

CARACTERIZACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE VIDRIOS Y RECUBRIMIENTOS EXPUESTOS AL AMBIENTE ESPACIAL: EFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA



Memoria presentada por
MARÍA MANUELA FERNÁNDEZ RODRÍGUEZ
para aspirar al título de doctora en Ciencias Físicas
por el Departamento de Física de Materiales
(Universidad Autónoma de Madrid)

DIRECTORES:
LUIS MIGUEL GONZÁLEZ FERNÁNDEZ
ALBERTO ÁLVAREZ HERRERO

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Mi primer agradecimiento va dirigido al Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial por la beca de formación Rafael Calvo Rodés que me fue concedida y gracias a la cual he podido desarrollar todo el trabajo de investigación que se presenta en esta tesis. A Lola Sabau por permitirme compatibilizar el trabajo de investigación con la actividad laboral que debo desarrollar en el Laboratorio de Instrumentación Espacial, LINES.

En segundo lugar mi agradecimiento va dirigido a mis directores de tesis. A Alberto Álvarez por introducirme y enseñarme la elipsometría, gracias a la cual he conseguido aportar mi grano de arena en la investigación de materiales ópticos para aplicaciones espaciales. Y por supuesto a Luis M. González, agradecerle el haberme introducido, primero en el mundo de la física y unos cuantos años después en el mundo de la óptica espacial, eres mi referente. Muchas gracias por tu dedicación, comprensión y gran ayuda en la realización de esta tesis, el que haya visto la luz te lo debo.

El siguiente agradecimiento y más especial es para mis compañeras, Armonía y Concha, sin ellas este trabajo no hubiese sido posible y por supuesto una gran parte de él también les pertenece. Sin su experiencia, conocimiento, trabajo y apoyo nunca lo hubiese conseguido, muchas gracias “chicas”. Esta tesis os la dedico como recompensa a todas esas horas de medidas y análisis.

Por su puesto, quiero agradecer el ánimo recibido por mis compañeros del LINES, es un placer compartir trabajo y café con vosotros. Y en concreto a David, por el ánimo transmitido y esas charlas terapéuticas, a Valentina por su optimismo, ánimo y porque parte de su trabajo también se refleja en esta tesis, a Carmen por su apoyo y por todo lo que me enseña cada día y por supuesto, al jefe de este laboratorio, Tomás Berenguer, su ayuda y conocimientos han sido importantes en la finalización de este trabajo.

Por último y no menos importante, quiero dar las gracias a mis compañeros del proyecto Raman ya que su trabajo ha sido utilizado en la finalización de esta tesis.

Mi agradecimiento personal va dirigido a mis padres y hermanos pues sólo ellos saben lo mucho que me ha costado y que sin ellos esto hubiese sido mucho más difícil. A

Nacho le agradezco su gran confianza en mi, su paciencia, el haber estado siempre ahí y su cariño a lo largo de todos estos años. Esto también es tuyo.

Marianela Fernández

Madrid, marzo 2015

ÍNDICE

Capítulo 1	Preliminar	11
1.1	Introducción.....	11
1.2	Objetivos.....	20
1.3	Estructura de la tesis	22
Capítulo 2	Materiales, ambiente espacial y técnicas de caracterización	25
2.1	Selección de materiales	26
2.2	Ambiente espacial.....	33
2.3	Ensayos de simulación del ambiente espacial	45
2.3.1	Ensayo de desgasificación (<i>outgassing</i>).....	45
2.3.2	Ensayo de vacío y ciclado térmico	46
2.3.3	Ensayo de radiación ultravioleta (UV)	49
2.3.4	Ensayo de radiación de protones	52
2.3.5	Ensayo de radiación gamma	56
2.4	Técnicas de caracterización óptica	59
Capítulo 3	Efectos del ambiente espacial sobre recubrimientos ópticos	81
3.1	Introducción.....	82
3.2	Caracterización óptica de los recubrimientos	85
3.3	Resultados y discusión	90
3.3.1	Recubrimientos de TiO ₂ “prueba” expuestos a radiación de protones.....	90
3.3.2	Recubrimientos de TiO ₂ “prueba” expuestos a radiación gamma	92
3.3.3	Recubrimientos expuestos a desgasificación.....	103
3.3.4	Recubrimientos expuestos a vacío y ciclado térmico.....	106
3.3.5	Recubrimientos expuestos a radiación gamma.....	109
3.3.6	Recubrimientos expuestos a radiación ultravioleta	117
3.4	Conclusiones.....	133
Capítulo 4	Efectos del ambiente espacial sobre materiales ópticos masivos	139
4.1	Introducción.....	140
4.2	Caracterización óptica de los vidrios.....	142
4.3	Resultados y discusión	143
4.3.1	Vidrios expuestos a desgasificación	143

4.3.2	Vidrios expuestos a vacío y ciclado térmico	147
4.3.3	Vidrios expuestos a radiación de protones	151
4.3.4	Vidrios expuestos a radiación ultravioleta	157
4.4	Conclusiones.....	161
Capítulo 5	Efectos de la radiación gamma sobre materiales ópticos masivos .	165
5.1	Introducción.....	167
5.2	Caracterización óptica de los vidrios.....	170
5.3	Vidrios expuestos a radiación gamma	172
5.3.1	Análisis de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma	176
5.3.2	Evolución temporal de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma	196
5.3.3	Simulación del comportamiento de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma	200
5.4	Relación entre los cambios en las propiedades ópticas y los cambios estructurales en los vidrios: centros de color.....	202
5.5	Efecto de la concentración de centros de color sobre la coloración de los vidrios.....	209
5.6	Conclusiones.....	213
Capítulo 6	Termoluminiscencia	217
6.1	Introducción.....	218
6.2	Fundamentos teóricos de la termoluminiscencia.....	221
6.3	Resultados experimentales del ensayo de termoluminiscencia	230
6.3.1	Determinación de la bandas de absorción inducidas por la radiación gamma.....	231
6.3.2	Determinación de la bandas de absorción tras el ensayo de termoluminiscencia.....	232
6.3.3	Análisis de los datos de termoluminiscencia.....	235
6.4	Conclusiones.....	249
Capítulo 7	Aplicaciones en el sector aeroespacial	253
7.1	Aplicaciones	254
7.1.1	Programa de predicción de pérdidas de propiedades ópticas debido a la radiación gamma	255
7.1.2	Desarrollo de un espectrómetro para la explotación de Marte	265

7.1.3	Selección de vidrios de la cámara de OPTOS	300
Capítulo 8	Sumario, conclusiones y trabajo futuro.....	307
8.1	Sumario del trabajo realizado	308
8.2	Conclusiones.....	311
8.3	Trabajo futuro	315
Referencias	317

Capítulo 1

PRELIMINAR

1.1 INTRODUCCIÓN

La parte fundamental de un satélite artificial es la *carga útil* dedicada a llevar a cabo la misión encomendada al sistema, aunque requiere del soporte de los equipos de la plataforma espacial y del segmento terrestre básicos para el funcionamiento del sistema completo. Pero sin embargo, sí son las características especiales de la instrumentación de la *carga útil* las que definen las diferentes aplicaciones de los satélites. En función de su aplicación las cargas útiles pueden clasificarse en cuatro categorías: comunicaciones, observación de la Tierra, científica y una última que engloba navegación y rescate. Y dentro de cualquiera de estas categorías el subsistema más frecuente, sensible y relevante que forma parte de ellas es la instrumentación óptica: telescopios, sensores, sistemas de captación de radiación y formación de imagen, sensores estelares, cámaras de observación de cuerpos celestes, espectrómetros, magnetógrafos de imagen, etc.

Una característica común a todos los satélites es la evolución continua que han experimentado desde las primeras unidades, evolución centrada fundamentalmente en aumentar la fiabilidad de los sistemas embarcados, minimizar la tasa de fallos para

operar durante más tiempo y mantener intactas las prestaciones de su instrumentación hasta el final de la vida útil del satélite.

Los sistemas espaciales son complejos y costosos por definición, difíciles de diseñar y construir pero a la vez versátiles y fiables. Esta instrumentación óptica tiene una problemática específica definida por las condiciones ambientales del entorno espacial en las que debe operar. El ambiente espacial es claramente más hostil que aquel en el que operan los equipos que funcionan en tierra debido a la ausencia del efecto protector de la atmósfera terrestre. Un material óptico aparentemente fiable en condiciones atmosféricas terrestres puede no comportarse tan excelentemente si se ve sometido al ambiente espacial, debido a la extrema dureza de dicho entorno: condiciones de vacío, microgravedad, micrometeoritos, gradientes de temperatura, exposición a radiación ultravioleta, gamma, rayos X, bombardeo de partículas altamente energéticas como protones, electrones o rayos cósmicos.

Las diferentes condiciones a las que está expuesto el material pueden producir cambios en las propiedades de los elementos de la instrumentación óptica degradando severamente sus prestaciones. En particular, las condiciones ambientales influyen de forma significativa en las propiedades ópticas de los vidrios y recubrimientos que constituyen los elementos ópticos de estos sistemas, fundamentalmente lentes, filtros y espejos, convirtiéndose en fuentes potenciales de cambios de su índice de refracción, coloración y/o cambios estructurales.

En los comienzos de la era aeroespacial no existía un total conocimiento y entendimiento del impacto del ambiente espacial sobre los materiales ópticos. Además, los requisitos en materiales y propiedades eran escasamente demandados. Pero su desarrollo prominente significó un aumento de la complejidad y de los requisitos más rigurosos en la instrumentación utilizada en misiones espaciales haciendo que se prestase más atención a la selección de materiales, sus propiedades y su comportamiento en ambiente espacial.

A pesar de que los efectos del ambiente espacial en la óptica han sido estudiados a lo largo de los años, sigue constituyendo uno de los mayores retos para investigadores y técnicos dedicados al diseño de instrumentación espacial embarcada en satélites. Tablas y datos fiables de las propiedades de los materiales ópticos válidos para espacio

son escasos y los que existen son asimilados por parte de las empresas del sector espacial y no suelen ser accesibles a los investigadores y técnicos de carácter general.

Por esto, por los fracasos, por los nuevos programas y proyectos que presentan unos requisitos y unas características de resolución cada vez mayores surgió la necesidad de crear un centro de referencia en el sector aeroespacial que prestase una atención especial a la interacción entre el ambiente espacial y la óptica instrumental embarcada satélites.

Este centro tendría como principal objetivo dar servicio a la comunidad científica, facilitando información sobre el comportamiento de vidrios y recubrimientos válida para evaluar en las fases de diseño del instrumento el cambio de prestaciones final de los materiales ópticos y tratamientos interferenciales utilizados en las aplicaciones aeroespaciales. Además, en este centro se debería realizar la caracterización de los vidrios y tratamientos en las primeras fases de diseño para tener una idea clara de si el método de fabricación es compatible con la tecnología espacial o por el contrario, cual debería ser el tiempo máximo de vida de la misión en el cual aparecen cambios aparentes en los materiales. También debería realizarse la simulación y verificación del material óptico en condiciones de laboratorio para su posterior calificación para espacio.

Hasta ahora las soluciones adoptadas para paliar la degradación de los materiales ópticos utilizados en aplicaciones espaciales son complejas y los resultados inciertos puesto que no existe una correlación que permita predecir el comportamiento de estos elementos a largo plazo. El ambiente de radiación espacial ha sido identificado desde siempre como el principal contribuyente a la degradación que sufre la óptica embarcada en satélites. El mayor impacto está relacionado con las pérdidas de transmitancia en los vidrios ópticos y su dopaje con dióxido de cerio el procedimiento más efectivo para minimizar este efecto. De aquí que la mayoría de suministradores de material óptico incorporen en sus catálogos versiones de estos materiales resistentes a la radiación.

Otras propiedades ópticas de los vidrios, como el índice de refracción, pueden verse alteradas por las condiciones espaciales pero en este caso el dopaje con cerio resulta ineficaz e incluso perjudicial en la minimización de estos efectos.

La estabilidad dimensional de los materiales ópticos, como el espesor o el radio de curvatura, también se ve afectada por la radiación espacial, por ejemplo, los típicos materiales vitrocerámicos utilizados como substratos de espejos, Zerodur, o sílice fundida, son objeto de compactación y, por tanto, generadores potenciales de cambios en la curvatura del espejo.

Además, los sistemas espaciales son sistemas por definición costosos, no sólo por sus consideraciones especiales a nivel del entorno donde deben operar, siendo exigente sobre los sistemas y equipos, sino también por la exclusividad de su fabricación: se fabrican muy pocas unidades y los plazos de entrega son muy largos, o por su difícil mantenimiento debido a que el propio satélite tiene que llevar implementados todos los sistemas de seguridad, redundancia y posible auto-reparación que vaya a necesitar. Todas estas razones, junto con otras de no menor importancia, ha limitado el número de materiales ópticos, vidrios y recubrimientos, disponibles a unos pocos ya analizados, demorando y encareciendo programas por su plazo de acopio y el elevado coste derivado de su condición extraordinaria. Los dos centros que han declarado mayor interés y realizado mayor esfuerzo en estudiar los efectos del ambiente espacial sobre los materiales ópticos han sido obviamente NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) y la Agencia Espacial Europea (ESA).

Históricamente, en 1993 NASA presentó los resultados de su experimento en vuelo *Long Duration Exposure Facility* (LDEF) cuyo objetivo era determinar cuantitativamente los efectos en las prestaciones de un extenso número de componentes electro-ópticos cuando son expuestos al entorno espacial durante un período largo de tiempo. Las muestras analizadas fueron limitadas y no incluían tratamientos antirreflejantes. El LDEF acogió en 1997 el experimento *Optical Properties Monitor* (OPM) cuyo objetivo fundamental era obtener más datos sobre los efectos del entorno espacial en materiales ópticos y correlacionar los resultados obtenidos con los modelos desarrollados en tierra.

Por su parte ESA, en colaboración con el Centro Nacional de Estudios Espaciales de Francia, CNES, y Matra-Marconi, actual AIRBUS, dispone de resultados obtenidos de forma experimental sobre los efectos de la radiación en vidrios ópticos. El número de muestras analizadas fue escaso, seis, y no se

expusieron a condiciones de vacío ni ciclado térmico. Tampoco fueron estudiados los efectos de las condiciones de ambiente espacial en recubrimientos ópticos. Sin embargo, sí se propuso un modelo teórico para predecir el comportamiento de los vidrios en condiciones diferentes a las ensayadas que podría tomarse como modelo de referencia.

Revisión histórica

Los primeros estudios sobre el efecto de la radiación espacial en vidrios ópticos surgen en la década de los 70 motivados por el auge de misiones meteorológicas y de observación de la Tierra. Nicoleta & Eubanks (1972) del Goddard Space Flight Center (NASA) estudian sus efectos sobre sílice fundida, recubrimientos y filtros de color de banda ancha e interferenciales midiendo la transmitancia en un amplio rango espectral (200-3400 nm). Este estudio resulta muy exhaustivo porque por primera vez se simulan los efectos de la radiación de protones, electrones y UV sobre distintos materiales ópticos, y además, para diferentes dosis de radiación equivalentes a períodos de exposición de medio año y un año completo. En este estudio ya se concluye que la transmitancia de la sílice fundida no se altera con la exposición a protones y electrones y apunta a la radiación UV como el principal agente que provoca una pérdida de transmisión. El resultado se extiende a los filtros (de color e interferenciales) pero al igual que en los vidrios no aporta ninguna explicación sobre la causa de tal degradación pues no se detiene a estudiar la interacción de estas radiaciones con los materiales analizados.

Sin embargo, no es hasta 1979 cuando se realizan los primeros estudios sobre los efectos de la radiación gamma en la pérdida de transmisión de materiales ópticos (Pellicori et al, 1979) en el rango 400 a 900nm. En este caso el estudio se sitúa en el contexto del desarrollo de fotopolarímetros y radiómetros embarcados en las legendarias misiones *Pioneer* para la exploración de planetas exteriores del Sistema Solar y donde por primera vez se irradian materiales con fuentes de Cobalto-60 para conocer sus efectos sobre la transmitancia de cristales birrefringentes, filtros de color y materiales usados comúnmente como ventanas ópticas. La principal conclusión de este estudio es que la mayor pérdida de transmitancia se produce a longitudes de onda corta y que ésta

umenta con la dosis, hasta un máximo de 10^6 rad (Si) que fue el valor máximo alcanzado en el ensayo.

Tras estos estudios, dedicados más bien a cuantificar los efectos de la radiación que a estudiar la interacción radiación/materia que induce esos cambios, surgen diversos autores (principalmente Griscom, 1985) que centran sus trabajos en una revisión crítica de la naturaleza de los defectos inducidos por la radiación y el proceso de generación de defectos en familias de vidrios como sílices, borosilicatos y fluoruros utilizados en lentes, ventanas, fibras ópticas y otros elementos de interés. Hasta entonces los efectos de las radiaciones ionizantes y nucleares sobre materiales dieléctricos habían sido ampliamente estudiadas (ver resumen en Mazzoldi & Rossler, 1982; Arnold & Borders, 1984), y también se conocía que en cristales la naturaleza de los defectos y el proceso predominante por el que se forman estaba ligado fuertemente a la composición del material y la naturaleza química de la red. Sin embargo, en vidrios amorfos como la sílice fundida el conocimiento no era tan profundo. Con técnicas como la *resonancia spin-electrón* (ESR) se estudia el mecanismo de generación de daños o defectos inducidos por la radiación en SiO_2 así como los procesos post-irradiación activados térmicamente. El vidrio se somete a radiaciones de distinta naturaleza (UV, rayos-X, gamma, electrones acelerados, neutrones e iones rápidos) y se relacionan con los procesos ocurridos (generación electrón-hueco, desplazamiento atómico), procesos de recombinación y formación de centros de atrapamiento. Se establece una asociación directa entre bandas de absorción y generación de centros de color inducidos por la radiación.

En este marco de caracterización y análisis de defectos surge un trabajo precursor en el campo del diseño óptico y tecnologías asociadas en instrumentación espacial (Czichy, 1994). Por primera vez se habla de **cargas de radiación** (*radiation loads*) para referirse a los efectos combinados que el entorno espacial produce en las prestaciones finales de un instrumento. El trabajo identifica los principales agentes de este entorno: radiación UV, partículas de alta energía como radiación atrapada, llamaradas solares, rayos cósmicos, protones y electrones de hasta 100 keV, vacío, oxígeno atómico, micrometeoritos, contaminación del propio satélite e incluso basura espacial. También, y esto resulta más novedoso, establece los parámetros de las prestaciones ópticas del instrumento afectados por estos agentes: pérdida de

transmitancia, incremento de luz difusa (*straylight*), incremento y/o variación de las aberraciones ópticas, riesgo de desalineamiento entre elementos, etc. Sin embargo, la mayor aportación de este trabajo resulta en crear conciencia sobre la necesidad de mejorar el conocimiento, primero de la naturaleza de los efectos inducidos por la radiación espacial sobre elementos ópticos, y segundo en modelizar y cuantificar la pérdida de prestaciones derivada de los daños inducidos por la radiación, y además, evaluar estas pérdidas a partir de la medida de parámetros macroscópicos como pueden ser la transmitancia o el índice de refracción.

En línea con lo anterior Gusarov & Doyle (2002) investigadores, de la Agencia Espacial Europea (ESA), estudiaron los efectos de la radiación gamma en el vidrio BK7, de uso muy extendido en diseño óptico. En su trabajo, establecen un modelo de bandas que permite conocer la absorción de los centros de color inducidos por la radiación gamma y causante de la pérdida de transmisión. Sin embargo, limitan el estudio exclusivamente a este vidrio, solo para dos dosis de radiación, y a la determinación de las bandas de absorción, y además, el alcance de sus conclusiones en la evolución temporal de los defectos (como consecuencia de los efectos de recombinación post-irradiación) es limitado al considerar escalas de tiempo intermedias (entre 3 y 70 días).

Otra consideración importante en los estudios relacionados con esta materia es el relativo a vidrios dopados con cerio, denominados **vidrios endurecidos o resistentes a la radiación**. Conocido el efecto que el dopaje con cerio de estos vidrios tiene sobre la resistencia a una pérdida de transmitancia por efecto de la radiación espacial (Stroud, 1962; White et al, 1993; Doyle et al, 1994) diversos autores (Gusarov et al, 2002 (b)); Baccaro et al, 2002) estudiaron los efectos de la radiación, protones y gamma principalmente, y los compararon con sus versiones endurecidas. En el caso del BK7 y LaK9, por ejemplo, se observó que efectivamente estas versiones prevenían de una degradación de la transmitancia pero a cambio inducían cambios en la parte real del índice de refracción susceptibles de alterar la calidad óptica del sistema óptico del que forman parte por efecto de una alteración de sus aberraciones. Según estos autores la modificación del índice de refracción de estos dos vidrios puede afectar a la cuarta cifra significativa para dosis equivalentes a un año de misión orbital. Este estudio estaba, sin embargo, restringido a radiación de protones. Para radiación gamma, estudios más

recientes, los referidos anteriormente de Gusarov y Doyle, mostraban igualmente dependencia del índice de refracción con esta radiación y su dosis total.

De todo lo anterior se desprende que los estudios relativos al análisis de los efectos del entorno espacial sobre vidrios ópticos son escasos, carecen de generalidad al centrarse sobre vidrios específicos y raramente profundizan en el análisis de los defectos, imposibilitando la modelización de los efectos sobre las propiedades ópticas de estos materiales.

En cuanto al estudio de los efectos del ambiente espacial sobre recubrimientos ópticos la literatura es más escasa que en el caso de los vidrios (Mirtich & Rutledge, 1985; Mellow, 1985; Banks & Rutledge, 1989; Grossman & Gouzman, 2003; Tonon et al, 2001; Packirisamy et al, 1995; Baccaro et al, 2004). Los estudios se concentran fundamentalmente en el estudio del efecto del oxígeno atómico y eléctricamente neutro sobre los recubrimientos ópticos, por ser éste el elemento constituyente principal de la atmósfera espacial en misiones de órbita baja (*low-earth orbit*). Quizás el estudio más completo sea el de Herzing et al (1993) en el marco del programa mencionado anteriormente *Long Duration Exposure Facility* de NASA. Se analizaron los efectos a largo plazo en un entorno ambiental equivalente a misión orbital de baja órbita de seis recubrimientos antirreflejantes diferentes sobre sustratos de sílice fundida, observando ligeras variaciones en la reflectancia que los autores atribuyeron a la presencia del oxígeno atómico pero no lograron identificar si era debido exclusivamente al recubrimiento, al sustrato o a un efecto combinado de ambos. Estudios posteriores, Banks & Rutledge (1992), mostraron que el oxígeno atómico no afectaba al tratamiento en sí, sino a los defectos (arañazos, burbujas, puntos) que este pudiera contener por la presencia de irregularidades superficiales, partículas contaminantes, abrasión durante el proceso de deposición, manipulación indebida, impacto de micrometeoritos o basura espacial. Nuevamente nos encontramos con una abundancia de estudios (ver resumen en Bouquet et al, 1983) dirigida a estudiar más bien la durabilidad de los tratamientos en el entorno espacial, y concretamente su adherencia, que a determinar sus causas y caracterizar las propiedades ópticas. Además, en la mayoría de los estudios la radiación simulada son protones y electrones, sin mención expresa a los efectos de la radiación gamma.

En este contexto, en 2002 surgió un proyecto sufragado por el Plan Nacional de I+D en el LINES (Laboratorio de Instrumentación Espacial) del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, que añadía originalidad a los estudios realizados hasta ese momento al estudiar tipos de vidrios diferentes a los ya estudiados, e incorporar el análisis de recubrimientos superficiales no estudiados hasta el momento. Además, se añadía la exposición de estos materiales a condiciones espaciales, como vacío y ciclado térmico, que permitían simular otros escenarios de vuelos. Y dentro de este proyecto tan interesante y ambicioso nació la tesis doctoral que aquí se presenta.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis consiste en **estudiar los efectos del ambiente espacial sobre las propiedades ópticas de vidrios y recubrimientos, con especial atención sobre los efectos provocados por la radiación gamma**. Para alcanzar este objetivo principal estableceremos los siguientes:

- 1) Estudiar los efectos del ambiente espacial sobre recubrimientos ópticos determinando la variación de sus propiedades ópticas mediante el uso de técnicas de caracterización óptica, fundamentalmente la elipsometría espectroscópica y la medida de la transmitancia espectral.
- 2) Determinar las causas de la variación de las propiedades ópticas de los recubrimientos e identificar los agentes del entorno espacial que lo producen.
- 3) Estudiar los efectos del ambiente espacial sobre vidrios ópticos utilizados comúnmente como sustratos de lentes, espejos, filtros y redes de difracción, determinando la variación de sus propiedades ópticas mediante el uso de técnicas de caracterización óptica, fundamentalmente la elipsometría espectroscópica y la medida de la transmitancia espectral.
- 4) Mejorar el conocimiento de los efectos que la radiación gamma, dada su naturaleza ionizante, produce en los materiales ópticos: coloración, pérdida de transmitancia. Determinar la dinámica de estos procesos y caracterizar la relación entre la pérdida de transmitancia y la inducción de bandas de absorción asociadas a la formación de centros de color.
- 5) Establecer y validar modelos físicos sobre el comportamiento de las propiedades ópticas de vidrios sometidos a radiación gamma.
- 6) Estudiar la dinámica de relajación observada en los vidrios tras su exposición a radiación gamma.
- 7) Establecer una base de datos de los materiales ópticos estudiados conteniendo los parámetros obtenidos en el modelo físico.

- 8) Establecer un protocolo que permita, bajo demanda de usuarios, caracterizar cualquier material óptico susceptible de ser utilizado en una aplicación espacial.

1.3 ESTRUCTURA DE LA TESIS

Esta tesis se compone de ocho capítulos: uno de introducción, seis más que contienen el desarrollo del trabajo de investigación propiamente dicho, y uno final de conclusiones.

El presente **capítulo 1** constituye una introducción y recoge la motivación que nos ha llevado a realizar el estudio del efecto del ambiente espacial sobre las propiedades ópticas de recubrimientos y vidrios ópticos utilizados en aplicaciones espaciales, una revisión sobre el conocimiento en este campo, y finalmente, los objetivos que se pretenden alcanzar con esta investigación.

El **capítulo 2** incluye la descripción y criterios de selección de los materiales ópticos, vidrios y recubrimientos, que serán estudiados posteriormente. Además, el capítulo recoge una descripción exhaustiva del ambiente espacial identificando los principales agentes causantes de la degradación de las prestaciones ópticas de los materiales y el procedimiento que seguiremos para la simulación de estas condiciones espaciales en tierra. También incluye un apartado que describe extensamente las técnicas de caracterización ópticas, básicamente elipsometría espectroscópica, medidas de la transmitancia espectral e interferometría, utilizadas en la medida de las propiedades ópticas y el equipamiento utilizado para alcanzar los objetivos previstos.

Con el **capítulo 3** comienza el trabajo original propiamente dicho de esta tesis. Está dedicado al estudio de los efectos del ambiente espacial sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos. Incluye la metodología seguida, resultados obtenidos, discusión de los mismos y conclusiones.

Los **capítulos 4 y 5** contienen el resultado del mismo estudio presentado en el capítulo anterior pero esta vez sobre las propiedades ópticas de los vidrios. Por su extensión, se han incluido los resultados y discusión del efecto de todas las condiciones ambientales salvo radiación gamma en el capítulo 4, reservando enteramente el capítulo 5 para el estudio del efecto de la radiación gamma sobre las propiedades ópticas de los vidrios, ya que éste constituye uno de los principales objetivos de este trabajo. Este **capítulo 5** constituye pues el corazón de este trabajo de investigación incluyendo la

determinación de las bandas de absorción inducidas por la radiación y causantes de la pérdida de transmitancia, su modelización matemática y el desarrollo de modelos que permitan conocer *a priori* los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades ópticas de los materiales. Este capítulo también incluye un estudio de los procesos de relajación que muestran las propiedades ópticas de los vidrios tras haber sido expuestos a la radiación gamma.

El **capítulo 6** está dedicado a presentar y discutir los resultados sobre el estudio de termoluminiscencia realizado sobre vidrios radiados con el objetivo de determinar y caracterizar el “blanqueo” observado en dichos vidrios previamente radiados y su dependencia con la temperatura.

El **séptimo** es un capítulo de aplicaciones. Se decidió aplicar el aprendizaje y caracterización de los efectos del ambiente espacial sobre elementos ópticos críticos de proyectos en desarrollo actualmente. Se presenta por primera vez la caracterización de una red de difracción holográfica y otras aplicaciones interesantes para usuarios de diseño óptico. También incluye la descripción de una aplicación software para la estimación de la pérdida de prestaciones ópticas inducidas por la radiación gamma.

Finalmente, en el último capítulo se presentan las conclusiones finales y las líneas de investigación futuras que se han identificado a lo largo del desarrollo del presente trabajo, y que por su complejidad o extensión, no han podido ser abarcadas en el curso del mismo.

Capítulo 2

MATERIALES, AMBIENTE ESPACIAL Y TÉCNICAS DE CARCTERIZACIÓN

El segundo capítulo de este trabajo de investigación está dividido en cuatro apartados. El primer apartado contiene los criterios de selección y la descripción de los materiales ópticos, vidrios y recubrimientos, estudiados a lo largo de toda esta tesis. En el segundo apartado describimos el ambiente espacial identificando como candidatos a los principales agentes causantes de la degradación de las prestaciones ópticas. A continuación se resumen cómo fueron simuladas en tierra las diferentes condiciones del ambiente espacial a las que fueron sometidos los materiales ópticos seleccionados para la investigación. Finalmente, el último apartado recoge una descripción de las técnicas de caracterización óptica que serán utilizadas a lo largo de la investigación para determinar los cambios inducidos en los materiales ópticos por efecto del ambiente espacial.

2.1 SELECCIÓN DE MATERIALES

A la hora de identificar y adquirir los materiales ópticos de interés para la investigación se realizó una búsqueda histórica a través de la bibliografía relacionada con el estudio de la degradación en las propiedades ópticas sufridas por los materiales ópticos expuestos al ambiente espacial y una clasificación de los materiales más utilizados en la fabricación de instrumentación óptica (Czichy, 1994; Pellicori et al 1979; Doyle et al 1994; Liepmann et al 1992; Gusarov 1997; Gusarov et al 2002 (a); Gusarov et al 2002 (c); Fruit et al 1999; Fruit et al 2000; Fruit et al 2002; Gusarov et al 2003). Tras esta búsqueda se obtuvo información sobre el tipo de material óptico estudiado hasta el momento; las simulaciones del ambiente espacial realizadas y los principales cambios observados en las propiedades ópticas y físicas de los materiales.

