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks", *Optics Letters* 22, 346-348 (1997).
- [14] K. Tiefenthaler, W. Lukosz, "Integrated optical switches and gas sensors", *Optics Letters* 10, 137- (1984).
- [15] J. M. Benneff, E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Karniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther, A. Saxer, "Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques", *Appl. Opt.* 28, 3303-3317 (1989).
- [16] J. S. Chen, S. Chao, J. S. Kao, G. R. Lai, W. H. Wang, "Substrate-dependent optical absorption characteristics of titanium dioxide thin films", *Appl. Opt.* 36, 4403-4408 (1997).
- [17] K. H. Guenther, "Microstructure of vapor-deposited optical coatings", *Appl. Opt.* 23, 3806-3816 (1984).
- [18] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, "Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide", *Phys. Met. Metallogr. USSR* 28, 83-90 (1969).
- [19] M. H. Francombe, J. L. Vossen, K. Vedam, "Optical characterization of real surfaces and films" Academic Press, London, (1994).
- [20] J. A. Thornton, "High rate thick film growth", *Annu. Rev. Mater. Sci* 7, 239-260 (1977).
- [21] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", *J. Vac. Sci. Technol. A* 2, 500-503 (1984).
- [22] H. K. Pulker, "Coatings on glass" (Elsevier, Amsterdam, 1999).
- [23] A. G. Dirks, H. J. Leamy, "Columnar nanostructure in vapor deposited thin film physical structure", *Thin Solid Films* 45, 219-323 (1977).
- [24] P. Ramanlal, L. M. Sander, "Theory of ballistic aggregation", *Physical Review Letters* 54, 1828-1831 (1985).
- [25] R. Messier, Y. E. Yehoda, "Geometry of thin-film morphology", *J. Appl. Phys.* 58, 3739-3746 (1985).
- [26] R. Messier, "Toward quantification of thin film morphology" *J. Vac. Sci. Technol. A* 4, 490-4 (1986).
- [27] J. E. Yehoda, R. Messier, "Are thin film physical structures fractals?", *Appl. Surf. Sci.* 22/23, 590-595 (1985).
- [28] N. Kaiser, "Review of the fundamentals of thin-film growth", *Appl. Opt.* 41, 3053-3060, (2002).
- [29] I. Hodgkinson, Q. H. Wu, J. Hazel, "Empirical equations for the principal refractive indexes and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide", *Appl. Opt.* 37, 2653-2659, (1998).
- [30] F. Flory, D. Endelega, E. Pelletier, I. Hodgkinson, "Anisotropy in thin films: modeling and measurement of guided and nonguided optical properties: Application to TiO<sub>2</sub> films", *Appl. Opt.* 32, 5649-5659 (1993).

- [31] I. Hodgkinson, J. Hazel, Q. H. Wu, "In situ measurement of principal refractive indexes of thin films by two-angle ellipsometry", 368-372, *Thin Solid Films* 313-314 (1998).
- [32] C. K. Carniglia, "Ellipsometric calculation for nonabsorbing thin films with linear refractive-index gradients", *J. Opt. Soc. Am A* 7, 848-856 (1990).
- [33] Md. Mosaddequr-Rahman, G. Yu, K. M. Krishna, T. Soga, J. Watanabe, T. Jimbo, M. Umeno, "Determination of optical constants of sol-gel-derived inhomogeneous TiO<sub>2</sub> films by spectroscopic ellipsometry and transmission spectroscopy", *Appl. Opt.* 37, 691-697, (1998).
- [34] G. Parjadis de Larivière, J. M. Frigerio, F. Bridou, J. Rivory, "Modelling of ellipsometric data of inhomogeneous TiO<sub>2</sub> films", 458-462, *Thin Solid Films* 233-234 (1993).
- [35] S. Y. Kim, "Simultaneous determination of refractive index, extinction coefficient, and void distribution of titanium dioxide thin film by optical methods", *Appl. Opt.* 35, 6703-6707 (1996).
- [36] E. D. Palik, "Handbook of Optical Constants of Solids", Academic Press, New York (1985).
- [37] R. C. Weast, M. J. Astle, "Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, FL (1981).
- [38] M. Born, E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford (1993).
- [39] Md. Mosaddequr-R, G. Yu, T. Soga, T. Jimbo, H. Ebisu, M. Umeno, "Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films: Effects of substrate and annealing temperature", *J. Appl. Phys.* 88, 4634-4641 (2000).
- [40] J. Chen, S. Chao, G. Lai, W. Wang, "Substrate-dependent optical absorption characteristics of titanium dioxide thin films", *Appl. Opt.* 36, 4403-4408 (1997).



# Sección V

## Sensores de fibra óptica

- 9. Sensores evanescentes
- 10. Sensor de humedad
- 11. Sensor de temperatura



# 9

## Sensores evanescentes

En los capítulos previos se ha caracterizado detalladamente mediante elipsometría el comportamiento de las propiedades ópticas de los materiales frente a cambios en las condiciones ambientales. Estos resultados se han aplicado al desarrollo de sensores ópticos basados en fibras ópticas. Los sensores realizados se fundamentan en la interacción del campo evanescente guiado por la fibra óptica con una capa del material escogido. Para ello es necesario eliminar parte del recubrimiento de la fibra óptica (*cladding*) mediante técnicas de pulido óptico y depositar la capa del material sobre el área pulida. En este capítulo se describe la fabricación de las fibras ópticas con el recubrimiento parcialmente pulido. También se presenta un modelo teórico sencillo basado en la teoría de acoplamiento de modos para describir la respuesta de estos dispositivos.

### INDICE

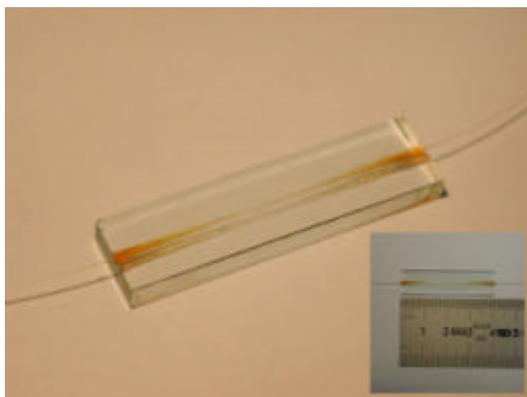
- 9.1. Introducción
- 9.2. Modelos teóricos
- 9.3. Fabricación
  - 9.3.1. Fibras ópticas
  - 9.3.2. Preparación de los bloques
  - 9.3.3. Pulido
  - 9.3.4. Situación actual y desarrollos futuros
- 9.4. Conclusiones
- 9.5. Referencias

## 9.1. Introducción

---

Las técnicas elipsométricas han permitido analizar el comportamiento de las propiedades ópticas de materiales ante cambios en las condiciones ambientales. En concreto, se ha estudiado la influencia de la humedad relativa en el índice de refracción de materiales porosos, prestando una especial atención a los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  depositados por evaporación. Esto ha permitido obtener una detallada información sobre los cambios en las constantes ópticas y establecer una relación entre la nanoestructura del material y sus propiedades ópticas. Incluso ha sido posible extraer información sobre la distribución del tamaño del poro a escala nanométrica, mediante el análisis de las isothermas de adsorción de agua. Estos resultados, interesantes por su repercusión en la investigación básica de materiales y sus aplicaciones al desarrollo de sistemas ópticos estables ante cambios ambientales, tiene para nosotros un objetivo inmediato: el desarrollo de sensores de fibra óptica.

Para ello se ha escogido, entre otros mecanismos posibles, los sistemas basados en la interacción, por medio de su cola evanescente, del campo guiado por una fibra óptica con una capa del material seleccionado. Esta interacción determina la respuesta óptica del dispositivo que depende fuertemente del índice de refracción y el espesor de la capa de material. Esta característica es la que se utiliza para medir los cambios de las condiciones ambientales, ya que, según las conclusiones de los capítulos anteriores, estas variaciones causan cambios en el índice de refracción del material que forma la capa.



**Figura 1.** Fibra óptica con el recubrimiento pulido.

Para que la interacción entre el modo guiado de la fibra óptica y la capa de material se produzca, se fabrica un dispositivo que consiste en una fibra óptica cuyo recubrimiento (*cladding*) se elimina parcialmente mediante un pulido óptico. De esta forma la cola evanescente queda en contacto con el material que se deposita sobre el recubrimiento remanente en la fibra óptica. A la fibra óptica con el recubrimiento pulido también se la denomina fibra óptica de tipo D (en la literatura, *side-polished fiber* o *type-D fiber*). El proceso de fabricación de estos dispositivos se describe con detalle en este capítulo.

Los componentes basados en fibras ópticas de tipo D se han estudiado ampliamente debido a sus interesantes características de alta estabilidad mecánica y bajas pérdidas de inserción. Estas propiedades los hacen ideales para emplearlos en redes de sensores distribuidos. En numerosas aplicaciones se utiliza la fuerte dependencia de la respuesta espectral de estos dispositivos con el índice de refracción y el espesor de la capa. Un

número importante de estas aplicaciones son componentes de fibra óptica para su uso en redes de comunicaciones ópticas [1]: acopladores direccionales [2], filtros espectrales sintonizables [3][4], moduladores [5], interruptores [6] y amplificadores [7]. También se han desarrollado sensores para aplicaciones biomédicas [8], para medidas del índice de refracción [9][10], del pH [11] y de la salinidad del agua [12], entre otros. Adicionalmente se ha analizado la potencialidad de las fibras ópticas con el recubrimiento totalmente eliminado para el desarrollo de sensores [13]. La referencia [14] es una interesante revisión de estos componentes y sus principales aplicaciones. En la referencia [15] se puede encontrar una completa descripción de los dispositivos basados en fibras de tipo D y de su proceso de fabricación.

## 9.2. Modelos teóricos

El modo guiado por la fibra óptica tiene una cola evanescente en la zona del recubrimiento de la fibra óptica. Como se ha explicado anteriormente, si el recubrimiento se ha eliminado parcialmente, esta parte del campo guiado puede interactuar con una capa depositada sobre la fibra óptica.

En ese caso, cuando el índice de refracción de la capa es superior al medio externo (ambiente) y al del recubrimiento de la fibra óptica, la capa se comporta como una guía de ondas plana asimétrica [16]. En general, esta guía de ondas plana es multimodo si el espesor de la capa es suficientemente elevado. La fibra óptica que se emplea habitualmente es monomodo, entre otras causas, con objeto de simplificar el sistema. Cuando el índice de refracción efectivo del modo guiado en la fibra óptica coincide con el índice efectivo de alguno de los posibles modos guiados por la capa (condición de concordancia de fase) se produce un acoplamiento de modos (Figura 2) según predice la teoría de modos acoplados [15][17].

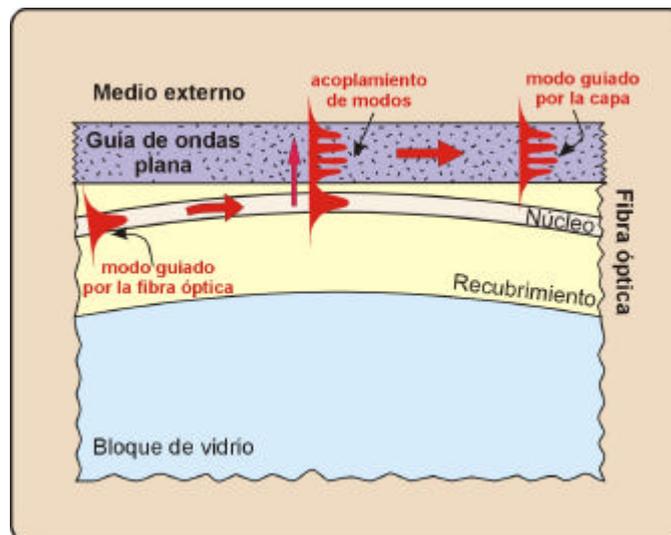


Figura 2. Acoplamiento de modos entre una fibra óptica y una guía plana.

Esto implica una transferencia de energía del modo guiado por la fibra óptica al modo excitado en la capa, produciéndose una atenuación de la potencia óptica transmitida por la fibra óptica. La condición de concordancia de fase se satisface a varias longitudes onda debido a la ley de dispersión del índice de refracción de los diferentes elementos (recubrimiento, capa, etc.). Por tanto, en la respuesta espectral de dispositivo aparecen picos de atenuación localizados a ciertas longitudes de onda denominados resonancias. Para las zonas del espectro, donde no se satisface la condición de concordancia de fase, las pérdidas son mínimas ya que la fibra óptica mantiene sus propiedades de guía de ondas sin el recubrimiento, únicamente con el núcleo. Por eso, estos componentes son muy atractivos ya que no conllevan pérdidas en su inserción en redes de comunicaciones ópticas o de sensores distribuidos, tal y como se ha comentado anteriormente.

Si el índice de refracción o el espesor de la capa cambia, los índices efectivos de los posibles modos guiados a excitar también varían y, en consecuencia, se desplazan las posiciones espectrales de las resonancias donde se satisface la condición de concordancia de fase. Esta característica es la que se utiliza para desarrollar sensores ópticos. En efecto, según las conclusiones obtenidas en los capítulos anteriores, las variaciones en las condiciones ambientales producen un cambio en el índice de refracción de la capa lo que introducirá un desplazamiento en las resonancias del dispositivo.

Con un modelo teórico se puede predecir la localización aproximada de las longitudes de onda correspondientes a las resonancias. Sin embargo, una descripción rigurosa de la respuesta espectral de estos dispositivos resulta de gran complejidad y, hasta la fecha, no tenemos constancia de su completa resolución. La complejidad del problema reside en que el dispositivo consiste en una combinación de un elemento con simetría cilíndrica (la fibra óptica) y otro con geometría plana (capa). Esta rotura de simetría incrementa el número de dimensiones involucradas en el problema, pasando de un problema básicamente de una única dimensión a uno bidimensional. La resolución rigurosa de las ecuaciones de Maxwell en este contexto reviste de gran dificultad. Una revisión de los modelos teóricos basados en la teoría de acoplamiento de modos desarrollados hasta el momento se describen en la referencia [15]. En este trabajo, también se realizan aportaciones a la resolución del problema. En cualquier caso, destacaremos por su especial interés los trabajos pioneros de Arnoud [18][19] y los relevantes modelos propuestos por Vasallo [20] y Marcuse [21]. No obstante, debido a que el objetivo de un modelo teórico riguroso satisfactorio escapa totalmente de los propósitos de esta investigación, nos centraremos en la justificación de la posición y desplazamiento de las resonancias de nuestros sistemas de forma aproximada. Estos modelos relacionan los resultados obtenidos en la caracterización elipsométrica con las respuestas de los sensores ópticos desarrollados.

El  $m$ -ésimo modo de una guía de ondas plana asimétrica que se propaga en la dirección de la fibra óptica cumple la siguiente ecuación de autovalores [22]:

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \sqrt{n_o^2 - n_{eo}^2} = m\pi + \phi_1 + \phi_2, \quad (9.1)$$

donde

$n_o$  : índice de refracción de la capa

$n_{eo}$  : índice de refracción efectivo del modo propagado

$\lambda$  : longitud de onda

$d$  : espesor de la capa

$m$  : número entero

$\phi_1$  y  $\phi_2$  están dados por:

$$\phi_i = \sqrt{\frac{n_{eo}^2 - n_i^2}{n_o^2 - n_{eo}^2}} \tan^{-1} \zeta, \quad i=1,2 \quad (9.2)$$

siendo

$n_1$ : índice de refracción del recubrimiento de la fibra óptica.

$n_2$ : índice de refracción del medio externo.

$\zeta$ : igual a 1 para los modos correspondientes a la polarización TE y  $(n_o/n_i)^2$  para la polarización TM.

Para el caso de una capa isotrópica gruesa los términos  $\phi_1$  y  $\phi_2$  pueden despreciarse y por consiguiente aparece una degeneración de los modos guiados. En este caso, las resonancias correspondientes a los modos TE y TM no pueden distinguirse experimentalmente debido a que la separación de sus posiciones espectrales está por debajo de la resolución espectral de detección.

La condición de concordancia de fase se satisface si el índice efectivo del modo que se propaga por la fibra óptica es igual al índice efectivo de uno de los posibles modos de la guía de ondas plana y que, por tanto, cumplen (9.1). Si se considera que  $n_{eo}$  es el valor del índice efectivo del modo guiado por la fibra óptica las resonancias estarán localizadas en:

$$\lambda_{TE} = \frac{2\pi d \sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2}}{m\pi + \phi_1^{TE} + \phi_2^{TE}} \quad (9.3)$$

$$\lambda_{TM} = \frac{2\pi d \sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2}}{m\pi + \phi_1^{TM} + \phi_2^{TM}} \quad (9.4)$$

Para el cálculo de estas resonancias hay que tener en cuenta la dispersión del índice de refracción de todos los elementos que componen el sistema (núcleo de la fibra óptica, recubrimiento de la fibra óptica, capa, medio externo).

Según se desprende de las expresiones (9.3) y (9.4), las longitudes de onda de las resonancias dependen del espesor y del índice de la capa. Esta conclusión es el fundamento de los sensores de humedad y temperatura que se han desarrollado en este trabajo, como se mencionó anteriormente. De hecho, tal y como se explica más adelante, el desplazamiento de las resonancias es aproximadamente proporcional para cambios pequeños de estas magnitudes.

En la literatura también aparece la utilización de la dependencia de la posición de la resonancia con el índice de refracción del medio externo para la medida de magnitudes ambientales. Este método sólo es interesante para el caso en que las variaciones en el índice del medio externo sean significativas.

### 9.3. Fabricación

Para que suceda el acoplamiento de modos entre la fibra óptica y la capa guía de ondas plana es necesario que los modos interactúen por medio de la cola evanescente de los campos guiados. Para tener acceso al campo evanescente del modo guiado por la fibra óptica es necesario eliminar parte del recubrimiento de la fibra óptica hasta llegar a una zona cercana al núcleo ( $\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$ ). Esto se consigue realizando un pulido óptico del lateral de la fibra óptica. La realización de este pulido hasta ese punto requiere un procedimiento de fabricación preciso asistido por técnicas ópticas.

En este apartado, se describe el método de fabricación utilizado para obtener fibras ópticas con el recubrimiento pulido. Sin embargo, debido a que la implantación del procedimiento se realizó en la fase final de esta investigación, los dispositivos utilizados para el desarrollo de los sensores de humedad y temperatura (capítulos 10 y 11) se adquirieron al Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Zaragoza.

#### 9.3.1. Fibras ópticas

En primer lugar, es necesario conocer los básicos de la fibra óptica seleccionada para la realización del dispositivo. En el caso de los dispositivos fabricados por nosotros, se escogieron fibras ópticas monomodo a 820 nm de 3M, modelo FS-SN-4224. Las características de la fibra óptica se resumen en la Tabla 1.

Fibra óptica 3M FS-SN-4224	
<i>λ operativa</i>	820 nm
<i>λ de corte</i>	<780 nm
<i>Apertura numérica</i>	0.12
<i>Atenuación</i>	<5.0 dB/km
<i>Diámetro del núcleo</i>	$5.5 \pm 0.5\ \mu\text{m}$
<i>Diámetro del recubrimiento</i>	$125 \pm 2\ \mu\text{m}$
<i>Revestimiento protector</i>	Acrilato; $250 \pm 15\ \mu\text{m}$
<i>Intervalo de temperatura operativo</i>	$-55^\circ\text{C}$ a $+85^\circ\text{C}$

Tabla 1. Características de la fibra óptica de 3M, modelo FS-SN-4224.

El perfil de índice se muestra en la Figura 3

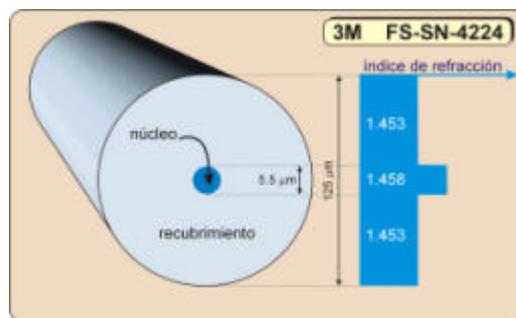


Figura 3. Perfil de índice de la fibra óptica de 3M, modelo FS-SN-4224

De los datos del perfil del índice de refracción se puede calcular teóricamente la apertura numérica, el índice efectivo del modo y el campo guiado por la fibra óptica. En efecto la apertura numérica tiene la siguiente expresión:

$$AN = \sqrt{n_n^2 - n_r^2} \quad (9.5)$$

donde  $n_n$  y  $n_r$  son los índices de refracción del núcleo y el recubrimiento, respectivamente. El índice de refracción efectivo es:

$$n_{ef} = n_n \sqrt{1 - \left(\frac{AN}{n_n}\right)^2 \frac{1 + \ln v^2}{v^2}} \quad (9.6)$$

siendo  $v$  la frecuencia normalizada de la fibra óptica:

$$v = AN \frac{2\pi}{\lambda} r_n \quad (9.7)$$

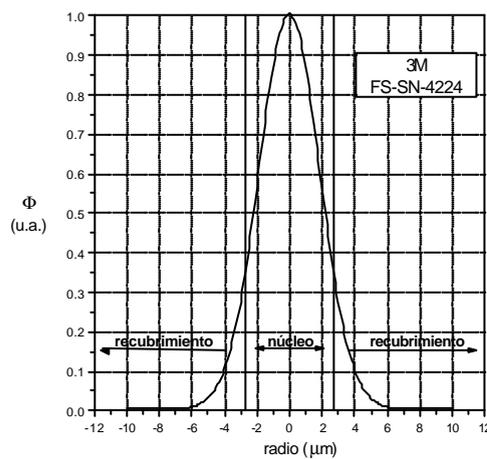
donde  $r_n$  es el radio del núcleo de la fibra óptica. El campo del modo guiado es:

$$\Phi(r) = e^{-\frac{1 \ln v^2}{2} \frac{r^2}{r_n^2}} \quad (9.8)$$

Los valores calculados con estas expresiones para la fibra óptica 3M, modelo FS-SN-4224, resultaron ser:

$$AN = 0.121 \quad n_{ef} = 1.455 \quad (9.9)$$

El valor de la apertura numérica coincide con el dato proporcionado por el suministrador. En la Figura 4 se representa el modo guiado a 820 nm.



**Figura 4.** Campo del modo guiado por la fibra óptica 3M FS-SN-4224 calculado mediante la ecuación (9.8) para  $\lambda = 820$  nm.

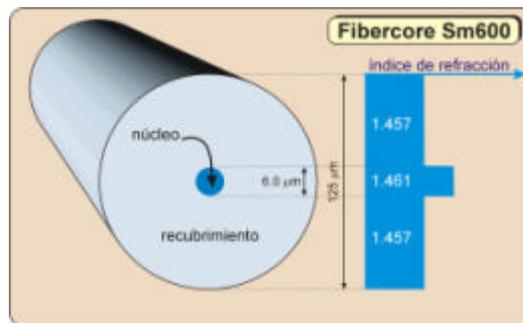
Se puede observar que para acceder a la cola evanescente del modo es necesario pulir el recubrimiento hasta que la distancia de la superficie al núcleo sea menor de 4  $\mu\text{m}$ . Este resultado sugiere una idea de la precisión requerida en procedimiento de fabricación.

Por otro lado, las fibras ópticas tipo D proporcionadas por el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Zaragoza son Fibercore, modelo SM 600.

Fibra óptica Fibercore SM 600	
<i>I operativa</i>	633 nm
$\lambda$ de corte	<600 nm
Apertura numérica	0.12
Atenuación	<5.0 dB/km
Diámetro del núcleo	$6.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$
Diámetro del recubrimiento	$125 \mu\text{m} \pm 1\% \text{ RMS}$
Revestimiento protector	$245 \mu\text{m} \pm 15\%$

**Tabla 2.** Características de la fibra óptica de Fibercore, modelo SM 600.

El perfil de índice de refracción se midió en el Instituto de Física Aplicada del CSIC, obteniéndose el resultado que aparece en la Figura 5.

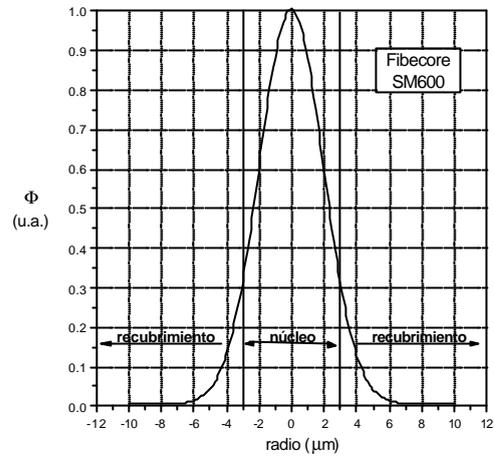


**Figura 5.** Perfil de índice de la fibra óptica de Fibercore, modelo SM600

Con estos datos, utilizando las ecuaciones (9.5) y (9.6) se obtienen los valores siguientes:

$$AN = 0.108 \quad n_{ef} = 1.46 \quad (9.10)$$

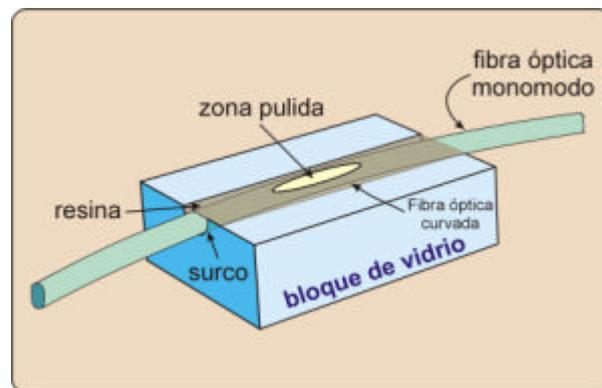
El valor de la apertura numérica también coincide con el proporcionado por el suministrador. El modo guiado se representa en la Figura 6.



**Figura 6.** Modo guiado por la fibra óptica Fibecore SM600 calculada mediante la ecuación (9.8) para  $\lambda = 633 \text{ nm}$ .