Posteriormente se decidió que el criterio de selección de los materiales iba a limitarse a materiales de uso común en el diseño óptico de instrumentación embarcada en satélites y/o materiales de uso común en diseño óptico en Tierra (Blue, 1994; Wolff 1966). Se dividió la selección en dos grandes grupos:

- a) recubrimientos ópticos (Appourchaux, 1993; Herzing et al 1993; Title 1974),
- b) materiales ópticos masivos, es decir vidrios (Schmitt et al 1994, Griscom 1985).

Por cuestiones logísticas se decidió seleccionar como materiales masivos los sustratos ópticos en “*stock*” de diferentes empresas de fabricación óptica consultadas que cumplieran claramente con el criterio de selección.

Por otro lado, se decidió depositar los recubrimientos sobre un vidrio de uso común en sistemas ópticos, y que a su vez estuviera incluido como material óptico masivo (vidrios) dentro de los especímenes bajo estudio. De esta forma podría establecerse la diferencia entre los efectos producidos en el recubrimiento y los producidos en el propio vidrio.

Selección de recubrimientos

Se seleccionaron un total de seis recubrimientos ópticos de uso frecuente en fabricación óptica:

- recubrimiento **monocapa de TiO₂** depositado por **evaporación térmica** en alto vacío y espesor de 500nm; se eligió este material por ser el utilizado habitualmente como material de índice de refracción alto en recubrimientos ópticos multicapa tales como filtros interferenciales, divisores de haz, espejos dieléctricos etc..
- recubrimiento **monocapa nanoestructurado de TiO₂** procesado mediante el método **Sol-Gel** y con un espesor de 40-50nm,
- recubrimiento **monocapa de SiO₂** depositado por **evaporación térmica** en alto vacío y espesor de 850nm; se eligió este material por ser el utilizado habitualmente como material de índice de refracción bajo en recubrimientos ópticos multicapa tales como filtros interferenciales, divisores de haz, espejos dieléctricos etc..
- recubrimiento **antirreflejante de triple capa convencional**, $\lambda/4$ (84.4nm) Al₂O₃, $\lambda/2$ (119.6nm) LIDA (CeO₂, Ti), $\lambda/4$ (99.6nm) F₂Mg, depositado por **evaporación térmica** en alto vacío y centrado en 550nm, la selección de este recubrimiento antirreflejante estándar se debió a su uso habitual en el tratamiento de lentes,
- recubrimiento **multicapa, típico filtro interferencial paso banda de treinta capas alternadas de TiO₂ y SiO₂** centrado en 550nm cuyos componentes se han estudiado individualmente,
- recubrimiento **metálico**, espejo de una capa de 100nm de aluminio depositado por **evaporación térmica** en alto vacío y protegida con una capa SiO₂.

El tipo de sustrato de vidrio sobre el que fueron depositados todos los recubrimientos fue el denominado NBK7; vidrio comúnmente usado en diseño óptico tanto en espacio como en Tierra.

La deposición de todos los recubrimientos, a excepción del procesado a través del método Sol-Gel, se realizó en una cámara de alto vacío Balzers BAK640 equipada con sistema de evaporación por efecto Joule y cañón de electrones. El proceso de evaporación se controló con una micro-balanza de cuarzo para poder medir el espesor depositado. La temperatura de los vidrios durante todo el proceso de evaporación fue

alrededor de 320°C, en el caso del Al se hizo a temperatura ambiente. Estos recubrimientos, a excepción del espejo que fue desarrollado en el Taller de Precisión y Centro Electrotécnico de Artillería (TPYCEA, Madrid), fueron proporcionados por el Centro de Investigación y Desarrollo de la Armada (CIDA) en Madrid.

El procesado del recubrimiento monocapa nanoestructurado de TiO₂ a través de la técnica Sol-Gel (Brinker et al 1990), y más concretamente a través del método de preparación conocido como “*Reverse Micelles*”, se puede resumir en tres pasos:

- I. preparación de una disolución de un surfactante
- II. mezcla del surfactante con el agua para producir la microemulsión
- III. y por último, añadir un precursor dando lugar a las reacciones típicas del proceso Sol-Gel.

La síntesis de los recubrimientos a través de este método permite controlar por un lado el tamaño de las partículas por debajo de la longitud de onda de la luz, dando transparencia al recubrimiento, y por otro la dispersión homogénea de éstas.

La siguiente figura muestra un esquema explicativo del proceso de Sol-Gel completo.

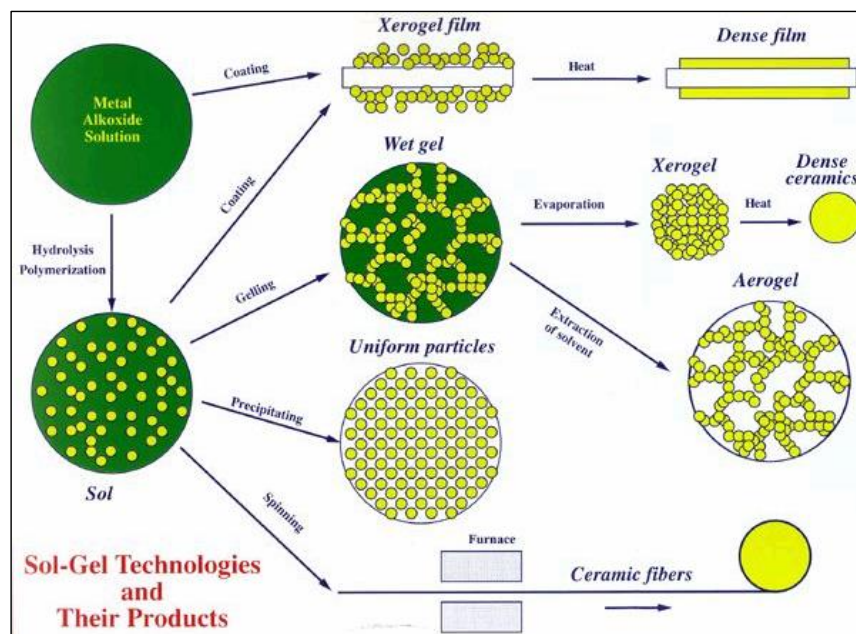


Figura 2.1. Esquema explicativo del proceso Sol-Gel.

El proceso seguido para la obtención de los recubrimientos TiO₂ Sol-Gel se detalla a continuación: las micelas inversas de Igepal se prepararon disolviendo 3g de Igepal (Aldrich) y 0.14 ml de agua destilada y desionizada en 20 ml de ciclohexano. Esta disolución fue agitada vigorosamente durante un periodo entre 18-20 horas. Las micelas son solubles en la fase orgánica debido a que están compuestas de un núcleo de grupos polares hidratados, que forman la parte hidrofílica, y una corteza de grupos alquilo alrededor del núcleo hidrofílico.

A 5 ml de esta disolución se le añadió 0.3ml de isopropóxido de titanio, agitándolo vigorosamente. El alcóxido va hidrolizando lentamente formando partículas de TiO₂ que se encuentran rodeadas por las moléculas de surfactante (Igepal). En este medio, el crecimiento de las partículas de TiO₂ se encuentra limitado por la capacidad de autoorganización de las moléculas de surfactante, por lo que origina partículas de óxido monodispersas.

En un estado anterior a la gelificación, se sumerge un sustrato de vidrio en la disolución a una velocidad de 15 cm/min (“*dip-coating*”), dando lugar a una película orgánico-inorgánica ópticamente homogénea. Esta película se calcina posteriormente calentando a 450°C, eliminando de esta forma la componente orgánica de los recubrimientos y dando lugar a una película nanocristalina y mesoporosa de TiO₂.

Selección de materiales ópticos masivos

Los materiales ópticos masivos seleccionados fueron seis, todos ellos son vidrios no endurecidos frente a la radiación, es decir que no están dopados con cerio (Bishay 1970; Kreidl et al 1955; Kreidl et al 1957). Los vidrios dopados son también conocidos como vidrios resistentes a la radiación.

- Dos vidrios tipo “*Crown*” con dispersiones muy diferentes, uno de ellos perteneciente a la familia de los borosilicatos, NBK7, y el otro perteneciente a la familia de fluoruros, FK51.
- Un vidrio “*Flint*” de índice de refracción alto, SFL57. Los dos conjuntos de vidrios, “*Crown*” y “*Flint*”, son ampliamente utilizados en diseño óptico.

- Un material óptico masivo de estructura cristalina, CaF_2 , grado VIS. Gracias a su estructura cristalina cúbica centrada en las caras tiene un comportamiento isotrópico igual que los vidrios.
- Un vidrio estable en condiciones de ambiente espacial, sílice fundida de grado SQ1.
- Un vidrio de bajo coeficiente de expansión térmica, Clearceram.

Todos los vidrios provenían de las compañías SCHOTT LITHOTEC, OHARA y SICO.

Los vidrios tipo “*Crown*” se caracterizan por tener baja dispersión (número de Abbe mayor de 50), el hecho característico en la composición de estos vidrios es su riqueza en sílice aunque también podemos encontrar potasio, antimonio o arsénico en pequeñas cantidades. Mientras que los vidrios tipo “*Flint*” se caracterizan por valores de dispersión más altos que el tipo “*Crown*” (número de Abbe menor de 50) y pueden contener pequeñas cantidades de boro o bario y siempre contienen plomo. Cuanta mayor cantidad de plomo encontremos mayor será el índice de refracción.

El vidrio de la familia de los borosilicatos, el denominado NBK7, es quizás el más utilizado en diseño óptico. Tiene como principales constituyentes la sílice y el óxido de boro; típicamente la composición de estos vidrios es 70% de sílice, 10% de óxido de boro, 8% de óxido de sodio, 8% de óxido de potasio y 1% de óxido de calcio. La dispersión que presenta este vidrio es baja, número de Abbe alrededor de 65, y relativo bajo índice de refracción, 1.51-1.54 en el rango espectral visible. Esta familia de vidrios es ampliamente conocida por su bajo coeficiente de expansión térmico ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{m}^\circ\text{C}$ a 20°C). Dicha característica reduce el estrés del material causado por gradientes de temperaturas, haciéndolo más resistentes a las roturas. De aquí su uso tanto en instrumentación espacial como en los espejos de los grandes telescopios terrestres.

El otro vidrio tipo “*Crown*”, el denominado FK51, tiene una baja dispersión, con alto número de Abbe, alrededor de 80, y bajo índice de refracción, 1.45-1.48. Este vidrio está clasificado dentro de los denominados vidrios ED, “*Extra-low Dispersion*”, muy usado en aplicaciones de fotografía como objetivos apocromáticos. Este tipo de

vidrios en conjunción con los vidrios también “*Crown*” pero de la familia de los lantánidos, LaK, proporcionan una buena corrección del color reduciendo la aberración “esferocromática”. La composición típica de estos vidrios es 50% de fluoruros, porcentajes menores de diferentes óxidos como óxidos de calcio, de magnesio, de litio, de lantano, de fósforo entre 1-10%, y proporciones mayores del orden de 10-20% de óxidos de bario, de estroncio y de aluminio.

El vidrio SFL57 es un vidrio tipo “*Flint*” con índice de refracción alto, entre 1.78 y 1.95, y un número de Abbe del orden de 24. La composición de este tipo de vidrios es sílice, entre un 20-50%, óxido de plomo, mayor del 50%, óxidos de sodio y potasio y trióxido de arsénico, menor del 1%.

El vidrio CaF_2 es un material óptico de estructura cristalina cuyo índice de refracción es 1.43 y número de Abbe del orden de 95. Es muy utilizado como ventana óptica en instrumentación infrarroja y ultravioleta pues es transparente en estas bandas. Su baja dispersión es utilizada en el diseño de lentes para combatir la aberración esférica.

El vidrio de sílice fundida, más conocido como “*Fused Silica*” tiene un índice de refracción que varía entre 1.43-1.56 y su número Abbe es de 68. Este tipo de material óptico tiene un bajo coeficiente de expansión térmica, baja fluorescencia y es muy estable a altas temperaturas. Presenta alta transmitancia en una región espectral muy ancha. Su alto punto de fusión le convierte muy apropiado para ser utilizado como primer espejo en sistemas de gran apertura (telescopios terrestres). Es además, el material fundamental en la fabricación de fibra óptica.

Y el último vidrio estudiado es el Clearceram® (OHARA), vidrio cerámico de baja expansión térmica, alta resistencia térmica, dureza, firmeza mecánica, resistencia a la química y mecanizado. Su índice de refracción es 1.528 y su número Abbe 55. Muy utilizado en instrumentos sometidos a fuertes gradientes térmicos y elevadas cargas mecánicas.

Las especificaciones de fabricación de estos sustratos ópticos se decidieron en virtud de los resultados de la búsqueda bibliográfica, resultando en muestras de vidrio circulares pulidas en discos plano-paralelos de 20mm de diámetro y 5mm de espesor con una planitud media $\lambda/10$, para una λ de 632nm, medida en RMS, “*root mean*

square”, y un error de paralelismo entre caras menor de 50 segundos de arco. Las muestras de vidrios tienen una tolerancia en la forma superficial de 2 franjas de potencia y 1 franja de irregularidad en cada superficie.

2.2 AMBIENTE ESPACIAL

En toda misión espacial hay que tener en cuenta que el satélite y/o las cargas útiles del vehículo espacial se van a ver afectadas por su interacción con el entorno espacial exterior.

El entorno espacial está condicionado principalmente por la presencia y actividad del Sol: las variaciones de sus ciclos, la influencia sobre el campo magnético terrestre, la aportación de partículas energéticas al espacio, etc., que afectarán notablemente al desarrollo de la misión y a la pérdida de prestaciones de la instrumentación embarcada. Se requiere, por tanto, establecer unos requisitos que permitan un funcionamiento óptimo de la instrumentación bajo las condiciones que le impondrá el entorno espacial.

Una clasificación del entorno espacial y sus principales características, cuyo efecto sobre los sistemas debe tenerse en cuenta (Czichy, 1994), son:

- la desgasificación: componentes volátiles, gases o vapor de agua presentes en los materiales que componen el vehículo espacial
- condición de vacío
- microgravedad
- micrometeoritos
- basura espacial
- entorno térmico
- ambiente de radiación
- y efectos de alta atmósfera.

El siguiente cuadro muestra un esquema de los efectos más importantes que se producen por la acción del entorno espacial sobre un satélite.

Entorno Espacial										
	Vacío		Moléculas y átomos neutros		Plasma	Entorno de radiación		MMOD		
Sub-sistemas	Radia- ción UV	Outgassing Contamina- ción	Resistencia Aero- dinámica	Erosión	Oxígeno atómico	Carga del satélite	Cinturones de Van Allen	GCR	Protones solares	Impactos
Control Actitud		Degrada- ción de los sensores	Inducción de pares	Cambios en los recubrimientos de los sensores	Creación de pares por potenciales inducidos	Degradación de la electrónica				
Aviónica					Upsets por EMI, creación arcos de descarga	Degradación, SEE				EMI por impactos
Potencia eléctrica		Cambios en transmitancia recubrimientos células solares		Cambios en transmitancia recubrimientos células solares	Cambios en potencia referencia	Degradación prestaciones paneles solares				Destrucción células del panel
Propulsión	Ejecciones Thruster son fuentes de contaminación		Incremento peso combustible por resistencia aerodinámica							Rotura tan- ques pre- surizados
Estructura										Penetración
TTC		Degradación n de los sensores		Cambios en los recubrimientos de los sensores	EMI debido a descargas	Degradación de la electrónica				EMI debido a impactos
Control Térmico		Cambios en los ratios de absortancia y emitancia		Cambios en los ratios de absortancia y emitancia	Atracción contami- nantes	Superficies frías pueden experimentar calentamiento				Degrada- ción ratio absortancia y emitancia

Figura 2.2. Efectos del entorno espacial en un satélite. [MMOD=Micrometeoritos y Basura Espacial; TTC=Telemetría, Seguimiento y Comando; GCR=Rayos cósmicos galácticos; EMI= Interferencia Electromagnética; SEE= “Single Event Effects”].

A lo largo de este trabajo se decidió someter a los materiales ópticos a aquellos ensayos que simulan el entorno espacial típicamente utilizado para calificar los componentes para espacio y que reproducen con suficiente fiabilidad las condiciones extremas del ambiente espacial, esto es

- desgasificación,
- vacío y ciclado térmico,
- radiación UV,
- protones y radiación gamma.

A través de simulaciones analíticas se reprodujeron entornos de misiones típicas espaciales con instrumentación óptica en sus cargas útiles con el fin de determinar las dosis de radiación, temperaturas máximas y mínimas, presiones, etc, que reprodujesen las características de los entornos de las misiones decididas.

Los entornos de misiones espaciales se dividen típicamente en cuatro tipos, cada uno de ellos se corresponde con una órbita en la que puede estar posicionado un satélite. Según la forma de la órbita, distancia y posición con respecto al planeta se distingue entre:

- órbita cercana a la Tierra **LEO**, “*Low Earth Orbit*”: es la órbita típica donde se realizan las misiones de observación de la tierra. La altura de esta órbita va desde los 500 a los 2000km y cuentan con un período orbital aproximado de 100 minutos. La duración de las misiones en este tipo de órbitas es de unos 5 años. Son órbitas heliosíncronas polares, esto es, la traza en Tierra pasa por las proximidades de los polos para disponer de cobertura global y además, el radio vector Sol-Tierra forma un ángulo constante con el plano orbital del satélite.
- órbita intermedia **MEO**, “*Medium Earth Orbit*”: es la órbita típica donde se realizan las misiones de posicionamiento global, constelación GPS (“Global Position System”), GLONASS, GALILEO y constelaciones de cobertura global de telefonía móvil como IRIDIUM. Esta órbita se sitúa a una distancia entre los 10.000km y 14.000km de la superficie de la Tierra.

- órbita geoestacionaria **GEO**, “*Geo Earth Orbit*”: órbitas típicas de realización de las misiones de comunicación y meteorología. La altura de esta órbita está en 35783km con un período de unas 24 horas. Las misiones dirigidas a este tipo de órbitas suele durar 15 años. Son órbitas ecuatoriales
- órbita elíptica alta **HEO**, “*Highly Elliptical Orbit*”: en esta órbita de alta excentricidad tienen lugar las misiones de observaciones astronómicas e investigación.

Recientemente, se están enviando misiones científicas como Herschel, Planck, James Web Space Telescope, GAIA, al punto de Lagrange L2, por su alta estabilidad posicional. Este es uno de los múltiples puntos donde se equilibran las fuerzas gravitatorias del Sol y La Tierra.

La siguiente figura muestra la forma y distancia de la órbita, con respecto al planeta Tierra.

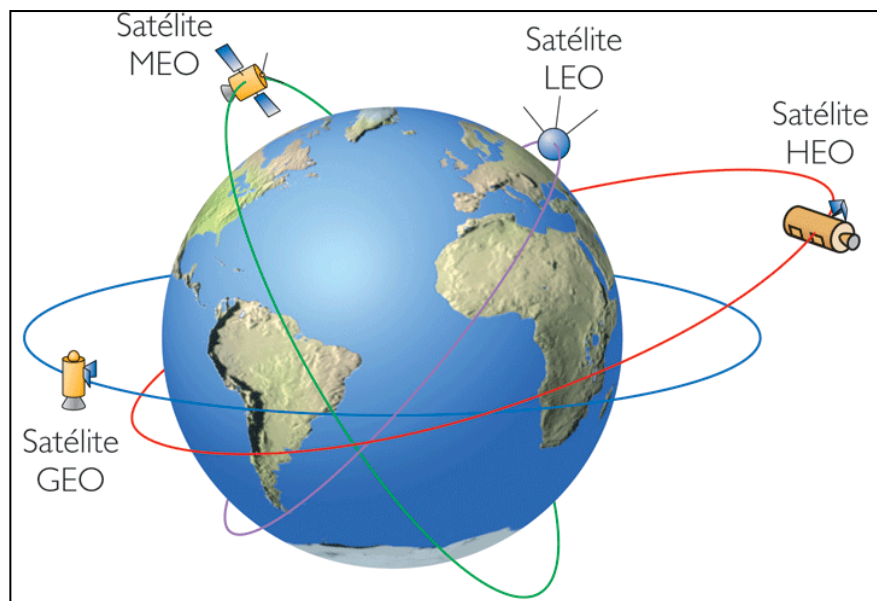


Figura 2.3. Tipos de órbitas.

El **vacío** es una de las principales características del entorno espacial con importantes consecuencias en los distintos procesos físicos que se desarrollan en el espacio.

El espacio está formado por componentes neutros e ionizantes sujetos a la acción de campos gravitatorios y electromagnéticos, y al efecto de un amplio espectro

de radiación y partículas que provienen principalmente del Sol o que se encuentran atrapadas en el campo magnético de la Tierra. La ausencia de presión en el entorno espacial implica trabajar en condiciones muy cercanas al vacío originando una pérdida de masa, **desgasificación** (“*outgassing*”), que puede derivar en una alteración de las prestaciones del material y en una contaminación molecular del entorno de éste por la deposición del material evaporado sobre superficies sensibles como pueden ser las superficies ópticas.

Los mecanismos de desgasificación se clasifican en:

- **deserción:** liberación de moléculas superficiales retenidas por fuerzas de naturaleza física o química,
- **difusión:** homogeneización producida por movimientos térmicos aleatorios, y
- **descomposición.**

Los dos primeros son los más frecuentes.

Otra de las características del ambiente espacial es el **entorno térmico**, compuesto por la radiación procedente del Sol, el albedo y la radiación terrestre. Los flujos y la influencia de cada una de ellas en los materiales del satélite dependen de diversos factores como la época del año o la ubicación del material en el sistema espacial.

Las temperaturas de los satélites en órbita y sus equipos están determinadas por el balance entre el calor generado internamente, absorben radiación del Sol, Tierra y otros cuerpos celestes, y el calor radiado hacia las profundidades del fondo espacial. Teniendo en cuenta que las transferencias mecánicas de calor están restringidas por la conducción y la radiación, se obtienen altos gradientes de temperatura en los elementos. Además, estos ciclos térmicos pueden inducir cargas mecánicas en la estructura de los materiales debido a la expansión periódica del material y contracción llevando a una degradación de las propiedades mecánicas (Rogers, 1992).

El entorno de **radiación espacial** es el principal causante de los daños en las propiedades ópticas de los materiales utilizados en instrumentación espacial (Doyle et al, 2002). Este entorno está compuesto por una amplia gama de partículas energéticas entre los keV y MeV. Estas partículas se encuentran o bien atrapadas en el campo

geomagnético o bien son flujos de partículas que atraviesan el entorno terrestre procedente del exterior del sistema solar. Esta radiación natural dependerá de la órbita (altitud), del ciclo de actividad solar y de fenómenos aleatorios.

A continuación se detallan las principales fuentes de radiación en el espacio:

1. **Radiación atrapada en los cinturones de Van Allen**, consistente en una concentración de electrones y protones girando en el campo geomagnético terrestre con energías superiores a los keV alcanzando incluso decenas de MeV. Existen dos zonas diferenciadas dependiendo de la distancia a la Tierra. En órbitas bajas, los protones de alta energía son los que más contribuyen a la dosis total, mientras que en órbitas geoestacionarias la radiación de protones es insignificante y dominan la radiación de rayos X producida por el choque de electrones con el material (radiación de frenado “*Bremsstrahlung*”) y la propia dosis de radiación de electrones.
2. **Radiación de rayos cósmicos**, partículas subatómicas procedentes del espacio exterior consistente en un flujo de baja magnitud ($4\text{partículas/cm}^2\text{s}$) y alta energía ($10^8\text{-}10^9\text{ eV}$). En un 98% esta radiación está formada por protones y partículas alfa de alta energía. El resto está constituido por electrones, fotones gamma y partículas pesadas ionizadas.
3. **Radiación solar**, el ciclo de actividad solar es uno de los aspectos fundamentales en el entorno espacial, sobre todo para sistemas con órbitas terrestres o cercanas al Sol. Éste, visto desde la Tierra, rota sobre su eje en algo más de 27 días, y su actividad aumenta y disminuye en un ciclo de aproximadamente 11 años, produciendo variaciones en el campo magnético de la Tierra, y cambios en nuestra atmósfera superior, la ionosfera, que afectan a la transmisión de las ondas de radio y a la densidad de partículas atrapadas. Dentro de esta radiación nos podemos encontrar rayos X, radiación gamma, electrones, partículas alfa y protones en el rango energético de 100MeV a 10GeV.
4. **Protones solares**, partículas energéticas que emiten los eventos solares. A estos protones se les suman partículas alfa e iones pesados. El rango energético oscila entre los cientos de keV a los cientos MeV.

5. **Plasma de energías bajas**, compuesto principalmente por protones y electrones que proceden de la ionización de moléculas por la radiación solar o del llamado *viento solar*. Estas partículas pueden alcanzar energías de 100 keV.
6. **Radiación ultravioleta (UV)**, el Sol es la fuente dominante de radiación UV en el rango de longitudes de onda entre 300nm y 115nm. Las energías correspondientes están entre los valores 4.1eV y 10.8eV (bandas de absorción de la mayoría de los materiales ópticos). La exposición continua, debido a la falta de atmósfera - principalmente ozono-, a la energía proporcionada por la radiación UV es suficiente para alterar los enlaces moleculares de diferentes materiales modificando de forma importante diversas propiedades de los mismos, como puede ser la absorbancia.

En cuanto a la interacción de los tipos expuestos de radiación con la materia podemos clasificarla en dos: **ionizante y no-ionizante (o desplazamiento atómico)**. Estas interacciones pueden producir alteraciones en las prestaciones de los materiales ópticos de forma continuada, o acumulación, o bien producir alteraciones que no perduran en el tiempo, efectos transitorios. El parámetro más utilizado para evaluar la interacción de la radiación con la materia y sus efectos es la *dosis* (“*Dose*”) mientras que la *tasa de dosis* (“*Dose Rate*”) refleja la *dosis* depositada por unidad de tiempo (Holmes-Siedle, 2002).

La unidad más utilizada en espacio para expresar la radiación es el **rad**, aunque la unidad del Sistema Internacional es el **Gray** (Gy), que expresa la cantidad de radiación depositada por 1 Julio por kilogramo de material irradiado. Mientras que el **rad** se define como la dosis absorbida de 100ergios de energía por gramo de material. La relación entre rad y Gray es 1 Gy=100Rad (Holmes-Siedle, 2002). La dosis de radiación se puede medir en agua o en silíceo y se expresa como rads (H₂O) o como rads (Si), respectivamente. La equivalencia de la dosis de radiación medida en silíceo es inferior que respecto a la medida en agua en un factor de escala de 0.891.

En la **radiación ionizante** parte de la energía de las partículas/radiación produce una excitación de los electrones de la banda de valencia hasta la banda de conducción. Dentro de los efectos que produce la ionización se puede destacar los “*Single Event Effects*”, **SEE**, y a su vez, dentro de estos eventos, distinguir entre los “*Single Event*

Latchup”, **SEL**, y los “*Single Event Upsets*”, **SEU**. Los SEL se producen cuando la energía cedida hace que el componente entre en un estado anómalo que le lleva a no responder a las señales que se le envían desde Tierra. Los SEU ocasionan que un componente opere de forma anómala y diferente a las características de su diseño. Se denominan efectos “*soft*” si el daño producido es transitorio y el componente se puede recuperar y “*hard*” si el daño producido al componente es irreversible.

El parámetro para evaluar el efecto de ionización es el denominado “*Total Ionizing Dose*”, **TID** y se mide en **rads**. El TID se define como la energía depositada en un medio por partícula/radiación energética en procesos de ionización cuyo efecto es la producción de pares electrón-hueco o excitación de átomos (Holmes-Siedle, 2002).

Por otro lado, la radiación no-ionizante o **desplazamiento atómico** se produce cuando una partícula que impacta sobre el material desplaza al átomo golpeado de su posición de equilibrio en la red. La energía máxima ΔE que una partícula de masa ‘ m ’ y energía ‘ E ’ puede ceder a un átomo de masa ‘ M ’ queda expresada por la siguiente relación (Agulló-López et al, 1988):

$$\Delta E = 4E \cdot \frac{m \cdot M}{(M + m)^2} \quad (2.1)$$

Si la energía para desplazar un átomo de masa ‘ M ’ es ‘ E_{th} ’, a partir de la expresión anterior se puede obtener la energía mínima necesaria, ‘ E_s ’, para desplazar un átomo de su posición de equilibrio:

$$E_s = E_{th} \frac{(M + m)^2}{4 \cdot m \cdot M} \quad (2.2)$$

Es decir, las partículas con más masa necesitarán menor energía para producir un desplazamiento atómico. Los protones serán una partícula clave en este tipo de interacciones debido a su abundancia y a su amplio espectro energético.

Los efectos producidos por desplazamientos atómicos están relacionados con la pérdida de energía no ionizante, **NIEL**, “*Non-ionizing Energy Loss*”. El parámetro NIEL define la energía perdida por unidad de masa debida únicamente a desplazamientos atómicos cuando una partícula atraviesa un material. Sus unidades son $eV \cdot cm^2/g$. Este parámetro multiplicado por la fluencia de partículas (cantidad de

partículas atravesando una superficie por unidad de área) nos da la energía total depositada como desplazamiento atómico a lo largo del camino recorrido por la partícula, es decir el “*Total Non Ionizing Dose*”, TNID. Estrictamente, el TNID se define como la energía depositada en un material por la interacción de partículas/radiación con núcleos, constituyendo el principal efecto del desplazamiento de átomos de su posición de equilibrio y la consiguiente aparición de defectos de red (vacantes e intersticiales). En la literatura también se le conoce como “*Displacement Damage Dose*”, DDD (Holmes-Siedle, 2002).

La forma gráfica más común de expresar la dosis de radiación recibida por un satélite en una misión son las curvas denominadas “**Dosis-Grosor de protección**”. Estas curvas proporcionan la dosis en **rads** en función del grosor de protección de una esfera sólida de aluminio. La siguiente figura muestra una gráfica de este tipo donde se muestran los valores esperados de TID para la misión EXOMARS, en el planeta Marte, de 609 días de duración.

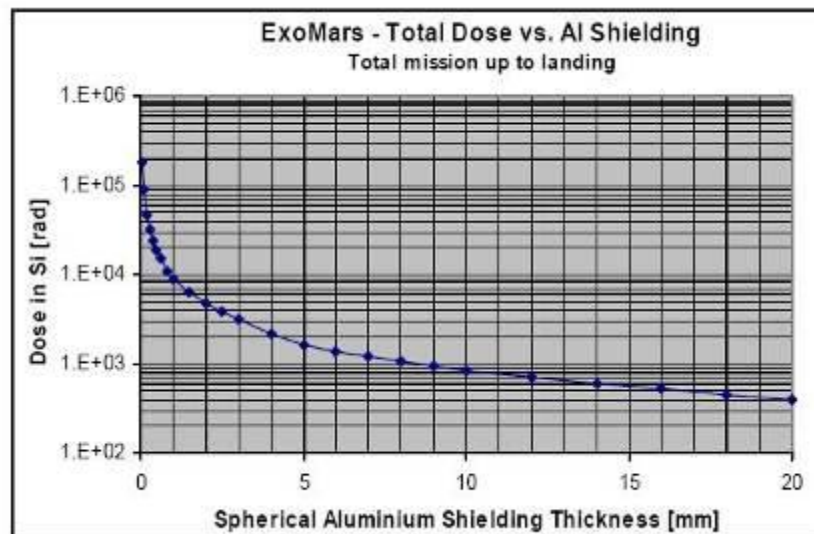


Figura 2.4. TID hasta aterrizaje frente a protección de aluminio.

A la hora de diseñar una misión espacial, ya sea científica, de observación de la Tierra o de comunicaciones, deben realizarse estudios de radiación espacial. Estos estudios influyen sobre el análisis de la misión que define los escenarios típicos que satisfacen los objetivos de la misión y sus requisitos operacionales. Por tanto, el análisis

del entorno de radiación influirá en el diseño de los equipos a bordo, y concretamente, de la instrumentación óptica.

Los parámetros de los análisis de misión más íntimamente relacionados con el análisis del entorno de radiación son los **parámetros orbitales** como:

- a) el **semieje mayor**, relacionado con la altura de la órbita. A medida que aumenta la altura de la órbita el entorno de radiación se va haciendo menos benigno porque la protección del campo geomagnético decrece y el flujo de partículas aumenta.
- b) La **inclinación**, que define la situación del plano orbital respecto al plano ecuatorial. A medida que aumenta la inclinación el entorno es más dañino debido a una mayor fluencia de partículas correspondientes a zonas de mayor altura.
- c) La **excentricidad**, relacionada con la deformación de la órbita. A medida que ésta aumenta el satélite recorrerá una mayor gama de entornos de radiación.

Y otros no relacionados con la órbita como:

- d) la **duración** de la misión, parámetro crítico para la dosis total acumulada ya que cuanto más larga es la misión más dosis recibirá.
- e) La época del ciclo solar, el **período solar** en el que se realiza la misión ocasiona cambios en el análisis de radiación porque la población de partículas, el campo magnético y los demás componentes del entorno espacial se ven afectados de una u otra forma.

La siguiente curva de “**Dosis-Grosor de protección**” muestra la dosis de radiación esperada en entornos espaciales diferentes según tipo de órbita, altura e inclinación.

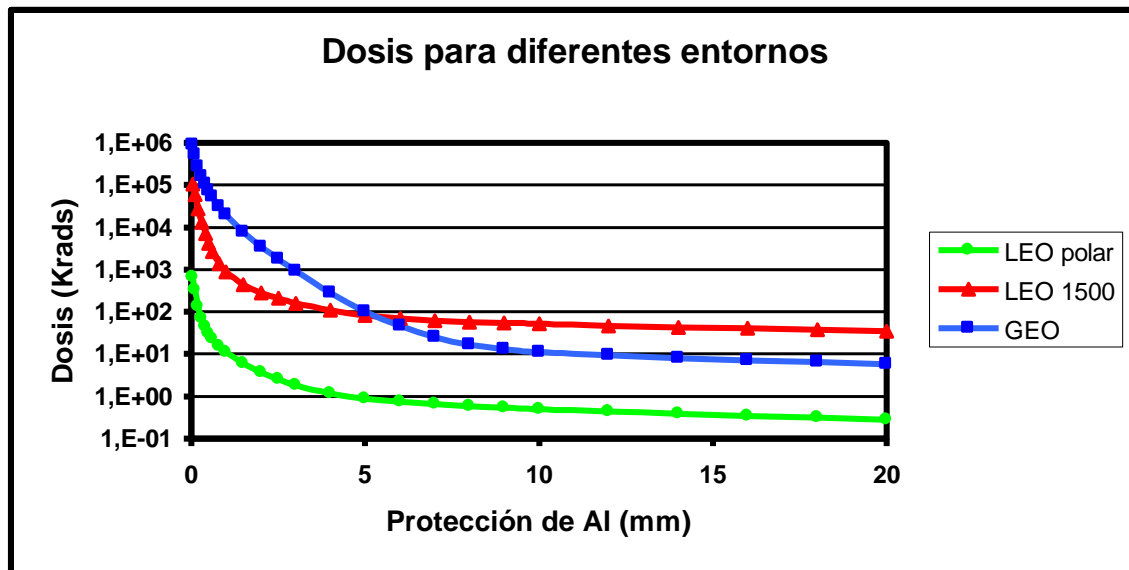


Figura 2.5. Dosis de radiación para diferentes entornos espaciales. LEO Polar: órbita con una altura de 700km y alta inclinación (heliosincrona). LEO 1500: órbita con una altura de 1500km y una inclinación de 55. GEO: órbita Geoestacionaria a 36000km de altura.

Para evaluar el efecto que el entorno de radiación espacial produce sobre los materiales ópticos, objeto de investigación de este trabajo, es necesario determinar en primer lugar la **dosis total acumulada** a la que van a estar expuestos. El cálculo de esta dosis de radiación va a depender del escenario de la misión que se defina.

La Tabla 1 presenta la dosis total en **rads** debida a cada uno de los componentes predominantes del entorno de radiación espacial (electrones, radiación de frenado X, protones, protones solares) en función del espesor del aluminio protector para misiones referencia de un año de duración y en periodos de máxima actividad solar. Esta tabla permitirá fijar la dosis de radiación a la que serán expuestos los materiales ópticos bajo estudio simulando los diferentes entornos de radiación.

Tabla 2.1. Dosis total de radiación debida a cada uno de los componentes del entorno de radiación espacial para diferentes entornos espaciales y espesores de aluminio protector.

Protección Al (mm)	TOTAL (rads)	Electrones Atrapados (rads)	Brems. (rads)	Protones Atrapados (rads)	Protones Solares (rads)
LEO Polar Satélite ENVISAT, ESA					
0.1	4.21E+05	3.99E+05	2.70E+02	4.21E+03	1.70E+04
0.8	1.97E+04	1.67E+04	5.07E+01	9.33E+02	2.07E+03
1	1.41E+04	1.16E+04	4.23E+01	8.32E+02	1.66E+03
5	9.64E+02	2.47E+02	1.06E+01	4.21E+02	2.85E+02
10	4.74E+02	8.94E+01	6.04E+00	3.23E+02	1.44E+02
MEO Sistemas Posicionamiento Global (GPS, Galileo)					
0.1	2.61E+07	2.60E+07	1.81E+04	0.00E+00	6.57E+04
0.8	2.85E+06	2.83E+06	5.71E+03	0.00E+00	8.03E+03
1	2.00E+06	1.99E+06	4.83E+03	0.00E+00	6.45E+03
5	2.30E+04	2.07E+04	1.14E+03	0.00E+00	1.15E+03
10	1.30E+03	2.72E+01	6.80E+02	0.00E+00	5.95E+02
GEO (Ej. 160° West)					
0.1	3.81E+07	3.80E+07	2.55E+04	0.00E+00	8.03E+04
0.8	2.23E+06	2.22E+06	5.65E+03	0.00E+00	9.78E+03
1	1.42E+06	1.41E+06	4.59E+03	0.00E+00	7.84E+03
5	8.12E+03	5.79E+03	9.96E+02	0.00E+00	1.33E+03
10	1.25E+03	4.01E+00	5.77E+02	0.00E+00	6.66E+02
HEO Misión INTEGRAL, ESA					
0.1	3.43E+06	3.21E+06	2.26E+03	1.33E+05	7.80E+04
0.8	3.43E+05	3.33E+05	6.85E+02	8.00E+01	9.50E+03
1	2.46E+05	2.37E+05	5.84E+02	3.55E+01	7.62E+03
5	5.19E+03	3.75E+03	1.44E+02	0.00E+00	1.30E+03
10	7.51E+02	1.43E+01	8.59E+01	0.00E+00	6.51E+02

2.3 ENSAYOS DE SIMULACIÓN DEL AMBIENTE ESPACIAL

Una vez determinados los materiales ópticos a estudiar y conocido el ambiente espacial al que estarán expuestos, el siguiente paso, necesario para desarrollar este trabajo, es la reproducción de las condiciones de ambiente espacial en tierra.

Las condiciones espaciales simuladas fueron: **desgasificación, vacío y ciclado térmico, radiación ultravioleta (UV), protones y radiación gamma.**

La cantidad de radiación gamma en el entorno espacial es muy pequeña (Shulman et al 1970), predominan los electrones y protones (ver Tabla1). Sin embargo, lo que se intenta simular con los ensayos de radiación gamma y protones es la reproducción de las dos formas características de interacción de la radiación con la materia, ionización y desplazamiento atómico. Los protones son partículas que producen tanto ionización como desplazamiento, aunque éste último en menor medida. La necesidad de conocer la causa de los cambios en las propiedades de los materiales ópticos nos obliga a distinguir entre efectos ionizantes y no-ionizantes. La radiación gamma constituye el tipo de radiación normalmente utilizada para producir efectos de ionización.

A continuación se detalla cómo fueron realizadas las simulaciones en tierra del ambiente espacial así como una descripción de las instalaciones donde se realizaron los ensayos de reproducibilidad de las condiciones de ambiente espacial.

2.3.1 Ensayo de desgasificación (*outgassing*)

Los materiales que desgasifican pueden causar dos tipos de efectos, primero, que las propiedades del material desgasificado cambien y segundo, que los materiales desgasificados contaminen las superficies de otros materiales. Por lo tanto, para evitar estos efectos es absolutamente necesario que la instrumentación espacial esté fabricada con materiales con baja tasa de desgasificación. Las normas de la Agencia Espacial Europea referentes a la desgasificación de los materiales ópticos (ESA PSS-01-702) determinan que la tasa de masa perdida recuperable, RML, debe ser menor del 0.1%

mientras que la tasa de material condensado volátil, CVCM, debe ser inferior del 0.01%. Estos son los dos parámetros que miden la tasa de desgasificación. Sin embargo, los niveles permitidos suelen venir impuestos por los requisitos específicos de contaminación de la misión.

Los ensayos de desgasificación a los que fueron sometidos los materiales ópticos bajo estudio en este trabajo se realizaron en el Laboratorio de Ensayo de Materiales del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, INTA, siguiendo el estándar ECSS-Q-70-02A de la Agencia Espacial Europea de título “*Thermal Vacuum Outgassing test for the screening of space materials*” (www.ecss.nl).

Las diferentes muestras de vidrios y recubrimientos ópticos fueron colocadas sobre un soporte de discos paralelos con orificios de 20mm de diámetro por 20mm de altura.

Las condiciones del ensayo siguieron la norma anteriormente mencionada, y consistieron en:

- una exposición de las muestras, vidrios y recubrimientos ópticos, previa al ensayo propiamente dicho, a una temperatura de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $65\pm 5\%$ durante 24 horas,
- el ensayo de desgasificación propiamente dicho consistió en someter a las muestras durante 24 horas a una presión de vacío de 10^{-7} Torr y expuestas a un gradiente de temperatura de 25°C en la placa fría y 125°C en la placa caliente,
- tras el ensayo las muestras se expusieron nuevamente durante 24 horas a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $65\% \pm 5\%$.

2.3.2 Ensayo de vacío y ciclado térmico

Los materiales ópticos usados en espacio tienen que soportar diferentes presiones, el ambiente en tierra, una fase de despresurización durante el lanzamiento y un alto vacío durante su tiempo de vida en la órbita. Estos cambios de presión producen efectos en las propiedades de los materiales ópticos tales como cambios de índice de refracción, reorientación y cambios estructurales en el material, efectos de condensación

y despresurización, etc. Además, hay que añadir los efectos en los materiales ópticos debido a los elevados gradientes de temperatura a los que se exponen satélites y su instrumentación a lo largo de toda una misión.

La simulación de ambiente de vacío y temperaturas espacial se llevó a cabo en las instalaciones del Laboratorio de Instrumentación Espacial (LINES) del INTA, siguiendo el documento interno MOE/PRO/6200/003/INTA de título “*Procedimiento de Ciclado Térmico y Vacío*”.

Para este ensayo se utilizó una cámara de vacío situada en una sala de nivel de limpieza clase 10000 (ISO-7), Figura 6. Dicha cámara de ensayos ópticos en vacío presenta un control de temperatura independiente de dos áreas; 1) placa base, que simula las condiciones térmicas del interfaz mecánico del instrumento; y 2) una pantalla semicilíndrica, “*shroud*”, que simula el ambiente térmico que rodea a dicho instrumento.

La cámara de vacío opera mediante la actuación de una bomba de vacío previo hasta conseguir niveles de vacío de 10^{-2} mbar para posteriormente conseguir alto vacío, 10^{-6} mbar, mediante la entrada de una unidad criogénica.



Figura 2.6. Cámara de Vacío y Ciclado Térmico del LINES

A continuación se detallan las condiciones del ensayo vacío y ciclado térmico a las que fueron sometidos los materiales ópticos bajo estudio:

- N° de ciclos: 5
- Perfil de temperatura: partiendo de +20°C, máxima de +100°C y mínima de -60°C.
- Ritmo de variación, rampa: 1° C/min
- Nivel de vacío: 10⁻⁶ mbar

Las muestras fueron montadas sobre un útil-soporte fabricado en el taller optomecánico del LINES, consistente en una bandeja de aluminio taladrada. Esta bandeja se apoyaba sobre la placa base mediante cuatro tornillos a modo de separadores que impedían el contacto directo de las muestras con la placa base de la cámara de vacío. La Figura 7 muestra esta bandeja con los vidrios y recubrimientos alojados en los taladros.

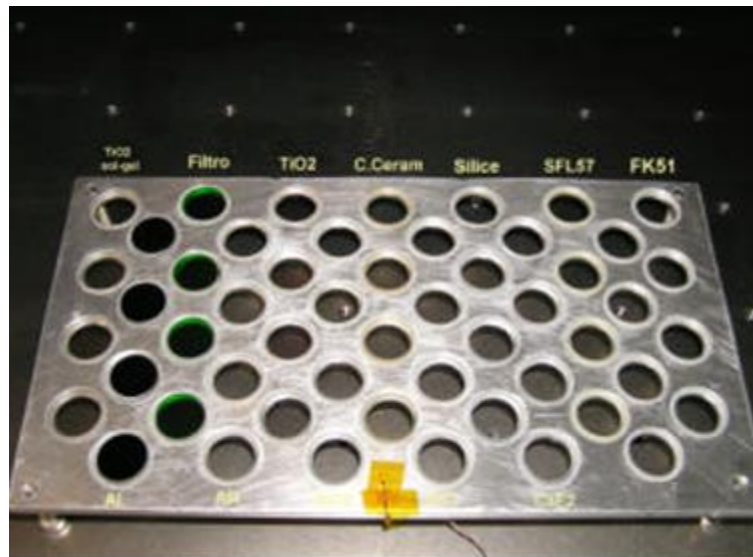


Figura 2.7. Vista de la bandeja de muestras sobre la placa base de la cámara de vacío.

La temperatura fue registrada a lo largo de todo el ensayo de ciclado térmico mediante termopares colocados estratégicamente; uno en la placa base de la cámara, otro en la envuelta (“*shroud*”) y otro en la bandeja de aluminio donde se situaron las muestras a ensayar.

La lectura de las temperaturas registradas durante el ensayo se muestra en la Figura 8.

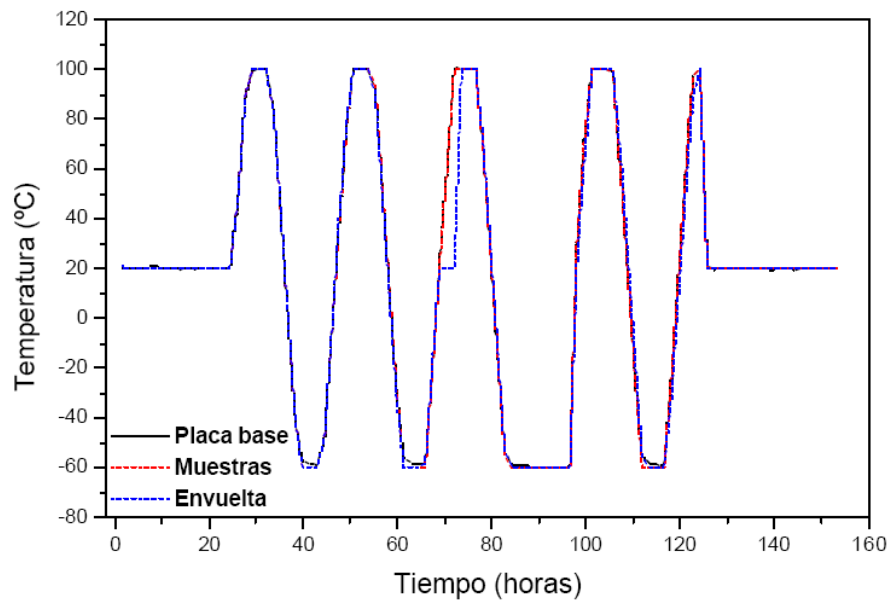


Figura 2.8. Lectura de los termopares durante el ensayo.

Además, se monitorizó el nivel de contaminantes orgánicos mediante el registro de los valores obtenidos por un cuadrupolo situado dentro de la cámara de vacío. Los valores obtenidos fueron los esperados en este tipo de ensayos, de órdenes muy bajos.

2.3.3 Ensayo de radiación ultravioleta (UV)

Como ya se ha dicho anteriormente la principal fuente de radiación UV en el espacio proviene del sol. Esta radiación puede producir efectos de solarización en los materiales, es decir que los materiales ópticos cambien su aspecto hacia un color más amarillento (Nicoletta, 1972).

El ensayo de simulación de radiación ultravioleta fue llevado a cabo en el laboratorio SPASOLAB del INTA, laboratorio certificado por la Agencia Espacial Europea (ESA) en células solares fotovoltaicas para uso espacial.

El ensayo de radiación UV se realizó en una cámara de vacío con un simulador de espectro solar AM0, “*Air mass Zero*”. AM0 es el espectro de referencia de uso en la comunidad aeroespacial (ASTM E-490). Su irradiancia espectral se basa en los datos de satélites, misiones espaciales, aeronaves a alta altitud, telescopios solares en tierra e irradiancia espectral modelada. La irradiancia espectral integrada ha sido realizada para

cumplir con los valores de constante solar aceptada por la comunidad espacial equivalente a 1366.1 W/m^2 .

La radiación UV se realiza con un factor de aceleración determinado que relaciona el tiempo real de exposición con el tiempo de exposición equivalente en el espectro solar AM0. La irradiancia correspondiente a una hora equivalente solar, ESH “*Equivalent Solar Hour*” es 94.6 W/m^2 en el rango UV.

El espectro de cada una de las lámparas usadas se extiende desde el ultravioleta hasta el infrarrojo. La Figura 9 muestra el espectro típico de una de las lámparas utilizadas en el ensayo. La contribución de irradiancia espectral medida en cada zona del ultravioleta cercano es la siguiente:

- UV C: 11.4% en la zona espectral de 230 a 280nm frente al 6.5% en la misma zona del espectro AM0.
- UV B: 16.6% en la zona espectral de 280 a 315nm frente al 15.8% en la zona misma zona del espectro AM0.
- UV A: 72% en la zona espectral de 315 a 400nm frente al 77.7% en la zona misma zona del espectro AM0.

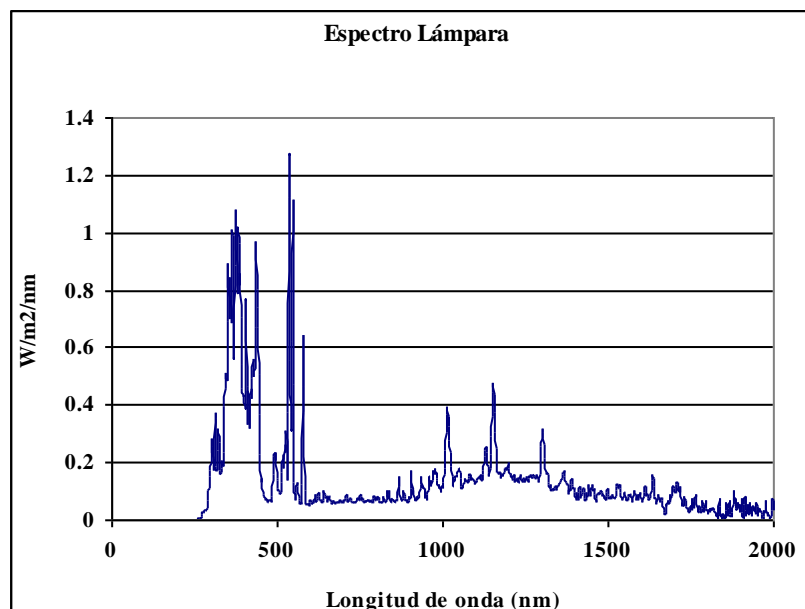


Figura 2.9. Irradiancia espectral de una de las lámparas de UV usadas en el ensayo.

Las condiciones del ensayo siguieron el estándar ECSS-E-20-08 (www.ecss.nl) de la Agencia Espacial Europea de título “*Photovoltaic Assemblies and Components*”, y fueron las siguientes:

- tiempo total de iluminación: 148.25 horas
- factor de aceleración: 7.11
- tiempo de exposición equivalente AMO: 1054.1 ESH
- temperatura de la placa base: $19.5 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
- nivel de vacío cámara: $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$

La uniformidad de luz conseguida en la exposición de las muestras fue mejor del 15%.

Las muestras se colocaron directamente sobre la placa base de la cámara de vacío, como puede apreciarse en la fotografía de la Figura 10, registrando la temperatura de esta placa y de las muestras a lo largo del ensayo con termopares colocados en la placa y sobre una de las muestras.

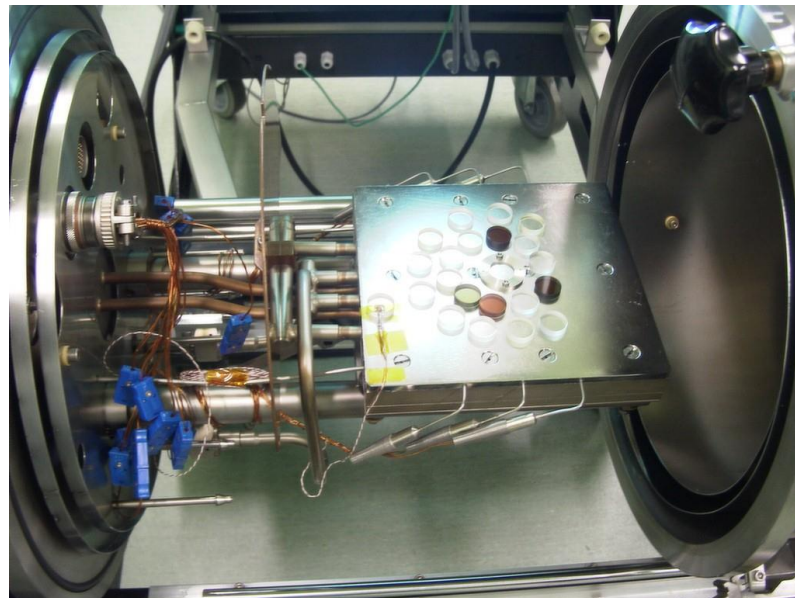


Figura 2.10. Vista de la placa base de la cámara de vacío del simulador solar con algunas muestras.

2.3.4 Ensayo de radiación de protones

El cálculo de energía de protones a la que se iban a exponer los materiales se realizó con la herramienta MULASSIS dentro del programa SPENVIS. Para esta evaluación se han considerado los materiales ópticos bajo estudio, sus características y la misión a simular ya que dependiendo de ésta la dosis total acumulada de radiación es diferente (Tabla 1). Para el caso de la irradiación con protones, su energía tiene que ser tal que la irradiación sea homogénea a lo largo de todo espesor de la muestra. El resultado de la evaluación fue irradiar con una energía de protones de 40MeV usando como punto de partida un flujo de partículas de $5 \cdot 10^{10}$ protones/cm².

En la siguiente Figura 11, se puede observar la respuesta de uno de los materiales ópticos, el SiO₂, a diferentes energías de un haz de protones.

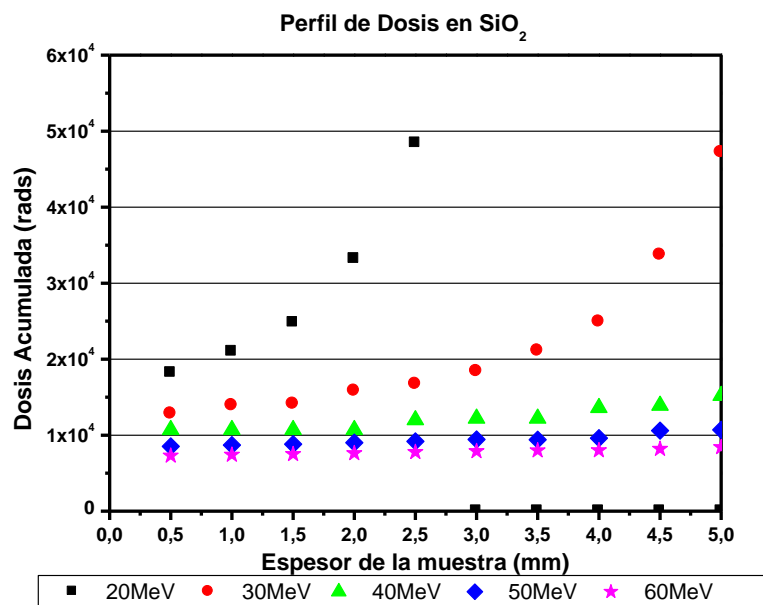


Figura 2.11. Simulación del perfil de dosis acumulada en una muestra de SiO₂ de 5 mm con una fluencia de $5 \cdot 10^{10}$ p+/cm².

La gráfica muestra que cuando la energía es suficientemente alta, alrededor de 30MeV, atraviesa el vidrio SiO₂ de densidad 2.65g/cm³ completamente, y sólo se produce un perfil de dosis homogéneo a partir de 40MeV.

Este mismo resultado se observa en el resto de materiales ópticos bajo estudio a excepción del vidrio SFL57 de densidad 3.55g/cm³.

En la Figura 12 se ve claramente como una energía de 40MeV no es suficiente para acumular de forma homogénea la dosis deseada en el vidrio SFL57. Para conseguir esa homogeneidad se necesita una fuente de protones de energía 50MeV, al menos, como se puede observar en la Figura 12 (símbolos azules de la curva).

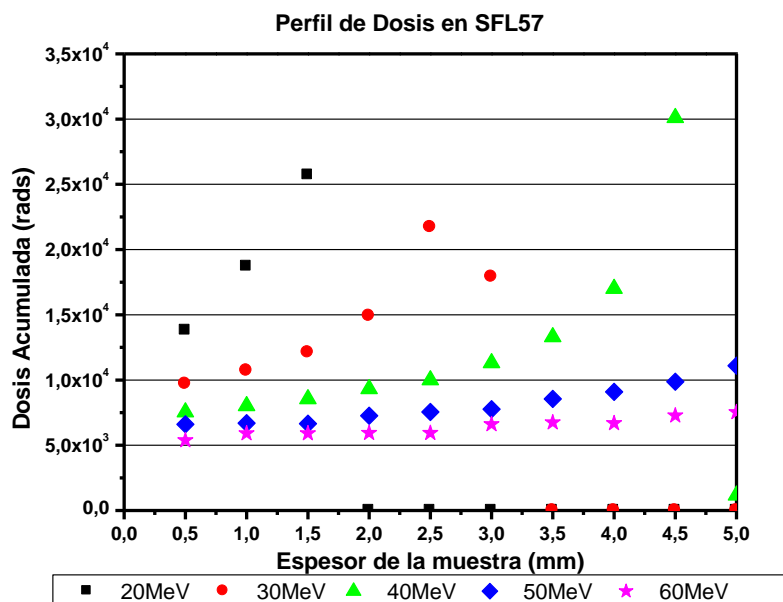


Figura 2.12. Simulación del perfil de dosis acumulada en una muestra de SFL57 de 5mm de espesor con una fluencia de $5 \cdot 10^{10}$ p+/cm².

Por tanto, con estos resultados, la energía del haz de protones a utilizar en la irradiación de los materiales ópticos no debe ser menor de 40MeV, si bien es cierto que para conseguir una dosis homogénea en las muestras de alta densidad, como el vidrio SFL57, es necesario irradiar con energías próximas a 50MeV. Estos valores implican que los ensayos de irradiación de protones deberán ser de alta energía.

Las instalaciones disponibles en España para irradiación con protones no disponen de energías tan altas con haces extensos, por lo que este tipo de ensayo debía ser realizado obligatoriamente en el extranjero. Sin embargo, por motivos de calendario y logísticos se decidió en un primer momento no realizar los ensayos fuera del país pero sí realizar ensayos de radiación de protones de baja energía, hasta 10MeV, para determinar cómo afectaba este tipo de radiación en las primeras capas de las muestras recubiertas. Por su elevado coste y la disponibilidad de instalaciones no todos los tipos

de recubrimientos ópticos seleccionados formaron parte del ensayo, se limitó a los recubrimientos de TiO₂ evaporado y Sol-Gel.

El ensayo de irradiación de protones de baja energía se realizó en el Centro de Microanálisis de Materiales (CMAM) del Parque Científico de la Comunidad de Madrid. Este centro dispone de un acelerador electrostático tipo *tandem*, que permite la aceleración de los iones en dos etapas. En la primera etapa los iones son acelerados hasta una energía de 5MeV (voltaje del terminal máximo), llegando a 10MeV en la segunda etapa para el caso de los protones. El haz de iones puede extraerse del acelerador en 7 direcciones distintas mediante un imán conmutador, lo que permite montar líneas de extensión para usar las diferentes técnicas de estudio, IBA “*Ion Beam Analysis*”.



Figura 2.13. Nave del acelerador del CMAM y cámara de vacío

Debido al reducido tamaño del haz (1-2mm), fue necesario desfocalizar el haz, pero manteniendo una cierta homogeneidad, para conseguir una zona de irradiación en la muestra de unos 8-10mm aproximadamente.

El ensayo se llevó a cabo en una cámara de vacío a 10^{-6} mbar. La energía de los protones utilizada fue de 3MeV, con una fluencia de partículas de 10^{10} p⁺/cm², irradiando hasta conseguir una dosis total equivalente de 50krad, aproximadamente.

Un tiempo después de realizar estos ensayos, y una vez analizados los resultados, se consideró de gran importancia completar la caracterización irradiando las muestras con protones de alta energía. A través de distintos contactos con la ESA se

logró acordar un plan de ensayos en las instalaciones de la Universidad de Lovaina (Bélgica), concretamente en el CYCLONE “*Centre du Cyclotron*”.