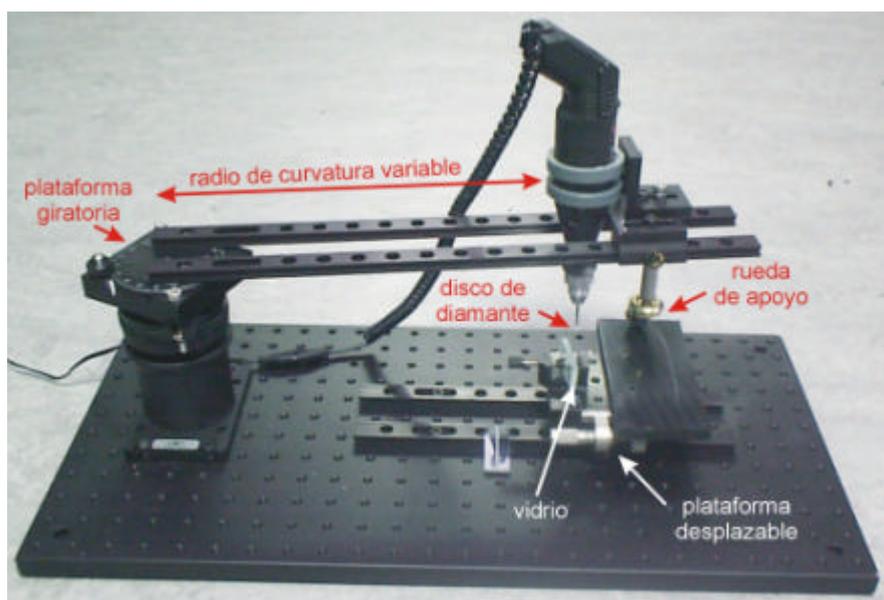
### 9.3.2. Preparación de los bloques

La fibra óptica se sitúa en un bloque de vidrio para poder rebajar su recubrimiento de forma controlada mediante un procedimiento de pulido. Con este objetivo se realiza un surco en un bloque de vidrio grueso ( $\sim 0.5 \text{ cm}$ ) sobre el que se situará la fibra óptica que se fija empleando una resina epoxi. Ésta hace posible colocar el dispositivo en el útil de pulido, para rebajar toda la superficie del vidrio. Este proceso avanzará hasta pulir el vidrio y llegar a la resina y, posteriormente, al recubrimiento de la fibra óptica. Para que la fibra óptica no se rompa en este proceso, es necesario que esté colocada formando una curva, de forma que el punto de contacto con la superficie de pulido sea tangencial. Por esta causa el surco donde se apoya la fibra óptica debe ser curvo. Cuando el pulido comienza se forma en el recubrimiento una elipse en la zona de contacto que es fácilmente reconocible. Esta elipse se agranda según se incrementa el espesor de recubrimiento eliminado.



**Figura 7.** Esquema de una fibra óptica con el recubrimiento pulido

En la Figura 7 se muestra un esquema de una fibra óptica con el recubrimiento parcialmente eliminado situada sobre el bloque de vidrio. Para realizar el surco curvado donde se situará la fibra óptica con radio controlado se desarrolló un sistema consistente básicamente en un minitalador Dremel con un útil de pulir consistente en un disco con polvo de diamante. La curvatura se obtuvo situando el sistema en el brazo de un sistema giratorio con longitud de radio ajustable (Figura 8).



**Figura 8.** Instrumentación desarrollada para la fabricación de surcos en bloques de vidrio con la curvatura deseada.

Debido a que el radio de curvatura final es ligeramente diferente al seleccionado para el brazo del minitalador, es necesario medirlo una vez fabricado. Durante el proceso de pegado de la fibra óptica al surco con una resina (EPO-TEK 353 ND) el asentamiento de la fibra óptica no es perfecto, por lo que se introduce otra pequeña deriva. Para medir el radio real del surco se utilizó un microscopio comparador Leika VMM 200 observando lateralmente el bloque de vidrio, lo que permite observar la fibra óptica y ajustar los puntos a una circunferencia. Una vez preparado el bloque con la fibra óptica el dispositivo está disponible para el pulido del recubrimiento.

### 9.3.3. Pulido

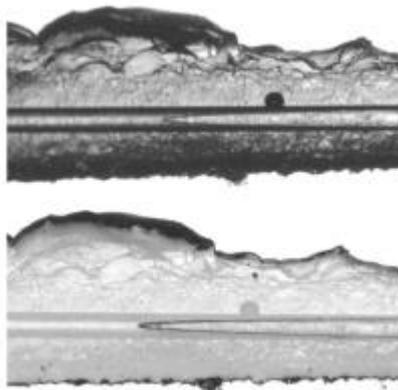
Para el pulido del recubrimiento se ha utilizado una pulidora Logitech, modelo PM5, con control automático de planitud (Figura 9). El bloque a pulir se fija en el útil de pulido con una cera que permite retirar el dispositivo aplicando calor al terminar el proceso. Durante el proceso de rebajado del recubrimiento mediante el pulido es necesario conocer la distancia al núcleo. El micrómetro incorporado en el útil de pulido sólo proporciona una idea orientativa del espesor eliminado.



**Figura 9.** Pulidora automática Logitech PM5

Para conocer la distancia al núcleo se utilizan dos métodos, uno para la fase de desbastado y otro para la fase de pulido fino:

- 1) **Desbastado:** en esta fase se utiliza el plato y los líquidos de desbastado de la pulidora específicos para este proceso. Con ellos se elimina una gran cantidad de material en poco tiempo, pero con un acabado grueso. Una vez eliminado el material más superficial correspondiente al vidrio y la resina, se empieza a pulir la fibra óptica. Como se ha comentado anteriormente, aparece una elipse en la zona de contacto del recubrimiento debido a la eliminación de cierta cantidad del mismo. En la Figura 10 se puede apreciar la elipse que se forma en el lugar donde está siendo rebajado el recubrimiento, así como la fibra óptica y la resina con la que está pegada al surco en el substrato de vidrio.



**Figura 10.** Imágenes adquiridas mediante un microscopio comparador Leika, modelo VMM 200 de la zona de pulido de la fibra óptica con diferentes iluminaciones.

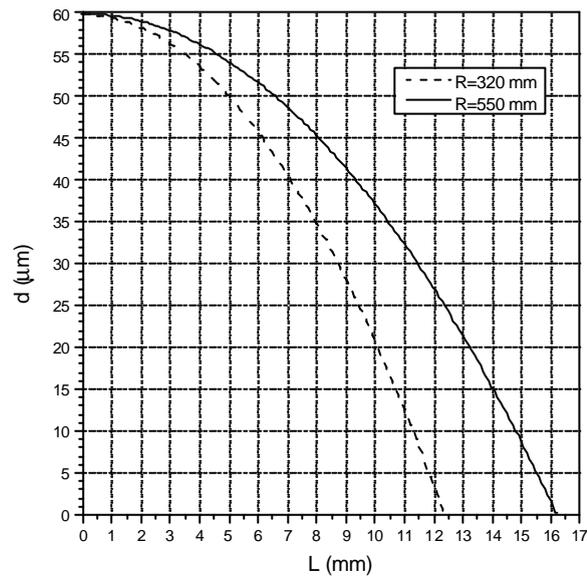
Conociendo las dimensiones de la elipse, el radio del recubrimiento y del núcleo y el radio de curvatura de la fibra óptica es posible estimar la distancia al núcleo [15].

$$d = (r_r - r_n) - \frac{1}{2R} \left( \frac{L}{2} \right)^2, \quad (9.11)$$

donde

- $d$  : distancia al núcleo
- $L$  : longitud de la elipse
- $r_r$  : radio del recubrimiento
- $r_n$  : radio del núcleo
- $R$  : radio de curvatura de la fibra óptica

Para la fibra óptica 3M la relación entre la longitud de la elipse y la distancia al núcleo se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Distancia al núcleo de la fibra óptica en función de la longitud de la elipse para una curvatura de 320 mm y 550 mm.

Cuando se estima que la distancia al núcleo es del orden de 20 μm este método de la medida de la distancia al núcleo proporciona una medida con demasiada incertidumbre. Además, para estas distancias al núcleo el proceso de desbastado es demasiado tosco para la exactitud requerida. Se pasa entonces a la fase de pulido.

- 2) **Pulido:** en esta fase se utiliza el plato y los líquidos específicos de pulido de la máquina pulidora. Estos útiles retiran poca cantidad de material, pero proporcionan un acabado de calidad óptica.

Para la medida de la distancia al núcleo se utiliza una técnica óptica basada en la medida de la atenuación de la intensidad transmitida por la fibra óptica. En efecto, el sistema consiste en una fibra óptica y un medio exterior semi-infinito de índice de refracción superior al del núcleo de la fibra óptica suficientemente cercano para interactuar con la cola evanescente del modo guiado. Mediante la teoría de modos acoplados se obtiene que las soluciones a este sistema son modos radiativos excitados por el modo guiado por la fibra óptica [19]. Esto produce una transferencia de energía de la fibra óptica hacia el medio exterior y, por tanto, una atenuación en la intensidad transmitida. Esta atenuación depende entre otros parámetros de la distancia al núcleo del medio exterior como aparece en la siguiente expresión [23]:

$$\alpha = C\sqrt{\pi R r_n} \int_0^1 \frac{\sqrt{1-x^2}}{\sqrt[4]{(V^2-w^2)x^2+w^2}} e^{-\frac{d+r_n}{r_n}\sqrt{(V^2-w^2)x^2+w^2}} dx, \quad (9.12)$$

siendo

$$C = (10 \log_{10} e) \frac{4\pi n_{ef}}{n_r^2 k_0} N_0^2 \left(1 - \frac{w^2}{V^2}\right) \quad (9.13)$$

donde

$$\begin{aligned} V &= k_0 r_n \sqrt{n_{ext}^2 - n_r^2} \\ w &= k_0 r_n \sqrt{n_{ef}^2 - n_r^2} \end{aligned} \quad (9.14)$$

$d$ : distancia del núcleo al medio exterior

$r_n$ : radio del núcleo de la fibra óptica

$R$ : radio de curvatura de la fibra óptica

$n_{ef}$ : índice efectivo del modo fundamental de la fibra óptica

$n_{ext}$ : índice de refracción del medio exterior

$n_r$ : índice de refracción del recubrimiento

$N_0$ : norma del modo fundamental de la fibra óptica (se calcula numéricamente de la ecuación de autovalores de los modos guiados por la fibra)

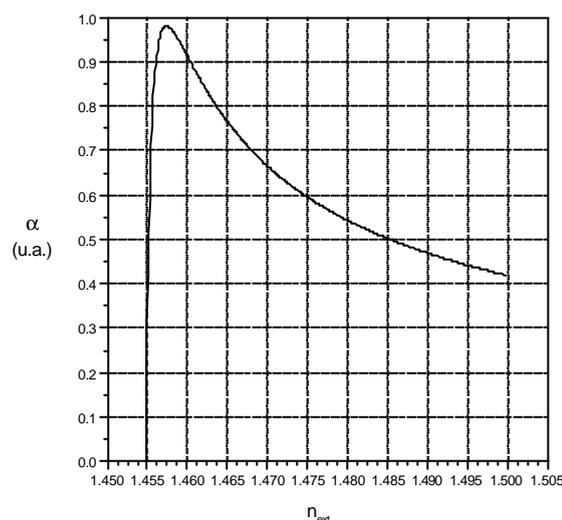
$$k_0 = 2\pi / \lambda$$

Con esta expresión es posible conocer la distancia del núcleo al medio exterior mediante medidas de la atenuación de la intensidad transmitida por la fibra óptica, ya que el resto de los parámetros son conocidos. La expresión (9.12) es compleja y por esta razón se utiliza la siguiente aproximación exponencial de la atenuación en función de la distancia del núcleo al medio exterior [15]:

$$\alpha = \Gamma \sqrt{R} e^{-\Omega d} \quad (9.15)$$

donde  $\Gamma$  y  $\Omega$  son constantes que dependen del tipo de fibra óptica, de la longitud de onda y del índice de refracción del medio exterior. Estas constantes se determinan experimentalmente y son válidas siempre que no se efectúen cambios en los componentes del dispositivo.

La dependencia de la atenuación con el índice de refracción del medio externo determinado por la ecuación (9.12) se muestra en la Figura 12 para el caso de la fibra óptica 3M, modelo FS-SN-4224 a una longitud de onda de 820 nm. Se puede observar que la atenuación comienza para un valor del índice de refracción del medio exterior igual al índice efectivo del modo guiado por la fibra óptica. Tiene su máximo para un índice ligeramente superior al índice efectivo. Para valores superiores la atenuación decrece. Esto permite establecer un criterio para la elección del medio exterior que se utilizará en la determinación de la distancia del núcleo. En efecto, para realizar las medidas de atenuación el medio exterior utilizado debe tener un índice de refracción algo mayor que el efectivo del modo propagado por la fibra óptica de forma que la atenuación sea alta. Por otro lado, con objeto de que las fluctuaciones del índice de refracción del medio exterior causen variaciones pequeñas en la atenuación se requiere un valor del índice alto. El valor escogido para satisfacer este compromiso fue un líquido de índices de 1.465 (Cargille).



**Figura 12.** Atenuación de la intensidad transmitida por la fibra óptica 3M, modelo FS-SN-4224 a 820 nm, en función del índice de refracción del medio exterior para un radio de curvatura de 55 cm.

El método seguido para la realización de estas medidas es el siguiente: durante el pulido del recubrimiento de la fibra óptica se retira el útil de pulido y, sin retirar la muestra, se limpia y se mide la intensidad transmitida por la fibra óptica. Posteriormente se superpone una gota de líquido de índice sobre la zona donde se está rebajando el recubrimiento (zona elíptica) y se repite la medida de intensidad transmitida para obtener la atenuación del sistema. Este valor permite conocer mediante la expresión (9.15) la distancia del núcleo al medio exterior (recubrimiento remanente después del pulido) si previamente se

ha determinado experimentalmente las constantes  $\Gamma$  y  $\Omega$ . Para las medidas de atenuación se empleó una fuente luminosa consistente en un LED con su máximo de emisión centrado en 850 nm (657R de RIFOCS), y un detector de silicio (677R de RIFOCS). Mediante el palpador micrométrico que incorpora el útil de pulido y realizando medidas periódicamente de la atenuación se puede obtener la distancia al núcleo deseada.

La aplicación de este método de medida de la distancia al núcleo para acopladores direccionales se describe en [24]. El método puede modificarse para conocer la distancia al núcleo en función de la posición en el eje paralelo a la fibra óptica [25]. Basándose en medidas de la atenuación en tiempo real durante el proceso de pulido, la fabricación de estas fibras ópticas puede automatizarse simplemente cambiando el líquido utilizado para el pulido. Una mezcla del polvo abrasivo habitual (carborundo) y un líquido de índices adecuado (glicerina,  $n_{\lambda=1300 \text{ nm}}=1.463$ ) puede servir simultáneamente como líquido de pulido y medio exterior para las medidas de atenuación [26]. En la literatura aparecen [27][28] otros métodos alternativos para la fabricación de fibras ópticas de tipo.

#### 9.3.4. Situación actual y desarrollos futuros

Actualmente el proceso de fabricación descrito en los apartados previos ha sido implementado para el desarrollo de sensores de fibra óptica. Sin embargo, la falta de repetibilidad de los diferentes parámetros que intervienen en el proceso (radio de curvatura, pegado de las fibras ópticas...) no ha permitido todavía la estandarización del procedimiento de fabricación en nuestro laboratorio. Por esta razón no ha sido posible realizar medidas sistemáticas a diferentes distancias del núcleo. La disparidad entre unas muestras y otras ha impedido establecer unos tiempos de pulido y unas revoluciones del plato estándar adecuadas para la eliminación gradual del recubrimiento. El objetivo final es un procedimiento de fabricación con un grado máximo de automatización del proceso para la obtención de muestras con un alto nivel de repetibilidad.

Para la mejora del proceso de fabricación se ha adquirido una fuente luminosa con emisión espectral en una longitud mayor (1300 nm). Esto permitirá una mayor precisión en la determinación de la distancia al núcleo, ya que el radio del modo es mayor y el acceso a la cola evanescente es posible a partir de distancias al núcleo mayores. Por otro lado se está trabajando en la utilización de pegamentos diferentes a la resina epoxi para fijar la fibra óptica al substrato de forma que se puedan retirar tras el pulido (por ejemplo, ceras).

El objetivo es obtener finalmente una fibra óptica con el recubrimiento pulido sin el substrato voluminoso que impide la miniaturización e inserción de estos sistemas embebidos en estructuras. Para obtener un dispositivo mecánicamente estable se está estudiando algún tipo de protección, como un tubo capilar de acero u otro material, en la zona donde se ha rebajado el recubrimiento, ya que es el punto de mayor fragilidad y, por tanto, de mayor probabilidad de rotura.

Por tanto, la obtención de una fibra de tipo D sin un soporte voluminoso, como el vidrio utilizado en este trabajo, sería un componente novedoso que multiplicaría las aplicaciones de estos dispositivos.

## 9.4. Conclusiones

---

Las variaciones de las propiedades ópticas de los materiales estudiadas mediante elipsometría pueden aplicarse al desarrollo de sensores de fibra óptica. Los sensores ópticos que se fundamentan en la interacción de la cola evanescente del modo guiado por la fibra óptica con una capa de material son de gran interés. Esto se debe a que permiten el desarrollo de redes distribuidas de sensores con bajas pérdidas de inserción de cada componente y alta estabilidad mecánica.

En este capítulo se ha descrito la técnica implementada para la fabricación de las fibras ópticas de tipo D que se utilizan para acceder al modo guiado mediante el pulido óptico de parte de su recubrimiento.

También se ha introducido un sencillo modelo teórico basado en el acoplamiento de modos de la fibra óptica y la capa de material. Este modelo permite predecir las posiciones de las resonancias que aparecen en el espectro transmitido por la fibra óptica correspondientes a picos de atenuación causados por la transferencia de energía de la fibra óptica a la capa.

Estos dispositivos se aplican, tal y como se describe en los capítulos 10 y 11, para el desarrollo un sensor óptico de humedad y un sensor óptico de temperatura.

## 9.5. Referencias

---

- [1] K. J. Mc Callion, M. Shimmazu, "Side-polished fiber provides functionality and transparency", *Optoelect. World* 9, 19-24 (1998).
- [2] M. J. F. Digonnet, H. J. Shaw, "Analysis of a tunable single mode optical fiber coupler", *IEEE J. Quantum Electr.* QE-18 746-754 (1982).
- [3] C. A. Millar, M. C. Brierley, S. R. Mallinson, "Exposed-core single-mode-fiber channel-dropping filter using a high-index overlay waveguide", *Opt. Lett.* 12, 284-286 (1987).
- [4] W. Johnstone, G. Thrusby, D. Moodie, R. Varshney, B. Culshaw, "Fiber optic wavelength channel selector with high resolution", *Electron. Lett.* 28, 1364-1365 (1992).
- [5] W. Johnstone, S. Murray, G. Thrusby, M. Gill, A. McDonach, D. Moodie, B. Culshaw, "Fiber optic modulators using active multimode waveguide overlays", *Electron. Lett.* 27, 894-896 (1991).
- [6] K. McCallion, W. Johnstone, G. Thrusby, "Investigation of optical fiber switch using electro-optic interlays", *Electron. Lett.* 28, 410-411 (1992).
- [7] A. Gloag, N. Langford, K. McCallion, W. Johnstone, "Tunable erbium fiber laser using a novel overlay bandpass", *Opt. Lett.* 19, 801-803 (1994).
- [8] P. Poscio, C. Depeursinge, G. Vorin, B. Sheja, O. Parriaux, "Realization of a miniaturized optical sensor for biomedical application", *Sensor and Actuators*, A21-A23, 1092-1096 (1990).
- [9] W. Johnstone, G. Thrusby, D. Moodie, K. McCallion "Fiber-optic refractometer that utilizes multimode waveguides overlays devices", *Opt. Lett.* 17, 1538-1540 (1992).
- [10] G. Raizada, B. P. Pal, "Refractometers and tunable components based on side-polished fibers with multimode overlay waveguides: Role of the superstrate", *Opt. Lett.* 21, 399-401 (1996).
- [11] D. Flannery, S. W. James, R. P. Tatam, G. J. Ashwell, "pH sensor using Langmuir-Blodgett overlays on polished optical fibers", *Opt. Lett.* 22, 399-401 (1996).

- [12] O. Esteban, M. Cruz-Navarrete, A. González-Cano, E. Bernabeu, "Measurement of the degree of salinity of water with a fiber-optic sensor", *Appl. Opt.* 38, 5267-5271 (1999).
- [13] A. T. Andreev, B. S. Zafirova, E. I. Karaloleva, "Single-mode fiber polished into the core as a sensor element" *Sensors and Actuators A64*, 209-212 (1998).
- [14] B. P. Pal, G. R. Chakravarty, "All-fiber wavelength selective components for optical communications", *Commun. Instrum.* 5 181-208 (1997).
- [15] R. Alonso, "Estudio teórico y experimental de dispositivos ópticos basados en el acoplamiento entre el modo guiado por una fibra óptica y estructuras multicapa incluyendo medios metálicos", Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, Spain (1995).
- [16] D. L. Lee, "Electromagnetic principles of integrated optics", John Wiley&Sons, New York (1986).
- [17] D. L. Lee, "Electromagnetic principles of integrated optics", John Wiley&Sons, New York (1986).
- [18] J. A. Arnaud, "Transverse coupling in fiber optics, Part I: Coupling between trapped modes", *Bell Syst. Tech. J.* 53, 217-224 (1974).
- [19] J. A. Arnaud, "Transverse coupling in fiber optics, Part II: Coupling to mode sinks", *Bell Syst. Tech. J.* 53, 675-696 (1974).
- [20] C. Vasallo, "Rigorous theory for modes of optical fibres with cladding limited by a plane"; *Electron. Lett.* 22, 944-945 (1986).
- [21] D. Marcuse, "Investigation of coupling between a fiber and a infinite slab", *IEEE J. Lightwave Technol.* 7, 122-130 (1989).
- [22] P. K. Tien, "Light waves in thin films and integrated optics", *Appl. Opt.* 10, 2395-2413 (1971).
- [23] O. G. Leminger, R. Zengerle, "Determination of single-mode fiber coupler design parameters from loss measurements", *IEEE J. Lightwave Technol.* LT-3, 864-867 (1985).
- [24] M. J. F. Digonnet, J. R. Feth, L. F. Stokes, H. J. Shaw, "Measurement of the core proximity in polished fiber substrates and couplers", *Opt. Lett.* 10, 463-465 (1985).
- [25] O. Leminger, R. Zengerle, "Determination of the variable core-to-surface spacing of single-mode fiber-coupler blocks", *Opt. Lett.* 12 211-213 (1987).
- [26] S. T. Nicholls, "Automatic manufacture of polished single-mode-fibre directional coupler", *Electron. Lett.* 21, 825-826 (1985).
- [27] G. T. Pugmire, M. A. Jensen, R. H. Selfridge, "Controllable cladding for in-fiber integrated optics applications", *SPIE 1338 Optoelectronic Devices and Applications*, 2-10 (1990).
- [28] M. H. Cordaro, D. L. Rode, T. S. Barry, R. R. Krchnavek, "Precision fabrication of D-shaped single-mode optical fibers by in-situ monitoring", 1524-1531 (1994).



# 10

## Sensor de humedad

La aplicación de los resultados obtenidos de la caracterización elipsométrica de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  (capítulo 8) permite el desarrollo de nuevos sensores ópticos de humedad. En este capítulo se presenta un sensor de humedad basado en una capa de este material depositada sobre una fibra de tipo D. Simultáneamente se depositó una muestra testigo que se caracterizó mediante elipsometría (descrita en el capítulo 8) y cuyos resultados se utilizaron para realizar un modelo del dispositivo. La respuesta del sensor, a valores bajos de la humedad relativa es lineal y tiene una alta sensibilidad. Además, se demuestra que es posible obtener información sobre el tamaño y forma del poro del recubrimiento óptico de los datos resultantes de la aplicación del método de Pierce a la respuesta óptica del sensor. [1][2]

### INDICE

- 10.1. Introducción
- 10.2. Detalles experimentales
  - 10.2.1. Preparación de las muestras
  - 10.2.2. Configuración experimental
- 10.3. Resultados y discusión
  - 10.3.1. Modelización
  - 10.3.2. Sensor de humedad
  - 10.3.3 Aplicación del método de Pierce: distribución del tamaño del poro
- 10.4. Nanoestructura y propiedades ópticas:  $\text{TiO}_2$  evaporado
- 10.5. Conclusiones
- 10.6. Referencias

## 10.1. Introducción

---

Los materiales porosos, tal y como se ha estudiado en la sección IV, varían sus propiedades ópticas con la humedad relativa ambiental. Este comportamiento apunta la posibilidad del desarrollo de sensores de fibra óptica utilizando dispositivos consistentes en una capa depositada sobre una fibra óptica de tipo D.

Por diversas razones, el recubrimiento poroso elegido ha sido el  $\text{TiO}_2$  evaporado mediante cañón de electrones. En primer lugar, el  $\text{TiO}_2$  tiene un índice de refracción cuyo valor es superior al de la sílice y, por lo tanto, puede ser utilizado como guía de ondas cuando es depositado sobre una fibra óptica. De hecho, este material se utiliza habitualmente para la fabricación de guías de onda sobre vidrios. Por otro lado, la nanoestructura del  $\text{TiO}_2$  cuando es depositado mediante técnicas de evaporación es porosa y en forma de columnas cónicas como se explicó en el capítulo 8. Es por esta razón por lo que las isotermas de adsorción de agua no tienen histéresis.

La nanoestructura porosa de las capas crecidas por evaporación se ha utilizado en otros trabajos [3][4]. Los sensores de humedad realizados con fibras ópticas de tipo D se han basado en las variaciones de atenuación de la intensidad transmitida [5]. Sin embargo, el sensor que aquí se propone codifica la información en los desplazamientos en longitud de onda de las resonancias correspondientes al acoplamiento de los modos.

El sensor de humedad descrito en este capítulo presenta una alta sensibilidad y una respuesta lineal en el rango de baja humedad relativa. Adicionalmente, la respuesta óptica del dispositivo no exhibe histéresis en un ciclo de adsorción-desorción de agua.

La posición espectral de las resonancias correspondientes al acoplamiento de modos, se calcula mediante la aplicación del modelo explicado en el apartado 9.2. y los datos de la caracterización elipsométrica del capítulo 8.

Finalmente, se aplica de forma novedosa el método de Pierce para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, a la curva que relaciona el desplazamiento de las resonancias con la humedad relativa. El contraste entre estos resultados y los obtenidos con el análisis elipsométrico permite establecer la relación entre la nanoestructura porosa columnar y las propiedades ópticas de la capa, así como su comportamiento frente a cambios en la humedad relativa ambiental.

## 10.2. Detalles experimentales

---

### 10.2.1. Preparación de las muestras

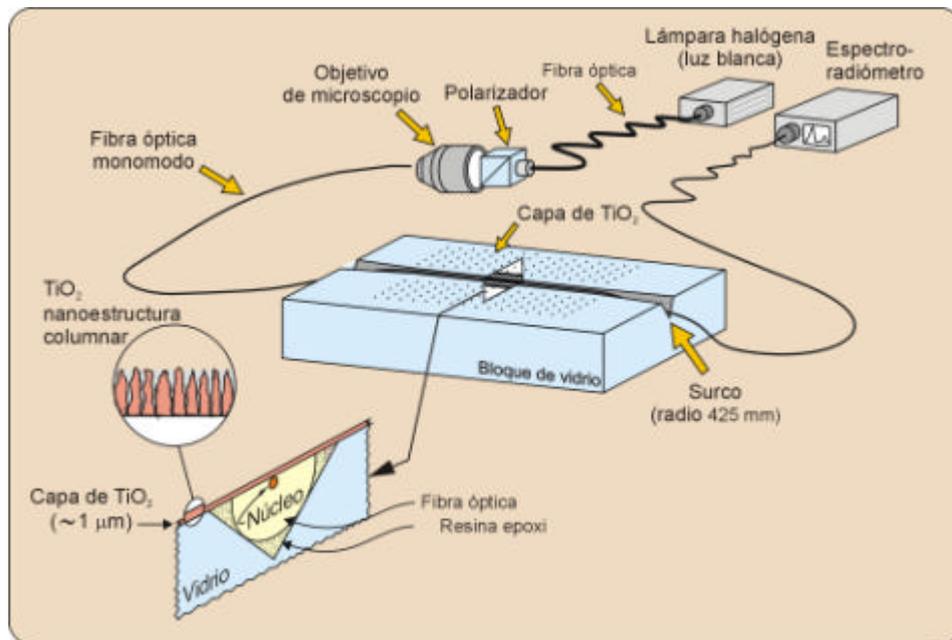
Se empleó una fibra óptica monomodo con longitud de onda de corte a 540 nm (Fiber Core SM 600). El espesor del revestimiento remanente entre la capa de dieléctrico y el núcleo de la fibra fue de aproximadamente  $1.00 \pm 0.25 \mu\text{m}$ . La zona de interacción entre la fibra óptica y la capa resultó ser de  $14.8 \pm 0.1 \text{ mm}$ . Tal y como se describe en el capítulo 9, para pulir adecuadamente la fibra se coloca dentro de un surco realizado sobre un sustrato de vidrio. El radio del surco fue de  $425 \pm 25 \text{ mm}$ . El índice efectivo de la fibra fue de  $n_D = 1.460 \pm 0.004$ .

La capa de  $\text{TiO}_2$  se depositó mediante evaporación por cañón de electrones en una campana Leybold A700Q tal y como se describe en el apartado 8.3. Esta muestra se depositó simultáneamente a la muestra 11 que se estudió mediante elipsometría en el

apartado 8.5. Por lo tanto, los resultados de la caracterización de esta muestra son extrapolables a la capa de  $\text{TiO}_2$  depositada sobre la fibra óptica. Nótese que, con objeto de potenciar la estructura columnar porosa, la característica principal de estas muestras es que se depositaron a una temperatura del sustrato ( $200^\circ\text{C}$ ) menor que la utilizada habitualmente ( $260^\circ\text{C}$ ).

### 10.2.2. Configuración experimental

La configuración experimental para medir las resonancias de los modos acoplados de la fibra óptica a la capa de  $\text{TiO}_2$ , se muestra en la Figura 1.



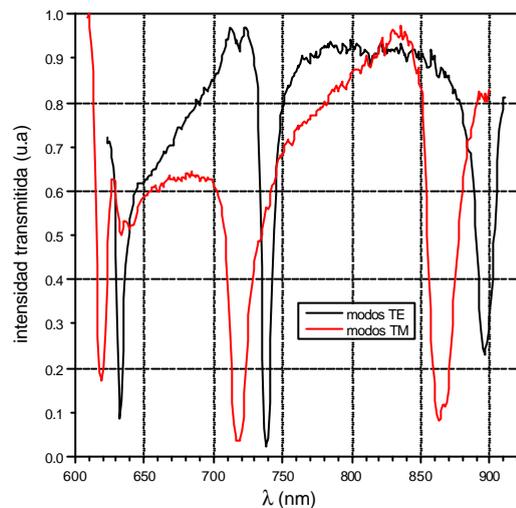
**Figura 1.** Configuración experimental para la medida de las resonancias correspondientes a los modos acoplados TE y TM.

El haz de luz blanca emitida por una lámpara halógena se inyecta en la fibra óptica monomodo del dispositivo sensor utilizando una fibra óptica de 0.5 mm de diámetro y un objetivo de microscopio. La intensidad transmitida se detecta mediante un espectro-radiómetro (Instrument Systems, modelo Spectro 320). Para seleccionar las resonancias correspondientes a los modos TE y TM se situó un polarizador Glan-Thompson entre el objetivo de microscopio y la fibra óptica. Para cambiar las condiciones ambientales de humedad el dispositivo se introdujo en una cámara climática. La temperatura y la humedad se midieron con un sensor comercial (HMI de VAISALA;  $0.3^\circ\text{C}$  y 2% de incertidumbre en la medida respectivamente)

## 10.3. Resultados y discusión

### 10.3.1. Modelización

En la Figura 2 se muestra la respuesta espectral del dispositivo para una humedad relativa de  $36\% \pm 1\%$  y una temperatura  $21.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Pueden observarse las resonancias correspondientes a los modos TE y TM que se seleccionaron girando la posición del polarizador.



**Figura 2.** Resonancias correspondientes a los modos TE y TM.

Ya que el sensor sólo presenta una atenuación considerable en las longitudes de onda correspondientes a las resonancias, su aplicación en redes de sensores distribuidos es muy atractiva. La codificación de la información de este tipo de sensores en picos de atenuación de anchura pequeña posibilita la transmisión de información sobre otras magnitudes de las condiciones ambientales a lo largo del espectro (humedad relativa, temperatura, presión, detección de gases, etc.). En efecto, en un sistema compuesto por sensores desarrollados sobre el mismo principio situados en serie, cada resonancia correspondería a una magnitud de interés.

El modelo teórico explicado en el apartado 9.2. y las características de los componentes descritas en el apartado 9.3. se utilizaron para simular los datos experimentales. Para simplificar el modelo, se consideró que la capa es homogénea. La dispersión de los componentes del sistema (fibra óptica y capa de  $\text{TiO}_2$ ) se tuvo en cuenta a la hora de calcular las resonancias a lo largo del espectro. La ley de dispersión elegida para la fibra óptica fue una ley de Sellmeier de segundo orden:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{(A^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - B}} \quad (10.1)$$

Los coeficientes de la ley de Sellmeier para el índice efectivo de la fibra y del revestimiento fueron:

$$A_{\text{efectivo}} = 1.451$$

$$A_{\text{revestimiento}} = 1.448$$

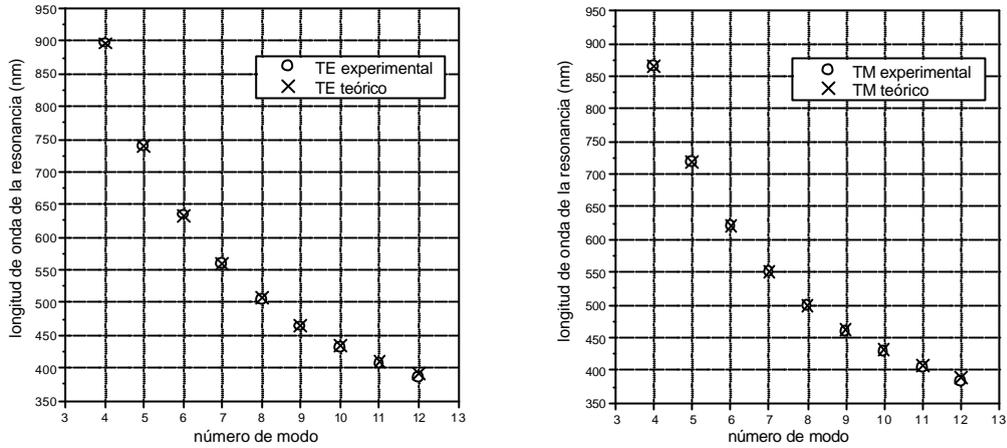
$$B_{\text{efectivo}} = B_{\text{revestimiento}} = 0.009$$

Como ya se ha comentado, la muestra 11 ( $\text{TiO}_2$  sobre un sustrato de vidrio) fue depositada simultáneamente con la capa sobre la fibra óptica, por lo que puede ser considerada como testigo con propiedades muy semejantes. Aquí se considerarán idénticas, aunque debe tenerse en cuenta que el sustrato no es el mismo, aunque muy similar (sustrato de vidrio análogo al BK7 y sílice, respectivamente). Por ello los resultados del análisis elipsométrico efectuado sobre la muestra 11 (apartado 8.5.) son válidos para la capa depositada sobre la fibra óptica. Este procedimiento es necesario ya que la capa depositada sobre la fibra óptica no se puede medir de forma directa con técnicas elipsométricas debido al tamaño del sustrato (la fibra óptica).

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, los datos teóricos pueden ajustarse a los experimentales con un alto grado de concordancia si considera que la capa de  $\text{TiO}_2$  es anisótropa. Esta posibilidad ya se apuntó en el estudio de la muestra 11, sin embargo, quedaba enmascarada por la inhomogeneidad de la muestra. En el caso de la fibra óptica, al acoplarse el campo de la fibra mediante la cola evanescente del modo guiado, hace que estos dispositivos sean muy sensibles a las propiedades ópticas locales en la zona interfase. De esta forma, los efectos producidos por la anisotropía de la capa resultan de mayor importancia en la respuesta óptica del sensor que las características de inhomogeneidad a lo largo del espesor de la capa.

En el modelo explicado en el apartado 9.2. se introdujo la ley de dispersión y el espesor total de la capa obtenidos de las medidas elipsométricas efectuadas sobre la muestra 11, con una concentración de vacío de 0.05 para los modos TM y 0.063 para los modos TE. Los valores diferentes para la concentración de vacío (o poros) para los modos TE y TM, proporcionan una estimación de la anisotropía de la capa. Efectivamente, el valor del índice de refracción obtenido mediante la relación de Bruggeman (apartado 3.7.3.) resulta ser 2.198 ( $\lambda=633$  nm) para la polarización TM y 2.182 ( $\lambda=633$  nm) para la polarización TE. Como se ha comentado anteriormente, para esta aproximación de capa anisótropa, se ha simplificado el cálculo suponiendo que la capa de  $\text{TiO}_2$  es homogénea debido a que un modelo que considere ambos efectos simultáneamente es excesivamente complejo. Por tanto, los valores del índice de refracción que se han obtenido corresponden a una pseudo-media del perfil de índice de refracción real. Teniendo esto en cuenta, puede afirmarse que estos valores del índice de refracción utilizados para el modelo están en concordancia con los valores resultantes del análisis elipsométrico.

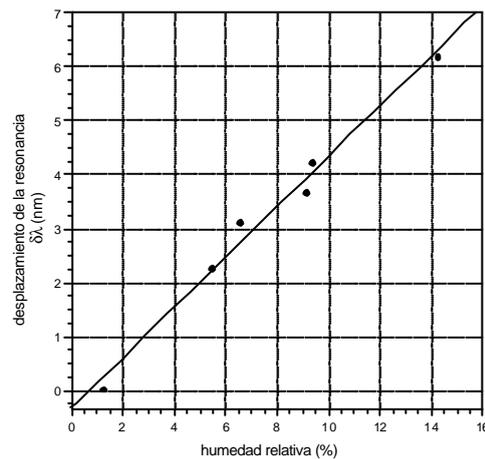
Con estos datos el ajuste de los datos teóricos de la posición de las resonancias del sensor y los datos experimentales se ajustan con un alto grado de coincidencia. En efecto, la Figura 3 presenta la bondad del ajuste de nuestro modelo teórico a los datos experimentales, confirmando la validez de nuestro modelo y la extrapolación de las medidas elipsométricas de la capa de la muestra testigo. Teniendo en cuenta estos resultados junto con los resultados elipsométricos, se concluye, que la forma columnar de la nanoestructura del  $\text{TiO}_2$  evaporado produce anisotropía e inhomogeneidad. Por tanto, la relación determinante entre las características de la nanoestructura del material y las propiedades ópticas queda demostrada.



**Figura 3.** Datos experimentales y teóricos de las resonancias correspondientes a los modos TE y TM. Las medidas se realizaron a  $36\% \pm 1\% RH$  y  $21.5^\circ C \pm 0.5^\circ C$ .

### 10.3.2. Sensor de humedad

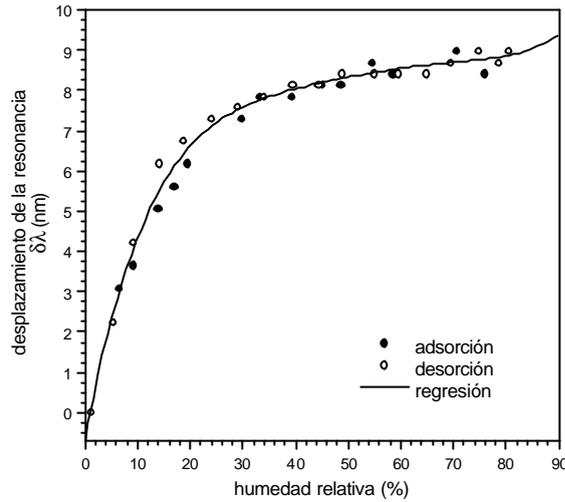
La cantidad de agua adsorbida en los poros de la capa de  $TiO_2$  cambia bajo variaciones en la humedad relativa ambiental. Esto produce un desplazamiento en la longitud de onda central de la resonancia. En efecto, el proceso de llenado de los poros causa un incremento en el índice de refracción efectivo de la capa del material poroso satisfaciéndose la condición de concordancia de fase para el acoplamiento de los modos a otra longitud de onda.



**Figura 4.** Respuesta lineal del sensor para baja humedad relativa. El sensor presenta una alta sensibilidad en este intervalo ( $0.46 \pm 0.03 \text{ nm}/\% \text{ HR}$ ).

El desplazamiento de la resonancia correspondiente al modo TE situado en 633 nm se estudió para cambios de la humedad relativa en el intervalo comprendido entre 0% HR y 15% HR a una temperatura de  $26.1^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ . En la Figura 4 se puede observar que la respuesta del sensor es aproximadamente lineal y que presenta una alta sensibilidad en este intervalo ( $0.46 \pm 0.03 \text{ nm}/\% \text{ HR}$ ).

La respuesta óptica del sensor se analizó en un intervalo más amplio (0-80% HR) realizando un ciclo de adsorción-desorción a temperatura constante ( $26.1^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ ). La Figura 5 muestra el resultado obtenido.



**Figura 5.** Respuesta óptica a la humedad relativa del sensor a 633 nm ( $26.1^{\circ}\text{C} \pm 0.6^{\circ}\text{C}$ ). El ciclo de adsorción-desorción no presenta histéresis. La línea sólida es el resultado de un ajuste con un polinomio de 5º grado.

Puede observarse que la curva no tiene histéresis como en el caso de las medidas elipsométricas de adsorción de agua en la muestra 11. Esto se debe a la forma cónica de los poros que como se detalló en el apartado 6.3.2. lleva asociada isoterma de adsorción que no presentan histéresis. Nótese que la sensibilidad del sensor decae para valores de la humedad relativa mayores:  $0.025 \pm 0.003 \text{ nm}/\% \text{ HR}$  en el rango de 30%-80% HR. El punto de inflexión se encuentra entre el 20% y el 30% HR.

Los puntos experimentales se ajustaron a un polinomio de 5º grado cuyos coeficientes se muestran en la Tabla 1.

$y = A_0 + A_1x + A_2x^2 + A_3x^3 + A_4x^4 + A_5x^5$	
$A_0$	0.6262
$A_1$	$7.152 \cdot 10^{-4}$
$A_2$	$-2.450 \cdot 10^{-5}$
$A_3$	$4.418 \cdot 10^{-7}$
$A_4$	$-4.012 \cdot 10^{-9}$
$A_5$	$1.447 \cdot 10^{-11}$
Desviación estándar	$\sigma = 0.0003$

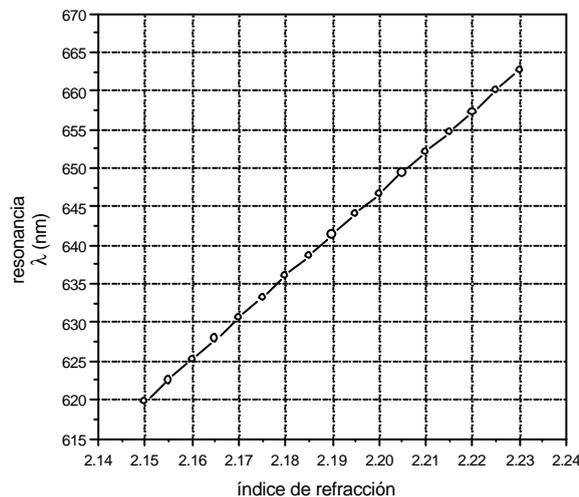
**Tabla 1.** Coeficientes del polinomio de 5º grado.

Esta función nos permite conocer la humedad relativa ambiental a partir de la medida de la posición de la resonancia. La resolución de la medida de la humedad relativa está determinada por resolución espectroscópica en la etapa detectora. Si se considera un monocromador estándar de resolución 0.1 nm, la resolución de nuestro sensor óptico de humedad sería 0.2% HR

Las isoterma de adsorción de los materiales porosos dependen de la forma y el tamaño de los poros. La respuesta de nuestro sensor está relacionada directamente con la nanoestructura porosa en forma de columnas cónicas del  $\text{TiO}_2$  evaporado. Se concluye, por tanto, que es posible diseñar la respuesta de un sensor mediante un proceso de crecimiento de la capa que nos permita controlar la forma y el tamaño de los poros del material. Uno de los métodos ampliamente conocidos para realizar capas porosas es la técnica sol-gel [6] cuyas posibilidades componen una de las líneas abiertas por este trabajo y que ya ha comenzado a caracterizarse elipsométricamente. Este método nos permitirá el desarrollo de sensores *ad-hoc* para aplicaciones específicas.

### 10.3.3. Aplicación del método de Pierce: distribución del tamaño de poro

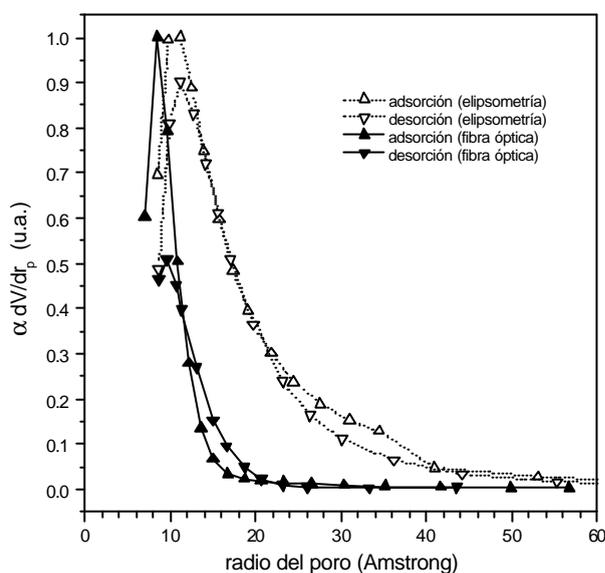
El desplazamiento de la longitud de onda correspondiente a una resonancia con la humedad relativa es aproximadamente proporcional a la variación del índice de refracción de la capa para pequeños intervalos. Esta hipótesis se verificó utilizando la ecuación (9.3) para calcular el desplazamiento del 6º modo TE frente al índice de refracción de la capa. El cálculo se realizó considerando que  $n_{ef} = 1.46$  y  $d = 1212$  nm (valores similares a los del sistema bajo estudio). Los resultados se muestran en la Figura 6. Puede observarse la relación lineal del índice de refracción de la capa con el desplazamiento de la resonancia para variaciones del índice de refracción tan altos como 0.1.



**Figura 6.** Simulación del sistema compuesto por la fibra óptica con el revestimiento pulido y la capa de  $\text{TiO}_2$ . Desplazamiento de la resonancia correspondiente al 6º modo TE frente al índice de refracción.

Por consiguiente, el desplazamiento de las resonancias es proporcional al índice de refracción de la capa. Como ésta, a su vez, es proporcional a la cantidad adsorbida por el material poroso (apartado 6.5), se obtiene que el desplazamiento de la resonancia es proporcional a la cantidad de agua adsorbida en la capa porosa. Las curvas de desplazamiento de la resonancia frente a la humedad relativa a temperatura controlada serán entonces isotermas de adsorción (Figura 5) y su forma estará determinada por la forma y el tamaño de los poros. Por tanto, la nanoestructura porosa del material puede ser derivada calculando la distribución del tamaño de poro de los datos de la isoterma de adsorción mediante el método de Pierce que previamente se aplicó a las medidas elipsométricas (apartados 6.3.3 y 6.5).

La Figura 7 muestra la distribución de poro calculada de las isotermas de adsorción experimentales mediante el método de Pierce.



**Figura 7.** Distribución del tamaño de poro obtenida mediante el método de Pierce de las medidas de las resonancias de la fibra óptica y de las medidas elipsométricas.

Los resultados se resumen en la Tabla 2:

Tamaño de poro (Å)		Fibra óptica	Elipsometría
Radio medio	Adsorción	12.1	24.9
	Desorción	12.9	23.4
Radio más probable	Adsorción	8.5	11.1
	Desorción	9.6	11.4

**Tabla 2.** Resumen de los resultados de las distribuciones de tamaño de poro obtenidos de las medidas de las resonancias de la fibra óptica y de las medidas elipsométricas.

Se puede observar que los valores obtenidos del radio de poro medio y del radio de poro más probable son inferiores que los obtenidos de las medidas elipsométricas. La

explicación a esta aparente discrepancia radica en lo siguiente: el sensor tiene una alta sensibilidad a las propiedades ópticas de la capa en el área cercana a la interface capa-fibra debido a que el campo es evanescente; sin embargo la elipsometría proporciona una caracterización global para todo el espesor de una capa transparente. Por tanto, se concluye que el radio de los poros en la interface capa-substrato son menores que los de la interface capa-ambiente. Este resultado está en perfecta concordancia con la nanoestructura esperada del  $\text{TiO}_2$  evaporado (8.5.) que es columnar cónica.

Por tanto, mediante el contraste de los resultados obtenidos por elipsometría y mediante este tipo de dispositivos utilizando el método de Pierce, se puede evaluar la variación de la distribución del diámetro del poro con el espesor. La diferencia de sensibilidad de ambas técnicas con el espesor permite la extracción de ésta información.

La aplicación del método de Pierce para la obtención de la distribución de tamaño de poro a partir de las isothermas de adsorción de agua del desplazamiento de las resonancias es una contribución original de este trabajo.

#### **10.4. Nanoestructura y propiedades ópticas: $\text{TiO}_2$**

---

Del contraste de los resultados obtenidos del análisis mediante elipsometría de un testigo del crecimiento de la capa de  $\text{TiO}_2$  (muestra 11) y de la respuesta del sensor de humedad de fibra óptica se extraen las siguientes relaciones entre la nanoestructura del materiales y sus propiedades ópticas:

- 1) Se ha detectado la **anisotropía** de la capa en el sensor de fibra óptica y ha sido verificada por elipsometría. La capa es uniaxial con el eje óptico normal a la superficie. Este comportamiento está en concordancia con la nanoestructura columnar que cruza los dos lados de la capa.
- 2) La **inhomogeneidad** se ha caracterizado por elipsometría y corresponde a una mayor densidad de material (índice de refracción mayor) en la interfase capa-substrato y una menor densidad (índice de refracción menor en la interfase capa-ambiente). Esto se debe a la forma cónica de las columnas formadas durante el proceso de crecimiento.
- 3) **Las propiedades ópticas cambian con la humedad:** se han estudiado magnitudes relacionadas con el índice de refracción en diferentes condiciones de humedad relativa mediante técnicas elipsométricas y de inspección del sensor de fibra óptica. La isothermas de adsorción sin histéresis están en concordancia con la forma cónica de las columnas que forman la nanoestructura del material.
- 4) Finalmente, la **distribución de tamaño de poro** obtenida de las isothermas de adsorción confirma el menor tamaño de los poros en la interfase capa-substrato y este resultado concuerda con la nanoestructura columnar cónica del material. Es importante subrayar la contribución original de la aplicación del método de Pierce a dispositivos de fibra óptica para obtener la distribución de tamaño de poro de los desplazamientos de las resonancias.

## 10.5. Conclusiones

---

Se ha desarrollado un sensor de humedad de fibra óptica. Está basado en el acoplamiento del campo evanescente de una fibra óptica con el revestimiento pulido a una capa guía de ondas de TiO<sub>2</sub> poroso.

Se ha estudiado la respuesta óptica del sensor obteniéndose una curva sin histéresis del desplazamiento de las resonancias durante un ciclo de adsorción-desorción de agua. El sensor tiene una alta sensibilidad ( $0.46 \pm 0.03$  nm/%) y una respuesta lineal para baja humedad relativa (0%-15%).

La respuesta óptica del sensor depende directamente de la forma y el tamaño de los poros del material. Por tanto, la respuesta del mismo puede ser diseñada controlando las características de los poros del material. En este sentido, el método sol-gel se vislumbra como un procedimiento de gran versatilidad para esta aplicación.

Mediante un sencillo modelo teórico y la introducción de los resultados del análisis elipsométrico de una muestra testigo se ha simulado la localización espectral de las resonancias del sensor, obteniendo un excelente acuerdo con los datos experimentales.

Finalmente se ha aplicado de forma novedosa el método de Pierce para la obtención de la distribución de tamaño de poro de la capa de TiO<sub>2</sub> a partir de las medidas de los desplazamientos de las resonancias con la humedad relativa. El contraste entre los resultados de este estudio y los obtenidos de las medidas elipsométricas sobre el testigo han permitido la caracterización de la nanoestructura porosa del TiO<sub>2</sub> evaporado y su repercusión sobre las propiedades ópticas.

## 10.6. Referencias

---

- [1] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, E. Bernabeu, D. Levy, "Analysis of nanostructured porous films by measuring adsorption isotherms with optical fiber and ellipsometry" se publicará en *Applied Optics*, octubre 2002.
- [2] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, D. Levy, "High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers", *IEEE Sensor 2002 Conference*, Orlando, USA, 11-14 Junio de 2002.
- [3] F. Mitschke, "Fiber-optic sensor humidity", *Opt. Lett.* 14, 967-969 (1989).
- [4] Z. A. Ansaari, R. N. Karekar, R. C. Aiyer, "Humidity sensor using planar optical waveguides with claddings of various oxide materials", *Thin Solid Films* 305, 330-335 (1997).
- [5] D. C. Bownass, J. S. Barton, J. D. Jones, "Serially multiplexed point sensor for the detection of high humidity in passive optical networks", *Opt. Lett.* 22, 346-348 (1997).
- [6] C. J. Brinker, G. Scherer, "Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Boston (1990).



# 11

## Sensor de temperatura

En este capítulo se presenta un sensor de temperatura basado en fundamentos análogos a los utilizados para el desarrollo del sensor de humedad. Consiste en una fibra óptica de tipo D con una capa de material depositada sobre el área pulida cuyas propiedades ópticas y espesor cambian con la temperatura. La respuesta del sensor de temperatura es lineal y presenta una alta sensibilidad (un orden mayor que las de los sensores basados en redes de Bragg). También se muestran las primeras pruebas de una nueva generación de dispositivos basados en el grabado de redes holográficas en la capa fotosensible depositada sobre la fibra óptica [1].