CYCLONE es un ciclotrón multipartícula de energía variable capaz de acelerar protones hasta los 80MeV, deuterio hasta 55MeV, partículas alfa hasta 110MeV e iones pesados hasta energías de $110 Q^2/M$, donde Q es la carga del ion y M su masa.



Figura 2.14. Instalaciones del CYCLONE110 de Universidad Católica de Lovaine.

Los vidrios ópticos fueron los materiales expuestos a la irradiación de protones de alta energía asegurando así la acumulación de forma homogénea de la dosis en todo el espesor de las muestras.

El ensayo de protones de alta energía se dividió en tres escalones diferentes de radiación para alcanzar, incluso superar, los niveles de dosis de los diferentes entornos de radiación espaciales a evaluar (Tabla 1). En el primer escalón se llegó a una dosis de radiación equivalente de 50krad, en el segundo 200krad y en el último escalón 800krad. El diámetro del haz era de 80-100mm, suficiente para irradiar completamente el área de las muestras de vidrio. El proceso de irradiación se realizó en condiciones de vacío y a una temperatura ambiente de $20^{\circ}\pm 10^{\circ}\text{C}$. Ésta no debía oscilar durante el tiempo de irradiación en más de $\pm 3^{\circ}\text{C}$. La energía de los protones fue mayor de 40MeV con una fluencia de partículas de $5 \cdot 10^8 \text{p}^+/\text{cm}^2$.

2.3.5 Ensayo de radiación gamma

La radiación gamma es la fuente de irradiación utilizada comúnmente para simular la degradación por efecto de ionización que el ambiente de radiación espacial puede originar en los materiales ópticos.

Estos ensayos de radiación γ fueron realizados en la Unidad de Irradiación NAYADE del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) situado en Madrid, siguiendo el estándar interno PE-FN-ME-02 de título “*Utilización de la Dosimetría FRICKE en la Instalación IR-06*”.

En estas instalaciones, las fuentes de rayos gamma son fuentes de Cobalto-60 colocadas en el interior de una piscina de agua a presión atmosférica y temperatura ambiente. La distribución de las fuentes en el fondo de la piscina es tal, que asegura que la uniformidad de la radiación sobre los materiales a analizar sea superior al 90%.

En las fotografías de la Figura 15 se muestran vistas de las instalaciones y del tubo sumergido dentro de la piscina con las fuentes de cobalto.



Figura 2.15. Instalación para irradiación gamma NAYADE (CIEMAT) y vista superior del tubo sumergido con las fuentes de cobalto.

Los materiales se colocan dentro de un tubo que se sumerge a la distancia que garantice la tasa de dosis seleccionada. La simulación en tierra de la dosis total que alcanzaría un material óptico embarcado en una misión espacial de varios años de duración obliga a elegir tasas de dosis más rápidas que las que se dan realmente en el espacio, ya que se debe llegar a un compromiso entre tiempo de ejecución y coste económico.

A lo largo de este trabajo de investigación se realizaron tres ensayos de radiación gamma, diferenciándose entre ellos en los materiales ópticos expuestos a la radiación y en los niveles de dosis total de radiación, es decir en los diferentes entornos evaluados (Tabla 1).

Se realizaron tres ensayos. En el primero sólo fueron expuestos a la radiación γ los recubrimientos de TiO_2 evaporados y de TiO_2 Sol-Gel. El nivel de dosis total de radiación alcanzado fue de 1Mrad (H_2O ¹) y la tasa de dosis empleada fue de 15krad/h.

En el segundo ensayo se sometieron a la radiación γ todos los materiales ópticos seleccionados, recubrimientos y vidrios. Este ensayo de irradiación se llevó a cabo de forma escalonada, es decir, se alcanzaron diferentes dosis totales de radiación: 50krad (H_2O), 200krad (H_2O), 800krad (H_2O) y 2Mrad (H_2O). Cada escalón de radiación simula un ambiente de radiación espacial. En este ensayo la tasa de dosis empleada fue de 11krad/h.

Finalmente, en el último ensayo de radiación gamma realizado los materiales expuestos fueron los recubrimientos ópticos pero esta vez depositados sobre vidrios de sílice fundida. Este ensayo también se realizó de forma escalonada, simulando los mismos escenarios de radiación espacial que en el ensayo anterior. Las dosis totales de radiación alcanzadas fueron: 50krad (H_2O), 190krad (H_2O), 560krad (H_2O) y 1200krad (H_2O). La tasa de dosis empleada para este ensayo fue de 12krad/h.

Aunque a lo largo de los siguientes capítulos se mostrarán los resultados obtenidos tras someter a los diferentes vidrios y recubrimientos ópticos a las condiciones de ambiente espacial, este trabajo de investigación se centra principalmente en el estudio de la influencia de la radiación gamma en las propiedades ópticas de materiales ópticos utilizados en aplicaciones espaciales.

La siguiente tabla muestra un resumen de los ensayos de simulación de ambiente espacial en tierra y los materiales que fueron expuestos a dichos ensayos.

¹ La equivalencia de la dosis de radiación medida en rad (Si), en silíceo, es inferior, en un factor de escala de 0.891.

Tabla 2.2. Ensayos de simulación de ambiente espacial versus materiales ópticos.

MATERIALES ÓPTICOS	APLICACIÓN	ENSAYOS							
		Desgasificación	Ciclado Térmico	Ultravioleta	Protones Baja Energía	Protones Alta Energía	1 ^{er} ensayo Gamma	2 ^o ensayo Gamma	3 ^{er} ensayo Gamma (sustrato <i>fused silica</i>)
RECUBRIMIENTOS									
Monocapa TiO₂ (depositado por evaporación térmica) 500 nm espesor	Filtros Interferenciales Divisores de haz Espejos dieléctricos --más utilizado, índice alto--	X	X	X	X	NO	X	X	X
Monocapa TiO₂ (Sol-Gel) 40-50 nm espesor	Filtros Interferenciales Divisores de haz Espejos dieléctricos	X	X	X	X	NO	X	X	X
Monocapa SiO₂ (depositado por evaporación térmica) 850 nm espesor	Filtros Interferenciales Divisores de haz Espejos dieléctricos --más utilizado, índice bajo-	X	X	X	NO	NO	NO	X	X
Antirreflejante de triple capa convencional Unos 300 nm espesor	Tratamiento antirreflejante estándar	X	X	X	NO	NO	NO	X	X
Multicapa , típico filtro interferencial paso banda de treinta capas alternadas de TiO ₂ y SiO ₂	Filtros Interferenciales Antirreflejantes Divisores de haz Espejos dieléctricos	NO	X	X	NO	NO	NO	X	X
Metálico , espejo de una capa de 100nm de aluminio depositado por evaporación térmica en alto vacío y protegida con una capa SiO ₂	Recubrimiento típico de espejos	X	X	X	NO	NO	NO	X	X
VIDRIOS									
-- Vidrio Crown , baja dispersión— NBK7 y FK51	Muy utilizados en diseño óptico. Lentes	X	X	X	NO	X	NO	X	NO
-- Vidrio Flint , alta dispersión— SFL57	Muy utilizados en diseño óptico. Lentes	X	X	X	NO	X	NO	X	NO
Material óptico masivo de estructura cristalina: CaF ₂ (fluorita)	Ventanas ópticas UV, VIS e IR. Lentes	X	X	X	NO	X	NO	X	NO
-- Vidrio muy estable -- Sílice Fundida (Fused silica)	Espejos, primera superficie Fibra óptica Lentes con ancho rango espectral de trabajo	X	X	X	NO	X	NO	X	NO
-- Vidrio de muy bajo coeficiente de expansión térmica (vitrocerámica)— Clearceram® (OHARA)	Elementos de gran apertura (espejos, lentes) sometidos a fuertes gradientes térmicos	X	X	X	NO	X	NO	X	NO

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

La caracterización óptica de los vidrios y recubrimientos ópticos se realizó antes y después de la exposición de dichos materiales ópticos a las condiciones de ambiente espacial. Las técnicas de caracterización utilizadas en la determinación de las propiedades ópticas de los materiales ópticos son técnicas no destructivas y no invasivas tales como, refractometría, espectrofotometría, interferometría (Steel, 1983) y elipsometría (Azzam et al 1997; Tompkins, 1993).

A continuación se pasa a detallar cada una de estas técnicas de caracterización.

A través de los principios de la **refractometría** se midió la parte real del índice de refracción de los vidrios. Estos principios se basan en que la luz viaja a diferentes velocidades a través de distintos medios, y cuando un rayo de luz atraviesa la interfaz entre dos sustancias cambia de dirección, es decir se basan en el principio de la refracción (Hecht, 2000).

El instrumento óptico, que recibe su nombre del físico del siglo XIX Ernst Abbe, utilizado para estas medidas es un Refractómetro de Abbe modelo 60R/H de la firma *Bellingham and Stanley Ltd* y que se basa en el denominado efecto del ángulo crítico. Este efecto define el punto de equilibrio, punto de sombra o límite entre la refracción y el reflejo interno de la luz en una interfaz prisma/muestra. El índice de refracción del vidrio se obtiene a partir del camino óptico y el índice de refracción del prisma.

La siguiente Figura 16 muestra el esquema de un refractómetro.

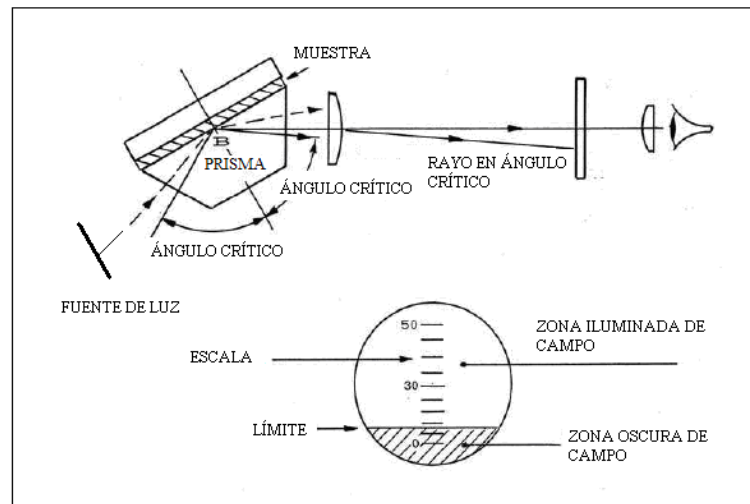


Figura 2.16. Esquema de un refractómetro

La siguiente ecuación nos permite deducir la parte real del índice de refracción de los vidrios (N_s), siempre que se mantengan a temperatura constante, puesto que la parte real del índice de refracción del prisma, N_p , es conocida y el ángulo límite, ϕ , es la magnitud medida en el refractómetro (Guía del Refractómetro de Abbe, Bellingham & Stanley Ltd. 1995).

$$N_s = \sin(60) \sqrt{(N_p)^2 - (\sin(\phi - 29.5))^2} + \cos(60) + \sin(\phi - 29.5) \quad (2.3)$$

El rango de índices de refracción que puede medirse con este instrumento va desde 1.3 a 1.74, con una precisión en la cuarta cifra significativa (± 0.0004). Esta exactitud requiere de un control de la temperatura de la montura central del instrumento, conseguida con un baño térmico con sistema de recirculación de agua.

La longitud de onda a la que se especifica el índice de refracción de los sustratos ópticos es la de la línea D del sodio, es decir 589.3 nm, (se utilizó una lámpara de este tipo para la iluminación del refractómetro). La temperatura a la que se midieron los índices de refracción de los vidrios fue de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.



Figura 2.17. Refractómetro de Abbe.

Otra de las técnicas no destructivas y no invasivas utilizada en la caracterización de vidrios y recubrimientos ópticos fue el análisis de los **espectros de transmisión**. Estas medidas de transmisión se realizaron con un Analizador de Espectros Ópticos OSA 320 de *Instrument Systems Inc.* y un espectrofotómetro Lambda 850 de la firma *Pelkir Elmers* disponibles en las instalaciones del LINES.

El esquema de funcionamiento del instrumento OSA 320 de *Instrument Systems Inc* se muestra en la Figura 18.

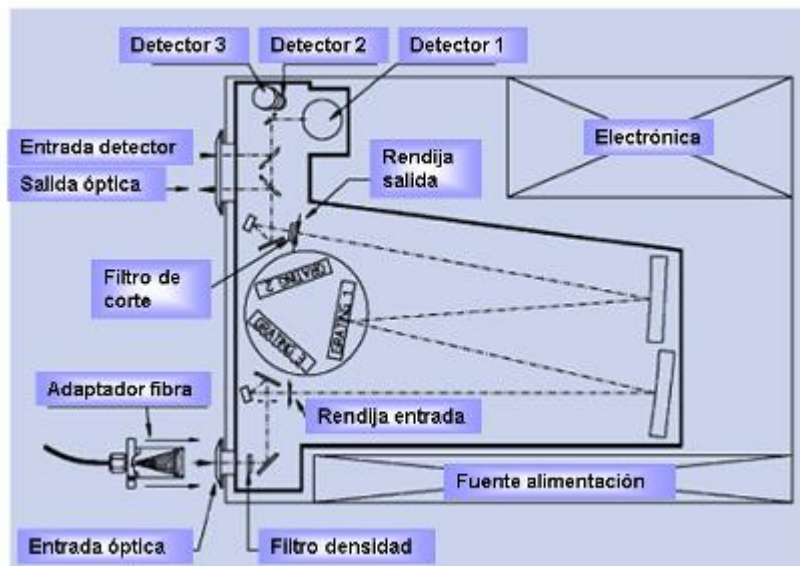


Figura 2.18. Esquema del Analizador de espectros OSA 320.

El analizador OSA 320 (Figura 19) es un sistema de adquisición de espectros (emisión, transmisión, absorción) de muestras en un rango programado. Esta basado en

un monocromador tipo *Czerny-Turner* con una focal de 32cm. La mecánica utilizada y los motores que incorpora para el movimiento de las redes de difracción garantizan alta precisión y linealidad con la longitud de onda, sin necesidad de complicadas calibraciones. Los datos son transferidos a un PC y tratados mediante el programa IS-SPECTRA.

Características técnicas del Analizador de espectros OSA 320	
	Detectores: Fotomultiplicador (350-930 nm); Si (350-1100 nm), InGaAs (800-1700nm)
	Rango de detección: 350 - 1700nm
	Resolución espectral: 0.05 - 5nm
	Exactitud en longitud de onda: 0.1nm
	Mínimo tiempo de barrido: 0.001 s/nm con una resolución de 1nm
	Exactitud radiométrica: ± 5%
	Exactitud fotométrica: ± 0.1% T para 10% T
	Conector de Fibra Óptica

Figura 2.19. Analizador de espectros OSA 320.

Para la caracterización de los espectros de transmisión también se utilizó un Espectrofotómetro Lambda-850 (Figura 20) que utiliza un sistema óptico de doble haz con doble monocromador que funciona por el principio de relación referencia/muestra. El método de medida está basado en la comparación entre las señales de referencia y muestra utilizándose para la adquisición secuencial de estas señales y de la corriente de oscuridad, para la posterior corrección, un modulador mecánico con lo que se aumenta la exactitud de la medida. El sistema está controlado mediante el programa *UV WinLab*.

Características técnicas del Espectrofotómetro Lambda-850	
	Detector: Fotomultiplicador R6872 de alta energía
	Rango de detección: 175-900nm
	Resolución espectral: 0.05 – 5nm
	Exactitud en longitud de onda: 0.08nm
	Respuesta del detector: 0.04 – 10s
	Exactitud fotométrica: ± 0.01% T para 10% T
	Detector: Fotomultiplicador R6872 de alta energía

Figura 2.20. Espectrofotómetro Lambda-850.

Las deformaciones superficiales de las muestras se midieron con un **interferómetro** tipo Fizeau de doble paso de la firma ZYGO (Figura 21) a una longitud de onda de 633nm. Este interferómetro de visible mide el error de forma de la superficie a través del frente de ondas reflejado o transmitido por un sistema óptico permitiendo inferir a partir del mismo la calidad superficial de la muestra. Las magnitudes en las que se expresa la calidad superficial del elemento óptica son el error RMS (“*root mean square*”), que se expresa en fracción de la longitud de onda, y el valor P-V (“*peak-to-valley*”) (Steel, 1983). Este equipo permitirá determinar si la muestra ha sufrido cambios en su planitud superficial con una precisión de $\lambda/100$.

Características técnicas del Interferómetro Fizeau GPI de ZYGO	
	Fuente de luz láser He-Ne (632.8nm)
	Potencia máxima de salida del láser: $\leq 2\text{mW}$
	Potencia de salida del instrumento: $\leq 1\text{mW}$.
	Diámetro del haz: 4 pulgadas (102mm).
	Polarización del haz circular.
	Longitud de coherencia del láser: $>100\text{m}$.
	Exactitud $\lambda/100$ P-V.

Figura 2.21. Interferómetro Fizeau GPI de Zygo.

Otra técnica de caracterización óptica fundamental utilizada en este trabajo fue la **elipsometría**, muy potente para la caracterización de láminas delgadas, superficies y microestructura de los materiales que se basa en la medida del cambio de estado de polarización de la luz reflejada o transmitida por la superficie de un material. Y es ese cambio de polarización de luz el que permite describir el sistema óptico (Azzam et al 1977; Tompkins, 1993).

A lo largo de todo el trabajo nos vamos a referir a elipsometría espectroscópica de reflexión (Tompkins et al, 2006). Es decir, se mide el estado de polarización de una onda reflejada en un medio, sistema óptico, a partir del estado de polarización conocido de una onda incidente. El sistema óptico modifica el estado de polarización de la onda

de luz que ha interactuado con él de forma abrupta puesto que la luz es reflejada en la interfaz entre dos medios ópticamente diferentes.

Las medidas elipsométricas se expresan en términos de los ángulos elipsométricos, ‘psi’ (Ψ) y ‘delta’ (Δ), que se relacionan con los coeficientes de reflexión de Fresnel a través de la siguiente expresión (Azzam et al 1977):

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (2.4)$$

siendo \tilde{r}_p y \tilde{r}_s los coeficientes de reflexión de Fresnel correspondientes a la polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente.

Las magnitudes Ψ y Δ determinan los cambios en la amplitud y en la fase que experimentan las componentes paralela y perpendicular del campo eléctrico, siendo \tilde{r}_p y \tilde{r}_s números complejos (Azzam et al 1977),

$$\begin{aligned} \tilde{r}_p &= |r_p| e^{i\phi_p} \\ \tilde{r}_s &= |r_s| e^{i\phi_s} \end{aligned} \quad (2.5)$$

Por tanto, los *parámetros elipsométricos* se definen como (Azzam et al 1977):

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \frac{|r_p|}{|r_s|} \\ \Delta &= \phi_p - \phi_s \end{aligned} \quad (2.6)$$

Los coeficientes de reflexión de Fresnel, y consecuentemente los parámetros elipsométricos, dependen del ángulo de incidencia, del índice de refracción complejo del material y del espesor de las capas. Por lo tanto, a través del análisis de las medidas elipsométricas se puede determinar estas magnitudes de interés, así como otras características del material relacionadas con estas magnitudes tales como la densidad de un medio, el perfil de índices de refracción con el espesor, la anisotropía óptica de materiales, es decir si el índice de refracción del material varía con la dirección de propagación y la rugosidad superficial, que se expresa en términos de espesor.

La elipsometría es una técnica óptica de alta sensibilidad a la presencia de capas delgadas debido a que los parámetros elipsométricos, Ψ y Δ , se pueden obtener con un alto grado de exactitud, repetibilidad y reproducibilidad a través del cambio de fase y amplitud del campo eléctrico tras la reflexión en el medio.

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. Los formalismos de los vectores de Jones y los vectores de Stokes son los más extensamente utilizados en la literatura (Collett, 1993; Shurcliff, 1962).

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, por tanto, de la polarización de la onda. Son vectores de dos dimensiones que corresponden a las dos componentes del campo, ambos números complejos.

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \\ E_{0y} e^{i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 e^{i\frac{\pi}{2}} \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Ejemplo del vector de Jones correspondiente a onda circularmente polarizada a derechas

Considerando 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 quasi-monocromática se pueden representar mediante los llamados parámetros de Stokes. Son magnitudes reales con dimensiones de intensidad que se agrupan formando un vector de dimensión 4 y definido como:

$$\begin{aligned}
S_0 &= \langle E_{ox}^2 \rangle + \langle E_{oy}^2 \rangle \\
S_1 &= \langle E_{ox}^2 \rangle - \langle E_{oy}^2 \rangle \\
S_2 &= 2 \langle E_{ox} E_{oy} \cos \delta \rangle \\
S_3 &= 2 \langle E_{ox} E_{oy} \sin \delta \rangle
\end{aligned} \tag{2.8}$$

donde ' E_{ox} ' y ' E_{oy} ' son las amplitudes instantáneas de las componentes del campo eléctrico y ' δ ' 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:

$$S_0^2 \geq S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \tag{2.9}$$

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

Al igual que el formalismo de Jones, los dispositivos ópticos con los que interacciona el haz bajo estudio pueden ser representados en forma matricial, siendo las matrices de dimensión 4x4 y denominadas matrices de Mueller (Woollam et al, 1999).

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 despolarizados. Añaden la ventaja de emplear cantidades reales pero sin embargo, el aumento de número de elementos puede resultar un inconveniente en determinadas situaciones.

Siempre que es posible se utiliza el formalismo de Jones para describir los sistemas ópticos debido a su simplicidad, mientras que el formalismo de Stokes se emplea en los casos en los que consideremos elementos depolarizantes, que requieren una adecuada representación del grado de polarización de la luz.

Existe un gran número de tipos de elipsómetros pero funcionalmente pueden clasificarse en los dos siguientes grupos:

- **Elipsometría de nulo:** se basa en la determinación del conjunto de ángulos azimutales 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 (Azzam et al 1977).

- **Elipsometría fotométrica:** se fundamenta en la medida de la variación de la intensidad en función de los parámetros del instrumento como el ángulo de incidencia, los azimuts de alguno de los componentes etc. De las medidas de intensidad se deducen los parámetros elipsométricos (Tompkins et al 1999).

Dentro de la elipsometría fotométrica se puede diferenciar entre la **estática**, en la que el parámetro variable se sitúa en posiciones prefijadas previamente y se mide la intensidad detectada; o la **dinámica** en la que el parámetro variable varía de forma periódica.

Si se realizan medidas elipsométricas con una fuente de luz monocromática, normalmente el número de parámetros desconocidos es superior al número de magnitudes medidas. Esta situación hace imposible la inversión de las ecuaciones para obtener directamente las magnitudes de interés del medio bajo estudio. Existen dos métodos, los más habituales, para solventar este inconveniente, los cuales a su vez designan dos tipos de elipsómetros:

- **Elipsometría espectroscópica (SE):** consistente en la obtención de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ para diferentes longitudes de onda.
- **Elipsometría de ángulo variables (VA):** consistente en la obtención de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ para diferentes ángulos de incidencia.

Actualmente, los elipsómetros más extendidos son los de nulo y los elipsómetros de fotometría dinámica espectroscópicos. Estos últimos en muchos casos con la característica de ángulo de incidencia variable también incluida, como es el caso de uno de los elipsómetros utilizados en este trabajo (VASE).

El diagrama operacional de un elipsómetro general es el siguiente: un haz de luz monocromático o quasi-monocromático bien colimado pasa a través de un polarizador que produce luz de polarización controlada y conocida. Esta luz interacciona con el sistema óptico bajo estudio y modifica su polarización. El estado de polarización modificado se mide (analiza) con un analizador de polarización y la intensidad de la luz

con un fotodetector. En la Figura 22 se representan esquemáticamente las distintas configuraciones de elipsómetros más utilizadas.

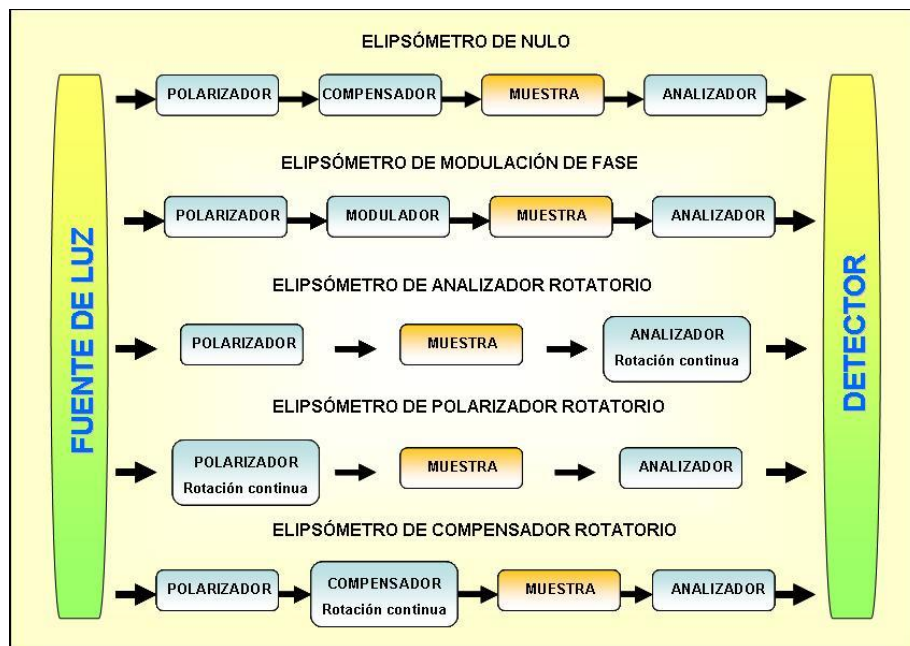


Figura 2.22. Distintas configuraciones de de elipsómetros.

Las medidas elipsométricas realizadas en este trabajo fueron realizadas con dos elipsómetros de fotometría espectroscópica de configuraciones diferentes, uno con polarizador rotatorio (ES-4G de SOPRA) y otro de analizador rotatorio (VASE de Woollam). El primero de ellos está situado en las instalaciones de la Facultad de Físicas de la UCM y el otro en las instalaciones del LINES. A continuación se muestran la configuración y las características de ambos elipsómetros.

A. **Elipsómetro espectroscópico** modelo ES-4G de SOPRA con la **configuración de polarizador rotatorio** (RPE, “*Rotating Polarizer Ellipsometer*”).

El elipsómetro RPE está formado por una fuente de luz, un polarizador, un analizador y un detector. Este tipo de elipsómetros incluyen un compensador entre la muestra y el analizador (Figura 23). La introducción en la configuración de un compensador acromático produce un retardo entre las dos componentes del polarizador aproximadamente constante en todo el espectro útil. De esta forma se minimiza la incertidumbre de las medidas que es máxima para las muestras cuyo parámetro elipsométrico Δ es 0 o π , como por ejemplo en los sustratos transparentes.

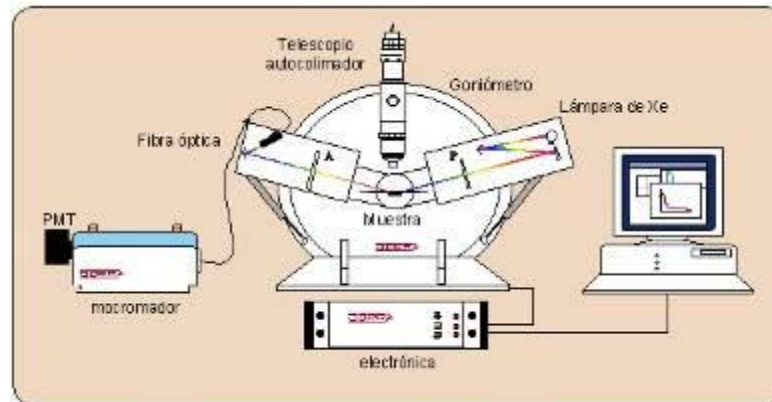


Figura 2.23. Esquema de los componentes del elipsómetro espectroscópico de polarizador rotatorio.

El flujo de luz transmitido por un elipsómetro de polarizador rotatorio es (Chiariglione et al, 1996):

$$I(t) = I_0(1 + \alpha \cdot \cos 2\omega_p \cdot t + \beta \cdot \sin 2\omega_p \cdot t) \quad (2.10)$$

donde ' ω_p ' es la frecuencia angular óptica y ' α ' y ' β ' los coeficientes normalizados de Fourier.

A través de la transformada de Fourier o del método de Hadamard (Aspnes et al 1975) se determinan los valores de ' α ' y ' β ' que están relacionados con los parámetros elipsométricos a través de las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \tan \psi &= \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} \tan A \\ \cos \Delta &= \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

donde ' A ' es el ángulo del analizador.

Estas ecuaciones constituyen la base de las medias elipsométricas con un elipsómetro de polarizador rotatorio.

Por tanto, a partir de la medida de ' α ' y ' β ' de la señal detectada es posible extraer los parámetros elipsométricos, y de aquí las propiedades ópticas de la muestra.

Con este tipo de elipsómetros, cuando se hacen medidas de materiales transparentes, como es el caso que nos ocupa, es necesario eliminar las reflexiones de la

cara posterior de los vidrios para minimizar los posibles errores que producen en las medidas elipsométricas. A la hora de caracterizar los materiales ópticos se tuvo en cuenta esta apreciación y se utilizó el método de eliminación de las reflexiones no deseadas consistente en colocar la muestra a medir sobre un sustrato con la cara posterior esmerilada. La muestra a medir y el vidrio esmerilado se unen a través de un líquido de índices de valor similar al de la muestra a medir, en nuestro caso se usó un líquido de índices de valor 1.516 ± 0.002 .

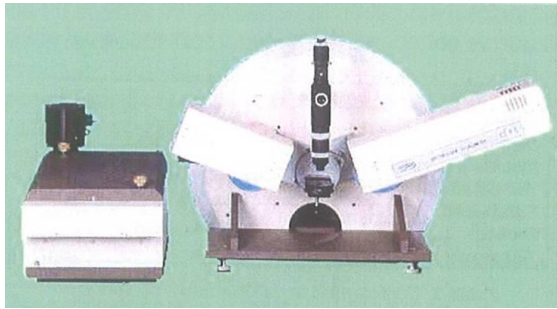
Características técnicas del elipsómetro espectroscópico ES-4G de SOPRA	
	Repetibilidad: $\pm 0.001^\circ$ para $\tan\Psi$ y $\pm 0.0015^\circ$ para $\cos\Delta$ a 45° y 600nm
	Resolución de 0.05nm a 313nm .
	Rango espectral: $230\text{-}930\text{nm}$.
	Ángulo de incidencia: $45^\circ\text{-}90^\circ$ en pasos de 5° ($\pm 0.01^\circ$).
	Diámetro del haz 3mm nominal.
	Divergencia del haz $<0.5\text{mrad}$.
Detector de germanio para el infrarrojo y fotomultiplicador	

Figura 2.24. Elipsómetro Espectroscópico Es-4G de SOPRA.