### INDICE

- 11.1. Introducción
- 11.2. Detalles experimentales
  - 11.2.1. Preparación de las muestras
  - 11.2.2. Configuración experimental
- 11.3. Resultados y discusión
  - 11.3.1. Sensor de temperatura
  - 11.3.2. Modelización
  - 11.3.3. Redes de Bragg
- 11.4. Conclusiones
- 11.5. Referencias

## 11.1. Introducción

---

En el capítulo 10 se ha descrito el desarrollo de un sensor óptico de humedad basado en el acoplamiento del campo evanescente de una fibra óptica a una capa de  $\text{TiO}_2$ . Esta técnica también se ha aplicado para el desarrollo de un sensor óptico de temperatura. Para ello se ha sustituido la capa de  $\text{TiO}_2$  poroso por un fotopolímero, utilizado habitualmente como registro holográfico, cuyas propiedades ópticas no son sensibles a los cambios de la humedad ambiental y cuyo coeficiente termo-óptico y coeficiente de dilatación lineal son elevados con respecto a los de otros dieléctricos.

Las resonancias correspondientes al acoplamiento de los modos se desplazan con los cambios en la temperatura debido a la variación de índice de refracción y espesor de la capa. El sensor presenta una sensibilidad del orden de 1 nm por  $^\circ\text{C}$  en el intervalo de  $26^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ , que es un valor dos órdenes de magnitud mayor que los obtenidos con sensores basados en fibras de Bragg [2][3][4] y aún están un orden de magnitud por encima de los sensores basados en fibras con redes de periodos largos [2].

En la literatura se encuentran algunas propuestas de sensores de temperatura basados en fibras de tipo D [5][6][7], sin embargo, hasta el momento no se ha comunicado el desarrollo práctico de estos dispositivos.

En este capítulo, además de la presentación de los resultados del estudio de la respuesta óptica del sensor, se justifican mediante el modelo sencillo del apartado 9.2. basado en el acoplamiento del modo guiado por la fibra con el modo de la capa.

La capa de fotopolímero depositada sobre la fibra óptica abre la posibilidad a dispositivos basados en redes holográficas grabadas sobre la capa, con lo que la combinación de los fenómenos de acoplamiento y difracción de los modos guiados pueden producir interesantes efectos. Esta es la causa por la que se escogió un material fotosensible que, además, reúne la característica necesaria de tener un índice de refracción mayor que el de la fibra óptica y, por tanto, ser apto como guía de ondas. En la actualidad, esta es una línea abierta de investigación.

## 11.2. Detalles experimentales

---

### 11.2.1. Preparación de las muestras

Se empleó una fibra óptica monomodo suministrada por Fiber Core, modelo SM600, con longitud de onda de corte a 540 nm. El espesor del revestimiento remanente entre la capa dieléctrica y el núcleo de la fibra fue de  $1.25 \pm 0.25 \mu\text{m}$ . La longitud de la zona de interacción entre la fibra óptica y la capa fue de  $14.1 \pm 0.1 \text{ mm}$ . La fibra óptica se situó dentro de un surco realizado en un bloque de cuarzo con un radio de 415 mm y pegado con una resina epoxi para su adecuado pulido. El valor del índice de refracción efectivo de la fibra fue de  $n_D = 1.460 \pm 0.004$ .

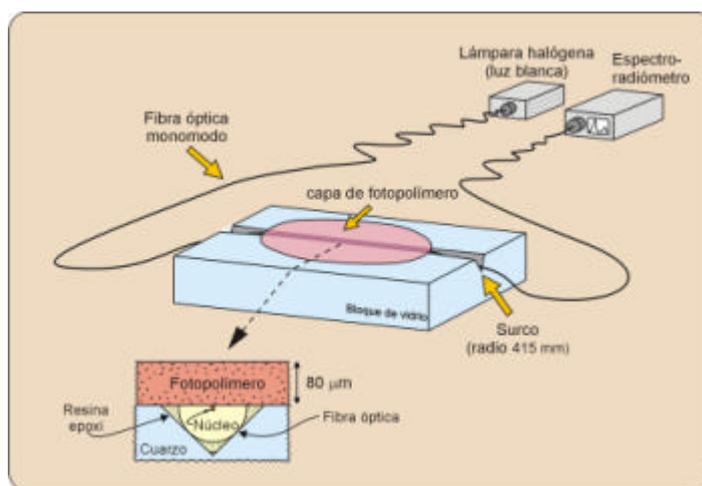
La capa dieléctrica depositada sobre la fibra óptica es un fotopolímero con aplicaciones enfocadas principalmente al registro holográfico. El material ha sido desarrollado por nosotros (PETRI PTR94-0115) [8][9] y consiste en una matriz de polivinil alcohol (PVA) al que se le han añadido otros monómeros (bisacrilamina y acrilamina), un donante de electrones (trietanolamina) y un sensibilizante (rosa de bengala). Este material se escogió por su elevados coeficientes termo-ópticos y de

dilatación lineal, así como por sus posibilidades como material fotosensible para el grabado de redes de Bragg en la capa.

Una vez depositado el material fue irradiado con luz ultravioleta durante dos horas para activar el proceso de polimerización y obtener una muestra químicamente estable. El espesor de la capa se midió con un microscopio comparador (Leika, modelo VMM 200) resultando ser de  $80 \pm 5 \mu\text{m}$  a  $24.6^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ . El índice de refracción del material se midió con un refractómetro de Abbe (Bellingham & Stanley, modelo 60/H) obteniéndose un valor de  $1.525 \pm 0.001$  a  $582 \text{ nm}$ . Por tanto, al ser mayor que el valor del índice de refracción de la fibra óptica y que el del ambiente, esta capa resultó ser una guía de ondas.

### 11.2.2. Configuración experimental

En la Figura 1 se puede observar un esquema de la configuración experimental para la medida de las resonancias correspondientes al acoplamiento de los modos entre la fibra óptica y la capa de fotopolímero. Consta de una fuente de iluminación halógena cuya luz que se inyecta a la fibra óptica monomodo y la intensidad transmitida se detecta mediante un espectro-radiómetro (Instrument Systems, modelo Spectro 320).



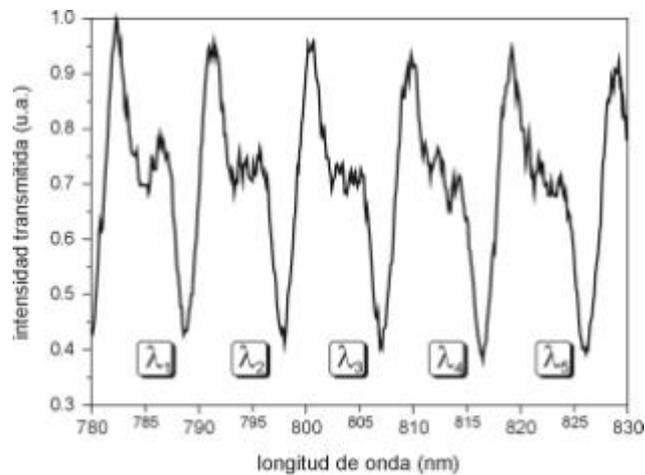
**Figura 1.** Configuración experimental para la medida de los desplazamientos de las resonancias correspondientes al acoplamiento de modos entre la fibra óptica y la capa de fotopolímero.

## 11.3. Resultados y discusión

### 11.3.1. Sensor de temperatura

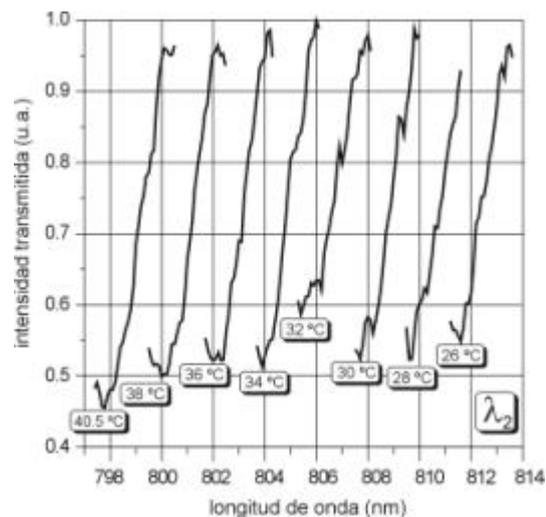
La respuesta espectral en transmisión del dispositivo se midió entre  $780 \text{ nm}$  y  $830 \text{ nm}$ . En la Figura 2 pueden observarse los picos de atenuación correspondientes a las resonancias. Para estas longitudes de onda se satisface la condición de concordancia de fase y, por tanto, el acoplamiento del modo guiado por la fibra óptica a la guía de ondas formada por el fotopolímero produce una transferencia de energía. Las

resonancias están separadas por una distancia media de  $9.3 \pm 0.2$  nm. El contraste debido a la atenuación de estas resonancias es mayor del 55%. Esta curva se midió a una temperatura de  $40.5^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$ .



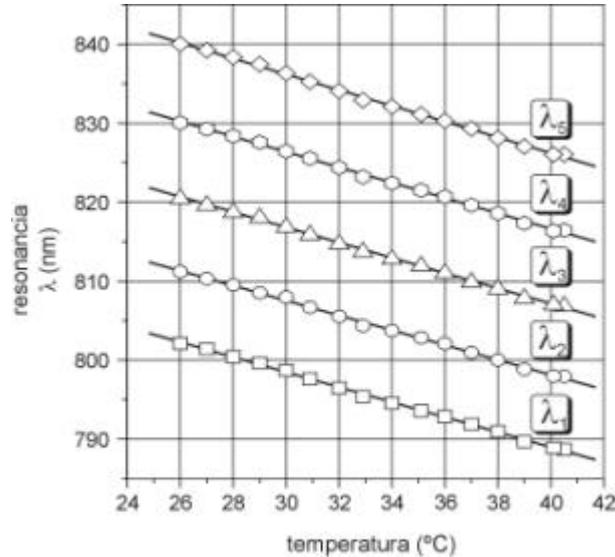
**Figura 2.** Respuesta espectral del sensor de temperatura a la temperatura de  $40.5^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$ . Se han numerado las longitudes de onda correspondientes a las resonancias.

Los cambios en la temperatura ambiental producen un cambio en el espesor de la capa de fopolímero y una variación en el índice de refracción, descritos, por el coeficiente de dilatación lineal y el coeficiente termo-óptico, respectivamente. Esto produce que la condición de concordancia de fase para el acoplamiento de los modos se satisfaga a otra longitud de onda causando un desplazamiento de la resonancia. En la Figura 3 se puede observar el desplazamiento de la resonancia correspondiente a  $\lambda_2$  al variar la temperatura ambiental.



**Figura 3.** Desplazamiento de la resonancia  $\lambda_2$  con la temperatura.

El desplazamiento con la temperatura de las cinco longitudes de onda consideradas en la Figura 2 se estudiaron en un intervalo de 26°C a 41°C (Figura 4).



**Figura 4.** Respuesta lineal del sensor de temperatura para varias resonancias. La sensibilidad media es  $(-0.97 \pm 0.02) \text{ nm}/^\circ\text{C}$ .

El comportamiento del sensor es aproximadamente lineal para este intervalo de temperaturas y presenta una alta sensibilidad media de  $-0.97 \pm 0.02 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ . Las razones de la alta sensibilidad de este sensor se encuentran en el elevado valor del coeficiente de dilatación de los materiales basados en PVA (polivinil alcohol). El coeficiente lineal de expansión térmica para los polímeros es del orden de  $10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . En particular el PVA tiene una expansividad térmica específica de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{g} \cdot \text{K}$  [10]. El coeficiente de expansión térmica de una muestra masiva preparada de forma idéntica a la capa de fopolímero se midió con un analizador termo-mecánico (TMA 40, Mettler-Toledo) obteniéndose un valor de  $0.534 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ . La expansión de la capa de fopolímero origina una disminución de la densidad del material y, en consecuencia, del índice de refracción. Cuando se incrementa la temperatura, el espesor de la capa aumenta y el índice de refracción disminuye. Como se verá a continuación, un aumento del espesor implica un desplazamiento de la resonancia hacia longitudes de onda mayores. Por otro lado, una disminución del índice de refracción causa un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas. En el caso de nuestro sensor, un incremento de la temperatura produce un desplazamiento de las resonancias hacia longitudes menores lo que nos indica que la variación en el índice de refracción del fopolímero domina sobre el cambio en el espesor de la capa.

### 11.3.2. Modelización

Para justificar el comportamiento del sensor de temperatura se puede aplicar el modelo del apartado 9.2 introduciendo algunas modificaciones. En efecto, como se explicó, la ecuación de autovalores del mismo modo de una guía de ondas plana asimétrica que se propaga en dirección del eje de la fibra óptica es [11]:

$$\frac{2\pi d}{\lambda} (n_o^2 - n_{eo}^2)^{1/2} = m\pi + \phi_1 + \phi_2, \quad (11.1)$$

donde

$n_o$ : índice de refracción de la capa

$n_{eo}$ : índice de refracción efectivo del modo propagado

$\lambda$ : longitud de onda

$d$ : espesor de la capa

$m$ : número entero

y  $\phi_1$  y  $\phi_2$  están dados por

$$\phi_i = \arctan \zeta \frac{(n_{eo}^2 - n_i^2)^{1/2}}{(n_o^2 - n_{eo}^2)^{1/2}}, \quad (11.2)$$

$i = 1, 2$

donde

$n_i$ : índice de refracción del recubrimiento de la fibra óptica

$n_2$ : índice de refracción del ambiente

$\zeta = 1$  para la polarización TE y  $(n_o/n_i)^2$  para la polarización TM

Es importante recordar que para el caso de una capa isótropa gruesa los términos  $\phi_1$  y  $\phi_2$  se pueden despreciar y, por tanto, la resonancia no depende de la polarización.

El acoplamiento del modo fundamental de una fibra óptica monomodo a un modo guiado de un orden mayor de la capa requiere que los índices efectivos de ambos modos sean iguales. Por tanto, la resonancia tendrá lugar para la siguiente longitud de onda,  $\lambda$ :

$$\lambda \approx \frac{2(n_o^2 - n_{ef}^2)}{m} d \quad (11.3)$$

El cambio en la longitud de onda necesario para obtener el acoplamiento del modo  $m+1$  desde el modo  $m$  viene dado por:

$$\Delta \lambda = \frac{-\lambda^2}{\lambda + 2d(n_o^2 - n_{ef}^2)^{1/2}} \quad (11.4)$$

Si a partir la ecuación (11.4) se calcula la distancia media teórica entre dos resonancias consecutivas a partir de los datos de los componentes del sistema obtenemos el valor de  $9.3 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ . Este valor está en perfecta concordancia con el valor obtenido experimentalmente que resultó ser de  $9.3 \text{ nm} \pm 0.3 \text{ nm}$ .

Diferenciando la ecuación (11.3) se pueden extraer las relaciones entre los cambios en el espesor y el índice de refracción de la capa con los desplazamientos de las resonancias:

$$\Delta \lambda = \frac{2}{m} \left[ \Delta d \sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2} - \Delta T \frac{n_o d}{\sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2}} \right] \quad (11.5)$$

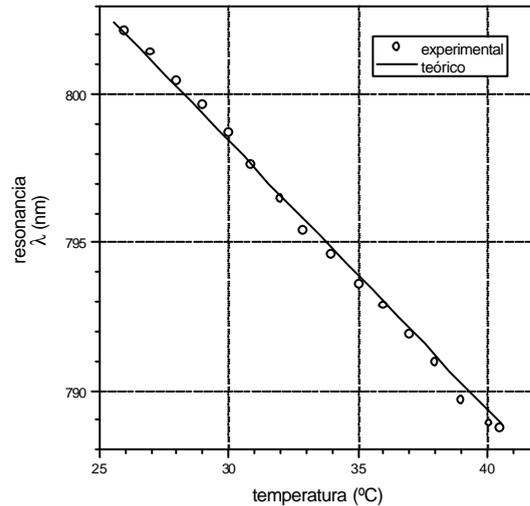
Se considera la aproximación lineal habitual:

$$\begin{aligned} \Delta d &= \alpha \Delta T \\ \Delta n_o &= \chi \Delta T \end{aligned} \quad (11.6)$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente lineal de expansión térmica del material de la capa y  $\chi$  es el coeficiente termo-óptico. Sustituyendo (11.6) en (11.5) se llega a

$$\Delta \lambda = \frac{2d}{m} \left[ \alpha \sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2} - \chi \frac{n_o d}{\sqrt{n_o^2 - n_{ef}^2}} \right] \Delta T \quad (11.7)$$

La ecuación (11.7) muestra la relación lineal entre la temperatura y el desplazamiento de la longitud de onda de la resonancia. El resultado experimental de la Figura 4 concuerda con esta predicción teórica. Para verificar el modelo se realizó una simulación del comportamiento de nuestro sistema. La curva teórica se ajustó a los puntos experimentales (Figura 4) para un valor de  $1.5 \cdot 10^{-4}$  para el coeficiente termo-óptico del fopolímero,  $\chi$  y un número de modo igual a 88 (parámetros variables del ajuste). El valor del espesor obtenido del ajuste fue  $80.245 \mu\text{m}$ , que está dentro de la incertidumbre experimental de la medida del espesor. El resto de valores del modelo son conocidos y, por tanto, fijos en el ajuste. En la Figura 5 se comparan los datos experimentales con los datos obtenidos del modelo teórico.



**Figura 5.** Resultado del ajuste del modelo teórico a los datos experimentales del desplazamiento de la resonancia con la temperatura.

Para conocer la contribución del coeficiente lineal de expansión térmica y del coeficiente termo-óptico, se calculó con el modelo teórico las contribuciones del primer y segundo término de la ecuación (11.7), respectivamente. La contribución a la pendiente correspondiente al coeficiente termo-óptico fue de  $-0.95 \text{ nm}/^\circ\text{C}$  y el correspondiente al coeficiente de dilatación térmica fue  $0.04 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ , obteniéndose una pendiente total de  $-0.90 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ . Por tanto, tal y como se comentó anteriormente, el efecto dominante es el causado por el elevado coeficiente termo-óptico del fotopolímero.

En la actualidad se está realizando un análisis elipsométrico de las propiedades termo-ópticas del fotopolímero para contrastar estos resultados. Sin embargo, se han encontrado serias dificultades para obtener una capa homogénea suficientemente extensa para cumplir los requisitos elipsométricos. A ello se ha añadido la complejidad de implementar un sistema de control de térmico de la muestra durante la medida elipsométrica, lo que hasta el momento ha imposibilitado obtener datos fiables.

### 11.3.3. Redes de Bragg

La utilización de un material fotosensible de registro holográfico como guía de ondas multimodo en el dispositivo basado en la fibra óptica de tipo D, abre múltiples posibilidades para la evolución de estos sistemas. En concreto, el grabado de redes de Bragg mediante técnicas holográficas en la capa se presenta como una clara extensión de este trabajo. Este tipo de grabado permite la utilización de fibras estándar no fotosensibles y la utilización de medios de registro holográficos ordinarios, tanto en lo referente a los materiales fotosensibles como a las fuentes de iluminación. El grabado de redes en fibras fotosensibles, sin embargo, requiere la utilización de longitudes de onda en el ultravioleta ( $\sim 240 \text{ nm}$ ).

Los modos guiados en la fibra con cola evanescente en el material o los modos guiados por la guía plana excitados por el acoplamiento de modos pueden interactuar con la red de difracción grabada. Previsiblemente producirán picos de atenuación en la intensidad transmitida y picos de intensidad reflejada para las longitudes de onda en las que la condición de Bragg para los ordenes difractados se satisfaga.

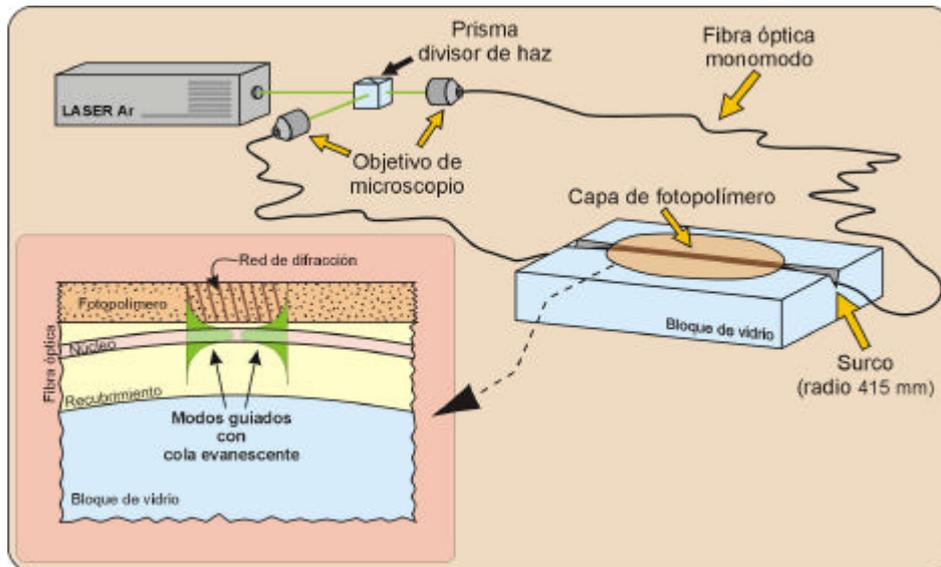
Esta idea ya se ha propuesto con anterioridad y, de hecho, tuvo gran aceptación hasta la aparición de las redes de Bragg grabadas directamente en la fibra óptica. Es importante recordar que Hill y sus colaboradores grabaron redes en fibras de germanosilicato en 1978 [12], pero el interés no se despertó realmente hasta el trabajo de Meltz et al. en 1989 [13].

En 1985, Ruseell y Ulrich [14] describieron un dispositivo basado en una fibra con el recubrimiento pulido con una red de difracción realizada mediante una foto-resina. El campo transmitido por la fibra, mediante la interacción del campo evanescente se difracta fuera de la fibra emergiendo un número discreto de haces colimados. Ese mismo año, Sorin y Shaw [15] propusieron un sistema consistente en la superposición de una red de difracción holográfica comercial con la superficie aluminizada sobre la fibra pulida. Se encontró que, para una estrecha banda espectral de anchura a media altura  $2.8 \text{ \AA}$  centrada en  $808.2 \text{ nm}$ , el modo guiado era difractado por la red y retrorreflejado. Posteriormente se utilizó una red de difracción con periodo variable según su posición sobre la fibra, de forma que desplazándola sobre la superficie pulida era posible seleccionar la longitud de onda del modo retrorreflejado [16]. El primer filtro de banda estrecha ( $1.8 \text{ nm}$ ) de alta reflectividad ( $\sim 92\%$ ) fue realizado por

Bennion et al. [17] en 1986 utilizando una foto-resina para grabar una red sobre la fibra mediante técnicas holográficas. En los años siguientes numerosos autores continuaron estudiando este tipo de sistemas tanto como filtros de banda estrecha como acopladores direccionales [18][19][20]. Algunos trabajos más recientes pueden consultarse en las referencias [21][22][23][24]. En las referencias [25][26][27] se encuentran algunos de los modelos teóricos de este tipo de sistemas.

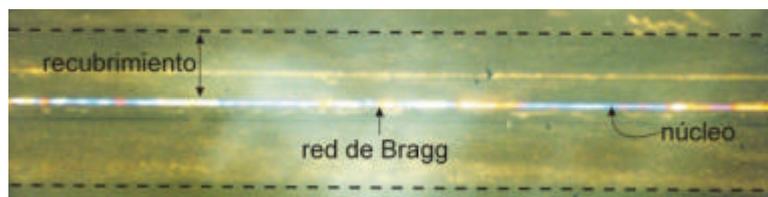
En las pruebas preliminares que nosotros hemos realizado se utilizó un fotopolímero comercial (Du Pont HRF600, sensibilidad 50 mJ) sobre una fibra óptica tipo D (FiberCore SM600, longitud de interacción aprox 15.0 mm, curvatura del surco ~425 mm, recubrimiento remanente ~1.75  $\mu\text{m}$ ). El proceso de grabado de la red se realizó mediante la interferencia de dos haces propagándose en sentidos contrarios a lo largo de la fibra óptica. Como fuente de iluminación se utilizó un láser de argón (Coherent, I400, 514.5 nm) cuyo haz fue dividido mediante un cubo divisor. Cada uno de los haces se inyectó por los extremos opuestos de la fibra, interfiriendo y produciendo la onda evanescente un patrón de franjas en el fotopolímero.

En la Figura 6 se muestra un esquema del dispositivo experimental.



**Figura 6.** Configuración experimental para el grabado de redes de Bragg la capa de fotopolímero de un dispositivo basado en una fibra óptica con el recubrimiento pulido.

La capa de fotopolímero se inspeccionó desde la parte superior del dispositivo con un microscopio comparador (Leika, modelo VMM 200), utilizando un objetivo de campo oscuro que, por lo tanto, iluminaba lateralmente el material. La Figura 7 muestra la imagen observada donde se puede apreciar los colores dispersados por la red de difracción grabada en el fotopolímero. Se observa que la red únicamente se grabó en la zona inmediatamente superior al núcleo de la fibra, como se esperaba ya que se grabó con el campo evanescente transmitido por la fibra óptica.



**Figura 7.** Vista superior de una red de Bragg grabada en una capa de fotopolímero sobre una fibra óptica con el recubrimiento pulido. La imagen se adquirió con un microscopio comparador utilizando un objetivo de campo oscuro con iluminación lateral.

En la Figura 7 no se aprecia ninguna estructura regular en la sucesión de colores dispersados por lo que se deduce que los planos de la red grabada no son paralelos entre sí. Esto también se debe a la geometría utilizada para el grabado, donde los frentes de onda que interfirieron para formar la red no eran haces colimados sino modos guiados por la fibra.

La respuesta espectral en transmisión y en reflexión no se ha optimizada todavía, por lo que no es posible mostrar resultados referentes a este aspecto. En este sentido se está trabajando actualmente, realizando el grabado mediante técnicas convencionales holográficas consistentes en la incidencia sobre el material de dos haces externos. Esta técnica permite realizar redes con el periodo y la geometría preseleccionados.

## 11.4. Conclusiones

Se ha desarrollado un sensor de temperatura de fibra óptica basado en el acoplamiento del modo propagado por la fibra a una capa guía de ondas de fotopolímero.

El sensor tiene una respuesta lineal en el intervalo de 26°C a 40°C y una alta sensibilidad ( $-0.97 \pm 0.02$ ) nm/°C. El comportamiento lineal de las propiedades termo-mecánicas del fotopolímero en el intervalo de temperaturas de 10°C a 80°C indica que el intervalo operativo puede extenderse.

Se ha aplicado un modelo teórico basado en el cálculo de la longitud de onda para la que se satisface la condición de concordancia de fase para el acoplamiento de modos entre la fibra y la guía de ondas plana. Los valores obtenidos del coeficiente termo-óptico del material de los ajustes del modelo teórico a los datos experimentales deberán ser contrastados mediante elipsometría.

La utilización de un material fotosensible polimérico abre la posibilidad al grabado holográfico de redes de difracción en la capa depositada sobre la fibra óptica de tipo D. Una vez realizadas las primeras pruebas satisfactorias de grabado de redes mediante campos evanescentes, la línea de investigación queda abierta teniendo como objetivo inmediato la obtención de una respuesta espectral adecuada.

## 11.5. Referencias

---

- [1] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, T. Belenguer, D. Levy "High-sensitivity temperature sensor based on overlay on side-polished fibers", *IEEE Photonics Technology Letters* 12, 1043-1045 (2000).
- [2] Y. J. Rao, "In-fiber Bragg grating sensors", *Meas. Sci. Technol.* 8, 355-375 (1997).
- [3] A. D. Kersey, M. A. Davis, H. J. Patrick, M. LeBlanc, K. P. Koo, C. G. Askins, M. A. Putnam, E. J. Friebele "Fiber grating sensors" *IEEE J. Lightwave Technol.* 15, 1442-1463 (1997).
- [4] J. A. Bennion, R. Williams, L. Zhang, K. Sudgen, N. J. Doran, "UV-written infiber Bragg gratings" *Opt. Quantum Electron.* 28, 93-135 (1996).
- [5] W. Johnstone, G. Thrusby, D. Moodie, K. McCallion "Fiber-optic refractometer that utilizes multimode waveguides overlays devices", *Opt. Lett.* 17, 1538-1540 (1992).
- [6] K. P. Panotojov, A. A. Andreev, "Distributed coupling between a single-mode fiber and a planar waveguide", *J. Opt. Soc. Amer. B* 11, 826-834 (1994).
- [7] P. Bassi, M. Zoboli, "Sensors heads based on 'all fiber' couplers" *Opt. Commun.* 75, 21-241 (1990).
- [8] A. Beléndez, A. Fimia, L. Carretero, F. Mateos "Self-induced phase gratings due to the inhomogeneous structure holographic recording materials", *Appl. Phys. Lett.* 67, 3856 (1995).
- [9] S. Martin, P. E. L. G. Leclere, V. Toal, Y. F. Lion "Characterization of an acrylamide-based dry photopolymer holographic recording material", *Opt. Eng.* 33, 3942 (1994).
- [10] D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers" Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1990).
- [11] P. K. Tien, "Light waves in thin films and integrated optics", *Appl. Opt.* 10, 2395-2413 (1971).
- [12] K. O. Hill, Y. Fujii, D. C. Johnson, B. S. Kawasaki, "Photosensitivity on optical fibre waveguides: application to reflection filter fabrication", *Appl. Phys. Lett.* 32, 647-649 (1978).
- [13] G. Meltz, W. W. Morey, W. H. Glenn, "Formation of Bragg gratings in optical fibre by a transverse holographic method", *Opt. Lett.* 14, 823-825 (1989).
- [14] P. St. J. Russell, R. Ulrich, "Grating-fiber coupler as a high-resolution spectrometer", *Opt. Lett.* 10, 291-293 (1985).
- [15] W. C. Sorin, H. J. Shaw, "A single-mode fiber evanescent grating reflector" *IEEE J. Lightwave Technol.* LT-3, 1041-1043 (1985).
- [16] M. S. Whalen, D. M. Tennant, R. C. Alferness, U. Koren, R. Bosworth, "Wavelength-tunable single-mode fiber grating reflector", *Electronic Letters* 22, 1307-1308 (1986).
- [17] I. Bennion, D. C. J. Reid, C. J. Rowe, W. J. Steward, "High reflectivity monomode-fiber grating filters", *Electronic Letters* 22, 341-343 (1986).
- [18] M. S. Whalen, M. D. Divino, R. C. Alferness, "Demonstration of a narrowband Bragg-reflection filter in a single-mode fiber directional coupler", *Electronic Letters* 22, 681-682 (1986).
- [19] C. M. Ragdale, D. Reid, D. J. Robbins, J. Buus, I. Bennion, "Narrowband fiber grating filters", *IEEE J. Selec. Areas Commun.* 8, 1146-1149, (1990).
- [20] M. C. Farries, C. M. Ragdale, D. C. J. Reid, "Broad chirped fibre Bragg filters for pump rejection and recycling in erbium doped fibre amplifiers", *Electronics Letters* 28, 487-489 (1992).
- [21] J. D. Freeze, R. H. Selfridge, "D-fiber holographic diffraction gratings", *Opt. Eng.* 32, 3267-3271 (1993).

- [22] J.-L. Archambault, P. St. J. Russell, S. Barcelos, P. Hua, L. Reekie. "Grating-frustrated: a novel channel-dropping filter in single-mode optical fiber", *Opt. Lett.* 19, 180-182 (1994).
- [23] X.-Z. Lin, Y. Zhang, H.-L. An, H.-D. Liu, "Electrically tunable singlemode fibre Bragg reflective filter", *Electronic Letters* 30, 887-888 (1994).
- [24] I. Baumann, J. Seifert, W. Nowak, M Sauer, "Compact all-fiber add-drop-multiplexer using fiber Bragg gratings", *IEEE Photonics Technology Letters* 8, 1331-1333 (1996).
- [25] R. März, H. P. Nolting, "Spectral properties of asymmetrical optical directional couplers with periodic structures", *Opt. Quantum Electr.* 19, 273-287 (1987).
- [26] W. Huang, J. W. Y. Lit, "Nonorthogonal coupled-mode theory of grating assisted codirectional couplers", *IEEE J. Lightwave Technol.* 9, 845-852 (1991).
- [27] R. R. A. Syms, "Improved coupled-mode theory for codirectionally and contradirectionally coupled waveguides arrays", *J. Opt. Soc. Am. A* 8, 1062-1069 (1991).

# Sección VI

## Aplicaciones aeroespaciales

12. Aplicaciones aeroespaciales



# 12

## Aplicaciones aeroespaciales

La motivación última de nuestra investigación es el desarrollo de aplicaciones que resulten de utilidad para el sector aeroespacial. En este capítulo se presentan las principales características del entorno espacial y algunos de los aspectos fundamentales de una misión espacial. Asimismo, se describe la relación entre nuestra investigación, dedicada a la caracterización de materiales mediante elipsometría y al desarrollo de sensores de fibra óptica, con las necesidades y tendencias de la industria aeroespacial.

### **INDICE**

- 12.1. Sistemas aeroespaciales**
  - 12.1.1. El entorno espacial**
  - 12.1.2. Características de las misiones espaciales**
- 12.2. Aplicaciones aeroespaciales de la elipsometría**
- 12.2. Aplicaciones aeroespaciales de los sensores de fibra óptica**
- 12.5. Conclusiones**
- 12.6. Referencias**

## 12.1. Sistemas aeroespaciales

Los sistemas aeroespaciales tienen una problemática específica, definida por los diferentes aspectos característicos del entorno espacial, que fomenta la investigación y el desarrollo de nuevos dispositivos. Por ello, antes de presentar las implicaciones de nuestro trabajo en el sector aeroespacial es necesario introducir previamente estos rasgos distintivos.



**Figura 1.** En la fotografía de la izquierda se muestra el lanzador Ariane 5 en las horas previas al lanzamiento del satélite Envisat de la ESA (European Space Agency). En la figura de la derecha se muestra una visión artística del Envisat orbitando sobre la Tierra.

Los sistemas para aplicaciones aeroespaciales tienen unos requisitos muy restrictivos que elevan su complejidad con respecto a sistemas análogos de uso terrestre. Estas restricciones provienen, fundamentalmente, de las severas condiciones ambientales del entorno espacial y de las peculiaridades propias de las misiones espaciales.

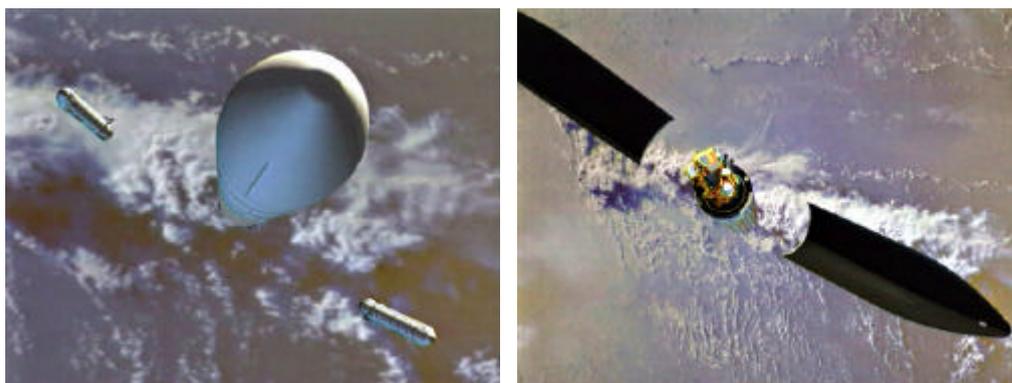
### 12.1.1. El entorno espacial

En particular, las condiciones ambientales del entorno espacial repercuten de forma significativa en los sistemas ópticos. Los efectos producidos por el entorno espacial en los instrumentos ópticos y sus elementos constituyentes deben analizarse con detalle para conocer la influencia en sus propiedades ópticas y, en consecuencia, en sus prestaciones. Las principales características del entorno espacial, cuyos efectos sobre los componentes ópticos de un sistema espacial deben tenerse en cuenta son [1]:

- 1) **Condiciones de vacío**: la ausencia de atmósfera es una de las principales características de entorno espacial. Durante el desarrollo de un sistema espacial es necesario considerar, entre otros efectos causados por este entorno, la posibilidad de procesos de desgasificación de productos. También debe tenerse en cuenta el cambio de índice de refracción del medio externo al sustituir el aire por vacío. Asimismo, es importante advertir que los procesos de intercambio de

energía calorífica entre los componentes del sistema son la conducción y la radiación, ya que en vacío no es posible la convección.

- 2) **Radiación**: el ambiente de radiación espacial está identificado como una de las mayores aportaciones a la degradación de los sistemas ópticos. La radiación está constituida fundamentalmente por radiación UV, rayos X, rayos  $\gamma$  y partículas de alta energía (electrones y protones, principalmente).
- 3) **Temperatura**: el sistema está sometido a variaciones extremas de temperatura debidas a las posiciones de sombra e iluminación del sistema por el Sol, lo que produce cargas térmicas sobre sus componentes. Aunque el subsistema térmico de la plataforma espacial, consigue atenuar considerablemente estos cambios, los intervalos de temperatura operacionales suelen ser muy grandes. Por ejemplo, para el instrumento Osiris de la misión Rosetta de la ESA el intervalo operacional es de  $+54^{\circ}\text{C}$  a  $-47^{\circ}\text{C}$ .
- 4) **Oxígeno atómico**: para órbitas de baja altura el sistema espacial puede interaccionar con el oxígeno atómico que existe en las capas altas de la atmósfera. Debido a que el oxígeno atómico es muy activo químicamente puede producirse la degradación de los materiales expuestos a su acción.
- 5) **Micrometeoritos y basura espacial**: en el espacio existe una cierta concentración de pequeñas partículas (con tamaños desde unas pocas micras hasta decenas de milímetros) con alta energía cinética (velocidades medias de 20 km/s) que pueden colisionar con el sistema y producir daños. Estos micrometeoritos provienen del espacio interplanetario y de la basura espacial generada por los sistemas espaciales.
- 6) **Contaminación generada por el lanzador**: los productos desgasificados por el vehículo espacial, así como los contaminantes generados por los cohetes del lanzador y las partículas liberadas por éste, pueden producir efectos adversos en los componentes de la plataforma espacial o en su carga útil.
- 7) **Mecánicas**: durante las fases de integración, ensayos, transporte y lanzamiento, el sistema sufre vibraciones y aceleraciones que producen significativas cargas mecánicas a la plataforma y a su carga útil. Algunos de los principales tipos de cargas mecánicas son la aceleración constante, vibraciones de baja frecuencia, vibraciones aleatorias, ruido acústico y choques.

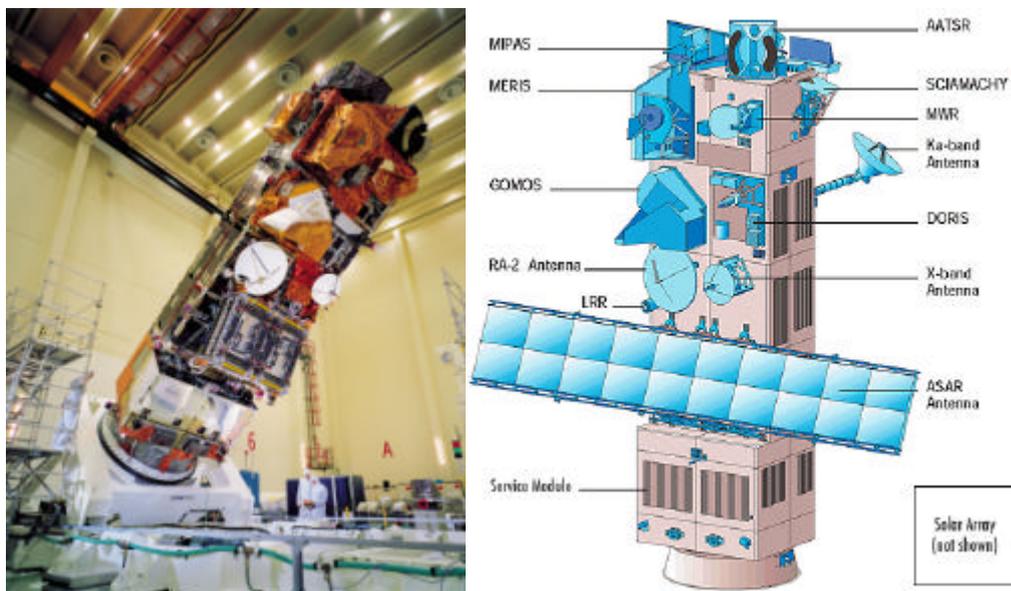


**Figura 2.** En la figura de la izquierda se aprecia el momento del desprendimiento de los propulsores laterales del Ariane 5 durante su lanzamiento. En la figura de la derecha se observa la apertura de la cofia del lanzador, fase previa a la liberación de la plataforma espacial.

### 12.1.2. Características de las misiones espaciales

Debido a las especiales características de las misiones espaciales, existen algunos requerimientos adicionales que los sistemas deben satisfacer:

- 1) Masa y dimensiones reducidas.
- 2) Bajo consumo de potencia.
- 3) Alta fiabilidad para tiempos de vida altos.
- 4) Materiales probados o bien caracterizados.
- 5) Procesos de producción con alta grado de reproducibilidad.
- 6) Aplicabilidad de procesos de calificación espacial.



**Figura 3.** En la fotografía de la izquierda se observa el satélite Envisat de la ESA durante la fase final de integración y ensayos. En el dibujo de la derecha se muestra esquemáticamente los principales instrumentos y subsistemas del Envisat.

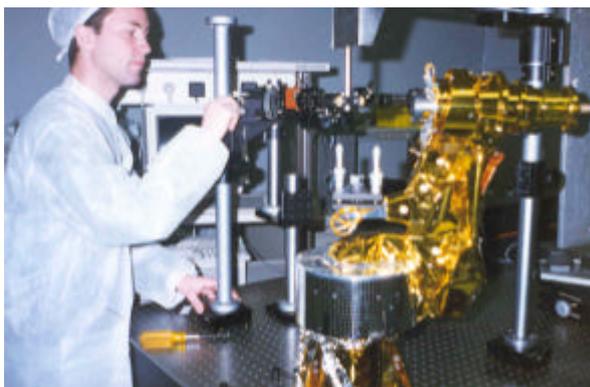
Los requerimientos 1, 2 y 3 vienen derivados directa o indirectamente, entre otras causas, de los elevados costes de una misión espacial. Un dato significativo es que solamente situar un sistema en una órbita geostacionaria con un lanzador del tipo Ariane-5 de la ESA puede ascender, de forma estimativa, a  $\sim 30.000$  €/kg. Esta cifra no incluye el coste del desarrollo del sistema ni los altos precios de los seguros. Por ejemplo, el presupuesto previsto para el futuro satélite de comunicaciones Amazonas del grupo Hispasat, incluyendo todos estos costes, es de aproximadamente 300 millones de euros.

Los elevados costes de un programa espacial tienen como consecuencia que las misiones tienden a ser lo más completas y fiables posibles. Esto produce un aumento de la complejidad del programa y, por tanto, del coste final y del tiempo de desarrollo de nuevas misiones, lo que realimenta el problema. Algunas Agencias Espaciales han intentado romper este círculo con desigual fortuna con filosofías alternativas como la de NASA de "más rápido, mejor, más barato". Esta idea se basa en que produciendo sistemas más baratos es posible programar un mayor número de misiones que,

además, pueden ser complementarias, ya que no es necesario incluir todas las funciones en un único satélite. Esto, a su vez minimiza el coste de la posible pérdida de una misión, por lo que es posible asumir un posible fallo y, por tanto, no es necesario un grado tan elevado de fiabilidad y seguridad. Finalmente, la reducción del requisito de alta fiabilidad abarata en gran medida el coste de la misión. Sin embargo, la eficacia real de esta estrategia alternativa actualmente está entredicho debido a algunos importantes fracasos obtenidos recientemente. Por consiguiente, la tendencia general de la industria aeroespacial sigue siendo la producción de misiones de alta fiabilidad y, en consecuencia, de elevado coste.

Estos aspectos han tenido como resultado una implicación de la industria aeroespacial en el desarrollo de la Gestión la Calidad. Se define Calidad de un producto como la necesidad de cumplir los requisitos del cliente, al mínimo coste, adecuándolos al uso y satisfaciendo al cliente. Este segundo aspecto es el que impone los requerimientos 4, 5 y 6. Dos consecuencias directas son los rigurosos ensayos que se realizan a los sistemas espaciales para asegurar el cumplimiento de sus especificaciones en el entorno espacial y la denominada filosofía de modelos. Esta última consiste en la realización de diferentes modelos de los equipos, subsistemas y del sistema durante las etapas de diseño, fabricación, integración y ensayos con la finalidad específica de ir progresando hasta obtener el modelo final o modelo de vuelo. Entre los diferentes modelos que habitualmente se realizan caben destacar:

- Modelo térmico: representativo del comportamiento térmico del sistema.
- Modelo de ingeniería: representativo a nivel eléctrico, se utiliza para validar eléctricamente el sistema comprobando todas las conexiones eléctricas entre equipos y subsistemas.
- Modelo de calificación: construido según el procedimiento del modelo de vuelo, se utiliza para validar y calificar el diseño del sistema mediante ensayos ambientales.
- Modelo de vuelo: se construye con el mismo procedimiento que el modelo calificación y se somete a pruebas de aceptación con niveles menores que en el caso de la calificación para no producir fatiga en los componentes. Es el modelo que realmente se embarca.



**Figura 4.** Ensayos ópticos y alineamiento del mecanismo de apuntamiento de la antena de banda Ka del satélite Envisat de la ESA. (Sala limpia del Laboratorio de Instrumentación Espacial, LINES-INTA).

Las soluciones para satisfacer todos los requerimientos suelen combinar un aspecto conservador (sólo se utiliza lo que extensivamente se conoce que funciona) y

un aspecto original (requisitos tan estrictos sólo pueden ser satisfechos con nuevos desarrollos).

Toda esta problemática específica del sector aeroespacial conecta de forma directa con la investigación presentada en esta memoria y proyecta nuevas líneas de trabajo enraizadas en los resultados obtenidos. Por un lado, la elipsometría se ha utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de los materiales y su comportamiento con las condiciones ambientales. Estas condiciones pueden ser más generales que las atmosféricas e incluir las condiciones del ambiente espacial. El estudio del comportamiento de las propiedades ópticas de los materiales en el espacio es de máximo interés para el desarrollo de instrumentación óptica espacial. Por otro lado, los sensores de fibra óptica presentan numerosas ventajas en este entorno frente a los sensores convencionales: entre otras, su capacidad para ser embebida en estructuras, su poco peso, la inmunidad a interferencias electromagnéticas y el adecuado comportamiento de sus componentes (fibra óptica, emisores, detectores) en el entorno hostil del espacio.

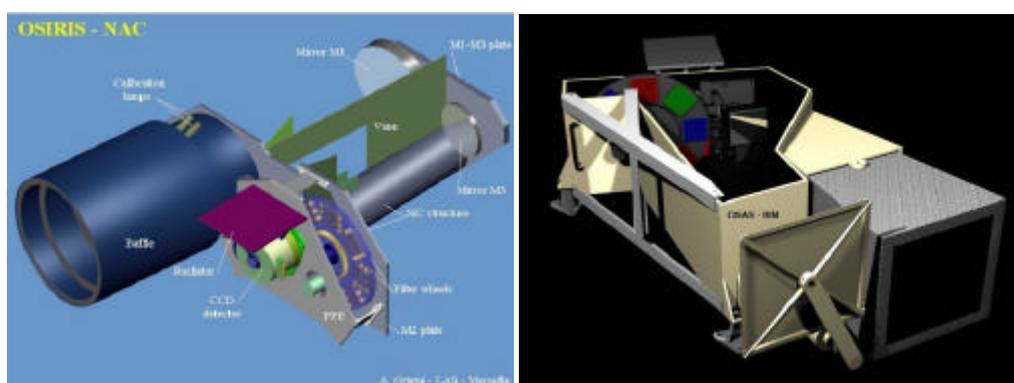
Precisamente éstas son las razones por las que esta investigación tiene interés para la el sector aeroespacial, ya que constituyen el punto de partida para:

- El estudio de las propiedades ópticas de los materiales habitualmente utilizados en la instrumentación óptica de vuelo.
- El desarrollo de nuevos sensores diseñados para la resolución de problemas específicos.

En las siguientes secciones se detalla las implicaciones de nuestro trabajo en las aplicaciones aeroespaciales.

## 12.2. Aplicaciones espaciales de la elipsometría

La instrumentación óptica es uno de los subsistemas más frecuentes e importantes que forma parte de la carga útil de una plataforma espacial. Telescopios, cámaras de observación de la Tierra o de otros cuerpos celestes (asteroides, planetas, cometas, etc.) forman parte de múltiples misiones espaciales y, en numerosas ocasiones, constituyen los principales programas de las Agencias Espaciales.



**Figura 5.** Esquema de las cámaras NAC y WAC (izquierda y derecha, respectivamente) del instrumento Osiris de la misión Rosetta de la ESA.

Los componentes ópticos de estos instrumentos deben soportar las duras condiciones del ambiente espacial descritas en el apartado 12.1. Las diferentes cargas a las que están expuestos pueden producir cambios en las propiedades ópticas de los materiales que los componen disminuyendo o anulando sus prestaciones. Hasta el momento, las investigaciones para determinar los efectos sobre las propiedades ópticas del entorno espacial se han orientado fundamentalmente a las pérdidas de transmisión de los componentes ópticos. Sin embargo, se está constatando actualmente la necesidad de obtener datos más precisos sobre los cambios en el índice de refracción complejo de los materiales. Un cambio en la parte real del índice de refracción puede suponer para una lente una deformación del frente de ondas o para un filtro interferencial un desplazamiento de la banda de transmisión. En consecuencia, esto supondría la introducción de una degradación de las prestaciones del instrumento. El trabajo realizado por M. Fruit et al. [2] reabre esta perspectiva insuficientemente analizada. En la actualidad, la ESA tiene un gran interés por esta línea de investigación cuyos objetivos finales son la obtención de una base de datos de los materiales óptimos para uso espacial y la elaboración de una norma para la calificación espacial de elementos ópticos.

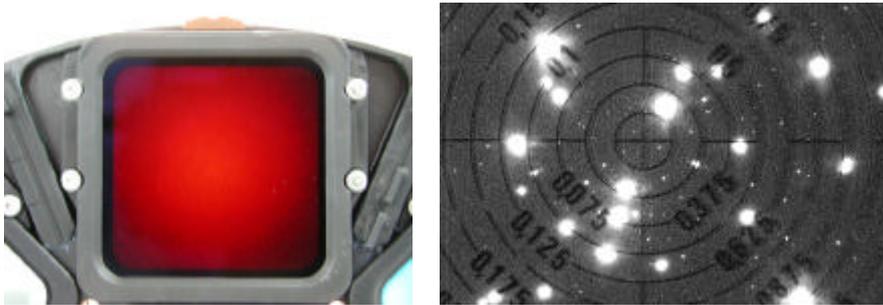
Los principales efectos conocidos que produce el entorno espacial en los elementos ópticos se resumen en la siguiente Tabla 1 [1]:

<b>Cargas térmicas</b>	Cambio de las propiedades ópticas Estrés Expansión térmica Cambio en las propiedades térmicas Cambio en las propiedades mecánicas Birrefringencia inducida
<b>Cargas mecánicas</b>	Estrés Grietas Ruptura Birrefringencia inducida
<b>Radiación UV</b>	Solarización Estrés Grietas Fluorescencia
<b>Partículas de alta energía</b>	Solarización Cambio en el índice de refracción Ruptura dieléctrica Estrés Radioluminiscencia Centelleo
<b>Condiciones de vacío</b>	Contaminación con productos desgasificados Cambio de índice de refracción del aire al vacío Desprendimiento de humedad
<b>Oxígeno atómico</b>	Corrosión Abrasión
<b>Micrometeoritos y basura espacial</b>	Daños mecánicos
<b>Contaminación generada por el lanzador</b>	Contaminación Corrosión
<b>Humedad (en tierra)</b>	Degradación de la superficie y/o recubrimiento Adsorción de humedad

**Tabla 1.** Efectos del entorno espacial en los elementos ópticos

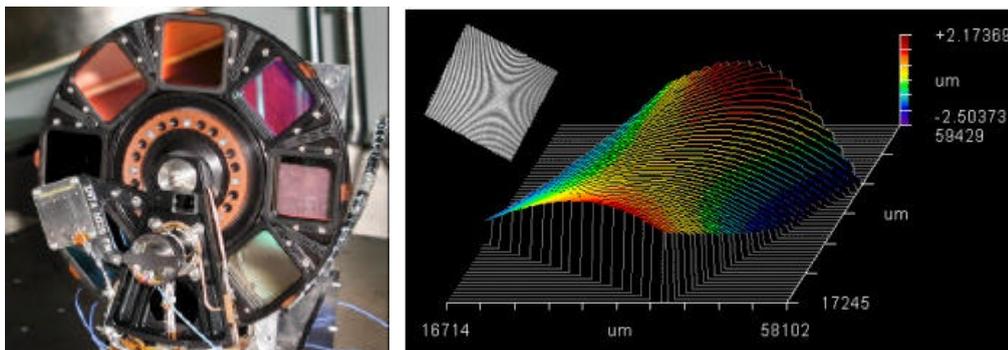
Puede observarse que en todos los casos existen influencias sobre las propiedades ópticas de los componentes. Particularmente, la humedad, que ha sido el tema central de nuestra investigación, tiene efectos importantes al desprenderse una vez que el sistema se somete a condiciones de vacío. Por esta razón deben tenerse en cuenta posibles

degradaciones de la superficie de los elementos y de los recubrimientos durante la manipulación del sistema en tierra. En efecto, en la Figura 6 se muestra la degradación sufrida por un filtro interferencial del instrumento Osiris de la misión Rosetta de la ESA. El proceso fue causado por la reducida adherencia de los materiales utilizados en los recubrimientos del filtro en conjunción con la variación de las condiciones ambientales de humedad relativa durante la fase de integración y ensayos.