B. Elipsómetro espectroscópico de analizador rotatorio y ángulo variable (VASE) de la firma J. A. Woollam Co. Inc.

La configuración de este elipsómetro se fundamenta en la medida de las variaciones de la intensidad de la luz en función de la rotación periódica del analizador. Además, en este elipsómetro se combinan las medidas espectroscópicas y la variación del ángulo de incidencia permitiendo adquirir una gran cantidad de datos para una misma muestra. Es por tanto un *elipsómetro espectroscópico de analizador rotatorio y ángulo variable* (Woollam et al 1999; Johs et al 1999). La siguiente Figura 25 muestra la configuración típica de este tipo de elipsómetros. El polarizador de entrada sirve para polarizar linealmente el haz incidente en la muestra, mientras que la combinación del analizador rotatorio y el detector permite la medida del estado de polarización del haz reflejado por la muestra.

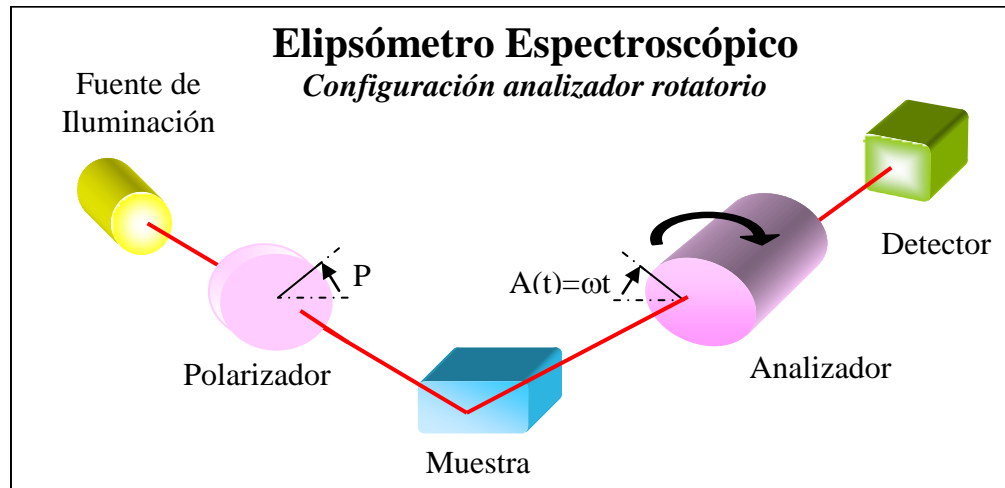


Figura 2.25. Esquema de un elipsómetro espectroscópico de configuración analizador rotatorio.

Utilizaremos el formalismo de matrices de Jones para desarrollar un modelo para el elipsómetro de analizador rotatorio que pueda predecir los parámetros elipsométricos, Ψ y Δ , medidos en términos de las propiedades ópticas del material y los ángulos azimutales del polarizador y analizador. Para esto se necesita calcular la intensidad del haz dependiente del tiempo en el detector, puesto que es la cantidad real que mide el elipsómetro.

Este mismo formalismo es el utilizado en el elipsómetro de polarizador rotatorio (ES-4G de SOPRA). Ambas configuraciones siguen las mismas ecuaciones, solo hay que cambiar el elemento que gira.

La intensidad del detector es proporcional a la magnitud del campo eléctrico del haz al cuadrado (Manual de usuario Elipsómetro J. A. Woollam Co., Inc).

$$I_D \propto |E_D^2| \quad (2.12)$$

Por lo tanto, el cálculo procederá del seguimiento del estado de polarización del haz de luz a través del elipsómetro y de la posterior evaluación al cuadrado del resultante campo eléctrico del haz en el detector. Este campo eléctrico se expresa como una multiplicación, en este orden, del campo eléctrico del haz de entrada por las matrices de Jones apropiadas de cada uno de los elementos del sistema óptico. La siguiente expresión muestra el haz en el detector:

$$E_D = [\text{matriz analizador}] \times [\text{matriz muestra}] \times [\text{matriz polarizador}] \times [\text{haz entrada}] \quad (2.13)$$

Se asume que el sistema de coordenadas se ha rotado de tal forma que el eje del polarizador de entrada está en la *dirección-p*. Si el ángulo azimutal entre el eje del polarizador y el plano de incidencia se denota por ‘P’, el haz que deja el polarizador y llega a la muestra está representado por la siguiente matriz de Jones:

$$Haz_{entrada} = \begin{pmatrix} \cos P & -\text{sen}P \\ \text{sen}P & \cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Suponiendo una muestra isótropa y que no despolarice se puede usar la siguiente matriz para describirla:

$$Muestra = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

siendo \tilde{r}_p y \tilde{r}_s los coeficientes de reflexión de Fresnel complejos para la *dirección-p* y *-s* respectivamente.

La matriz de Jones del analizador asumiendo que el ángulo entre el eje del analizador y el plano de incidencia en el elipsómetro es ‘A’, viene expresada por:

$$Analizador = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos A & \text{sen}A \\ -\text{sen}A & \cos A \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Sustituyendo todas estas matrices en la ecuación (14) llegamos a la siguiente expresión para el campo eléctrico en el detector:

$$E_D = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos A & \text{sen}A \\ -\text{sen}A & \cos A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos P & -\text{sen}P \\ \text{sen}P & \cos P \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

que operando resulta,

$$E_D = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p \cos P \cos A + \tilde{r}_s \text{sen} P \text{sen} A \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Una vez determinada la matriz del campo eléctrico se puede calcular la intensidad del haz en el detector sustituyendo en la ecuación (12):

$$I_D \propto |\tilde{r}_p| \cos^2 P + |\tilde{r}_s| \sin^2 P + \left[|\tilde{r}_p| \cos^2 P - |\tilde{r}_s| \sin^2 P \right] \cos(2A) + 2\Re(\tilde{r}_p \cdot \tilde{r}_s^*) \sin P \cos P \sin(2A) \quad (2.19)$$

Si se normaliza esta expresión dividiendo por el término que es independiente del ángulo azimut del analizador se llega a la siguiente expresión:

$$I_D \propto 1 + \frac{\left| \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \right| - \tan^2 P}{\left| \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \right| + \tan^2 P} \cos(2A) + \frac{2\Re\left\{ \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \right\} \tan^2 P}{\left| \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \right| + \tan^2 P} \sin(2A) \quad (2.20)$$

Como ya se explicó anteriormente el parámetro elipsométrico ‘ ρ ’ es la relación entre los coeficientes de reflexión de Fresnel de la muestra y representa la información total que se obtiene de una única medida elipsométrica. La ecuación (4) muestra la forma de expresar comúnmente este parámetro en términos de los ángulos elipsométricos.

Sustituyendo ‘ ρ ’ por los coeficientes de reflexión de Fresnel en la ecuación de la intensidad en el detector anterior se obtiene la señal del detector exclusivamente en función de los ángulos Ψ , Δ , ‘ A ’ y ‘ P ’:

$$I_D \propto 1 + \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \cos(2A) + \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \sin(2A) \quad (2.21)$$

esta ecuación tiene la forma de una serie de Fourier con un ángulo equivalente a dos veces el ángulo azimut del analizador (Aspnes et al, 1975):

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos(2A) + \beta \sin(2A) \quad (2.22)$$

Volviendo al elipsómetro, la configuración del tipo que estamos analizando se caracteriza porque el ángulo del analizador es una función armónica del tiempo al ser éste el elemento que rota:

$$A(t) = 2\pi\omega_0 t + \theta \quad (2.23)$$

Al medir la señal en el detector en función del tiempo se halla la transformada de Fourier sobre la medida experimental de la señal del detector para obtener los

coeficientes ' α ' y ' β ' de la señal, eliminando el ángulo azimut del analizador como un parámetro experimental,

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P}$$

$$\beta = \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P}$$
(2.24)

A partir de estas expresiones se pueden despejar los ángulos elipsométricos en función de los coeficientes de Fourier y el ángulo azimut del polarizador, tal como se muestran a continuación:

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P|$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \frac{\tan P}{|\tan P|}$$
(2.25)

Estas ecuaciones constituyen la base de las medias elipsométricas con un elipsómetro de analizador rotatorio.

Por tanto, una vez conocidos los ángulos elipsométricos Ψ y Δ se pueden extraer las propiedades ópticas de un material a través de los coeficientes de reflexión de Fresnel por la relación de estas magnitudes con los parámetros Ψ y Δ (6).

Características técnicas del elipsómetro espectroscópico de Ángulo Variable de Woollam	
	Exactitud $\delta\Psi = \pm 0.03^\circ$, $\delta\Delta = \pm 0.2^\circ$
	Repetibilidad: $\delta\Psi = \pm 0.015^\circ$, $\delta\Delta = \pm 0.08$
	Rango espectral: 193-2200nm.
	Ángulo de incidencia: 20° - 90° ($\pm 0.01^\circ$)
	Mide transmitancia y reflectancia.
	Automatización del tamaño de las rendijas del monocromador.
	Microspots que reducen el diámetro del haz a 200micras.
	Autoretardador que aumenta la sensibilidad cuando el parámetro elipsométrico Δ es 0° ó 180° . Permite hacer medidas de despolarización, signo de Δ y matrices de Mueller.
	Detectores de estado sólido.
	Software de análisis y control potente, flexible y documentado
Control automatizado desde aplicaciones Windows mediante DDE.	

Figura 2.26. Elipsómetro Espectroscópico de Ángulo Variable de Woollam.

Normalmente, las propiedades ópticas del material no se obtienen de forma directa tras las medidas experimentales. Es necesario establecer un modelo teórico que permita extraer la información de las constantes ópticas a partir de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ medidos experimentalmente. Estos modelos permiten calcular los coeficientes de reflexión complejos en función de las propiedades que caracterizan el material que se está estudiando, espesor, índice de refracción complejo, etc. Solamente en los casos en los que luz proviene de reflexión en la superficie exterior de la muestra se obtienen directamente las constantes ópticas invirtiendo las ecuaciones.

La determinación del modelo teórico es donde reside la complejidad del uso de esta técnica de caracterización. Un modelo que no se ajuste a los datos experimentales y sin sentido físico puede conducir a resultados erróneos de las propiedades ópticas.

A continuación se resumen los pasos a seguir a la hora de caracterizar y obtener las propiedades ópticas de un recubrimiento o vidrio mediante elipsometría espectroscópica.

- **Obtención de los datos experimentales**, medida de la intensidad de la luz (reflectancia y transmitancia) o de los estados de polarización (Ψ y Δ) en función de la longitud de onda, ángulo de incidencia y/o estados de polarización. Estas medidas ópticas (T , R , Ψ , Δ) están relacionadas con las propiedades estructurales y ópticas de los materiales (espesor, constantes ópticas...).
- **Construcción del modelo teórico** que reproduzca el comportamiento del material. Además de ajustarse a los datos experimentales el modelo debe tener sentido físico.
- **Optimización del modelo teórico** para obtener el mejor ajuste a los datos experimentales. Existen un gran número de parámetros indicadores de la bondad del ajuste tales como desviaciones estándar pequeñas, bajos niveles de los límites de confianza de la regresión de los parámetros, valores de correlación entre los parámetros variables bajos, concordancia entre los datos experimentales y calculados (Kim et al, 1986). Además, como en todo proceso de análisis de datos, es necesario definir una función de mérito o error que evalúe la calidad del ajuste entre los datos teóricos y los datos experimentales.

El método de regresión utilizado en el análisis de los datos experimentales elipsométricos se basa en el algoritmo de optimización no lineal por mínimos cuadrados de Levenberg-Marquard o mínimos cuadrados balanceados (Press et al, 1992). Dicho algoritmo es un proceso iterativo de optimización que requiere una semilla inicial.

Por tanto, los tres parámetros que hay que introducir en la rutina Levenberg-Marquard son **la función a minimizar**, que es la que mejor se ajuste a los datos experimentales, **el vector de observación** o los valores deseados de la función que son los datos experimentales y **una estimación inicial**.

La figura de mérito utilizada para determinar la bondad del ajuste en el análisis de los **materiales ópticos** analizados con el elipsómetro **ES-4G de SOPRA** es la definida por la ecuación (26)

$$\sigma(\tan \psi, \cos \Delta) = \frac{1}{\sqrt{N-p-1}} \sqrt{\sum_j^N \left((\tan \psi_j^{\text{exp}} - \tan \psi_j^{\text{cal}})^2 + (\cos \Delta_j^{\text{exp}} - \cos \Delta_j^{\text{cal}})^2 \right)} \quad (2.26)$$

siendo ‘N’ el número de longitudes de onda a las que se han realizado las medidas de los parámetros elipsométricos y ‘p’ el número de parámetros variables del ajuste.

Por su parte, la figura de mérito utilizada en el análisis de los **materiales ópticos** medidos con el elipsómetro **VASE de Woollam** se muestra continuación:

$$\text{MSE} = \frac{1}{2N - m} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (2.27)$$

donde ‘N’ es el número de pares (Ψ , Δ), ‘M’ es el número de parámetros variables en el modelo, y ‘ σ ’ son las desviaciones estándar en los puntos de datos experimentales.

- **Extracción de las propiedades ópticas** y aportadas por el ajuste de los datos experimentales con el modelo más preciso, exacto y real encontrado.

La Figura 27 muestra de forma esquemática los pasos a seguir en la determinación de las propiedades ópticas de un material a partir de la caracterización elipsométrica.

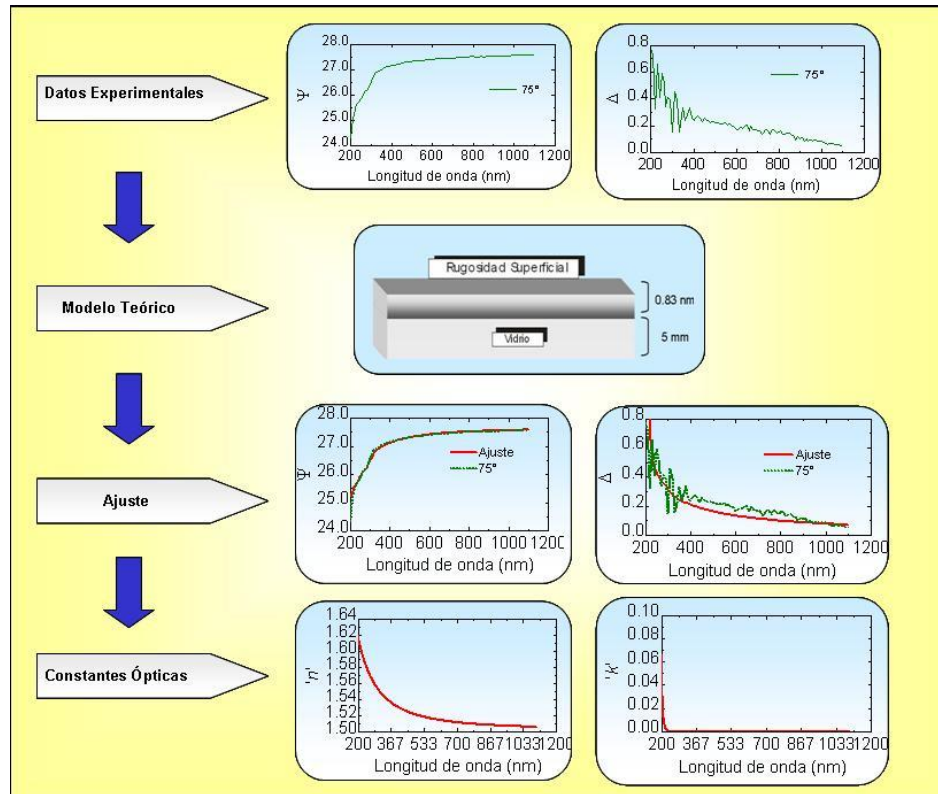


Figura 2.27. Pasos a seguir en la determinación de las propiedades ópticas mediante elipsometría.

La literatura ofrece un gran número de estructuras válidas para construir modelos teóricos que calculan las constantes ópticas que se quieren extraer de las medidas elipsométricas (Azzam et al. 1997). A continuación describiremos únicamente y de forma muy resumida las cuatro estructuras básicas más utilizadas.

- Modelo materiales masivos:

Se aplica a los medios en los que la luz detectada proviene únicamente de la reflexión en la superficie exterior de la muestra, bien porque la muestra es muy absorbente o bien por su gran espesor. Para estos modelos el número de incógnitas y parámetros a conocer es el mismo, con invertir la ecuación que relaciona los parámetros elipsométricos y el índice complejo de refracción se obtiene el valor de las constantes ópticas.

- Modelo ambiente-capa transparente-sustrato:

Se considera en estructuras compuestas por un sustrato con un índice de refracción complejo conocido, una capa transparente y un medio externo que también es

conocido. En este caso, la inversión de la ecuación que relaciona los parámetros elipsométricos y las constantes ópticas es suficiente para el análisis de datos elipsométricos puesto que sólo existen dos incógnitas, espesor de la capa y la parte real del índice de refracción de ésta.

▪ Modelo ambiente-capa absorbente-sustrato:

En este caso el número de incógnitas es superior al número de datos, obligando a obtener los parámetros elipsométricos a varios ángulos o longitudes de onda. Las magnitudes que caracterizan la muestra se obtienen mediante el análisis de los datos con técnicas de regresión y el ajuste de modelos teóricos a las medidas experimentales.

▪ Modelo ambiente-multicapa-sustrato:

El modelo se aplica a estructuras que resultan ser un caso generalizado de las anteriores. Significa que es necesario obtener los parámetros elipsométricos a diferentes ángulos de incidencia o longitudes de onda y se requiere igualmente de las técnicas de regresión para determinar las incógnitas que son los espesores e índices de refracción complejos.

En este trabajo se siguen dos de los modelos teóricos estructurales explicados anteriormente. En la determinación de las propiedades ópticas de los recubrimientos se ha utilizado el modelo **ambiente-capa absorbente-sustrato**, mientras que para la determinación de las propiedades ópticas de los vidrios antes de ser expuestos al ambiente espacial se ha seguido el modelo **materiales masivos**. Conviene matizar que una vez que los vidrios fueron sometidos a las condiciones de ambiente espacial el modelo materiales masivos fue modificado siguiendo la **teoría de osciladores generalizados** que se explicará en capítulos posteriores.

Capítulo 3

EFECTOS DEL AMBIENTE ESPACIAL SOBRE RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS

El presente capítulo muestra los ensayos de simulación de ambiente espacial a los que se han expuesto los recubrimientos ópticos así como los resultados obtenidos tras el análisis de estos recubrimientos y su discusión. El grueso de este capítulo es el apartado 3, donde se recoge la caracterización óptica de los recubrimientos expuestos a las hostiles condiciones del ambiente espacial, desgasificación, ciclado térmico, radiación con protones y principalmente el comportamiento de las propiedades ópticas de estos materiales por el efecto de la radiación gamma y UV. Se detallarán las características de los ensayos y los resultados obtenidos tras la caracterización óptica de sus propiedades, antes y después de estos ensayos. Por último, se muestran las conclusiones alcanzadas tras estos análisis.

3.1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos ópticos utilizados en la instrumentación embarcada en satélites se ven expuestos a unas condiciones ambientales hostiles muy diferentes a las que soportan en tierra.

El fin de estudiar los efectos del ambiente espacial en los recubrimientos es determinar cómo varían las propiedades ópticas de los mismos, lo cual puede llevar a una reducción de las prestaciones ópticas del recubrimiento.

Como ya se comentó en el primer capítulo, los estudios encontrados en la literatura sobre el comportamiento de las propiedades ópticas de los recubrimientos bajo condiciones espaciales son pocos (Vaughn, 1993) centrándose principalmente en el estudio de las pérdidas de transmisión de los componentes ópticos. Cabe destacar, el programa NASA LDEF, “*Long Duration Exposure Facility*”, por el análisis de los efectos producidos durante la exposición al ambiente espacial de muestras embarcadas en misiones de transbordadores espaciales, obteniéndose interesantes resultados sobre la corrosión y abrasión de los recubrimientos, pero la mayoría de los estudios no incluyen el análisis de los posibles cambios de índice de refracción, de color o estructurales que pueden sufrir los recubrimientos.

La determinación de las propiedades ópticas de los recubrimientos se realizó utilizando técnicas de caracterización óptica no destructivas tales como **elipsometría espectroscópica** (medida del índice de refracción complejo y espesor), **espectrofotometría** (medida de la transmitancia del material) e **interferometría**, técnica ésta que permite detectar posibles cambios de planitud o radio de curvatura de las caras anterior y posterior de las muestras a través de la medida del frente de ondas. La explicación detalla de estas técnicas está incluida en el capítulo 2 de este trabajo.

Con el objeto de disponer de una estimación de los posibles cambios producidos en los materiales ópticos por efecto de la simulación del ambiente espacial, preparar los equipos de medida (calibraciones, incertidumbre, etc), definir el utillaje necesario, realizar los procedimientos de caracterización y estimar el tiempo de medida por muestra en cada una de las diferentes técnicas de caracterización óptica, se decidió

fabricar unas muestras de las mismas dimensiones que las seleccionadas para esta investigación (20mm de diámetro, 5mm de espesor) con vidrio BK7 ya disponible en el LINES. Estas son las denominadas a partir de ahora como **muestras de prueba**.

Dentro de estas muestras de prueba, se realizaron un total de 16 muestras, 8 de las cuales fueron recubiertas con una capa de ~600nm de TiO₂, depositada por evaporación térmica sobre vidrio BK7 en las instalaciones del TPYCEA. También se realizaron en el LINES 13 recubrimientos de TiO₂, procesados por la técnica Sol-Gel, con un espesor de capas de ~50nm, y por cuestión de adaptación de los útiles de deposición a las dimensiones de las muestras, fueron depositados sobre portaobjetos de microscopio de composición similar a un vidrio BK7 (76mm x 13mm x 1mm). Las condiciones de ambiente espacial a las que fueron expuestas estas muestras de prueba fueron: radiación gamma y protones de baja energía.

Una muestra de cada recubrimiento, TiO₂ evaporado y Sol-Gel, y de cada sustrato, BK7 y portaobjeto microscopio, fue caracterizada ópticamente antes de los ensayos de ambiente espacial. Esta es la denominada **muestra “referencia”** con la que se van a comparar las medidas de la caracterización óptica de las muestras recubiertas que se suceden en cada ensayo.

Los 12 especímenes seleccionados para el estudio y cuyas especificaciones se presentaron en el capítulo anterior, 6 vidrios y 6 recubrimientos, fueron expuestos a las siguientes condiciones de ambiente espacial: desgasificación (a excepción del filtro interferencial multicapa que no estaba depositado en la fecha de realización de este ensayo) vacío y ciclado térmico, radiación gamma y radiación UV. Los seis tipos de recubrimientos fueron depositados sobre el mismo tipo de sustrato, vidrio NBK7.

Además, una muestra adicional de cada recubrimiento y sustrato fue pasando todos los ensayos. El orden de los ensayos de simulación de condiciones ambientales fue el que se especifica en el párrafo anterior. Estas muestras adicionales nos permitirán analizar el efecto en las propiedades ópticas de los materiales cuando están expuestos a la combinación de todas las condiciones de ambiente espacial simuladas.

El estudio del efecto de radiación gamma sobre los recubrimientos se completó realizando un nuevo ensayo de radiación gamma sobre los recubrimientos ópticos seleccionados pero depositados sobre un sustrato de sílice fundida. Este estudio

permitiría confirmar si los recubrimientos se veían afectados por esta radiación. El sustrato de NBK7 estudiado podía estar enmascarando los efectos de la radiación en el recubrimiento y la sílice fundida, como se verá más adelante, es un material que no se ve afectado por esta radiación en el rango espectral de 350nm a 850nm, rango objeto de estudio en este trabajo.

La profundidad del estudio frente a radiación UV se debió a la apreciación de un cambio en las medidas ópticas del recubrimiento TiO₂ depositado sobre el vidrio NBK7 tras la exposición a este tipo de radiación, esto nos llevó a exponer este tipo de recubrimiento nuevamente a esta radiación y estudiar en profundidad las posibles variaciones de sus propiedades ópticas.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de todos los recubrimientos estudiados y las condiciones de ambiente espacial a la que fueron expuestos.

Tabla 3.2. Recubrimientos ópticos versus condiciones de ambiente espacial

		CONDICIONES DE AMBIENTE ESPACIAL				
		Desgasificación	Vacío y Ciclado Térmico	Radiación Protones	Radiación UV	Radiación Gamma
MATERIALES ÓPTICOS	BK7+TiO ₂ (evaporación)			X		X
	Portaobjeto+TiO ₂ (Sol-Gel)			X		X
	NBK7+TiO ₂ (evaporación)	X	X		X	X
	NBK7+TiO ₂ (Sol-Gel)	X	X		X	X
	NBK7+SiO ₂	X	X		X	X
	NBK7+Al	X	X		X	X
	NBK7 + antirreflejante	X	X		X	X
	NBK7+filtro multicapa		X		X	X
	Sílice Fundida+ TiO ₂ (evaporación)					X
	Sílice Fundida + SiO ₂					X
	Sílice Fundida + aluminio					X
	Sílice Fundida+ antirreflejante					X
	Sílice Fundida+ filtro multicapa					X

3.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

El objetivo fundamental de esta sección será determinar los cambios inducidos por las condiciones del ambiente espacial comparando las medidas de la caracterización óptica de los recubrimientos antes y después de los ensayos en el rango espectral seleccionado para estudio (350-850nm).

De las distintas técnicas utilizadas para ello, la espectrofotometría (entendiendo ésta sólo como la medida de transmisión espectral) e interferometría son técnicas de caracterización directas mientras que la elipsometría, como ya se ha explicado en el capítulo anterior, requiere definir un modelo teórico del sistema óptico que se ajuste a los datos experimentales (ángulos elipsométricos) para poder extraer las magnitudes físicas y ópticas que caracterizan al recubrimiento. Los parámetros variables en la regresión son las magnitudes desconocidas del recubrimiento (espesor, índice de refracción, coeficiente de extinción, rugosidad...). Estos parámetros deben modificarse hasta la obtención del mejor ajuste de los valores teóricos a los datos experimentales.

Los modelos teóricos elipsométricos propuestos y utilizados a lo largo de este trabajo siguen una de las cuatro estructuras básicas explicadas en el apartado 2.4 del capítulo anterior.

Antes del análisis de los datos elipsométricos se realizaron una serie de simulaciones con el software del elipsómetro ES-4G (WINELLI 4.07) con el objeto de analizar si los efectos esperables en las propiedades ópticas del recubrimiento debido a las condiciones de ambiente espacial podían ser medidos y cómo estos efectos se reflejaban en las medidas elipsométricas, es decir cómo cambian los ángulos elipsométricos Ψ y Δ . Estas simulaciones consistieron en variar las propiedades del recubrimiento como espesor, índice de refracción y absorción.

El primer paso, por tanto, consistió en la construcción de un modelo teórico para un recubrimiento de TiO_2 consistente en una capa homogénea de 550nm de espesor y una concentración de huecos del 10% depositada sobre un vidrio NBK7, con una rugosidad superficial de 10nm y una concentración de huecos del 50% (Figura 1). La rugosidad superficial del recubrimiento se simula con una capa de espesor aproximado a

la rugosidad pico-valle y con un índice de refracción calculado mediante la teoría de índice efectivo como la mezcla del medio ambiente (50% huecos) y del material del recubrimiento (50%) (Aspnes et al, 1979). Como los materiales de los recubrimientos y los sustratos pueden estar 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 permitiendo establecer una relación entre la nanoestructura de un material y la respuesta óptica macroscópica descrita por el índice de refracción complejo (Aspnes, 1982). Uno de los modelos más comúnmente utilizados es el de Bruggeman en el que se propone que el medio efectivo haga el papel de medio ambiente pues la fracción de volumen de los medios implicados es semejante.

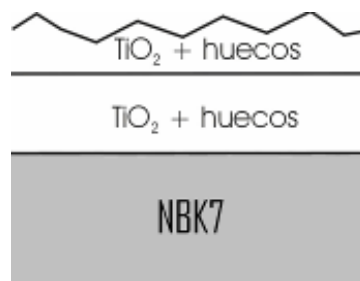


Figura 3.2. Modelo teórico construido para las simulaciones.

A partir de este modelo teórico estructural se fue simulando el cambio de distintas propiedades para determinar cómo se modificaban los parámetros elipsométricos. A continuación se muestran los resultados de esas simulaciones:

1. Efectos en los ángulos elipsométricos al variar el índice de refracción del sustrato.

La forma de simular el cambio de índice de refracción en el sustrato es variando la concentración de huecos en éste, es decir pasando de un sustrato cuya concentración de huecos es nula a una concentración de huecos del 20%. Esto significa una disminución del índice de refracción efectivo (Aspnes et al, 1979) del vidrio. Los espesores y concentraciones de la capa de TiO_2 y su rugosidad permanecen constantes.

La siguiente Figura 2 muestra la comparación entre los ángulos elipsométricos de la capa de TiO_2 depositada sobre vidrios de diferente índice de refracción.

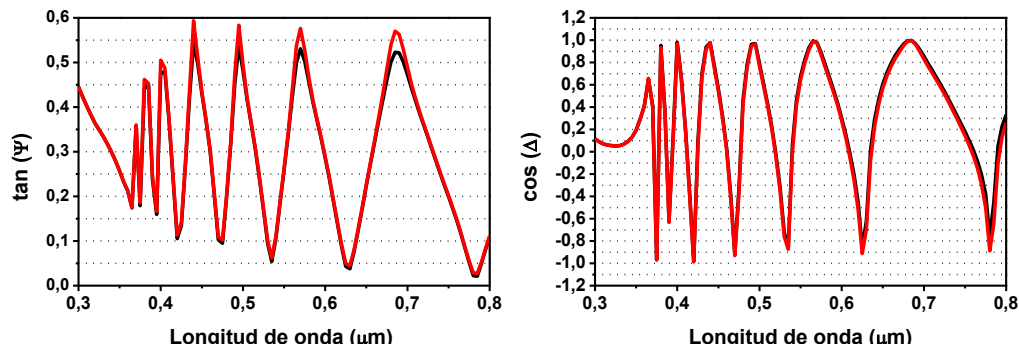


Figura 3.3. Parámetros elipsométricos del recubrimiento TiO_2 sobre NBK7 del modelo estructural teórico (línea negra) y del recubrimiento simulado variando la **concentración de huecos** en el **sustrato** un **20%** (línea roja).