**Figura 6.** En la fotografía de la izquierda se muestra un filtro montado sobre el mecanismo de rueda de filtros del instrumento Osiris de la misión Rosetta de la ESA. En la fotografía de la derecha, adquirida con un microscopio Leika VMM 200, se aprecia la degradación del recubrimiento al ser sometido a cambios en las condiciones ambientales durante la fase de integración.

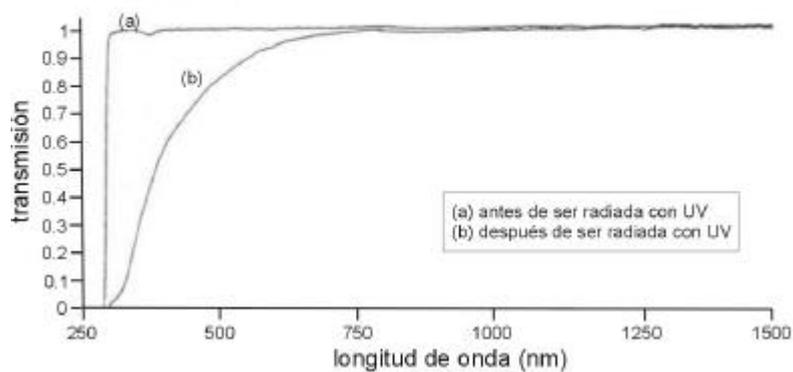
En referencia a las cargas mecánicas a las que se ven sometidos los elementos ópticos, en Figura 7 se muestra la deformación del frente de onda inducida por la presión ejercida por el marco de sujeción en un filtro del instrumento Osiris. La medida se realizó con un interferómetro Fizeau de la compañía Zygo. El valor del par de apriete de los tornillos de la montura se estableció para obtener una solución de compromiso entre los requisitos mecánicos, para superar los ensayos de vibraciones, y los requisitos ópticos de calidad del frente de ondas.



**Figura 7.** En la fotografía de la izquierda se muestra el mecanismo de ruedas de filtros del instrumento Osiris de la misión Rosetta de la ESA. En la figura de la derecha puede observarse la deformación del frente de onda inducida por la presión de la montura del filtro.

Otro efecto que es importante destacar es la solarización de los materiales debido a la exposición a radiación. Consiste en un amarilleo del material debido a la aparición de

centros de color que absorben las longitudes de ondas del azul dentro del intervalo espectral visible. Estos centros de color se forman al producir la radiación pares electrón-hueco que son atrapados en los lugares donde existe algún defecto latente. En el caso de los vidrios, se ha utilizado el cerio como dopante para estabilizar el material frente a la radiación. Las variaciones en la transmitancia de los materiales se han estudiado en numerosos trabajos, sin embargo, las implicaciones en el índice de refracción todavía no se han analizado en detalle. En cualquier caso, la influencia sobre el índice de refracción se ha puesto de manifiesto mediante el uso de las relaciones de Kramers-Krönig que vinculan la absorción (parte imaginaria del índice de refracción) con la parte real del índice de refracción [2].



**Figura 8.** Cambio en la respuesta en transmisión de una muestra de resina epoxi antes y después de ser radiada con ultravioleta [1].

La elipsometría se presenta entonces como un método no-invasivo y no-destructivo muy adecuado para la investigación de los cambios de las constantes ópticas cuando los materiales son sometidos al entorno espacial. Son pocos los trabajos de elipsometría que abordan este problema. Se ha estudiado la corrosión de los recubrimientos debido al oxígeno atómico en experimentos de simulación de las condiciones ambientales para órbitas bajas [3][4]. Asimismo, se han embarcado muestras en misiones de los transbordadores espaciales dentro del programa de NASA LDEF (*Long Duration Exposure Facility*) y se han analizado los efectos producidos durante la exposición al ambiente espacial, obteniendo interesantes resultados sobre la corrosión y abrasión de los recubrimientos [5][6]. La elipsometría también se utiliza para la determinación del grado de limpieza de superficies y detección de contaminantes, lo que es crítico en numerosos procesos durante el desarrollo de los sistemas espaciales. Por ejemplo, para la inspección de los sistemas reutilizables consistentes en los cohetes de propulsión de combustible sólido de la NASA [7][8] o la contaminación en las cámaras de simulación espacial con aceite procedente de las bombas de vacío [9].

Nuestro trabajo en el estudio de la influencia de la humedad atmosférica en las propiedades de materiales con una nanoestructura porosa como el  $\text{TiO}_2$  depositado por evaporación, tiene una implicación directa. Los recubrimientos estándar de cualquier elemento óptico frecuentemente son de este tipo o análogos. Puesto que el sistema trabajará en condiciones de vacío, las propiedades cambiarán cuando el agua se haya evaporado de los poros pudiendo producir anomalías en la respuesta del sistema. Además, los métodos utilizados para relacionar la nanoestructura de los materiales y sus

constantes ópticas pueden aplicarse para el estudio de los cambios debido al entorno espacial, una vez que han sido desarrollados para las condiciones más sencillas de ambiente terrestre.



**Figura 9.** Ensayos ópticos de la rueda de filtros del instrumento Osiris en la cámara de vacío del LINES (INTA) para la simulación de las condiciones ambientales espaciales.

En conclusión, la elipsometría es una técnica idónea para el estudio de los cambios de las propiedades ópticas de los materiales en el entorno espacial y la relación con sus cambios nanoestructurales (centros de color, desorción, rugosidad). La investigación presentada en este trabajo puede considerarse como una primera fase, para la extensión a materiales ópticos de uso espacial. Entendiéndolo así, se ha constituido una línea de investigación que implica otros métodos y técnicas de análisis complementarias a la elipsometría denominada "Caracterización de materiales ópticos para espacio" y a la que el Ministerio de Ciencia y Tecnología ha concedido recientemente una subvención del Plan Nacional de Espacio [10].



**Figura 10.** Sonda espacial Rosetta de la ESA durante su fase de integración y ensayos.

### 12.3. Aplicaciones espaciales de los sensores de fibra óptica

Uno de los objetivos principales de esta investigación es el desarrollo de sensores de fibra óptica, ya que este tipo de dispositivos es de interés para sector aeroespacial. En efecto, las propiedades inherentes a los sensores de fibra óptica resultan ser importantes ventajas en las aplicaciones espaciales. Este hecho ha promovido una creciente atención de la industria aeroespacial en el desarrollo de los sensores de fibra óptica. Los principales aspectos diferenciales de los sensores de fibra óptica son [11]:

- 1) Inmunidad a las interferencias electromagnéticas: elimina los costosos y pesados apantallamientos que son necesarios en el caso de los sensores eléctricos.
- 2) Pueden miniaturizarse y ser embebidos en materiales compuestos.
- 3) Posibilidad de multiplexado: permite distribuir una serie de sensores a lo largo de una única línea, lo que contribuye a la reducción de peso y disminuye los puntos de inserción en una estructura, en caso de estar embebidos en ella.
- 4) Son elementos dieléctricos pasivos: por tanto, reducen los problemas asociados con rutas conductoras y alcances de rayos.
- 5) La inherente banda ancha de los sensores de fibra óptica y de las conexiones que los soportan posibilitan sistemas con un número muy grande de sensores.
- 6) El alto punto de fusión de las fibras ópticas y la alta dureza asociada al vidrio que las compone permite su uso en ambientes extremadamente hostiles.



**Figura 11.** En la fotografía de la izquierda se muestra el satélite Integral de la ESA durante los ensayos en cámaras ambientales.

En cualquier caso, siempre debe tenerse en cuenta que las cualidades principales que debe tener un componente, en este caso, fotónico, para sustituir a otro más convencional de tipo eléctrico son su bajo coste y que la función realizada por el sensor de fibra óptica aporte un valor añadido suficiente.

Los sensores de fibra óptica se utilizan habitualmente en dos configuraciones básicas:

- Sensores distribuidos: forman una malla de puntos sensores. Pueden utilizarse para localizar un evento como un daño, o la distribución de tensiones en una estructura.
- Sensores discretos: proporcionan evaluaciones detalladas sobre puntos concretos



**Figura 12.** Alineamiento e integración de la cámara óptica OMC del satélite Integral de la ESA. (Sala limpia del LINES-INTA).

Una de las principales aplicaciones donde se utilizan los sensores de fibra óptica son las llamadas estructuras inteligentes. En efecto, los avances en el desarrollo de plataformas aeroespaciales han ido aumentando los, ya de por sí, exigentes requerimientos de los diferentes sistemas. Ha surgido la necesidad de desarrollar nuevos materiales más ligeros, con mayor resistencia y la posibilidad de cambiar parámetros como la forma o las propiedades mecánicas y eléctricas. Estos nuevos materiales deben ser “inteligentes” ante cambios ambientales y, por tanto, es necesario el desarrollo de nuevos sensores y actuadores que permitan responder de forma adecuada a estos cambios. Las estructuras inteligentes han reclamado la atención sobre los sensores de fibra óptica por sus ventajas frente a otro tipo de sensores como los eléctricos.

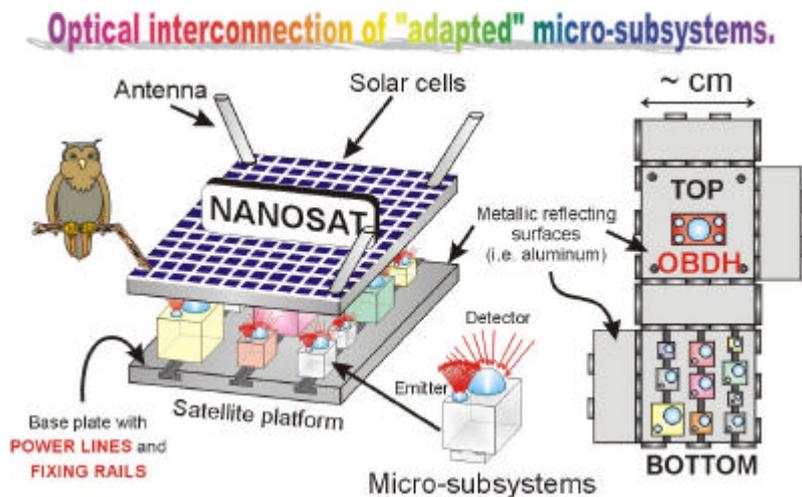
El potencial de la fibra óptica para ser embebida en los materiales se ha utilizado durante la fabricación de los materiales compuestos utilizados habitualmente en las plataformas aeroespaciales. Durante el proceso de curado del material, este puede monitorizarse a tiempo real mediante la medida de la atenuación en la fibra debida microcurvaturas [12]. Sistemas semejantes permiten conocer la fatiga del material y, por tanto, el estado de salud de una estructura durante su vida útil [13]. También se utilizan sensores de fibra óptica embebidos en la estructura basados en redes de Bragg para sustituir las bandas extensométricas utilizadas para medir las tensiones y deformaciones soportadas por una estructura (por ejemplo, un ala de avión).

Otras aplicaciones que aprovechan las cualidades de los sensores de fibra óptica han sido los giroscópos en los sistemas de navegación [14], los sensores que trabajan a altas temperaturas (hasta 2000°C) basados en interferómetros Fabry-Perot con fibras ópticas de zafiro [15][16], la medida de temperatura y presión en turbinas [17][18] o la erosión debida al efecto del oxígeno atómico [19]. Los sensores más extendidos son los basados en redes de Bragg [20] que ya tienen una amplia difusión en la ingeniería civil [21] [22] y los

basados en cavidades Fabry-Perot [23]. La referencia es una interesante revisión de las aplicaciones en aeronáutica [24].

En el sector aeronáutico ha surgido recientemente una nueva necesidad en la que los sensores de fibra óptica tienen un papel relevante: el sistema de control de vuelo *Fly-by-Light* (vuelo por luz)[25]. Las últimas aeronaves comerciales como el Boeing 777 y el Airbus 320 usan el sistema de control de vuelo *Fly-by-Wire* (vuelo por cable) en vez de los convencionales sistemas mecánicos de control de vuelo. Los comandos del piloto son transferidos por medio de cables eléctricos en vez de por cables mecánicos y bielas. El sistema *Fly-by-Wire* tiene muchas ventajas ya que permite un control más sofisticado por medio del ordenador, implica menor peso y su mantenimiento es más fácil. Una desventaja es las posibles interferencias electromagnéticas con otros sistemas y el campo radiado de alta intensidad. La forma de evitarlo es el apantallamiento, lo que aumenta el peso de los cables. Un método mejor es la transmisión por fibra óptica y la utilización de sensores ópticos en vez de sensores eléctricos. Al sistema se le denomina *Fly-by-Light*. Debido a las características de los componentes fotónicos empleados implica banda ancha de comunicaciones y poco peso. Este sistema se está extendiendo incluso al sistema de control del motor. Esta tecnología se está desarrollando mediante programas gubernamentales con EEUU como uno de los principales promotores. La tecnología *Fly-by-Light* ya han alcanzado el estado de demostración de vuelo, sin embargo, resulta necesario el desarrollo de nuevos sensores ópticos dedicados a tareas específicas [26].

Las comunicaciones en las plataformas espaciales también requieren sistemas menos pesados y sin problemas de compatibilidad electromagnéticas [27]. Por ello se están desarrollando nuevos buses de comunicación basados en fibra óptica [28][29] y que suponen la ampliación del protocolo de comunicación MIL-STD-1553 estándar en aeronáutica. El sistema para fibras ópticas se denomina MIL-STD-1773 [30] [31] [32] y las más importantes Agencias Espaciales como NASA y ESA están trabajando en esta línea. La integración de sensores de fibra óptica resulta natural para aprovechar la eficiencia del sistema.



**Figura 13.** Figura esquemática de la propuesta realizada en la referencia [38] para el desarrollo de un sistema de comunicación óptica intra-satélite.

En todos estos desarrollos para aplicaciones espaciales han tomado una especial relevancia los componentes denominados *Commercial-off-the-Shelf* (COTS) [33][34]. El

paso de una tecnología probada en tierra a un sistema que trabajará en ambiente espacial dista mucho de ser trivial, tal y como se ha descrito en este capítulo. Hasta el momento la tendencia principal era el desarrollo de componentes especialmente diseñados para ser calificados para su uso espacial. Sin embargo, esto encarece enormemente los costes de un programa espacial. La tendencia actual es utilizar los componentes que se disponen de forma comercial (COTS) en las aplicaciones en tierra y realizarles las pruebas adecuadas para comprobar que se comportarán adecuadamente en el espacio si se tiene en cuenta las degradaciones que puedan sufrir. En algunos casos los COTS son modificados para que cumplan los requerimientos de la misión, por ejemplo, añadiéndoles una protección para la radiación. Esta estrategia abarata mucho el coste final del sistema. Los componentes fotónicos (emisores, detectores, fibras ópticas) se están seleccionando con este mismo criterio y existen múltiples trabajos relacionados con la caracterización COTS fotónicos [35][36][37]. Los componentes opto-electrónicos presentan buenas prestaciones en el ambiente espacial especialmente desde la aparición de los VSCELS y los detectores InGaAs. Estas conclusiones se desprenden de los resultados del proyecto OWLS (Optical Wireless Links Intra-Satellite) realizado para la ESA [38] para estudiar la viabilidad de sistemas de comunicación ópticas inalámbricas dentro del satélite mediante infrarrojos. En este estudio también quedó patente la importancia de los COTS optoelectrónicos.

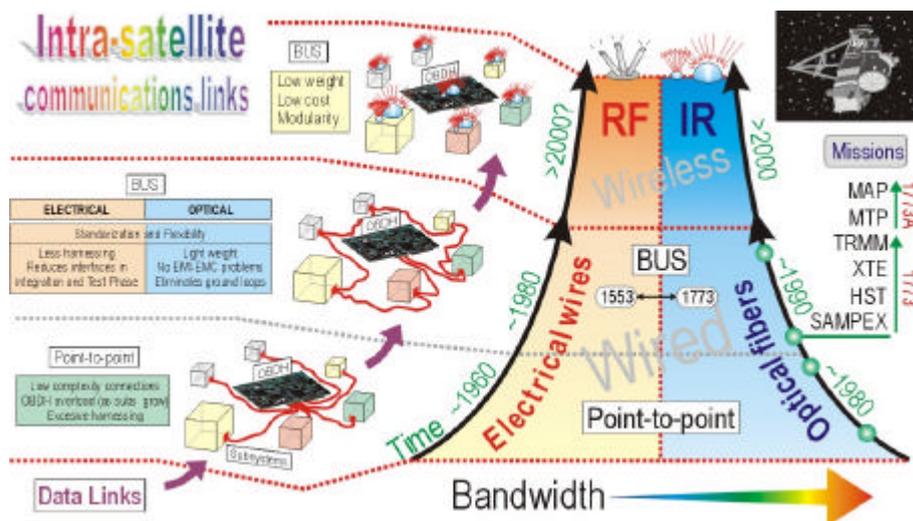
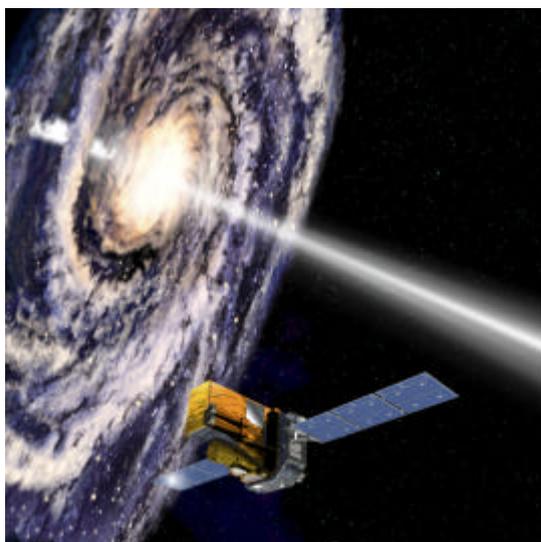


Figura 14. Esquema de la previsión de la evolución de las comunicaciones intra-satélite presentado en la referencia [38].

La viabilidad y oportunidad de los sensores de fibra óptica en el espacio es clara desde hace tiempo. La primera demostración del potencial de la fibra óptica en un sistema espacial quedó reflejada en el experimento realizado en órbita de 1986 a 1990 por la NASA dentro de su programa *Long Duration Exposure Facility* (LDEF). Un transbordador (STS-41C) situó el experimento en abril de 1986 y fue recogido por la misión STS-32 69 meses después (Diciembre de 1990). Los sistemas de fibra óptica sobrevivieron bajo la exposición directa a la radiación de los cinturones de Van Allen, actividad solar, ciclos térmicos (más de 33) de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $55^{\circ}\text{C}$  oxígeno atómico y micrometeoritos y basura espacial.

El problema de la degradación de la fibra óptica en el espacio ha sido abordado por numerosos autores. Los niveles de radiación que toleran las fibras ópticas comerciales desarrolladas para estos entornos superan los umbrales fijados para la mayoría de las misiones espaciales [39].



**Figura 15.** Visión artística del satélite Integral de ESA.

Resulta destacable que ya se han volado varios giróscopos de fibra óptica en diferentes misiones. El ISAS de Japón (*Institute of Space and Astronautical Science*) utilizó por primera vez estos dispositivos en 1990 en uno de sus cohetes (S-520-11) y su funcionamiento fue perfecto [40][41]. También la misión de la NASA XRay Timing Explorer que se lanzó en 1995 está equipada con un giróscopo de fibra óptica. Ultimamente, debido al gran impacto que han tenido las fibras ópticas con redes de Bragg, se ha comenzado a caracterizar su comportamiento en el entorno espacial obteniendo resultados esperanzadores [42][43]. Recientemente se ha implementado una red de sensores de fibra óptica con redes de Bragg en el demostrador del vehículo de evacuación de emergencia de la Estación Espacial Internacional. Está previsto que este sistema se integre en la primera versión del vehículo. Otras Agencias Espaciales como la de la República Popular China, están realizando importantes esfuerzos para incorporar sensores de fibra óptica en sus plataformas [44].

La relevancia e impacto de los sensores de fibra óptica en el sector aeroespacial es, por tanto, de gran importancia. Nuestro trabajo en este campo, ha obtenido como resultado el desarrollo de dos sensores: humedad relativa y temperatura. Teniendo en cuenta la alta sensibilidad a baja humedad y temperatura, respectivamente, y el intervalo de funcionamiento del sensor de temperatura (0°C-70°C), las aplicaciones directas de estos sensores pueden ser, entre otras, el control de las condiciones de habitabilidad de compartimentos presurizados o el control de cargas útiles de vuelos sub-orbitales (globos estratosféricos, por ejemplo).

Sin embargo, lo más relevante de este trabajo es el desarrollo de los fundamentos de estos sensores basados en el acoplamiento de modos guiados de la fibra óptica a una guía plana cuyo índice de refracción varía con las condiciones del entorno. Las aplicaciones concretas deben surgir de las necesidades específicas donde el desarrollo de los sensores tendrá un carácter más tecnológico. De esta forma, será posible elaborar sensores de presión, altas temperaturas, detección de gases, etc. fundamentados en idénticos principios. Una vez determinada la magnitud de interés a monitorizar, la investigación se centrará en la obtención de un material para formar la guía de ondas plana cuyo índice de refracción cambie con la magnitud de interés. De nuevo la elipsometría resultará una

técnica adecuada para la caracterización y análisis del comportamiento del material seleccionado. Por consiguiente, la investigación realizada es el inicio de una línea de interés para el sector aeroespacial a la que este trabajo aporta las bases y fundamentos para su desarrollo.

## 12.4. Conclusiones

---

Las duras condiciones ambientales del entorno espacial, junto con los exigentes requerimientos de los sistemas aeroespaciales presentan nuevas problemáticas y retos para el desarrollo de aplicaciones.

La elipsometría es una técnica de gran utilidad para el estudio de los efectos de los elementos ópticos en ese entorno. Asimismo, los sensores de fibra óptica son de gran interés en aplicaciones espaciales debido a sus características.

Por tanto, esta investigación puede considerarse como el paso inicial en una línea que estará fundamentada en los resultados de este trabajo. El objetivo principal consistirá en la obtención de aplicaciones específicas tanto en el estudio de materiales ópticos para espacio como en el desarrollo de sensores.

## 12.5. Referencias

---

- [1] R. H. Czichy, "Optical design and technologies for space instrumentation", Proceedings of Space Optics 1994: Space Instrumentation and Spacecraft Optics, SPIE 2210, 420-433, (1994).
- [2] M. Fruit, A. Gusarov, D. Doyle, G. Ulbrich, "Radiation impact on space borne optics. The "Dose coefficients" approach", Proceedings of EUROOPTO Conference on Photonics for Space and Radiation Environments, SPIE 3872, 60-71, (1999).
- [3] R. A. Synowicki, J. S. Hale, J. A. Woollam, "Atomic oxygen on thin film space coatings studied by spectroscopic ellipsometry, atomic force microscopy, and laser light scattering", AIAA-92-2172, 119-123, (1992).
- [4] Y. Li, J. A. Woollam, E. Franke, "Oxygen plasma effects on optical properties of ZnSe films", J. Vac. Sci. Tech. A 20, 693-701, (2002).
- [5] L. C. Sengupta, J. S. Brodtkin, W. Frnzen, P. L. Sagalyn, "Characterization of oxide formed on silicon by exposure to atomic oxygen in space", NASA-ID-19920022057, 1-23, (1992).
- [6] J. A. Vaughn, R. C. Linton, M. M. Fincknor, "Evaluation of atomic oxygen effects on metals and optical thin films on EOIM-3", AIAA-93-4104, 1-10, (1993).
- [7] G. L. Wrkman, G. W. Thompson, B. H. Nerren, H. D. Jr. Burns, "Inspection tools for aerospace critical surfaces", SPIE 3399, 33-44, (1998).
- [8] W. Thompson, "Ellipsometric verification and evaluation of clean surfaces", 4<sup>th</sup> Conference on Aerospace Materials, Processes and Environmental Technology, NASA-ID-20010067294, 1-9, (2001).
- [9] S. A. Alterovitz, H. J. Speier, R. M. Sieg, M. N. Dotos, J. E. Dunning, "New technique for oil backstreaming contamination measurements", J. Vac. Sci. Tech. A 10, 2099-2104, (1992).
- [10] Proyecto PNE-018.2001 perteneciente al Plan Nacional del Espacio.

- [11] E. Udd, "Fiber optic smart structures for aerospace applications", First European Conference on Smart Structures and Materials, SPIE 1777, 7-12, (1992).
- [12] P. Suopajarvi, V. Lyöri, S. Nissilä, H. Kopola, R. Johansson, "Cure and stress monitoring of composite using optical fibres", Smart Structures: Optical Instrumentation and Sensing Systems SPIE 2509, 2-8, (1995).
- [13] D. Kabashima, T. Ozaki, N. Takeda, "Strain and temperature monitoring in composite sandwich panels in space environment", 14<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 4185, 126-133, (2000).
- [14] G. A. Sanders, B. Szafraniec, R.-Y. Liu, M. S. Bielas, L. K. Strandjord, "Fiber-optic gyro development for broad range of applications", Fiber Optic and Laser Sensors XIII SPIE 2510, 2-11, (1995).
- [15] A. Wang, K. Murphy, R. May, G. Wang, S. Gollapudi, R. Claus, "High temperature strain, temperature and damage sensors for advanced aerospace materials", First European Conference on Smart Structures and Materials, SPIE 1777, 127-130, (1992).
- [16] J. A. Greene, T. A. Tran, K. A. Murphy, M. F. Gunther, R. G. May, R. O. Claus, "Applications of the extrinsic Fabry-Perot interferometer", Fiber Optic and Laser Sensors XIII SPIE 2510, 165-183, (1995).
- [17] J. S. Barton, J. M. Lilpatrick, W. N. MacPherson, J. D. C. Jones, K. S. Chana, J. S. Anderson, D. R. Buttsworth, T. V. Jones, "Optical fibre probes for total pressure and total temperature measurement in a turbine test rig", 13<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 3746, 612-615, (1999).
- [18] M. J. Gander, W. N. Macpherson, J. S. Barton, R. L. Reuben, J. D. C. Jones, R. Stevens, K. S. Chana, S. J. Anderson, T. V. Jones, "Embedded micromachined fiber optic Fabry-Perot pressure sensors in aerodynamics applications", 1<sup>st</sup> IEEE Conference on Sensors, 1-6, (2002).
- [19] L. Li, R. C. Tennyson, W. D. Morison, T. Alavie, "Fiber optic sensor for monitoring atomic oxygen erosion of polymer matrix composites", Photonics for Space Environments IV SPIE 2811, 298-309, (1996).
- [20] M. Trutzel, D. Betz, M. Holz, L. Staudigel, O. Hrumpholz, H.-F. Siegling, R. Sangkohl, W. Martin, H.-C. Mühlmann, T. Müllert, H. Ahrendt, "Investigation of fiber optic Bragg grating sensors for applications in the aviation industry", 13<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 3746, 624-627, (1999).
- [21] S. T. Vohra, M. D. Todd, G. A. Johnson, C. C. Chang, B. A. Danver, "Fiber Bragg grating sensor system for civil structure monitoring: applications and field test", 13<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 3746, 32-37, (1999).
- [22] Y. J. Rao, "Recent progress in in-fibre Bragg grating sensors: Applications", Optical and Fiber Optic Sensor Systems SPIE 3555, 429-441, (1998).
- [23] K. A. Murphy, V. Bhatia, R. O. Claus, P. Duncan, M. E. Jones, J. L. Grace, T. A. Tran, "Multiplexed extrinsic Fabry-Perot interferometers and applications", Distributed and Multiplexed Fiber Optic Sensors V SPIE 2507, 2-13, (1995).
- [24] "Application of photonics in avionics, statement of anticipated requirements", Society of British Aerospace Companies (1996).
- [25] M. Kobayashi, "Fiber optic sensors for Fly-by Light aircraft", 13<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 3746, 570-575, (1999).
- [26] G. M. Dobre, D. J. Webb, D. A. Jackson, J. Greenwood, K. Todd, P. Foote, "Optical interferometric sensors in avionics applications: FLAPS (Fly-by-Light Applications of Photonics Sensors)", 14<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 4185, 636-639, (2000).

- [27] J. J. Suter, "Optical communication systems for satellite applications", *Enabling Photonic Technologies for Aerospace Applications SPIE 3714*, 102-105, (1999).
- [28] M. N. Ott, "Fiber optic cable assemblies for space flight II: Thermal and radiation effects", *Photonics for Space Environments VI SPIE 3440*, 37-46, (1998).
- [29] M. N. Ott, J. W. Bretthauer, "Twelve-channel optical fiber connector assembly: from commercial off-the-shelf to space flight use", *Photonics for Space Environments VI SPIE 3440*, 57-68, (1998).
- [30] G. L. Jackson, K. A. LaBel, M. Flanagan, C. J. Dale, P. W. Marshall, R. K. Bonebright, J. H. Kim, E. Y. Chan, T. M. Bocek, C. White, "Microelectronics and photonics test bed dual-rate 1773 fiber optics data bus experiment", *Photonics for Space Environments IV SPIE 2811*, 116-127, (1996).
- [31] K. A. LaBel, M. Flanagan, G. L. Jackson, D. K. Hawkins, C. J. Dale, P. W. Marshall, D. Johnson, C. Seidleck, "Preliminary ground test radiation results of NASA's MPTB dual-rate 1773 experiment", *Photonics for Space Environments IV SPIE 2811*, 128-135, (1996).
- [32] R. K. Bonebright, J. H. Kim, R. A. Hughes, J. W. Clement, T. M. Bocek, E. Y. Chan, J. H. Nitardy, C.-S. Hong, "Development of dual-rate MIL-STD-1773<sup>a</sup> data bus transceiver", *Photonics for Space Environments IV SPIE 2811*, 142-1153, (1996).
- [33] J. M. Perotti, A. J. Eckhoff, "Sensor applications at Kennedy Space Center (KSC)", 1<sup>st</sup> IEEE Conference on Sensors, 1-6, (2002).
- [34] J. M. Perotti, A. J. Eckhoff, "Latest development in advanced sensors at Kennedy Space Center (KSC)", 1<sup>st</sup> IEEE Conference on Sensors, 1-5, (2002).
- [35] E. W. Taylor, "Advancement of radiation effects research in photonic technologies: application to space platforms and systems", *SPIE Critical Reviews CR66*, 58-92, (1997).
- [36] E. W. Taylor, M. Osinski, M. Watson, T. Svimonishvili, S. D. Pearson, J. Zetts, "Overview of photonic materials and components for application in space environments", *Photonic for Space and Radiation Environments SPIE 3872*, 72-83, (1999).
- [37] J. Troska, J. Batten, K. Gill, F. Vasey, "Radiation effects in commercial off-the-shelf single-mode optical fibres", *Photonic for Space Environments VI SPIE 3440*, 112-119, (1998).
- [38] H. Guerrero, I. Arruego, M. T. Alvarez, A. Alvarez-Herrero, D. Levy, J. Torres, A. Santamaría, F. J. López-Hernández, L. M. Hernanz, A. Barge, R. Huerta, C. Ferrer, "Optical wireless for intra-Satellite communications (OWLS)", 3<sup>rd</sup> Round Table on Micro/Nano-Technologies for Space, ESA WPP-174, 101-127 (2000).
- [39] 6<sup>th</sup> European Conference on Radiation and its Effects on Components and Systems, RADECS, Grenoble, 14-17 de septiembre de 2001.
- [40] A. Kurokawa, T. Hirado, H. Tada, H. Narise, Y. Hayakawa, I. Nakati, H. Saito, "Flight test of a fiber-optic gyroscope aboard a space rocket", 7<sup>th</sup> Optical Fiber Sensors Conference SPIE 19-22, (1990).
- [41] A. Kurokawa, "Space Applications of IFOG", 11<sup>th</sup> Optical Fiber Sensors Conference, 70-71, (1996).
- [42] A. I. Gusarov, D. S. Starodubov, F. Berghmans, O. Deparis, Y. Defosse, A. Fernandez fernandez, M. Décréton, P. Mégret, M. Blondel, "Comparative study of MGy dose level  $\gamma$  radiation effect on FBGs written in different fibers", 13<sup>th</sup> International Conference on Optical Fiber Sensors, SPIE 3746, 608-611, (1999).
- [43] E. W. Taylor, K. Hullick, J. M. Battiato, K. A. D. Sanchez, J. E. Winter, A. Pirich, "Response of germania doped fiber Bragg gratings in radiations environments", *Enabling Photonic Technologies for Aerospace Applications SPIE 3714*, 106-113, (1999).
- [44] Y. Liao, "Optical fiber sensors for space in China", *Photonic for Space Environments V SPIE 3124*, 130-136, (1997).

# Sección VII

## Conclusiones

13. Conclusiones finales



# 13

## Conclusiones finales

Se presentan las conclusiones finales del trabajo de investigación descrito en esta memoria.

### INDICE

- 13.1. Conclusiones finales
- 13.2. Publicaciones y comunicaciones

### 13.1. Conclusiones finales

---

A continuación se exponen las principales conclusiones de este trabajo:

#### CARACTERIZACIÓN ELIPSOMÉTRICA DE RECUBRIMIENTOS DE TiO<sub>2</sub>

- 1) El estudio elipsométrico de recubrimientos de TiO<sub>2</sub> depositados por evaporación ha permitido establecer una relación entre la nanoestructura porosa del material y sus propiedades ópticas. Ha quedado demostrada la influencia de la humedad relativa ambiental en las propiedades ópticas de estos recubrimientos, así como algunos de los parámetros fundamentales del crecimiento como la naturaleza del sustrato, el espesor del recubrimiento y la posición en la calota de evaporación. También se ha comprobado que cuanto menor es la temperatura del sustrato durante el crecimiento, más acusada es la porosidad, inhomogeneidad (perfil del índice de refracción con el espesor) y anisotropía del recubrimiento debido a que su nanoestructura columnar es más acusada.
- 2) Las medidas elipsométricas de la isoterma de adsorción de agua de este material han permitido seleccionar al TiO<sub>2</sub> evaporado como material para el desarrollo de sensores ópticos de humedad, ya que el valor del índice de refracción cambia apreciablemente con la humedad ambiental y su dependencia no presenta histéresis. Asimismo, estos resultados alertan sobre la posibilidad de inestabilidades en la respuesta de elementos ópticos que estén compuestos por estos recubrimientos ante cambios en las condiciones ambientales.
- 3) La medida de la adsorción de agua con técnicas elipsométricas del recubrimiento de TiO<sub>2</sub> ha permitido extraer información sobre la distribución del tamaño y la forma de los poros mediante la aplicación del método de Pierce. La elipsometría, técnica no-invasiva y no-destructiva, ha resultado especialmente adecuada para el análisis de capas finas de materiales porosos, ya que no es posible caracterizarlas con las técnicas habituales de medida de adsorción de gases (métodos gravimétricos, volumétricos, etc.).

#### SENSOR DE HUMEDAD

- 4) Se ha desarrollado un sensor de humedad de fibra óptica. Está basado en el acoplamiento del campo evanescente de una fibra óptica tipo D a una guía de ondas plana de TiO<sub>2</sub> poroso depositada por evaporación.
- 5) Se ha estudiado la respuesta óptica del sensor obteniéndose una curva sin histéresis del desplazamiento de las resonancias durante un ciclo de adsorción-desorción de agua. El sensor tiene una alta sensibilidad ( $0.46 \pm 0.03$  nm/%) y una respuesta lineal para baja humedad relativa (0%-15%). Mediante un modelo teórico sencillo y la introducción de los resultados obtenidos del análisis elipsométrico de una muestra testigo, se ha simulado la respuesta óptica del sensor de humedad obteniendo un excelente acuerdo con los datos experimentales. La respuesta óptica del sensor depende directamente de la forma y el tamaño de los poros del material. Por tanto, la respuesta del mismo puede ser diseñada controlando las características de los poros del material.
- 6) El método de Pierce para la obtención de la distribución de tamaño de poro también se ha aplicado, de forma novedosa, a los datos de los desplazamientos con la humedad relativa de las resonancias en la respuesta espectral del sensor de

humedad. El contraste entre los resultados de este estudio y los obtenidos de las medidas elipsométricas sobre la muestra testigo han permitido la caracterización de la nanoestructura porosa del  $\text{TiO}_2$  evaporado y su repercusión sobre las propiedades ópticas.

#### **SENSOR DE TEMPERATURA**

- 7) Se ha desarrollado un sensor de temperatura de fibra óptica basado en el acoplamiento del modo propagado por una fibra óptica tipo D a una guía de ondas plana de fotopolímero. El sensor tiene una respuesta lineal en el intervalo de 26°C a 40°C (extensible al intervalo de 10°C a 80°C) y una alta sensibilidad ( $-0.97 \pm 0.02 \text{ nm}^\circ\text{C}$ ). La respuesta óptica del sensor de temperatura se ha simulado mediante un modelo teórico sencillo obteniendo un excelente acuerdo con los datos experimentales.
- 8) La utilización de un material fotosensible polimérico introduce la posibilidad al grabado holográfico de redes de difracción en la capa depositada sobre la fibra óptica tipo D. Una vez realizadas las primeras pruebas satisfactorias de grabado de redes mediante campos evanescentes, la línea de investigación queda abierta teniendo como objetivo inmediato la obtención de una respuesta espectral adecuada.

#### **APLICACIONES AEROESPACIALES**

- 9) La elipsometría es una técnica de gran utilidad para el estudio de los efectos del entorno espacial (radiación, vacío, etc.) en elementos ópticos como vidrios, filtros interferenciales y recubrimientos en general. Asimismo, los sensores de fibra óptica basados en fibras de tipo D son de gran interés en aplicaciones espaciales debido a sus características específicas. En concreto los sensores desarrollados en este trabajo pueden utilizarse para el control de las condiciones de habitabilidad de compartimentos presurizados o el control de cargas útiles en vuelos sub-orbitales (globos estratosféricos, por ejemplo). Por tanto, esta investigación puede considerarse como el paso inicial de una línea, fundamentada en los resultados de este trabajo, cuyo objetivo principal consistirá en la obtención de aplicaciones específicas tanto en el estudio de materiales ópticos para espacio como en el desarrollo de sensores.

## **13.2. Publicaciones y comunicaciones**

---

Esta investigación ha dado lugar a las siguientes publicaciones en revistas científicas internacionales y comunicaciones en congresos internacionales:

### **ARTÍCULOS CIENTÍFICOS**

- [1] A. Alvarez-Herrero, A. J. Fort, H. Guerrero, E. Bernabeu, "Ellipsometric characterization and influence of relative humidity on TiO<sub>2</sub> layers optical properties", *Thin Solid Films* 349, 212-219 (1999).
- [2] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, T. Belenguer, D. Levy "High-sensitivity temperature sensor based on overlay on side-polished fibers", *IEEE Photonics Technology Letters* 12, 1043-1045 (2000).
- [3] A. Alvarez-Herrero, R. L. Heredero, E. Bernabeu, D. Levy, "Adsorption of water on porous Vycor glass studied by ellipsometry", *Applied Optics* 40, 527-532 (2001).
- [4] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, E. Bernabeu, D. Levy, "Analysis of nanostructured porous films by measuring adsorption isotherms with optical fiber and ellipsometry" se publicará en *Applied Optics*, noviembre de 2002.
- [5] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, D. Levy, "High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers", se publicará en *IEEE Sensor Journal* en 2003.

### **COMUNICACIONES EN CONGRESOS INTERNACIONALES**

- [1] A. Alvarez-Herrero, T. L. Soriano, H. Guerrero, A. J. Fort, J. L. Escudero, "Ellipsometric regression results on TiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> layers and multilayers", *Workshop International on Spectroscopic Ellipsometry, WISE 95*, Erlangen, Alemania, Febrero de 1995 (Póster).
- [2] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, D. Levy, E. Bernabeu, "Inhomogeneity of porous nanostructured films: Optical analysis of TiO<sub>2</sub> using water adsorption", *Workshop International on Spectroscopic Ellipsometry, WISE 01*, Mons, Bélgica, Octubre de 2001 (Póster).
- [3] A. Alvarez-Herrero, H. Guerrero, D. Levy, "High-sensitivity sensor of low relative humidity based on overlay on side-polished fibers", *IEEE Sensor 2002 Conference*, Orlando, EEUU, 11-14 Junio de 2002 (Comunicación oral).

# **Anexo I**

## **Códigos de clasificación**

<b>GRUPO DE CÓDIGOS DE CLASIFICACIÓN</b>	<b>Mundo</b>	<b>España</b>
Códigos más citados dentro del grupo (nº de registros)		
A0630C SPATIAL-VARIABLES-MEASUREMENT (465)	1,11% (465)	0,86% (4)
A0760F OPTICAL-POLARIMETRY-AND-ELLIPSOMETRY (3050)	7,31% (3050)	1,38% (42)
A0765. OPTICAL-SPECTROSCOPY-AND-SPECTROMETERS (112)	0,54% (227)	1,32% (3)
OPTICAL COATINGS AND FILTERS		
A4278H Optical-coatings (135)	0,81% (336)	1,79% (6)
A4280X Optical-coatings (161)		
A5250 PLASMA PRODUCTION & HEATING		
A5275R Plasma-applications-in-manufacturing-and-materials-processing (201)	0,81% (336)	2,38% (8)
A6140. AMORPHOUS-AND-POLYMERIC-MATERIALS (331)		
A6140K Structure-of-polymers-elastomers-and-plastics (157)	1,27% (529)	4,35% (23)
A6170. DEFECTS-IN-CRYSTALS		
A6170A Annealing-processes (270)	2,17% (904)	2,77% (25)
A6170T Doping-and-implantation-of-impurities (329)		
A6170W Impurity-concentration-distribution-and-gradients (128)		
A6180. RADIATION-DAMAGE-AND-OTHER-IRRADIATION-EFFECTS		
A6180B Ultraviolet-visible-and-infrared-radiation-effects (171)	1,32% (549)	1,28% (7)
A6180J Ion-beam-effects (280)		
A6220. MECHANICAL-PROPERTIES-OF-SOLIDS-RELATED-TO-MICROSCOPIC-STRUCTURE		
A6220M Fatigue-brittleness-fracture-and-cracks (97)	0,61% (253)	3,16% (8)
A6220P Tribology (66)		
A6470. PHASE-EQUILIBRIA-PHASE-TRANSITIONS-AND-CRITICAL-POINTS		
A6470K Solid-solid-transitions (72)	0,58% (244)	0,00% (0)
A6470M Transitions-in-liquid-crystals (50)		
A6475. SOLUBILITY-SEGREGATION-AND-MIXING (68)	0,16% (68)	8,82% (6)
A6480E STOICHIOMETRY-AND-HOMOGENEITY (68)		
A6480G Microstructure (242)	1,08% (451)	3,10% (14)
A6810. FLUID-SURFACES-AND-INTERFACES-WITH-FLUIDS (67)		
A6810C Fluid-surface-energy-surface-tension-interface-tension-angle-of-contact-etc (102)	1,24% (517)	0,39% (2)
A6817. Monolayers-and-Langmuir-Blodgett-films (216)		
A6820. SOLID-SURFACE-STRUCTURE (987)	2,37% (987)	1,52% (15)
A6845. SOLID-FLUID-INTERFACE-PROCESSES (132)		
A6845B Sorption-equilibrium-at-solid-fluid-interfaces (132)	1,23% (513)	0,00% (0)
A6845D Evaporation-and-condensation-adsorption-and-desorption-kinetics (249)		
A6848. SOLID-SOLID-INTERFACES (307)	0,74% (307)	0,65% (2)
A6855. THIN-FILM-GROWTH-STRUCTURE-AND-EPITAXY (3027)	7,26% (3027)	2,84% (86)
A6860. PHYSICAL-PROPERTIES-OF-THIN-FILMS-NONELECTRONIC (407)	0,98% (407)	2,70% (11)
A6865. LAYER-STRUCTURES-INTERCALATION-COMPOUNDS-AND-SUPERLATTICES-GROWTH-STRUCTURE-ETC. (292)	0,70% (292)	0,68% (2)

<b>GRUPO DE CÓDIGOS DE CLASIFICACIÓN</b> Códigos más citados dentro del grupo (nº de registros)	Mundo	España
<b>A7125. NONLOCALIZED-SINGLE-PARTICLE-ELECTRONIC-STATES</b> A7125T Band-structure-of-crystalline-semiconductor-compounds-and-insulators (201)	0,91% (380)	2,11% (8)
<b>A7145. COLLECTIVE-EFFECTS</b> A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons (720)	1,75% (730)	2,05% (15)
<b>7200. ELECTRONIC-TRANSPORT-IN-CONDENSED-MATTER</b> A7240. Photoconduction-and-photovoltaic-effects-photodielectric-effects (90) A7280C Conductivity-of-elemental-semiconductors (87)	1,45% (605)	1,82% (11)
<b>A7300. ELECTRONIC -STRUCT.&amp;-ELECTRICAL-PROP.-OF-SURFACES-INTERFACES-THIN-FILMS</b> A7320A Surface-states-band-structure-electron-density-of-states (96) A7320D Electron-states-in-low-dimensional-structures (96) A7320M Collective-excitations-surface-states (110) A7340L Semiconductor-to-semiconductor-contacts-p-n-junctions-and-heterojunctions (106) A7340Q Metal-insulator-semiconductor-structures (212) A7360F Electronic-properties-of-semiconductor-thin-films (147) A7360H Electrical-properties-of-insulators-thin-filmslow-dimensional-structures (146)	3,39% (1416)	1,20% (17)
<b>A7400. SUPERCONDUCTIVITY</b> A7470V Perovskite-phase-superconductors (141) A7475. Superconducting-films (51)	0,81% (337)	0,59% (2)
<b>A7700. DIELECTRIC-PROPERTIES-AND-MATERIALS</b> A7720. Dielectric-permittivity (353) A7755. Dielectric-thin-films (306)	2,28% (950)	1,68% (16)
<b>A7820. OPTICAL-PROPERTIES-OF-BULK-MATERIALS</b> A7820D Optical-constants-and-parameters (2917)	9,15% (3818)	1,57% (60)
<b>A7830. INFRARED-AND-RAMAN-SPECTRA-AND-SCATTERING</b> A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals (753) A7830L Infrared-and-Raman-spectra-in-disordered-solids (286)	3,16% (1318)	3,64% (48)
<b>A7840. VISIBLE-AND-ULTRAVIOLET-SPECTRA</b> A7840H Visible-and-ultraviolet-spectra-of-other-nonmetals (410)	1,90% (791)	1,90% (15)
<b>A7855. PHOTOLUMINESCENCE-CONDENSED-MATTER</b> A7855D Photoluminescence-in-tetrahedrally-bonded-nonmetals (76)	0,46% (193)	0,00% (0)
<b>A7865. OPTICAL-PROPERTIES-OF-THIN-FILMS (388)</b> A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films (2124)	9,48% (3955)	2,45% (97)
<b>A7920. IMPACT-PHENOMENA</b> A7920F Electron-impact-Auger-emission (188) A7920N Atom—molecule--and-ion-surface-impact-and-interactions (354)	1,50% (624)	2,88% (18)
<b>A7960. PHOTOEMISSION-AND-PHOTOELECTRON-SPECTRA-CONDENSED-MATTER</b> A7960E Photoelectron-spectra-of-semiconductors-and-insulators (271) A7960G Photoelectron-spectra-of-composite-surfaces (126)	1,05% (438)	2,97% (13)

<b>GRUPO DE CÓDIGOS DE CLASIFICACIÓN</b> Códigos más citados dentro del grupo (nº de registros)	Mundo	España
<b>A8115. METHODS-OF-THIN-FILM-DEPOSITION</b> A8115C Deposition-by-sputtering (361) A8115G Vacuum-deposition (377) A8115H Chemical-vapour-deposition (1022) A8115I Pulsed-laser-deposition (138) A8115J Ion-plating-and-other-vapour-deposition (213) A8115L Deposition-from-liquid-phases-melts-and-solutions (235)	5,91% (2464)	3,17% (78)
<b>A8140. TREATMENT-OF-MATERIALS-AND-ITS-EFFECTS-ON-MICROSTRUCTURES-AND-PROPERTIES</b> A8140G Other-heat-and-thermomechanical-treatments (177)	1,12% (466)	1,93% (9)
<b>A8160. CORROSION-OXIDATION-ETCHING-AND-OTHER-SURFACE-TREATMENTS (203)</b> A8160B Metals-and-alloys (345) A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology (784)	3,46% (1444)	1,39% (20)
<b>A8245. ELECTROCHEMISTRY-AND-ELECTROPHORESIS (226)</b>	0,54% (226)	0,00% (0)
<b>A8265. SURFACE-PROCESSES</b> A8265J Heterogeneous-catalysis-at-surfaces-and-other-surface-reactions (177) A8265M Sorption-and-accommodation-coefficients-surface-chemistry (130)	0,84% (349)	0,86% (3)
<b>A8280. CHEMICAL-ANALYSIS-AND-RELATED-PHYSICAL-METHODS-OF-ANALYSIS</b> A8280D Electromagnetic-radiation-spectrometry-chemical-analysis (95) A8280P Electron-spectroscopy-for-chemical-analysis-photoelectron-Auger-spectroscopy-etc. (187)	1,13% (470)	2,55% (12)
<b>TOTAL</b> El resto de los códigos de clasificación (17,19 %) está distribuido entre 637 con un peso inferior al 0,25 %	82,81 % (34540)	1,89 % (707)

# **Anexo II**

## **Informes de autor**

## Woollam-JA

---

### Afiliciones conocidas

J.A. Woollam Co. Inc., Lincoln, NE, USA  
 Centre Microelectron. & Opt. Mater. Res., Lincoln, NE, USA  
 Woollam (J.A.) & Co. Inc., Lincoln, NE, USA  
 Dept. Electr. Eng., Nebraska Univ., Lincoln, NE, USA

### Trabajos

**Totales:** 170 publicaciones, de las cuales 15 son de conferencias.  
 Su 'autoría media' en ellas es del 17%, y es **primer autor** de 16 (el 9%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

23 sobre aplicaciones, 164 prácticos, 17 experimentales, 3 teóricos,  
 2 de novedades, 0 de tipo general, 0 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

34 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 30 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 16 ---- ---- No consta  
 10 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&-Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)  
 9 0277-786X Proc.-SPIE --The-International-Society-for-Optical-Engineering  
 6 0163-1829 Physical-Review-B-(Condensed-Matter)  
 6 0277-9374 Applied-Physics-Communications  
 5 0003-6951 Applied-Physics-Letters  
 5 0734-211X J.-Vacuum-Science-&-Technology-B-(Microelectronics-Processing-and-Phenomena)

Listados 121 artículos en 9 revistas.

Quedan sin listar 49 artículos en otras 33 revistas.

### Temas tratados, codificados: frecuencia, código, tema

73 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 59 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 49 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films  
 47 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy  
 24 A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals  
 22 B2520D II-VI-and-III-V-semiconductors  
 22 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 20 A7820L Magneto-optical-effects-condensed-matter  
 19 A6820. Solid-surface-structure  
 18 A7865E Optical-properties-of-metallic-thin-films  
 18 A6865. Layer-structures-intercalation-compounds-and-superlattices-growth-structure-and-nonelectronic-properties  
 11 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology  
 11 A7570F Magnetic-ordering-in-multilayers  
 10 B0510D Epitaxial-growth  
 10 A8115H Chemical-vapour-deposition  
 10 A7550R Magnetism-in-interface-structures  
 10 A0630C Spatial-variables-measurement  
 9 B2550E Surface-treatment-for-semiconductor-devices  
 9 B2520C Elemental-semiconductors  
 9 A8115C Deposition-by-sputtering

Listadas 460 referencias a 20 temas.

Quedan sin listar 331 referencias a otros 138 temas.

Además hay 61 referencias a temas no fichados.

### Temas tratados, descriptores: frecuencia, código (y frec. total), descriptor

146 0834 ellipsometry  
 51 0063 III-V-semiconductors  
 39 1615 optical-constants  
 38 0972 gallium-arsenide  
 32 0613 dielectric-function  
 31 0227 aluminium-compounds  
 27 1128 infrared-spectra  
 25 2017 refractive-index  
 24 2233 sputtered-coatings

23 2145 silicon-compounds  
 21 2100 semiconductor-epitaxial-layers  
 17 2143 silicon  
 15 2121 semiconductor-thin-films  
 15 1119 indium-compounds  
 14 2407 thin-films  
 14 2402 thickness-measurement  
 14 2335 surface-topography  
 14 0831 elemental-semiconductors  
 14 0072 Kerr-magneto-optical-effect  
 13 2101 semiconductor-growth  
 Listadas 587 referencias a 20 descriptores.  
 Quedan sin listar 661 referencias a otros 228 descriptores.  
 Además hay 150 referencias a descriptores no fichados.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

49/98 Snyder-PG	29/01 Tiwald-TE
28/98 Johs-B	22/01 Schubert-M
19/93 Alterovitz-SA	19/01 Thompson-DW
18/98 McGahan-WA	16/00 Herzinger-CM
15/86 Bu-Abbud-GH	12/01 Hilfiker-JN

más otros 209 colaboradores.

## Collins-RW

**Afiliciones conocidas**

Mater. Res. Lab., Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA  
 BP America Res. & Dev., Cleveland, OH, USA  
 Standard Oil Res., Cleveland, OH, USA  
 Corp. Res. Center, Standard Oil Co., Cleveland, OH, USA

**Trabajos**

**Totales:** 164 publicaciones, de las cuales 85 son de conferencias.  
 Su 'autoría media' en ellas es del 27%, y es **primer autor** de 48 (el 29%)

**Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:**

25 sobre aplicaciones, 160 prácticos, 7 experimentales, 3 teóricos,  
 3 de novedades, 0 de tipo general, 2 sobre costes, y 0 bibliográficos.