Observando las gráficas se concluye que el cambio del índice de refracción en el sustrato conduce a un pequeño cambio en la envolvente del ángulo elipsométrico Ψ , variaciones de la altura de los picos en $\sim 0.05^\circ$, mientras que el cambio en el ángulo Δ es inapreciable.

2. Efectos en los ángulos elipsométricos al variar el espesor del recubrimiento.

La siguiente simulación consistió en analizar las consecuencias de los cambios en el espesor de la capa de TiO_2 . Se aumentó el espesor de la capa de 550nm a 570nm. Los índices de refracción, tanto del sustrato como de la capa, permanecieron constantes con los valores definidos inicialmente para el modelo teórico propuesto.

En esta ocasión las curvas de los ángulos elipsométricos, Ψ y Δ , presentan un desplazamiento lateral tras aumentar el espesor de la capa (Figura 3).

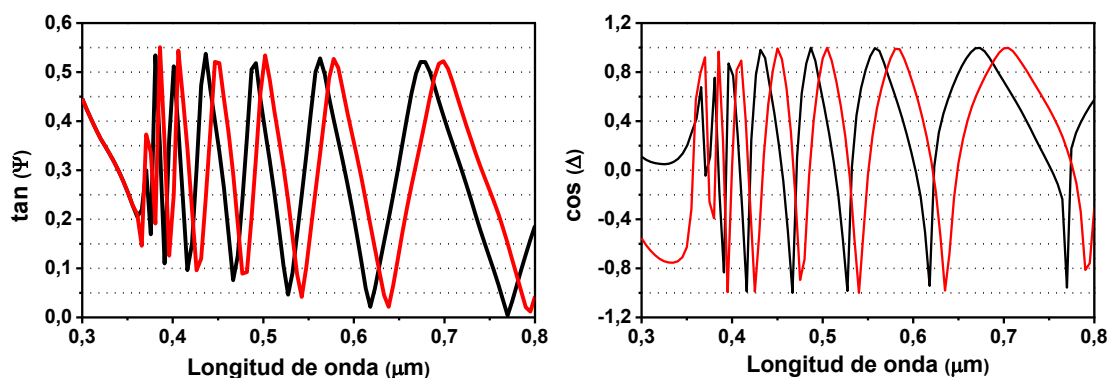


Figura 3.4. Parámetros elipsométricos del recubrimiento TiO_2 sobre NBK7 del modelo estructural teórico (línea negra) y del recubrimiento simulado un aumento en el **espesor** de la capa de TiO_2 del **3.6% (20nm)** (línea roja).

3. Efectos en los ángulos elipsométricos al variar el índice de refracción de la capa de TiO_2 .

En la tercera simulación se mantienen constantes todos los parámetros (espesores, concentraciones de huecos del sustrato y rugosidad...) a excepción de la concentración de huecos en la lámina de TiO_2 que se varía de un 10% a 12%. Esto significa que el índice de refracción del recubrimiento de TiO_2 ha disminuido.

Esta variación del índice de refracción de la capa implica un ligero cambio en la amplitud y principalmente un desplazamiento lateral de las curvas de los ángulos elipsométricos, Ψ y Δ (Figura 4).

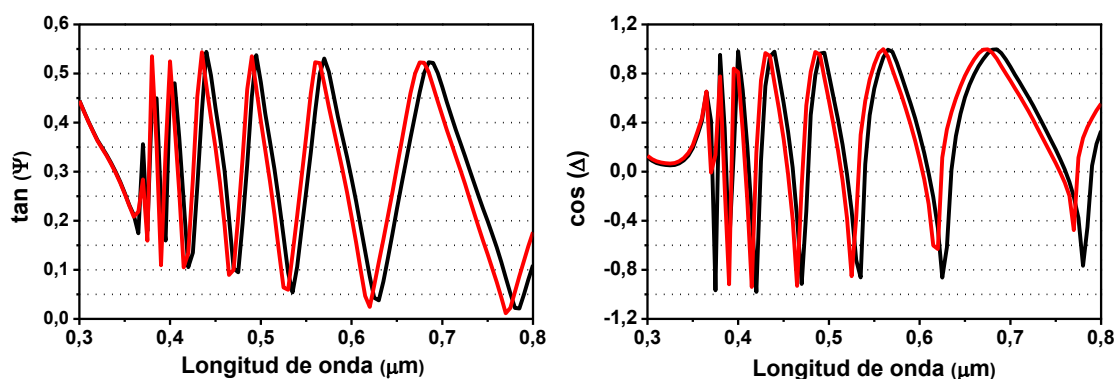


Figura 3.5. Parámetros elipsométricos del recubrimiento TiO_2 sobre NBK7 del modelo estructural teórico (línea negra) y del recubrimiento simulado variando el índice de refracción de la capa de TiO_2 (línea roja).

4. Efecto en los ángulos elipsométricos al variar el espesor de la rugosidad

Por último, se analizó cómo un cambio en el espesor de la rugosidad de la capa, manteniendo constantes todos los demás parámetros, afectaba a los ángulos elipsométricos. El aumento del espesor de la rugosidad fue de 15nm.

Las consecuencias de esta simulación fueron un desplazamiento vertical de las curvas de los ángulos elipsométricos y una mezcla de todos de efectos observados en las curvas de las simulaciones anteriores (Figura 5).

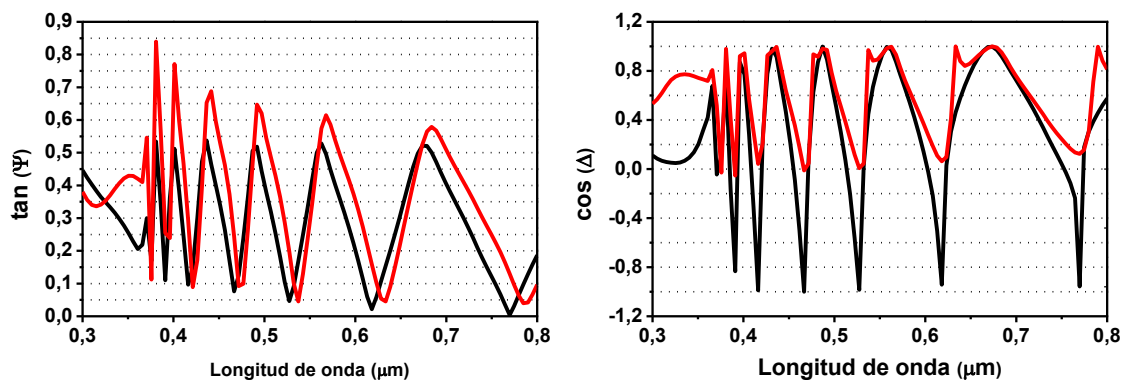


Figura 3.6. Parámetros elipsométricos del recubrimiento TiO_2 sobre NBK7 del modelo estructural teórico (línea negra) y del recubrimiento simulado aumento de la rugosidad de la capa de TiO_2 (línea roja).

Las simulaciones anteriores muestran la alta sensibilidad de la elipsometría a la presencia de capas delgadas debido a que los parámetros elipsométricos, Ψ y Δ , se pueden obtener con un alto grado de exactitud, repetibilidad y reproducibilidad, a través del cambio de fase y amplitud del campo eléctrico tras la reflexión en el medio.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se recogen los resultados primero y la discusión de los mismos después, tras el análisis de las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos expuestos a las diferentes condiciones de ambiente espacial simuladas en tierra.

Los dos primeros sub-apartados muestran los resultados obtenidos tras la caracterización óptica de los recubrimientos de TiO_2 , evaporado y Sol-Gel, denominados “prueba”. Primero se presentan los espectros de transmisión de estos materiales tras ser expuestos a radiación de protones de baja energía. Y después se muestra el comportamiento del frente de ondas y de las propiedades ópticas, n , k y T de los recubrimientos “prueba” tras la exposición a radiación gamma.

Los siguientes dos sub-apartados muestran los resultados tras exponer todos los recubrimientos depositados sobre NBK7 a los ensayos de desgasificación, vacío y ciclado térmico. Posteriormente se realizó la caracterización elipsométrica, interferométrica y medida de espectros de transmisión de todos los recubrimientos.

Posteriormente figura la caracterización óptica, elipsométrica y transmisión, de todos los recubrimientos depositados sobre NBK7 antes y después de la radiación gamma, verificando los mismos resultados obtenidos con los recubrimientos de TiO_2 “prueba”.

Finalmente, el último sub-apartado recoge los resultados, elipsométricos y transmisión, obtenidos tras exponer a los recubrimientos seleccionados sobre NBK7 a la radiación UV, y la variación de las propiedades ópticas, n , k y T del recubrimiento TiO_2 a este tipo de radiación.

3.3.1 Recubrimientos de TiO_2 “prueba” expuestos a radiación de protones

Los únicos recubrimientos expuestos a la radiación de protones de baja energía fueron los recubrimientos de TiO_2 , denominados “prueba”, es decir los depositados por evaporación térmica y depositados sobre BK7 y los procesados por Sol-Gel sobre

portaobjetos de microscopio (composición similar al vidrio BK7). Como se introdujo en el capítulo anterior, sección 2.3.4, la dosis total de radiación alcanzada fue de 50krad con energía de 3MeV.

Dichos recubrimientos fueron caracterizados ópticamente antes y después del ensayo midiendo exclusivamente sus espectros de transmisión con el Analizador de Espectros OSA en el rango espectral de 350nm a 850nm.

A continuación se presentan las curvas de transmisión de los recubrimientos antes e inmediatamente después de la irradiación (Figura 6). También se muestra en la Figura 7 la transmitancia antes y después de la irradiación con protones de los sustratos utilizados en la deposición de los recubrimientos de TiO_2 . Para el recubrimiento evaporado térmicamente el sustrato usado fue un vidrio BK7 y para el Sol-Gel el sustrato usado fue un portaobjeto de microscopio de composición similar al vidrio BK7.

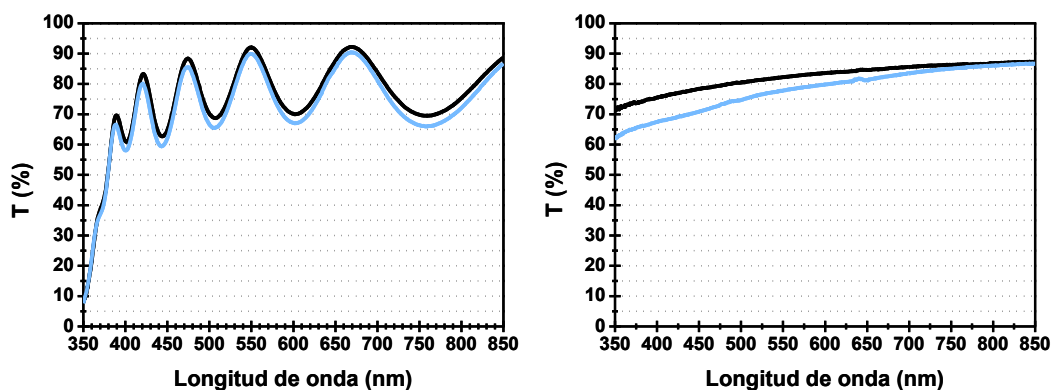


Figura 3.6. A la izquierda, espectro de transmisión del recubrimiento TiO_2 evaporado antes (línea negra) y después (línea azul) de la irradiación con protones. A la derecha se muestra el espectro de transmisión antes (línea negra) y después de irradiar con protones (línea azul) del recubrimiento de TiO_2 Sol-Gel.

Comparando las curvas de transmisión antes y después de la irradiación se aprecian diferencias en el conjunto recubrimientos más sustrato, la radiación de protones afecta a las propiedades ópticas de los mismos. Para determinar el efecto en el sustrato también fueron sometidos a la radiación muestras de los sustratos sin los recubrimientos, observando igualmente variaciones en sus transmitancias tras la irradiación (Figura 7).

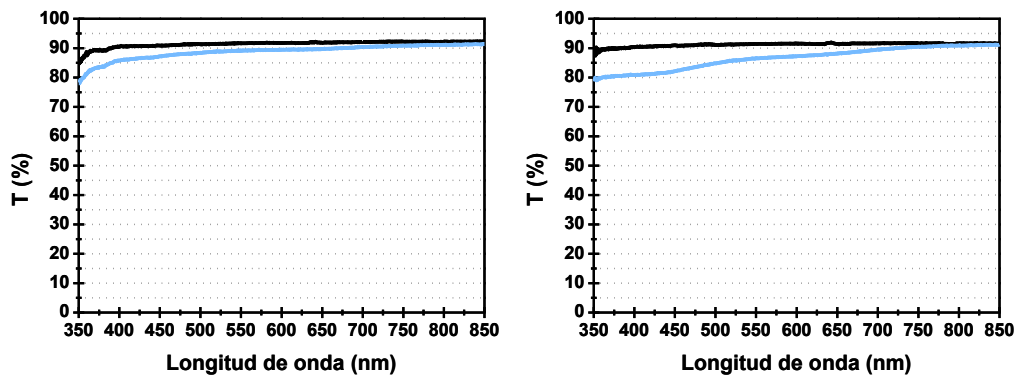


Figura 3.7. A la izquierda, espectro de transmisión del sustrato **NBK7** del recubrimiento TiO_2 evaporado antes (línea negra) y después (línea azul) de la **irradiación con protones**. A la derecha los mismos parámetros para el sustrato **portaobjetos** del recubrimiento de TiO_2 Sol-Gel.

Estos resultados reflejan que la muestra, es decir, el conjunto sustrato más recubrimiento, ve degradada sus propiedades ópticas por la irradiación con protones. No pudiendo determinar exactamente el efecto de la radiación en las propiedades ópticas solo del recubrimiento. Aunque los recubrimientos fueron expuestos a radiación de protones de baja energía, la cual no penetra en la totalidad del espesor del sustrato, las pérdidas de transmisión observadas en estos últimos son parecidas a las observadas en el conjunto recubrimiento con sustrato.

Para poder distinguir los efectos de la radiación de protones sobre los recubrimientos exclusivamente hay que depositarlos sobre sustratos que no se vean afectados por la radiación. Por otro lado, como ya se comentó anteriormente, la radiación de protones induce efectos tanto de ionización como no-ionizantes, siendo los ionizantes los predominantes. Con el fin de poder distinguir entre ambos efectos y por ser el ionizante el predominante se focalizó la investigación en el análisis del efecto de la radiación ionizante, como es la radiación gamma, sobre las propiedades ópticas de los materiales.

3.3.2 Recubrimientos de TiO_2 “prueba” expuestos a radiación gamma

El primer estudio de recubrimientos expuestos a radiación gamma se hizo sobre las denominadas muestras “prueba”, que son los recubrimientos de TiO_2 , uno procesado

por evaporación térmica y otro procesado por el método Sol-Gel; ambos procesos de deposición están explicados en el capítulo 2. El primero de los recubrimientos estaba depositado sobre un vidrio BK7 de 5mm de espesor y el procesado por Sol-Gel sobre un portaobjeto de microscopio, composición similar al vidrio BK7, de 1mm de espesor.

El objetivo era realizar un estudio comparativo de las variaciones de las propiedades ópticas de un recubrimiento óptico de alto índice de refracción y alto grado de adherencia, habitualmente utilizado en aplicaciones espaciales, como es el TiO₂, tras ser expuesto a la radiación gamma. Estos recubrimientos fueron expuestos a una dosis de radiación total de 1Mrad. Las condiciones de este ensayo están recogidas en el apartado 2.3.5 del capítulo anterior.

La caracterización óptica de los recubrimientos para determinar sus propiedades ópticas se realizó antes y después de la radiación gamma. También fueron medidos los parámetros elipsométricos y la transmisión un tiempo después de ser expuestos a la radiación: 45 y 60 días después. Durante la caracterización óptica de los recubrimientos inmediatamente después de pasar el ensayo de radiación gamma se observó un mal funcionamiento del elipsómetro que llevó al cambio del fotomultiplicador. Por esta razón se midieron los recubrimientos 45 días después, añadiendo una segunda medida tras 60 días para estimar el grado de relajación de los efectos producidos por la radiación.

El elipsómetro utilizado en las medidas de los ángulos elipsométricos fue el modelo ES-4G de SOPRA. Las medidas se hicieron en el rango espectral de 300-800nm y un ángulo de incidencia de $75.05^\circ \pm 0.03^\circ$. El espectro de transmisión de los recubrimientos se midió con el analizador de espectros ópticos OSA 320 de *Instrument Systems* en el rango espectral 350-850nm y a incidencia normal. Las deformaciones del frente de onda se midieron con el interferómetro ZYGO, descrito en el capítulo anterior, a una longitud de onda de 633nm.

A continuación se muestran los resultados de las medidas realizadas a los recubrimientos de TiO₂ antes y después de la irradiación gamma.

Las curvas elipsométricas del recubrimiento de TiO₂ evaporado (Figura 8) presentan cierto desplazamiento lateral y una pequeña modificación de la envolvente. Estas variaciones junto con las simulaciones presentadas en el apartado anterior (3.2)

llevan a suponer que el índice de refracción de la capa y el sustrato y/o el espesor de la capa de TiO_2 pueden haber variado ligeramente tras la irradiación, siempre y cuando se considere que la rugosidad superficial no se ve afectada por la radiación.

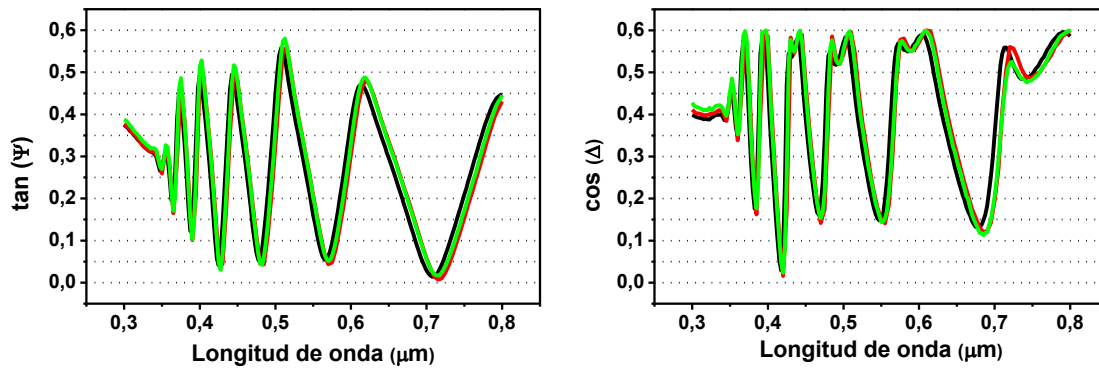


Figura 3.8. Parámetros elipsométricos, $\tan\Psi$ y $\cos\Delta$, medidos antes de la radiación gamma (línea negra) y después: 45 días (línea roja) y 60 días (línea verde) de la radiación gamma.

Sin embargo, para determinar qué propiedades ópticas se ven afectadas por la radiación fue necesario realizar un ajuste de los datos experimentales a un modelo teórico a partir del cual se determinan las constantes físicas y ópticas del recubrimiento (como se ha comentado la técnica elipsométrica requiere de modelos teóricos cuando cuando el número de magnitudes de interés supera el número de valores conocidos).

El primer paso, por tanto, consistió en la construcción del modelo teórico elipsométrico con sentido físico que debía quedar perfectamente ajustado a los datos experimentales medidos antes de que los recubrimientos fueran expuestos a la radiación.

El modelo propuesto para el recubrimiento de TiO_2 evaporado térmicamente consistió en una capa homogénea de TiO_2 de 550nm de espesor y una concentración de huecos del 10% depositada sobre un vidrio BK7, cuyo índice de refracción fue medido previamente, con una rugosidad superficial de 10nm y una concentración de huecos del 50%.

El índice de refracción del sustrato se determina y queda descrito siguiendo la ley de dispersión de Sellmeier (1). Igualmente el índice de refracción del recubrimiento se describe por la ley de dispersión de Sellmeier con dos picos de absorción de Lorentz, mientras que la rugosidad superficial se simula en términos de espesor a través de la aproximación de medio efectivo (EMA) de Bruggeman (Aspnes, 1982). Esta

aproximación permite mezclar constantes ópticas de diferentes materiales, en este caso 50% de partículas de TiO_2 y 50% de huecos.

La ley de dispersión de Sellmeier (1) (Born, 1993) y los picos de Lorentz (2) (Wooten, 1972) se expresan a continuación en función de la constante dieléctrica, ϵ , relacionada a su vez con el índice de refracción complejo, κ , según (3), siendo A y B constantes de la parte real de la constante dieléctrica de Sellmeier, C, D, E constantes de la parte imaginaria, y λ la longitud de onda. En el caso de los picos de Lorentz expresados también en función de la longitud de onda, tenemos que A es la amplitud del pico, γ su anchura y λ_0 la longitud de onda central del pico de absorción de Lorentz.

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= 1 + \frac{(A^2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 - B} \\ \epsilon_i &= \frac{C}{\lambda} + \frac{D}{\lambda^2} + \frac{E}{\lambda^3}\end{aligned}\quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= \frac{A \cdot \lambda^2 (\lambda^2 - \lambda_0^2)}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \gamma^2 \lambda^2} \\ \epsilon_i &= \frac{A \cdot \lambda^3 \cdot \gamma}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2 + \gamma^2 \lambda^2}\end{aligned}\quad (3.2)$$

La ecuación (3) representa la constante dieléctrica de un material (Born, 1993), su parte real y su parte imaginaria, donde 'n' es la parte real del índice de refracción y κ la constante de extinción.

$$\begin{aligned}\epsilon_r &= n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon_i &= 2 \cdot n \cdot \kappa\end{aligned}\quad (3.3)$$

En la siguiente Figura 9 se muestran las curvas de los parámetros elipsométricos medidos antes del ensayo de radiación y el ajuste a estos datos con el modelo teórico propuesto.

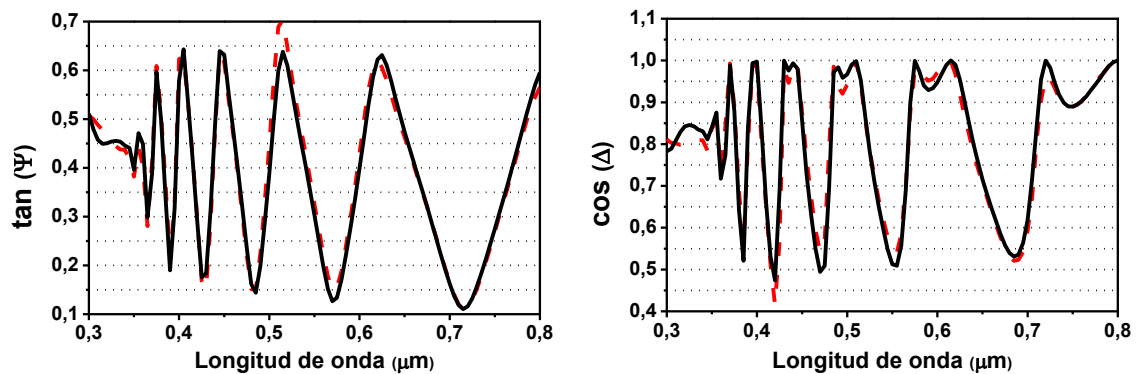


Figura 3.9. Regresión (línea roja discontinua) sobre los datos elipsométricos (línea negra continua) del recubrimiento de TiO_2 evaporado antes de su exposición a la radiación utilizando el modelo teórico propuesto.

Una vez construido el modelo teórico del recubrimiento antes de la radiación asignando parámetros variables en la regresión que se corresponden con magnitudes desconocidas como el espesor, índice, coeficiente de extinción, etc, se buscan las variaciones de estos parámetros tras la exposición de los recubrimientos a la radiación gamma que mejor se ajustan a los datos experimentales. La bondad de este ajuste viene dada por el parámetro, ' σ ', presentado en el capítulo anterior, y basado en el algoritmo de optimización no-lineal por mínimos cuadrados Marquardt-Levenberg (Press et al, 1992).

La siguiente Tabla 2 muestra los valores de las variables que representan las constantes ópticas del recubrimiento tras el ajuste. Aquellos parámetros en los que aparece la palabra "*fijado*" se consideran no afectados por la radiación y se dejan fijos en el ajuste. En nuestro caso se ha supuesto que el espesor del recubrimiento y la rugosidad cumplen esa propiedad, tal y como avalan las pruebas interferométricas que se realizaron y cuyos resultados se muestran en la Figura 10.

Los valores de las magnitudes de medida de la calidad óptica, rms y PV, son iguales antes y después de la radiación gamma, $\sim 0.07\lambda$ y $\sim 0.33\lambda$ respectivamente.

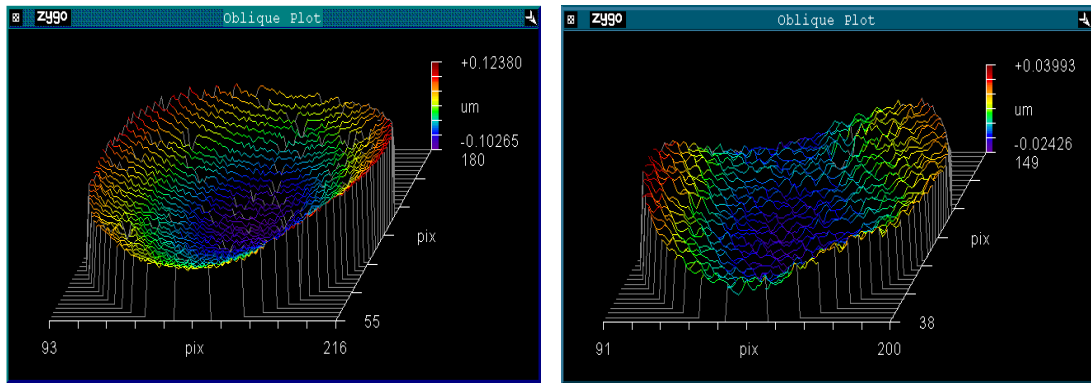


Figura 3.10. Topografía tomada con ZYGO del recubrimiento de **TiO₂ evaporado** antes de ser expuesto a la radiación (figura de la izquierda) y después de la exposición a **radiación gamma** (figura de la derecha).

Tabla 3.2. Resultados del ajuste con el modelo teórico propuesto para el recubrimiento de TiO₂ depositado por evaporación térmica

MUESTRA	Antes radiación γ	45 días después radiación γ	60 días después radiación γ
σ	0.002	0.003	0.002
Espesor capa 1 (μm)	0.0276 ± 0.0005	0.0276 fijado	0.0276 fijado
Espesor capa 2 (μm)	0.581 ± 0.005	0.581 fijado	0.581 fijado
Espesor total (μm)	0.609 ± 0.006	0.609	0.609
Concentración capa 1 (%)	0.5 fijado	0.53 ± 0.01	0.54 ± 0.01
Coefficientes de Sellmeier			
A	2.1 ± 0.1	2.13 ± 0.09	2.07 ± 0.06
B (μm^2)	0.014 ± 0.007	0.016 ± 0.006	0.015 ± 0.004
C (μm)	-0.12 ± 0.04	-0.13 ± 0.04	-0.16 ± 0.02
D (μm^2)	0.9 fijado	0.9 fijado	0.9 fijado
E (μm^3)	-0.01 fijado	-0.01 fijado	-0.01 fijado
Pico Lorentz 1			
A ($1/\mu\text{m}$) ²	4.3 ± 0.9	4.9 ± 0.9	5.7 ± 0.6
λ_0 (μm)	0.292 ± 0.005	0.296 ± 0.006	0.300 ± 0.004
γ ($1/\mu\text{m}$)	0.052 ± 0.009	0.059 ± 0.009	0.069 ± 0.004
Pico Lorentz 2			
A ($1/\mu\text{m}$) ²	-4.0 ± 0.9	-4.5 ± 0.9	-5.1 ± 0.9
λ_0 (μm)	0.28 ± 0.02	0.29 ± 0.01	0.297 ± 0.008
γ ($1/\mu\text{m}$)	0.07 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.07 ± 0.01

El valor de la función de mérito σ que se muestra en la primera fila de la tabla es muy cercano a 0, esto indica lo bueno que es el ajuste de los datos experimentales al modelo teórico propuesto. A partir de los coeficientes de Sellmeier y Lorentz y según las expresiones (1) y (2) se determinó el índice de refracción complejo del recubrimiento en

función de la longitud de onda. Las variaciones de estos coeficientes tras los ajustes se observan en las curvas de la Figura 11 donde se compara el índice de refracción complejo del recubrimiento antes y después de la radiación gamma.

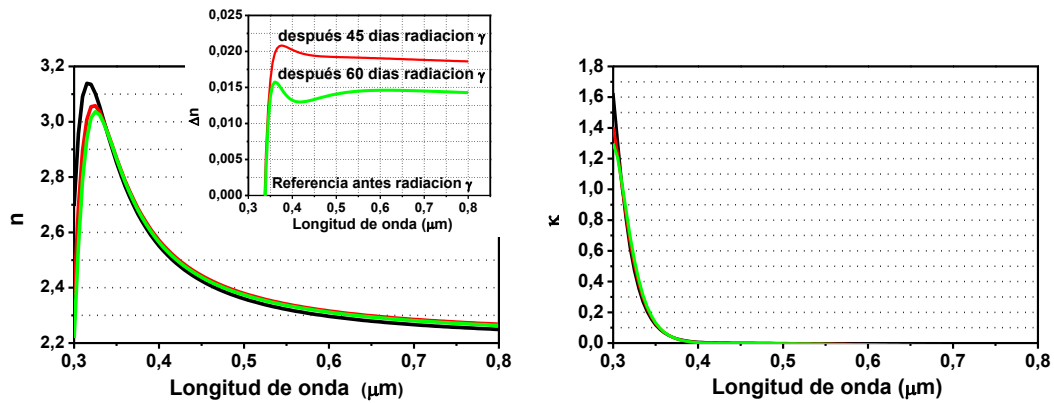


Figura 3.11. Índice de refracción complejo del recubrimiento de **TiO₂ evaporado** antes de la radiación gamma (línea negra), después de 45 días (línea roja) y después de 60 días (verde) de la radiación gamma.

La parte real del índice de refracción del recubrimiento, n , experimenta una variación del orden de 0.02 en el rango espectral visible tras la exposición a la radiación gamma, mientras que el coeficiente de extinción, κ , no presenta cambios significativos tras la radiación. Por otro lado, la transmitancia del recubrimiento TiO₂ evaporado experimenta una degradación significativa tras la exposición a la radiación gamma, como puede observarse en la Figura 12.