**Revistas en las que ha publicado** (nº artículos, ISSN o ISBN):

23 0003-6951 Applied-Physics-Letters  
 18 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 17 ---- ---- No consta  
 15 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 12 0022-3093 J.-Non-Crystalline-Solids  
 12 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)  
 7 0034-6748 Review -of-Scientific-Instruments  
 5 0740-3232 J.-Optical-Society-of-America-A-(Optics-and-Image-Science)

Listados 109 artículos en 8 revistas.

Quedan sin listar 55 artículos en otras 35 revistas.

**Temas tratados, codificados:** frecuencia, código, tema

111 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy  
 66 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films  
 59 A8115H Chemical-vapour-deposition  
 48 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 46 B0520F Vapour-deposition  
 41 B2520C Elemental-semiconductors  
 36 B2520F Amorphous-and-glassy-semiconductors  
 32 A8630J Photoelectric-conversion-solar-cells-and-arrays  
 30 B8420. Solar-cells-and-arrays  
 27 A6820. Solid-surface-structure  
 26 A6140. Amorphous-and-polymeric-materials  
 24 A7820D Optical-constants-and-parameters

24 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 17 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology  
 14 A8115C Deposition-by-sputtering  
 13 A5275R Plasma-applications-in-manufacturing-and-materials-processing  
 12 B2550E Surface-treatment-for-semiconductor-devices  
 12 A8115J Ion-plating-and-other-vapour-deposition  
 12 A6848. Solid-solid-interfaces  
 12 A6480G Microstructure  
 Listadas 662 referencias a 20 temas.  
 Quedan sin listar 299 referencias a otros 130 temas.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

142 0834 ellipsometry  
 97 0831 elemental-semiconductors  
 88 2143 silicon  
 88 0235 amorphous-semiconductors  
 87 1084 hydrogen  
 68 2121 semiconductor-thin-films  
 56 2101 semiconductor-growth  
 45 0613 dielectric-function  
 40 1596 nucleation  
 39 1838 plasma-CVD  
 34 2167 solar-cells  
 32 1839 plasma-CVD-coatings  
 23 2145 silicon-compounds  
 21 1615 optical-constants  
 20 2335 surface-topography  
 19 0841 energy-gap  
 16 2233 sputtered-coatings  
 16 1178 interface-structure  
 16 0608 diamond  
 14 2331 surface-structure

Listadas 961 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 603 referencias a otros 225 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

52/02 Wronski-CR	33/99 An-I
25/96 Nguyen-HV	25/01 Messier-R
21/00 Fujiwara-H	18/01 Rovira-PI
17/98 Yiwei-Lu	17/01 Joohyun-Koh
17/00 Koh-J	16/88 Cavese-JM

más otros 113 colaboradores.

## Aspnes-DE

**Afiliciones conocidas**

Dept. Phys., North Carolina State Univ., Raleigh, NC, USA  
 Bellcore, Red Bank, NJ, USA  
 Bell Commun. Res. Inc., Murray Hill, NJ, USA  
 Bell Commun. Res. Inc., Red Bank, NJ, USA  
 Bell Commun. Res., Murray Hill, NJ, USA

**Trabajos**

**Totales:** 163 publicaciones, de las cuales 82 son de conferencias.

Su 'autoría media' en ellas es del 38%, y es **primer autor** de 76 (el 47%)

**Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:**

16 sobre aplicaciones, 123 prácticos, 32 experimentales, 6 teóricos,  
 13 de novedades, 0 de tipo general, 4 sobre costes, y 0 bibliográficos.

**Revistas en las que ha publicado** (nº artículos, ISSN o ISBN):

17 0003-6951 Applied-Physics-Letters  
 12 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 10 ---- No consta

10 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 9 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&-Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)  
 8 0277-786X Proc.-SPIE --The-International-Society-for-Optical-Engineering  
 8 0163-1829 Physical-Review-B-(Condensed-Matter)  
 7 0039-6028 Surface-Science  
 7 0030-3941 J.-Optical-Society-of-America  
 7 0003-6935 Applied-Optics

Listados 95 artículos en 10 revistas.

Quedan sin listar 66 artículos en otras 40 revistas.

Además hay 2 revistas no fichadas.

**Temas tratados, codificados:** frecuencia, código, tema

65 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 50 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 49 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy  
 36 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films  
 36 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 34 B2520D II-VI-and-III-V-semiconductors  
 24 B0510D Epitaxial-growth  
 22 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology  
 21 A8115G Vacuum-deposition  
 19 A6820. Solid-surface-structure  
 17 B2550E Surface-treatment-for-semiconductor-devices  
 13 A7840F Visible-and-ultraviolet-spectra-of-tetrahedrally-bonded-nonmetals  
 13 A6848. Solid-solid-interfaces  
 11 A8115H Chemical-vapour-deposition  
 9 B2520C Elemental-semiconductors  
 9 A0760H Optical-refractometry-and-reflectometry  
 8 B2530F Metal-insulator-semiconductor-structures  
 8 A7865. Optical-properties-of-thin-films  
 7 B0520F Vapour-deposition  
 7 A7865K Optical-properties-of-III-V-and-II-VI-semiconductors-thin-filmslow-dimensional-structures

Listadas 458 referencias a 20 temas.

Quedan sin listar 273 referencias a otros 138 temas.

Además hay 17 referencias a temas no fichados.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

136 0834 ellipsometry  
 61 0613 dielectric-function  
 58 0063 III-V-semiconductors  
 38 2143 silicon  
 37 0831 elemental-semiconductors  
 36 2101 semiconductor-growth  
 34 0972 gallium-arsenide  
 33 2100 semiconductor-epitaxial-layers  
 26 2013 reflectivity  
 23 0227 aluminium-compounds  
 17 0973 gallium-compounds  
 15 0861 etching  
 14 2554 wide-band-gap-semiconductors  
 14 1119 indium-compounds  
 13 2505 vapour-phase-epitaxial-growth  
 13 2145 silicon-compounds  
 13 2121 semiconductor-thin-films  
 12 2520 visible-and-ultraviolet-spectra-of-inorganic-solids  
 12 2331 surface-structure  
 12 1505 molecular-beam-epitaxial-growth

Listadas 617 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 560 referencias a otros 228 descriptores.

Además hay 40 referencias a descriptores no fichados.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

36/00 [Ninguno]	14/88 Studna-AA
13/93 Quinn-WE	12/01 Edwards-NV
12/00 Yoo-SD	11/99 Rossow-U
11/84 Theeten-JB	10/94 Schwarz-SA

10/94 Nahory-RE  
más otros 197 colaboradores.

10/93 Gregory-S

## Drevillon-B

### Afiliciones conocidas

Lab. de Phys. des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytech., Palaiseau, France

Lab. de Phys. des Interfaces et Couches Minces, Ecole Polytech., Palaiseau, France

Lab. de Physique des Interfaces et des Couches M...

### Trabajos

**Totales:** 155 publicaciones, de las cuales 88 son de conferencias.

Su '**autoría media**' en ellas es del 28%, y es **primer autor** de 30 (el 19%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

23 sobre aplicaciones, 152 prácticos, 10 experimentales, 5 teóricos,

3 de novedades, 0 de tipo general, 1 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

25 0040-6090 Thin-Solid-Films

20 0022-3093 J.-Non-Crystalline-Solids

16 0021-8979 J.-Applied-Physics

13 0003-6951 Applied-Physics-Letters

9 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&-Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)

8 0277-786X Proc.-SPIE --The-International-Society-for-Optical-Engineering

7 ---- ---- No consta

7 0034-6748 Review-of-Scientific-Instruments

5 0003-6935 Applied-Optics

Listados 110 artículos en 9 revistas.

Quedan sin listar 45 artículos en otras 32 revistas.

### Temas tratados, codificados: frecuencia, código, tema

95 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy

60 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films

55 A8115H Chemical-vapour-deposition

51 B0520F Vapour-deposition

47 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry

42 B2520C Elemental-semiconductors

30 B2520F Amorphous-and-glassy-semiconductors

30 A7830L Infrared-and-Raman-spectra-in-disordered-solids

25 A6140. Amorphous-and-polymeric-materials

22 A8115J Ion-plating-and-other-vapour-deposition

21 A7820D Optical-constants-and-parameters

16 A6848. Solid-solid-interfaces

16 A6350. Vibrational-states-in-disordered-systems

13 A6820. Solid-surface-structure

11 A6830. Dynamics-of-solid-surfaces-and-interface-vibrations

10 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology

10 A6180J Ion-beam-effects

9 A8160J Surface-treatment-and-degradation-of-polymers-and-plastics

9 A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals

9 A6822. Surface-diffusion-segregation-and-interfacial-compound-formation

Listadas 581 referencias a 20 temas.

Quedan sin listar 315 referencias a otros 138 temas.

Además hay 5 referencias a temas no fichados.

### Temas tratados, descriptores: frecuencia, código (y frec. total), descriptor

128 0834 ellipsometry

85 0831 elemental-semiconductors

83 2143 silicon

73 1084 hydrogen

69 0235 amorphous-semiconductors

55 2121 semiconductor-thin-films

45 2101 semiconductor-growth  
 43 2145 silicon-compounds  
 31 1847 plasma-deposition  
 28 1846 plasma-deposited-coatings  
 24 1838 plasma-CVD  
 24 1131 infrared-spectra-of-inorganic-solids  
 23 1128 infrared-spectra  
 16 1839 plasma-CVD-coatings  
 16 1178 interface-structure  
 14 2017 refractive-index  
 13 1596 nucleation  
 13 0613 dielectric-function  
 13 0352 bonds-chemical  
 12 2511 vibrational-modes

Listadas 808 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 587 referencias a otros 228 descriptores.

Además hay 11 referencias a descriptores no fichados.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

20/99 Godet-C	20/01 Roca-i-Cabarrocas-P
17/02 Bulkin-P	14/96 Ossikovski-R
13/02 Heitz-T	12/98 [Ninguno]
12/01 Brenot-R	11/98 Kildemo-M
11/97 Vallon-S	11/01 Bouree-JE

más otros 100 colaboradores.

## Cardona-M

### Afiliciones conocidas

Max-Planck-Inst. fur Festkorperforschung, Stuttgart, Germany

### Trabajos

**Totales:** 123 publicaciones, de las cuales 33 son de conferencias.

Su 'autoría media' en ellas es del 18%, y es **primer autor** de 2 (el 2%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

5 sobre aplicaciones, 113 prácticos, 23 experimentales, 0 teóricos,  
 1 de novedades, 0 de tipo general, 6 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

54 0163-1829 Physical-Review-B-(Condensed-Matter)  
 10 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 10 0921-4534 Physica-C  
 10 0038-1098 Solid-State-Communications  
 7 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 6 0370-1972 Physica-Status-Solidi-B

Listados 97 artículos en 6 revistas.

Quedan sin listar 26 artículos en otras 18 revistas.

### Temas tratados, codificados: frecuencia, código, tema

50 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 50 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 37 A7470V Perovskite-phase-superconductors  
 29 A7125T Band-structure-of-crystalline-semiconductor-compounds-and-insulators  
 23 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films  
 23 A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals  
 15 A7138. Polarons-and-electron-phonon-interactions  
 14 A7135. Excitons-and-related-phenomena  
 14 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 12 A7720. Dielectric-permittivity  
 10 A7125R Band-structure-of-crystalline-elemental-semiconductors  
 9 A7820H Piezo--elasto--and-acousto-optical-effects-condensed-matter  
 8 A7460M Material-effects-on-Tsub-c-K-critical-currents-in-type-II-superconductors

8 A6320K Phonon-electron-interactions  
 7 A7320D Electron-states-in-low-dimensional-structures  
 7 A7170E Spin-orbit-coupling-Zeeman-Stark-and-strain-splitting-condensed-matter  
 6 A7840H Visible-and-ultraviolet-spectra-of-other-nonmetals  
 6 A7840F Visible-and-ultraviolet-spectra-of-tetrahedrally-bonded-nonmetals  
 5 B2520D II-VI-and-III-V-semiconductors  
 5 A7430M Optical-properties-of-superconductors  
 Listadas 338 referencias a 20 temas.  
 Quedan sin listar 169 referencias a otros 90 temas.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

99 0834 ellipsometry  
 68 0613 dielectric-function  
 43 0063 III-V-semiconductors  
 38 1062 high-temperature-superconductors  
 31 2568 yttrium-compounds  
 30 0305 barium-compounds  
 26 0302 band-structure-of-crystalline-semiconductors-and-insulators  
 22 0972 gallium-arsenide  
 22 0831 elemental-semiconductors  
 19 2143 silicon  
 19 1615 optical-constants  
 18 0806 electron-phonon-interactions  
 18 0227 aluminium-compounds  
 15 2013 reflectivity  
 15 0872 excitons  
 15 0841 energy-gap  
 14 2119 semiconductor-superlattices  
 13 0993 germanium  
 12 1751 permittivity  
 11 0062 II-VI-semiconductors

Listadas 548 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 449 referencias a otros 193 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

27/97 Kircher-J	23/93 Garriga-M
23/01 Humlicek-J	15/90 Vina-L
13/95 Logothetidis-S	12/99 Santos-PV
11/93 Gopalan-S	10/87 Lautenschlager-P
9/98 Henn-R	9/95 Etchegoin-P

más otros 168 colaboradores.

## Irene-EA

### Afiliciones conocidas

Dept. Chem., North Carolina Univ., Chapel Hill, NC, USA  
 Thomas J. Watson Res. Center, IBM Corp., Yorktown Heights, NY, USA  
 IBM Thomas J. Watson Res. Center, Yorktown Heights, NY, USA

### Trabajos

**Totales:** 118 publicaciones, de las cuales 47 son de conferencias.

Su 'autoría media' en ellas es del 27%, y es **primer autor** de 16 (el 14%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

18 sobre aplicaciones, 115 prácticos, 8 experimentales, 1 teóricos,  
 1 de novedades, 0 de tipo general, 1 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

24 0013-4651 J.-Electrochemical-Society  
 18 0734-211X J.-Vacuum-Science-&-Technology-B-(Microelectronics-Processing-and-Phenomena)  
 16 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&-Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)  
 10 0003-6951 Applied-Physics-Letters  
 10 ---- No consta



## Azzam-RMA

---

### Afiliciones conocidas

Dept. Electr. Eng., New Orleans Univ., LA, USA  
 Sch. of Sci. & Eng., American Univ. in Cairo, Egypt  
 Dept. Electr. Eng., New Orleans Univ., New Orleans, LA, USA  
 Dept. Electrical Engng., Univ. of New Orleans, New Orlean...

### Trabajos

**Totales:** 106 publicaciones, de las cuales 28 son de conferencias.  
 Su 'autoría media' en ellas es del 68%, y es **primer autor** de 89 (el 84%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

25 sobre aplicaciones, 46 prácticos, 50 experimentales, 5 teóricos,  
 7 de novedades, 0 de tipo general, 1 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

25 0030-3941 J.-Optical-Society-of-America  
 9 0003-6935 Applied-Optics  
 9 0039-6028 Surface-Science  
 8 0277-786X Proc.-SPIE --The-International-Society-for-Optical-Engineering  
 8 0030-4018 Optics-Communications  
 6 0034-6748 Review-of-Scientific-Instruments  
 6 0030-3909 Optica-Acta  
 5 0040-6090 Thin-Solid-Films

Listados 76 artículos en 8 revistas.

Quedan sin listar 30 artículos en otras 20 revistas.

### Temas tratados, codificados: frecuencia, código, tema

86 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 22 A4210N Polarization  
 10 A4220G Scattering-diffraction-dispersion-and-polarization  
 10 A0760H Optical-refractometry-and-reflectometry  
 9 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 8 A7865. Optical-properties-of-thin-films  
 8 A4210Q Propagation-and-transmission-in-homogeneous-and-anisotropic-media-birefringence  
 8 A0760D Photometry-and-radiometry  
 8 A0630C Spatial-variables-measurement  
 7 A0762. Detection-of-radiation-bolometers-photoelectric-cells-ir-and-submillimetre-waves-detection  
 6 A4280H Optical-beam-splitters  
 5 A8780. Biophysical-instrumentation-and-techniques

Listadas 187 referencias a 12 temas.

Quedan sin listar 103 referencias a otros 70 temas.

### Temas tratados, descriptores: frecuencia, código (y frec. total), descriptor

74 0834 ellipsometry  
 35 1285 light-polarisation  
 20 1288 light-reflection  
 19 0833 ellipsometers  
 17 1635 optical-films  
 16 1881 polarimeters  
 9 2145 silicon-compounds  
 8 2402 thickness-measurement  
 8 2143 silicon  
 8 1784 photodetectors  
 6 2018 refractive-index-measurement  
 6 1882 polarimetry  
 6 1683 optical-systems  
 6 0632 diffraction-gratings  
 5 2017 refractive-index  
 5 1619 optical-design-techniques  
 5 0322 biological-techniques-and-instruments

Listadas 253 referencias a 17 descriptores.

Quedan sin listar 154 referencias a otros 97 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

52/00 [Ninguno]	29/77 Bashara-NM
9/82 Zaghoul-A-RM	3/80 Elshazly-Zaghoul-M
3/78 Krueger-JA	3/02 El-Saba-AM
2/92 Giardina-KA	2/78 Rigby-PG
1/98 Abushagur-MAG	1/97 Uddin-MN

más otros 18 colaboradores.

## Logothetidis-S

---

**Afiliciones conocidas**

Dept. Phys., Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece  
 Phys. Dept., Aristotelian Univ. of Thessaloniki, Greece  
 Dept. Phys., Thessaloniki Univ., Greece  
 Solid State Phys. Section, Aristotle Univ. of Thessaloniki, Greece

**Trabajos**

**Totales:** 96 publicaciones, de las cuales 43 son de conferencias.  
 Su 'autoría media' en ellas es del 33%, y es **primer autor** de 53 (el 55%)

**Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:**

3 sobre aplicaciones, 96 prácticos, 8 experimentales, 0 teóricos,  
 0 de novedades, 0 de tipo general, 4 sobre costes, y 0 bibliográficos.

**Revistas en las que ha publicado** (nº artículos, ISSN o ISBN):

20 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 17 0163-1829 Physical-Review -B-(Condensed-Matter)  
 11 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 8 0925-9635 Diamond-and-Related-Materials  
 6 0257-8972 Surface-and-Coatings-Technology  
 6 0003-6951 Applied-Physics-Letters

Listados 68 artículos en 6 revistas.

Quedan sin listar 28 artículos en otras 19 revistas.

**Temas tratados, codificados:** frecuencia, código, tema

59 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy  
 37 A8115C Deposition-by-sputtering  
 34 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films  
 32 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 28 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 17 A6860. Physical-properties-of-thin-films-nonelectronic  
 16 A6140. Amorphous-and-polymeric-materials  
 13 A7125T Band-structure-of-crystalline-semiconductor-compounds-and-insulators  
 12 A6820. Solid-surface-structure  
 12 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 11 A6480E Stoichiometry-and-homogeneity  
 9 A6865. Layer-structures-intercalation-compounds-and-superlattices-growth-structure-and-nonelectronic-properties  
 9 A6220M Fatigue-brittleness-fracture-and-cracks  
 8 A7865P Optical-properties-of-other-inorganic-semiconductors-and-insulators-thin-filmslow-dimensional-structures  
 8 A7830G Infrared-and-Raman-spectra-in-inorganic-crystals  
 7 A7865E Optical-properties-of-metallic-thin-films  
 7 A6825. Mechanical-and-acoustical-properties-of-solid-surfaces-and-interfaces  
 6 A8140N Fatigue-embrittlement-and-fracture  
 6 A7830L Infrared-and-Raman-spectra-in-disordered-solids  
 6 A6822. Surface-diffusion-segregation-and-interfacial-compound-formation

Listadas 337 referencias a 20 temas.

Quedan sin listar 208 referencias a otros 106 temas.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

81 0834 ellipsometry  
 47 0613 dielectric-function

34 2233 sputtered-coatings  
 24 2231 sputter-deposition  
 23 0386 carbon  
 20 0236 amorphous-state  
 19 2143 silicon  
 19 0831 elemental-semiconductors  
 16 1184 internal-stresses  
 16 0352 bonds-chemical  
 15 2425 titanium-compounds  
 15 2249 stoichiometry  
 13 2407 thin-films  
 13 2121 semiconductor-thin-films  
 13 0841 energy-gap  
 12 2145 silicon-compounds  
 12 0169 X-ray-reflection  
 11 1615 optical-constants  
 11 0302 band-structure-of-crystalline-semiconductors-and-insulators  
 10 2335 surface-topography

Listadas 424 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 471 referencias a otros 203 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

25/01 Gioti-M	16/02 Patsalas-P
13/96 Petalas-J	13/95 Cardona-M
12/01 Charitidis-C	10/97 Bouladakis-S
8/97 Ves-S	7/99 Dimitriadis-CA
7/96 Alexandrou-I	6/97 Flevaris-NK

más otros 87 colaboradores.

## Adachi-S

### Afiliciones conocidas

Dept. Electron. Eng., Gunma Univ., Japan

Dept. Electron. Eng., Fac. of Eng., Gunma Univ., Japan

### Trabajos

**Totales:** 76 publicaciones, de las cuales 1 son de conferencias.

Su 'autoría media' en ellas es del 41%, y es **primer autor** de 18 (el 24%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

2 sobre aplicaciones, 73 prácticos, 10 experimentales, 0 teóricos,  
 0 de novedades, 0 de tipo general, 0 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

29 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 28 0021-4922 Japanese-J.-Applied-Physics  
 6 0163-1829 Physical-Review-B-(Condensed-Matter)  
 5 0013-4651 J.-Electrochemical-Society  
 3 0921-5107 Materials-Science-&Engineering-B

Listados 71 artículos en 5 revistas.

Quedan sin listar 5 artículos en otras 4 revistas.

### Temas tratados, codificados: frecuencia, código, tema

44 A7820D Optical-constants-and-parameters  
 37 A7145G Exchange-correlation-dielectric-and-magnetic-functions-plasmons  
 21 A6820. Solid-surface-structure  
 20 B2550E Surface-treatment-for-semiconductor-devices  
 20 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology  
 15 B2520C Elemental-semiconductors  
 10 A7720. Dielectric-permittivity  
 10 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy  
 8 B2520D II-V-and-III-V-semiconductors  
 8 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films

8 A6810C Fluid-surface-energy-surface-tension-interface-tension-angle-of-contact-etc  
 7 A7960E Photoelectron-spectra-of-semiconductors-and-insulators  
 7 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry  
 6 A7840H Visible-and-ultraviolet-spectra-of-other-nonmetals  
 6 A7820N Thermo-optical-effects-condensed-matter  
 5 A8115C Deposition-by-sputtering  
 5 A7840F Visible-and-ultraviolet-spectra-of-tetrahedrally-bonded-nonmetals  
 5 A7135. Excitons-and-related-phenomena  
 5 A7125T Band-structure-of-crystalline-semiconductor-compounds-and-insulators

Listadas 247 referencias a 19 temas.

Quedan sin listar 63 referencias a otros 44 temas.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

65 0834 ellipsometry  
 44 0613 dielectric-function  
 26 2017 refractive-index  
 26 0831 elemental-semiconductors  
 24 2143 silicon  
 21 2335 surface-topography  
 19 2013 reflectivity  
 19 0281 atomic-force-microscopy  
 17 0861 etching  
 17 0063 III-V-semiconductors  
 16 1615 optical-constants  
 14 0183 absorption-coefficients  
 14 0062 II-VI-semiconductors  
 12 1119 indium-compounds  
 10 2572 zinc-compounds  
 10 0973 gallium-compounds  
 9 0499 contact-angle  
 9 0167 X-ray-photoelectron-spectra  
 8 1751 permittivity  
 8 0371 cadmium-compounds

Listadas 388 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 196 referencias a otros 87 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

10/01 Miyazaki-T	7/01 Ozaki-S
6/94 Suzuki-T	5/96 Suzuki-N
5/95 Ninomiya-S	5/01 Ohtsuka-K
4/93 Utani-K	4/93 Kimura-T
3/99 Kanazawa-H	3/98 Kawashima-T

más otros 44 colaboradores.

## Vedam-K

### Afiliciones conocidas

Mater. Res. Lab., Pennsylvania State Univ., University Park, PA, USA

### Trabajos

**Totales:** 70 publicaciones, de las cuales 33 son de conferencias.

Su 'autoría media' en ellas es del 24%, y es **primer autor** de 8 (el 11%)

### Número de publicaciones con un enfoque o tratamiento determinado:

2 sobre aplicaciones, 62 prácticos, 6 experimentales, 2 teóricos,  
 1 de novedades, 0 de tipo general, 0 sobre costes, y 0 bibliográficos.

### Revistas en las que ha publicado (nº artículos, ISSN o ISBN):

10 0040-6090 Thin-Solid-Films  
 7 0021-8979 J.-Applied-Physics  
 6 0003-6935 Applied-Optics  
 6 0039-6028 Surface-Science  
 6 0003-6951 Applied-Physics-Letters

5 0734-2101 J.-Vacuum-Science-&Technology-A-(Vacuum,-Surfaces,-and-Films)

Listados 40 artículos en 6 revistas.

Quedan sin listar 30 artículos en otras 20 revistas.

**Temas tratados, codificados:** frecuencia, código, tema

27 A6855. Thin-film-growth-structure-and-epitaxy

25 A0760F Optical-polarimetry-and-ellipsometry

19 A7865J Optical-properties-of-nonmetallic-thin-films

13 A7820D Optical-constants-and-parameters

12 A6820. Solid-surface-structure

10 A6140. Amorphous-and-polymeric-materials

9 A6170T Doping-and-implantation-of-impurities

8 A6180J Ion-beam-effects

7 A6860. Physical-properties-of-thin-films-nonelectronic

6 A8160C Surface-treatment-and-degradation-in-semiconductor-technology

5 B2550B Semiconductor-doping

5 A7720. Dielectric-permittivity

5 A6848. Solid-solid-interfaces

5 A0630C Spatial-variables-measurement

Listadas 156 referencias a 14 temas.

Quedan sin listar 137 referencias a otros 84 temas.

**Temas tratados, descriptores:** frecuencia, código (y frec. total), descriptor

56 0834 ellipsometry

25 0831 elemental-semiconductors

19 2143 silicon

12 2145 silicon-compounds

12 1201 ion-implantation

11 0993 germanium

10 2121 semiconductor-thin-films

10 1635 optical-films

10 0235 amorphous-semiconductors

9 2442 transmission-electron-microscope-examination-of-materials

9 0242 annealing

8 2531 voids-solid

8 2331 surface-structure

8 2233 sputtered-coatings

8 2017 refractive-index

8 0386 carbon

7 2407 thin-films

7 0613 dielectric-function

6 1615 optical-constants

6 0236 amorphous-state

Listadas 249 referencias a 20 descriptores.

Quedan sin listar 240 referencias a otros 142 descriptores.

**Colaboradores** (Nº de colaboraciones, último año, nombre):

14/93 Messier-R

13/93 Collins-RW

10/90 Narayan-J

10/87 McMarr-PJ

6/94 Nguyen-NV

6/94 Chindaudom-P

6/93 An-I

6/89 Yang-BY

6/89 Kim-SY

6/86 Blanco-JR

más otros 75 colaboradores.