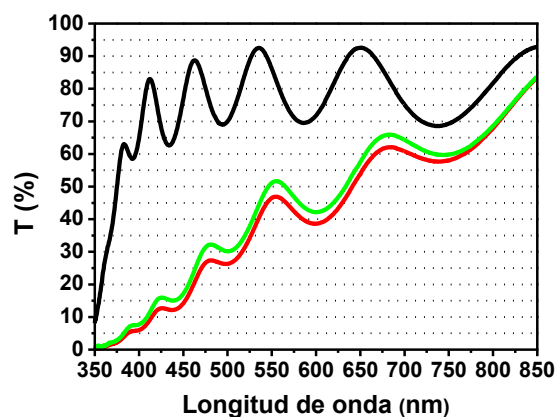


Figura 3.12. Curvas de transmisión del recubrimiento de **TiO₂ evaporado** antes de la radiación gamma (línea negra), después de 45 días (línea roja) y después de 60 días (línea verde) de la radiación gamma.

De acuerdo con la gráfica anterior, la radiación gamma induce una pérdida muy significativa de transmitancia del conjunto recubrimiento más sustrato en todo el ancho espectral analizado. Se observa también que este efecto no es permanente en el tiempo pues la transmitancia se recupera ligeramente a los 60 días de la exposición.

Las pérdidas de transmisión en el conjunto recubrimiento más sustrato son muy altas, del orden del 60% para una longitud de onda de 475nm, y si fuesen debidas solamente a cambios en el recubrimiento debería verse reflejadas en la parte compleja del índice de refracción, κ , del recubrimiento, por la relación directa entre ambas propiedades. Sin embargo, como se ha dicho y visto anteriormente en la Figura 11, no se observan cambios significativos con la radiación en el coeficiente de extinción del recubrimiento. Considerando este hecho y que el espesor del sustrato es mayor que el recubrimiento, 5mm frente a 550nm, se puede deducir que las pérdidas de transmisión observadas no se deban al recubrimiento sino al sustrato, y que sea precisamente éste último el que está modificando sus propiedades ópticas.

El otro recubrimiento expuesto a la radiación gamma fue el de TiO_2 pero esta vez procesado por Sol-Gel. La Figura 13 muestra los parámetros elipsométricos de este recubrimiento medidos antes y después del ensayo de radiación gamma.

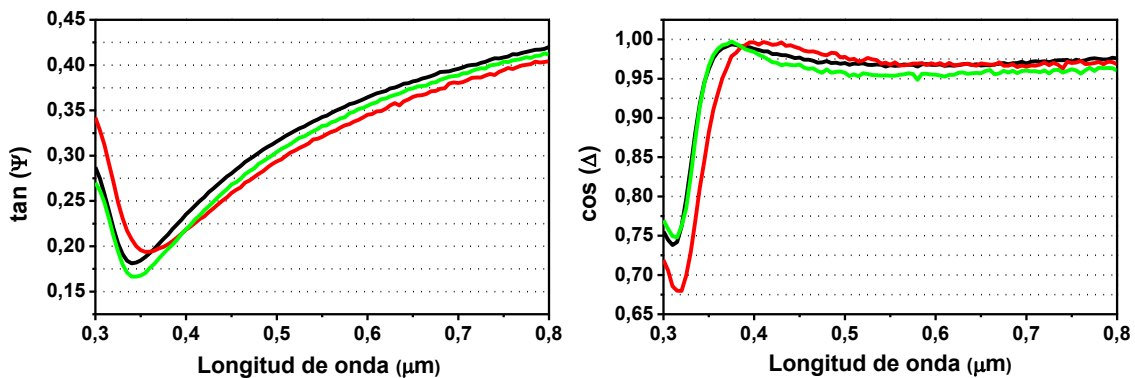


Figura 3.13. Parámetros elipsométricos del recubrimiento de TiO_2 Sol-Gel, $\tan\Psi$ y $\cos\Delta$, medidos antes de la radiación gamma (línea negra), después de 45 días (línea roja) y después de 60 días (línea verde) de la radiación gamma.

Las diferencias entre los parámetros elipsométricos indican variaciones en las propiedades ópticas y/o espesor de la capa, pero debido al reducido espesor ($\sim 50\text{nm}$) de los estos recubrimientos e inhomogeneidad de estas capas (método de deposición “*dip coating*”) no se puede determinar la fuente del cambio de los parámetros elipsométricos

por simple inspección visual de la gráfica. Es necesario realizar un análisis de las propiedades ópticas y espesor del recubrimiento a través de los ajustes de los datos experimentales al modelo elipsométrico teórico.

En este caso el modelo elipsométrico propuesto consiste en un sustrato de composición similar al vidrio BK7, concretamente un portaobjetos de microscopio, cuyo índice de refracción fue medido previamente, y una capa de TiO₂ Sol-Gel. La ley de dispersión que describe el índice de refracción de esta capa es la de Sellmeier (1) con un pico de Lorentz (2) centrado aproximadamente en 250nm (Born, 1993).

Los resultados del ajuste del modelo a los datos experimentales elipsométricos del recubrimiento tanto antes como después de la exposición a la radiación gamma se muestran en la Tabla 3. La bondad del ajuste se muestra en la primera fila de la Tabla 3 con un valor muy cercano a 0. Para estos ajustes también se supone que el espesor del recubrimiento de TiO₂ procesado por Sol-Gel no está afectado por la radiación gamma, es decir se fija ese parámetro en el ajuste.

Tabla 3.3. Resultados del ajuste para el modelo teórico propuesto para el recubrimiento de TiO₂ Sol-Gel.

MUESTRA	Antes radiación γ	45 días después radiación γ	60 días después radiación γ
σ	0.0007	0.001	0.0006
Espesor capa 1(μm)	0.0473 \pm 0.0008	0.0473 <i>fijado</i>	0.0473 <i>fijado</i>
Coefficientes de Sellmeier			
A	1.41 \pm 0.04	1.50 \pm 0.05	1.39 \pm 0.04
B (μm) ²	-0.18 <i>fijado</i>	-0.18 <i>fijado</i>	-0.18 <i>fijado</i>
Pico Lorentz			
A (μm) ⁻²	1.66 \pm 0.06	1.58 \pm 0.08	1.82 \pm 0.06
λ_0 (μm)	0.250 \pm 0.003	0.268 \pm 0.003	0.242 \pm 0.003
γ (μm)	0.024 \pm 0.004	0.04 \pm 0.003	0.020 \pm 0.001

La siguiente Figura 14 muestra el índice de refracción complejo en función de la longitud de onda del recubrimiento de TiO₂ Sol-Gel antes y después del ensayo de radiación gamma obtenido a través de las constantes de Sellmeier y Lorentz que se muestran en la Tabla 3.

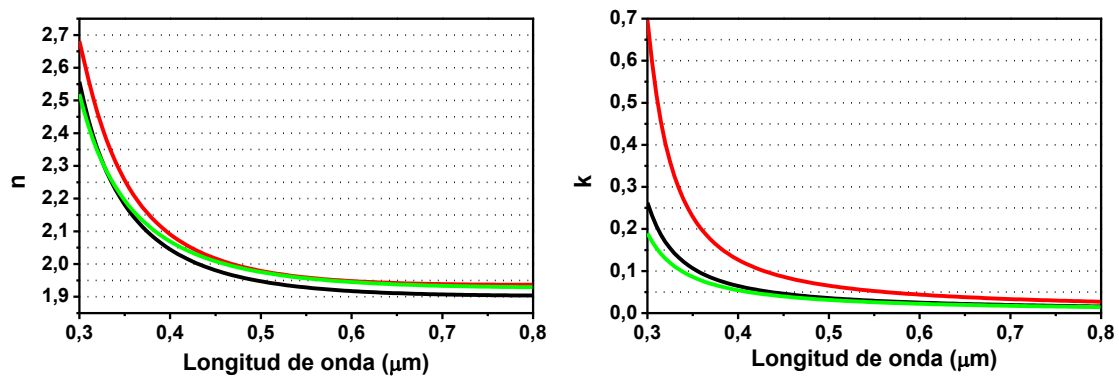


Figura 3.14. Índice de refracción complejo del recubrimiento de **TiO₂ Sol-Gel** (a la izquierda parte real, a la derecha parte imaginaria) antes de la radiación gamma (línea negra), después de 45 días (línea roja) y después de 60 días (línea verde) de la **radiación gamma**.

Observando la curva correspondiente a la parte real del índice de refracción del recubrimiento se ven cambios en todo el rango espectral medido, aunque la recuperación tras 60 días de la irradiación (línea verde) no sigue una tendencia definida en el rango espectral analizado. El índice n recupera su valor previo para longitudes de onda cortas y se mantiene en los mismos valores para longitudes más largas. En cuanto a la parte imaginaria del índice de refracción, k , ésta aumenta para todas las longitudes de onda tras la irradiación, más para las longitudes de onda cortas que para las largas. Nuevamente se observa que a los 60 días (línea verde) el coeficiente de extinción recupera su valor previo a la irradiación e incluso en la región UV adopta valores inferiores a los previos.

Al igual que para los recubrimientos de TiO₂ depositados por evaporación térmica, el frente de ondas no está deformado en estos recubrimientos Sol-Gel. Los interferogramas medidos (Figura 15) antes y después de la exposición a la radiación gamma no cambian, los valores de rms y PV son constantes, 0.02λ y 0.20λ respectivamente.

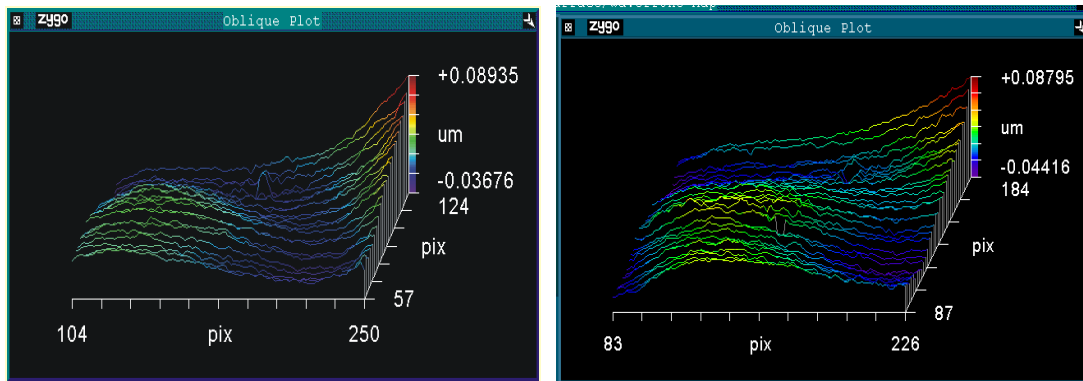


Figura 3.15. Mapa de intensidad del interferograma del recubrimiento de **TiO₂ Sol-Gel** antes de ser expuesto a la radiación (figura de la izquierda) y después de la exposición a la **radiación gamma** (figura de la derecha).

El alto valor de las pérdidas de transmisión del conjunto recubrimiento Sol-Gel más sustrato tras la radiación gamma (Figura 16), alrededor del $\sim 40\%$ para la longitud de onda 500nm, no es explicable con las variaciones del coeficiente de extinción observadas tras el análisis de las medidas elipsométricas (Figura 14) y el espesor de la capa. Esto lleva a concluir que el efecto de irradiación sobre los sustratos es predominante frente al efecto en el recubrimiento. Además, la recuperación del coeficiente de extinción, κ , tras 60 días después del proceso de radiación (Figura 14) no se ve reflejada en la misma proporción en la recuperación de la transmitancia con el tiempo (Figura 16). Por lo tanto, las pérdidas de transmisión en los recubrimientos de TiO₂ Sol-Gel también pueden asociarse a variaciones en las propiedades ópticas del sustrato.

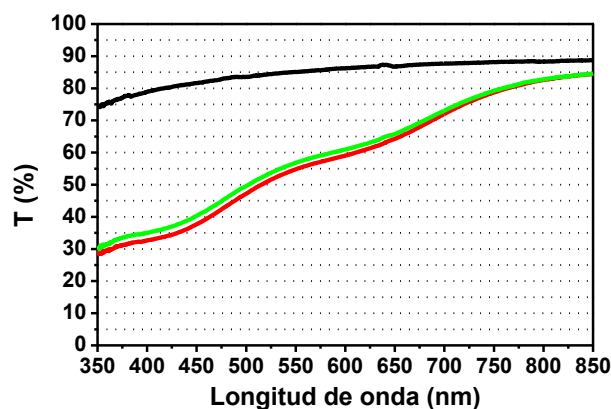


Figura 3.16. Curvas de transmisión del recubrimiento de **TiO₂ Sol-Gel** antes de la radiación gamma (línea negra) y después de 40 días (línea roja) y después de 55 días (línea verde) de la **radiación gamma**.

Según los resultados y discusión mostrados anteriormente, la influencia de la radiación gamma sobre los recubrimientos ópticos de TiO₂ no está claramente definida. Los cambios observados en las propiedades ópticas de los recubrimientos pueden estar enmascarados o apantallados por la influencia de la radiación gamma en los vidrios usados como sustratos de los recubrimientos.

3.3.3 Recubrimientos expuestos a desgasificación

Este apartado recoge las medidas de los parámetros ópticos de todos los recubrimientos ópticos depositados sobre vidrios NBK7, a excepción del filtro multicapa, sometidos a los ensayos de desgasificación. Las condiciones de este ensayo figuran en el apartado 2.3.1 del capítulo anterior.

La desgasificación debida a la ausencia de presión puede originar una pérdida de masa de los materiales originando un cambio en las propiedades del material desgasificado o una contaminación por parte de estos en superficies cercanas. Potencialmente, un cambio en las propiedades del recubrimiento puede deberse a la eliminación del vapor de agua, disminuyendo su índice de refracción. Y la deposición de contaminantes en los recubrimientos puede originar una corrosión o abrasión de los mismos. (Czichy, 1994). El objetivo, por tanto, es determinar el efecto sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos por la desgasificación.

Los ángulos elipsométricos y los espectros de transmisión de los recubrimientos ópticos fueron medidos antes y después del ensayo. Las medidas de los parámetros elipsométricos se hicieron con el elipsómetro ES-4G de SOPRA para un ángulo de incidencia de $55.02^{\circ} \pm 0.03^{\circ}$ y en el rango espectral de 300nm a 800nm. Las curvas de transmisión se midieron en el rango espectral de 350nm a 850nm a través del Analizador de Espectros OSA. Ambos instrumentos están descritos en el capítulo anterior.

A continuación se mostrarán las curvas comparativas de los parámetros elipsométricos y transmitancias de los recubrimientos antes y después del ensayo de desgasificación.

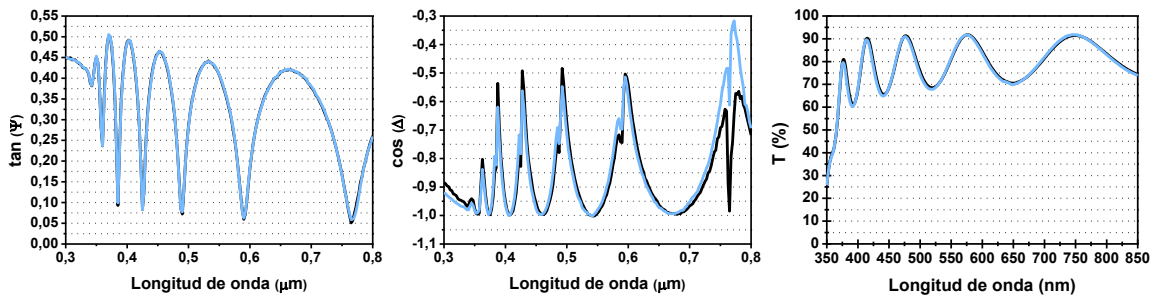


Figura 3.17. Recubrimiento de **TiO₂** evaporado antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la izquierda y de la derecha las curvas están superpuestas.

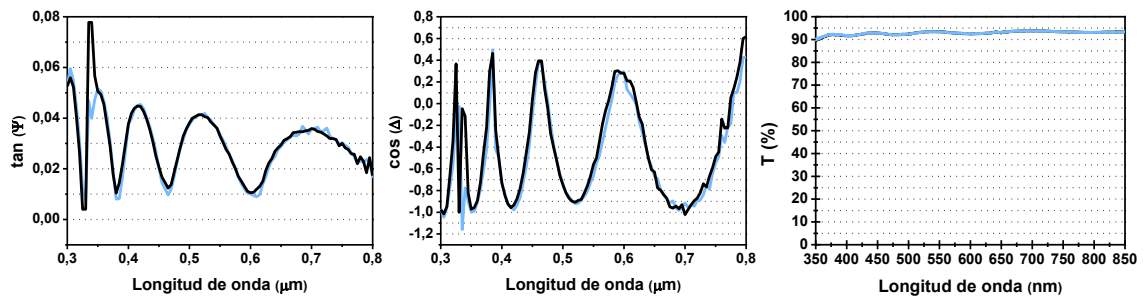


Figura 3.18. Recubrimiento de **SiO₂** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la transmitancia ambas curvas están superpuestas.

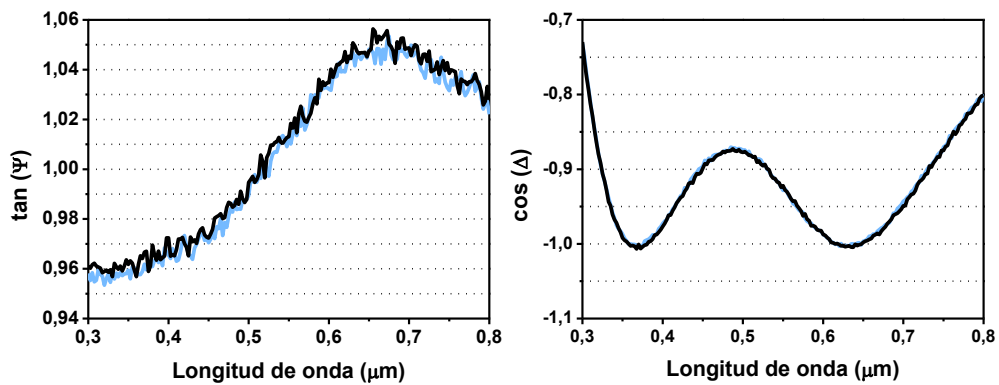


Figura 3.19. Recubrimiento de **aluminio** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la izquierda ambas curvas están superpuestas.

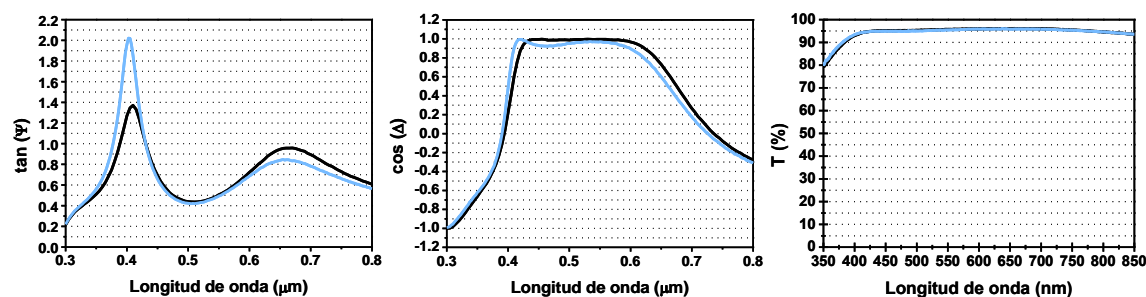


Figura 3.20. Recubrimiento **antirreflejante** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha no se observan cambios, ambas curvas están superpuestas. En los ángulos elipsométricos la diferencia entre ambas curvas supera el error de incertidumbre del equipo pero no es atribuible a un cambio de las propiedades ópticas del recubrimiento sino a la diferencia de resolución de la medida realizada antes y después del ensayo de desgasificación.

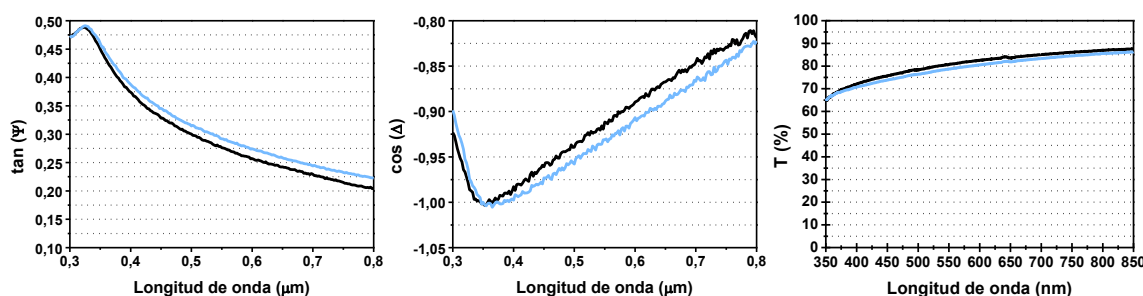


Figura 3.21. Recubrimiento **TiO₂ Sol-Gel** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**.

Las figuras anteriores (17 a 21) muestran que los espectros de transmisión y los ángulos elipsométricos de los recubrimientos no presentan cambios significativos tras el ensayo de desgasificación.

Para poder valorar si los recubrimientos habían sufrido variación de la planitud tras el ensayo de desgasificación, se midió con el interferómetro el error ‘rms’ y pico-valor (P-V) del frente de ondas comparándolas con las tomadas antes del ensayo. La siguiente Tabla 4 muestra la comparativa de las medidas interferométricas donde no se aprecian diferencias significativas (inferiores al error de medida, aproximadamente 0.01 λ RMS para $\lambda=632.8\text{nm}$).

Tabla 3.4. Medidas interferométricas antes y después del ensayo de desgasificación.

Recubrimiento	Antes OUTG ¹	Después OUTG	Antes OUTG	Después OUTG
	P-V (λ)	P-V (λ)	'rms' (λ)	'rms' (λ)
TiO ₂	0,237	0,236	0,060	0,058
SiO ₂	0,259	0,203	0,050	0,053
Aluminio	0,329	0,320	0,076	0,072
Antirreflejante	0,237	0,201	0,047	0,040
TiO ₂ (Sol-Gel)	0,167	0,167	0,037	0,032

¹ Ensayo de desgasificación (“*outgassing*”)

En conclusión, el análisis comparativo entre la caracterización óptica realizada antes y después del ensayo de desgasificación muestra que las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos no se ven afectadas por la condición de ambiente espacial analizada.

3.3.4 Recubrimientos expuestos a vacío y ciclado térmico

A continuación se muestran las medidas de los parámetros ópticos de los recubrimientos depositados sobre vidrios NBK7 y expuestos a las condiciones de vacío y ciclado térmico. Las condiciones del ensayo recogidas en el apartado 2.3.2 del capítulo anterior de esta tesis muestran que fueron sometidos a un rango de temperatura de +100°C a -60°C en un nivel de vacío de 10⁻⁶mbar (5 ciclos).

Los cambios de temperatura pueden producir cargas mecánicas en la estructura de los materiales debido a la expansión y contracción inducida por la temperatura (Czichy, 1994). Los gradientes de temperatura junto con los cambios de presión pueden inducir efectos como variación del índice de refracción, reorientación y cambios estructurales en el material, efectos de condensación y despresurización. Por tanto, la finalidad de este estudio es determinar la influencia del vacío y la temperatura en las propiedades ópticas de los recubrimientos.

Los recubrimientos fueron caracterizados ópticamente antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico. Las medidas de los parámetros elipsométricos se hicieron con el elipsómetro ES-4G de SOPRA a un ángulo de incidencia de

75.05°±0.03° en el rango espectral de 300nm a 800nm y los espectros de transmisión se obtuvieron a través del Analizador de Espectros OSA en rango espectral de 350nm a 850nm.

Las siguientes figuras muestran las curvas en donde se comparan los parámetros elipsométricos y las transmitancias de los recubrimientos antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico.

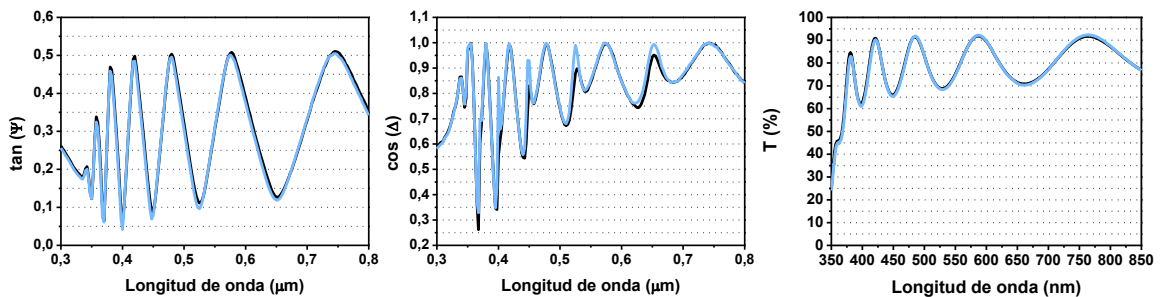


Figura 3.22. Recubrimiento **TiO₂** evaporado antes (línea negra) y después (línea azul) del vacío y ciclado térmico. No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

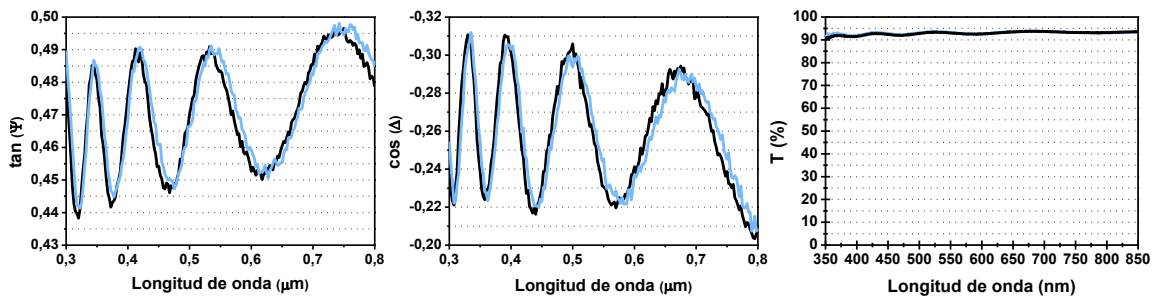


Figura 3.23. Recubrimiento **SiO₂** antes (línea negra) y después (línea azul) del vacío y ciclado térmico. En la gráfica de la derecha ambas curvas están superpuestas.

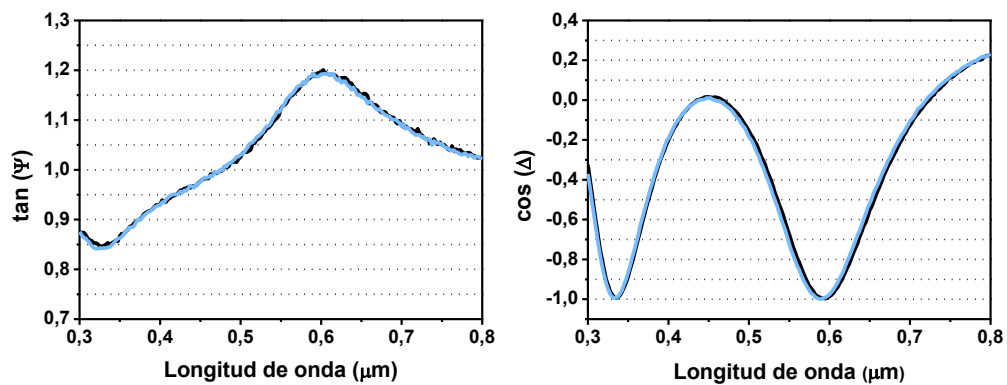


Figura 3.24. Recubrimiento de **aluminio** antes (línea negra) y después (línea roja) del vacío y ciclado térmico. No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

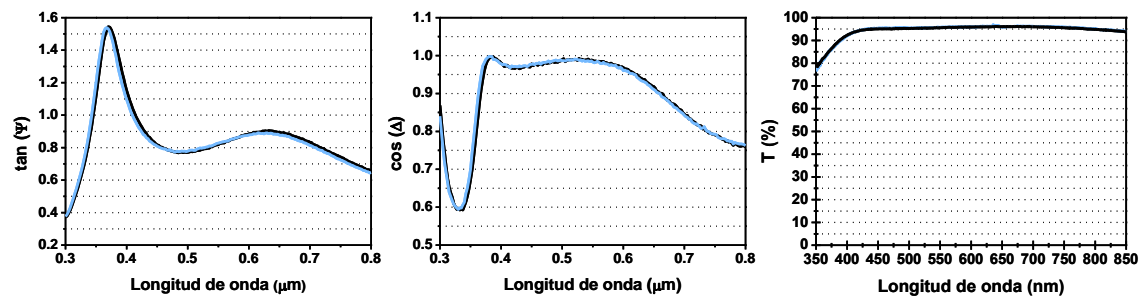


Figura 3.25. Recubrimiento **antirreflejante** antes (línea negra) y después (línea azul) del **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas están superpuestas.

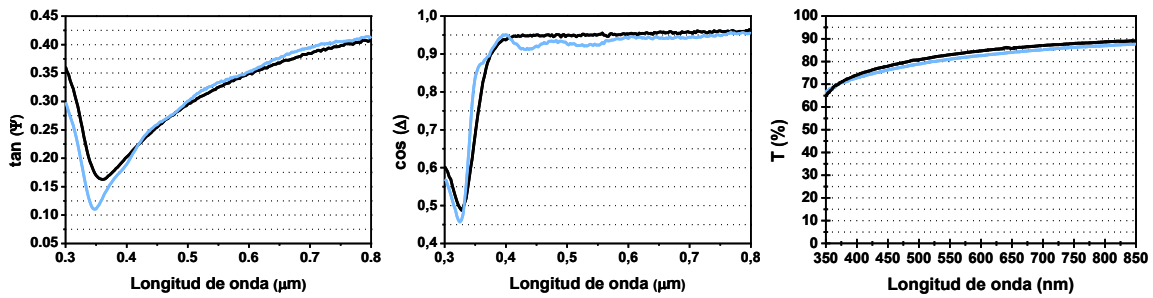


Figura 3.26. Recubrimiento **TiO₂ Sol-Gel** antes (línea negra) y después (línea azul) del **vacío y ciclado térmico**.

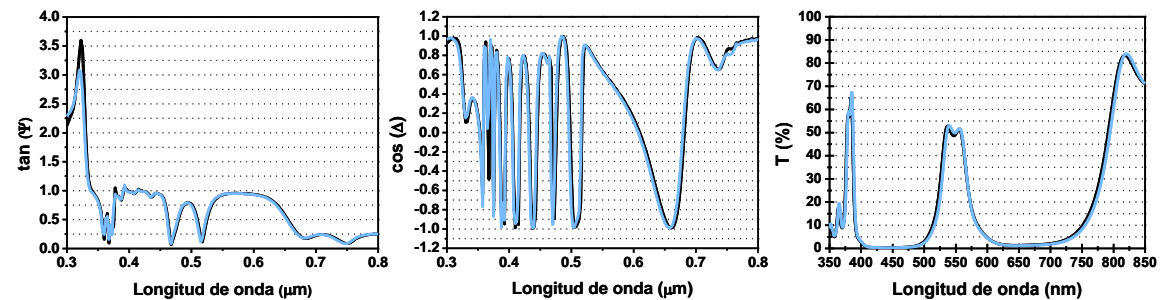


Figura 3.27. Recubrimiento **multicapa** antes (línea negra) y después (línea azul) del **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas están superpuestas.

Los espectros de transmisión y ángulos elipsométricos no muestran cambios tras el ensayo de vacío y ciclado térmico. Sólo el recubrimiento de TiO₂ Sol-Gel muestra variaciones de los ángulos elipsométricos por encima de la incertidumbre de medida ($\delta\Psi = \pm 0.02^\circ$, $\delta\Delta = \pm 0.1^\circ$). Estas variaciones no son atribuibles a un cambio de las propiedades ópticas del recubrimiento sino a la inhomogeneidad de estas capas por el método de deposición seguido, “*dip coating*”.

Las medidas interferométricas, error de frente de ondas en rms y P-V, realizadas antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico se muestran en la Tabla 5.

Tabla 3.5. Medidas interferométricas antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico ($\lambda=632.8\text{nm}$).

Recubrimiento	Antes CT² P-V (λ)	Después CT P-V (λ)	Antes CT 'rms' (λ)	Después CT 'rms' (λ)
TiO₂	0.237	0.210	0.060	0.050
SiO₂	0.259	0.227	0.050	0.057
Aluminio	0.329	0.288	0.076	0.061
Antirreflejante	0.237	0.222	0.047	0.057
TiO₂ (Sol-Gel)	0.252	0.231	0.062	0.057
Filtro Multicapa	0.304	0.286	0.042	0.064

² Ensayo de vacío y ciclado térmico

Un primer análisis de estas medidas revela que el ensayo de vacío y temperatura no afecta significativamente a los recubrimientos bajo estudio. Observando las curvas de transmitancia, de los ángulos elipsométricos y los valores del frente de onda de los recubrimientos antes y después de someterlo a vacío y ciclado térmico no se aprecian cambios relevantes.

3.3.5 Recubrimientos expuestos a radiación gamma

A continuación se muestran los resultados de exponer a la radiación gamma todos los recubrimientos seleccionados en este trabajo de investigación, incluidos nuevamente un recubrimiento TiO₂ evaporado térmicamente y Sol-Gel, pero esta vez depositados todos ellos sobre un sustrato de NBK7 de 5mm de espesor. La diferencia entre el vidrio BK7 y NBK7 es que la composición de este último está libre de arsénico. El objetivo de este análisis era estudiar el comportamiento de las propiedades ópticas del resto de recubrimientos frente a la radiación gamma y verificar los resultados presentados anteriormente con los recubrimientos de TiO₂ “prueba”, es decir, verificar que los efectos inducidos por la radiación gamma en los sustratos enmascaran o apantallan los posibles cambios en las propiedades ópticas de los recubrimientos.

En esta ocasión el ensayo de radiación gamma consistió en exponer los recubrimientos a diferentes dosis de radiación total (50krad, 200krad, 800krad y 2Mrad), tal y como se describe en el apartado 2.3.5 del capítulo 2. En este ensayo se introdujeron también las muestras de los diferentes tipos de sustratos seleccionados para la investigación y cuyos resultados se presentan en el siguiente capítulo.

La siguiente imagen (Figura 28) muestra el aspecto de los recubrimientos tras la exposición a las diferentes dosis totales de radiación gamma.



Figura 3.28. Aspecto de los recubrimientos analizados antes y después de la exposición a la radiación gamma. Nota: el **sustrato** de todos los recubrimientos de las muestras de la imagen es **NBK7**.

Los recubrimientos fueron caracterizados ópticamente antes y después de los diferentes escalones de radiación gamma midiendo sus espectros de transmisión y los parámetros elipsométricos. Las medidas elipsométricas se realizaron para un ángulo de $75.03 \pm 0.03^\circ$ en el rango espectral de 300-800nm con el elipsómetro ES-4G de SOPRA, mientras que los espectros de transmisión se determinaron en el rango espectral de 350-

850nm y a incidencia normal con el Analizador de Espectros OSA 320 de *Instrument Systems*.

A continuación se muestran las medidas de los ángulos elipsométricos y las transmitancias de los recubrimientos antes y después de ser expuestos a radiación gamma.

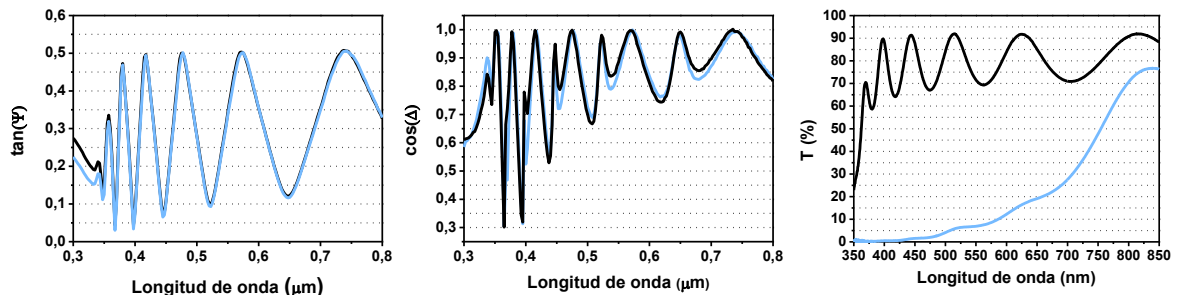


Figura 3.29. Recubrimiento de **TiO₂ evaporado** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **2Mrad de radiación gamma** (línea azul). En la gráfica de la izquierda, a partir de 0.35micras, no se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

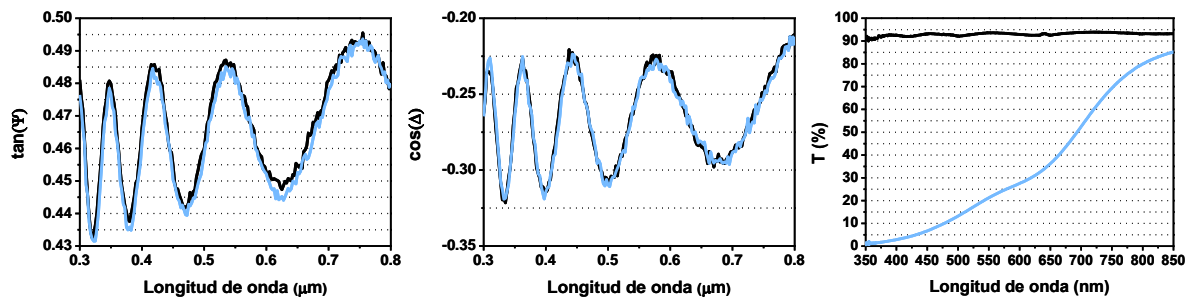


Figura 3.30. Recubrimiento de **SiO₂** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **800krad de radiación gamma** (línea azul).

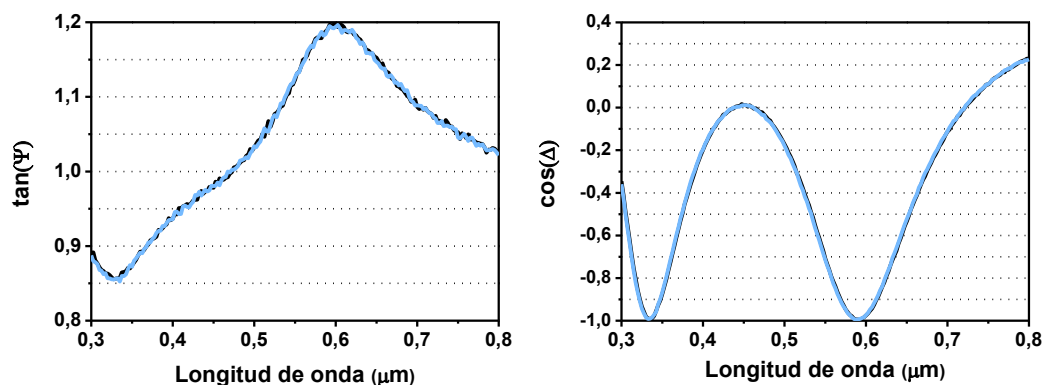


Figura 3.31. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **aluminio** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **50krad de radiación gamma** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

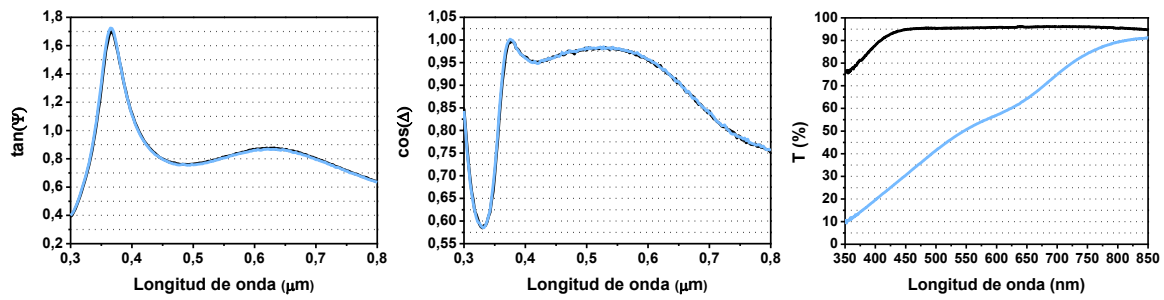


Figura 3.32. Recubrimiento **antirreflejante** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **200krad de radiación gamma** (línea azul). En los parámetros elipsométricos no se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

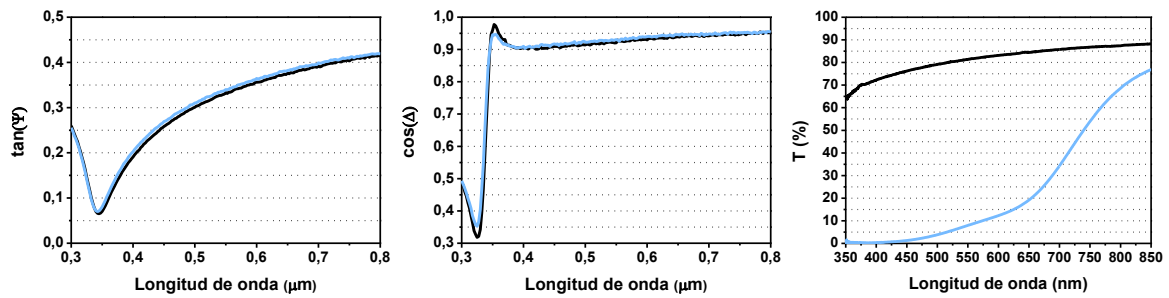


Figura 3.33. Parámetros elipsométricos del recubrimiento de **TiO₂ Sol-Gel** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **2Mrad de radiación gamma** (línea azul).

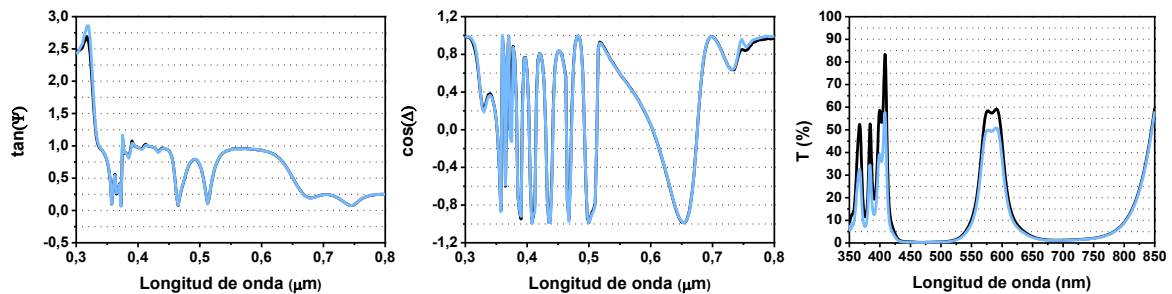


Figura 3.34. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **multicapa** depositado sobre NBK7 antes (línea negra) y después de **50krad de radiación gamma** (línea azul). En los parámetros elipsométricos no se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

En todas las figuras anteriores, desde la Figura 29 hasta la Figura 34 puede observarse que las variaciones de los ángulos elipsométricos son prácticamente despreciables, quedando dentro de la incertidumbre de la medida ($\delta\Psi = \pm 0.02^\circ$, $\delta\Delta = \pm 0.1^\circ$). Por otro lado, los cambios de transmisión y el oscurecimiento observado en las muestras (Figura 28) tras el ensayo de radiación gamma pueden llevar a la conclusión de que las propiedades ópticas de los recubrimientos se ven afectadas por este tipo de radiación. Sin embargo, cambios tan significativos en la transmitancia deberían reflejarse en los ángulos elipsométricos. Esto nos lleva a confirmar la hipótesis

que se había expuesto en el estudio comparativo del recubrimiento de TiO₂ “prueba”: **no se puede asegurar que las variaciones inducidas por la radiación en las curvas de transmisión y su oscurecimiento se deban exclusivamente a los cambios en las propiedades ópticas del recubrimiento.** Esto puede observarse claramente en la siguiente gráfica (Figura 35) que muestra el espectro de transmisión del filtro multicapa y de su sustrato tras varios escalones de radiación gamma. El filtro presenta pérdida de transmitancia tras la exposición a la radiación que sigue perfectamente la misma pérdida porcentual de transmisión que tiene lugar en el sustrato del filtro, NBK7. Nuevamente se observa que la mayor pérdida de transmitancia se produce a longitudes de onda cortas, fundamentalmente en la banda UV.

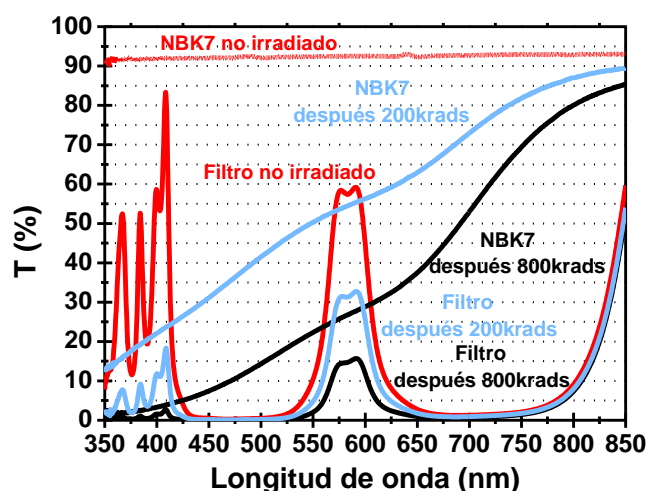


Figura 3.35. Espectro de transmisión del vidrio NBK7 y del **filtro interferencial multicapa** depositado sobre este vidrio antes de la radiación gamma (líneas rojas) y tras la exposición a **200krad** (líneas azules) y **800krad** (líneas negras) de **radiación gamma**.

Los estudios realizados en este trabajo de investigación sobre el efecto de la radiación gamma en recubrimientos ópticos demuestran que los efectos en las propiedades ópticas de los sustratos pueden estar ocultando los efectos de la radiación gamma en las propiedades ópticas de los recubrimientos. Con el fin de confirmar estos resultados, es decir eliminar el efecto del sustrato, se decidió realizar un nuevo ensayo de exposición de radiación gamma a recubrimientos ópticos, pero esta vez los recubrimientos ópticos debían ser depositados sobre sustratos que no se viesen afectados por la radiación gamma. El vidrio elegido fue la sílice fundida por dos razones, primero por su conocida “resistencia” a la radiación (Akhtar et al. 2007; Silverglate et al. 1992; Baccaro et al. 2005; Baccaro et al. 2004), y además porque este

sustrato ya había sido seleccionado como vidrio de estudio, y de hecho irradiado con gamma, en el mismo ensayo que los recubrimientos, no mostrando cambios reseñables. Los resultados del análisis de este vidrio óptico se presentarán en el siguiente capítulo dedicado a sustratos.

Una vez dispuestas las muestras se expusieron a diferentes dosis totales de radiación gamma: 50krad, 190krad, 560krad y 1200krad. Las condiciones de este ensayo están descritas en el apartado 2.3.5 del capítulo anterior.

En primer lugar observamos (Figura 36) el aspecto visual que presentan las muestras antes y después de ser irradiadas con una dosis total de radiación gamma de 1200krad, la dosis total de radiación gamma más alta dada a los recubrimientos.

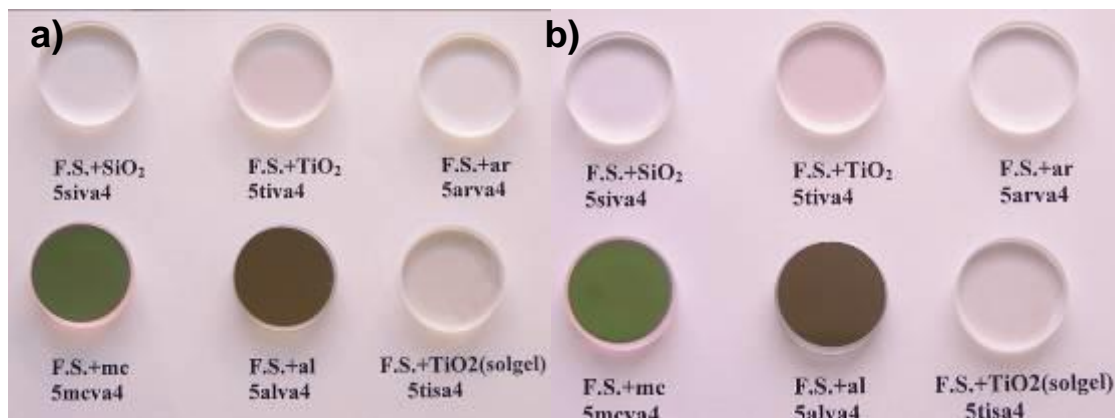


Figura 3.36. Recubrimientos ópticos depositados sobre vidrio sílice fundida antes de la exposición a la radiación gamma a) y después de 1200krad b). [F.S = sílice fundida; ar = antirreflejante; mc = multicapa; al = aluminio].

La caracterización óptica de los recubrimientos se realizó antes y después de cada escalón de radiación gamma. El elipsómetro utilizado en la medida de los parámetros elipsométricos fue el elipsómetro espectroscópico de analizador rotatorio y ángulo variable (VASE) para dos ángulos de incidencia diferentes, $60^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ y $70^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$, y en el rango espectral de 200nm a 1000nm. Los espectros de transmisión se midieron con el Analizador de Espectros OSA en el rango espectral de 350-850nm.

A continuación se muestran las curvas de transmisión y los parámetros elipsométricos medidos antes y después de la exposición a la radiación gamma de los recubrimientos depositados sobre sílice fundida.

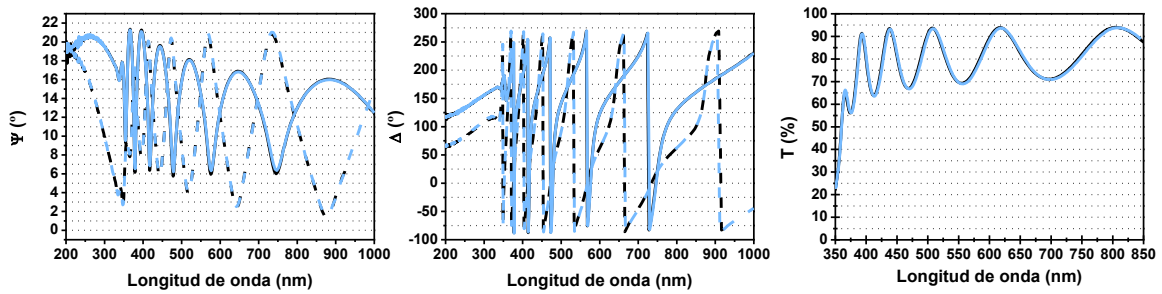


Figura 3.37. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **TiO₂ evaporado** depositado sobre **silíce fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **1200krad de radiación gamma**.

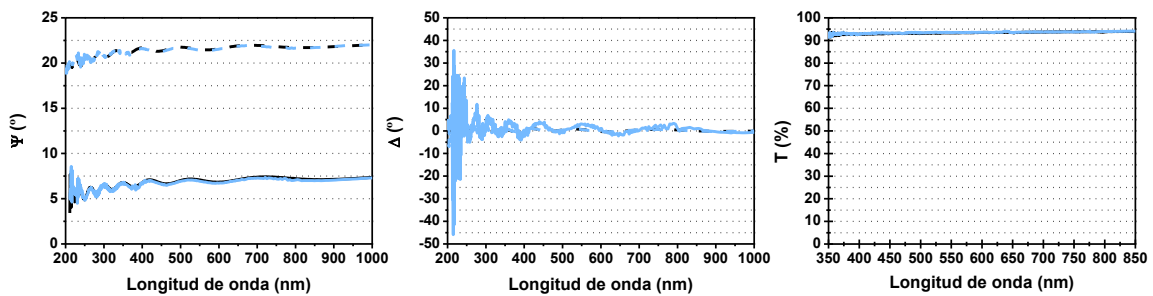


Figura 3.38. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **SiO₂** depositado sobre **silíce fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **590krad de radiación gamma**.

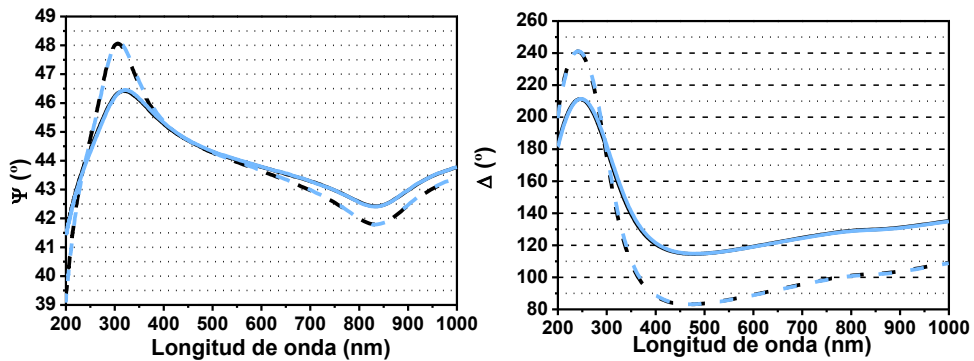


Figura 3.39. Parámetros elipsométricos del recubrimiento de **aluminio** depositado sobre **silíce fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **190krad de radiación gamma**.

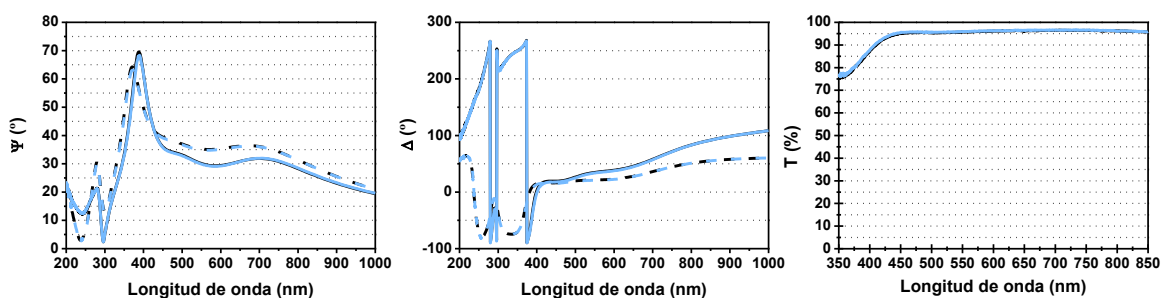


Figura 3.40. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **antirreflejante** depositado sobre **sílice fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **50krad de radiación gamma**.

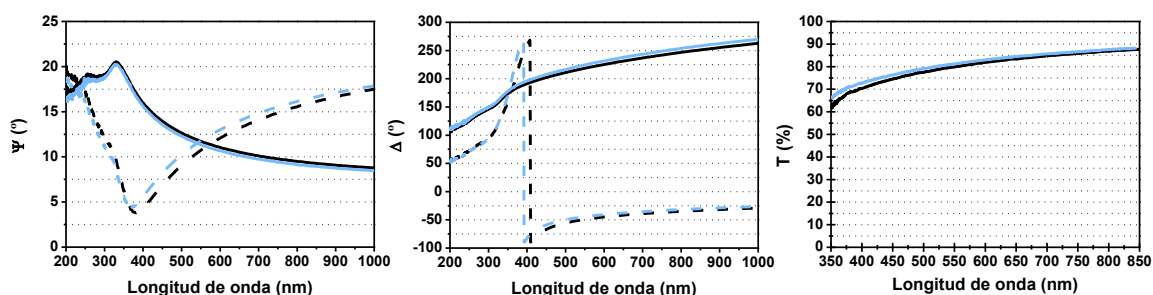


Figura 3.41. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **TiO₂ Sol-Gel** depositado sobre **sílice fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **1200krad de radiación gamma**.

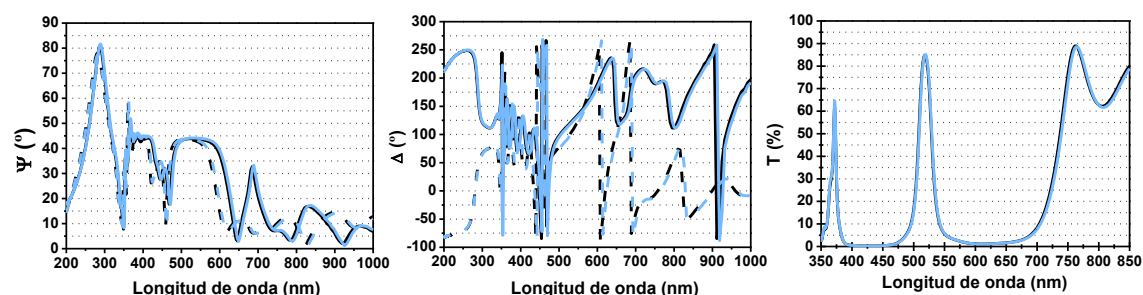


Figura 3.42. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **multicapa** depositado sobre **sílice fundida** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) de **560krad de radiación gamma**.

Se observa en todas las gráficas que las variaciones de la transmitancia y ángulos elipsométricos de los recubrimientos depositados sobre sílice fundida tras la radiación gamma son prácticamente despreciables estando estas variaciones dentro de la incertidumbre de la medida. El aspecto visual de estos recubrimientos (Figura 36) tras la exposición a la máxima dosis radiación gamma apenas muestra cambios, no se observa el oscurecimiento producido en el otro ensayo de radiación gamma (Figura 28). Las variaciones de los parámetros elipsométricos en los recubrimientos de TiO₂ Sol-Gel

observados (Figura 41) no son atribuibles a cambios por efecto de la radiación, se deben a la inhomogeneidad de la capa como ya se ha dicho anteriormente.

Por tanto, puede concluirse que **las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos estudiados, cuyo espesor fue siempre inferior a 1 micra, no se ven afectadas por la radiación gamma**, y como consecuencia de ello **las variaciones en las propiedades ópticas observadas en el estudio comparativo del recubrimiento de TiO₂, evaporado y Sol-Gel, realmente corresponden a variaciones en las propiedades ópticas de sus sustratos.**

3.3.6 Recubrimientos expuestos a radiación ultravioleta

El siguiente paso del plan de ensayos fue exponer todos los recubrimientos seleccionados para la investigación y depositados sobre el vidrio NBK7 a la radiación UV siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 2.3.3 del capítulo 2.

La caracterización óptica de estos recubrimientos se realizó con el elipsómetro y el analizador de espectros. Las medidas elipsométricas se tomaron con el elipsómetro VASE para dos ángulos de incidencia diferentes, $60^\circ \pm 0.01^\circ$ y $70^\circ \pm 0.01^\circ$, en el rango espectral de 200nm a 1000nm. Las medidas de transmisión se hicieron en el rango espectral que cubría desde 350nm a 850nm con el Analizador de Espectros OSA a incidencia normal.

A continuación se muestran las medidas experimentales de los ángulos elipsométricos, Ψ y Δ , y la transmitancia de los seis tipos de recubrimientos depositados sobre NBK7 antes y después de ser expuestos a radiación UV.

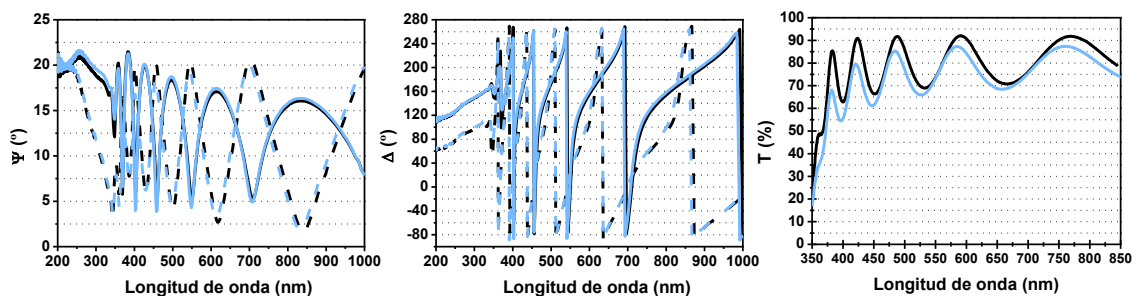


Figura 3.43. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **TiO₂ evaporado** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de radiación UV.

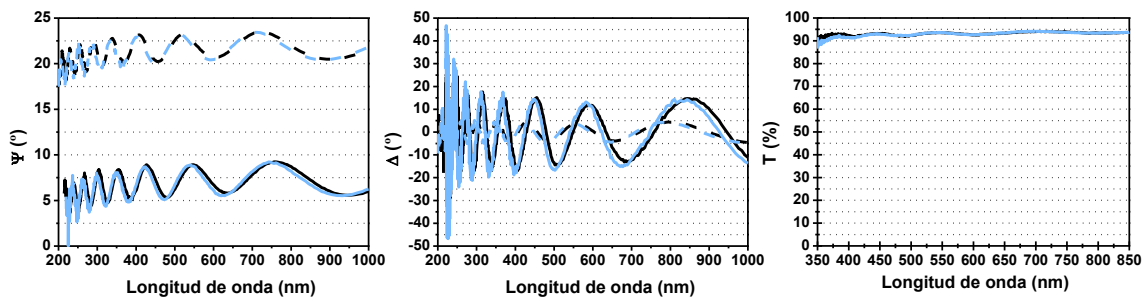


Figura 3.44. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **SiO₂** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. En la transmisión en el rango espectral visible ambas curvas están superpuestas.

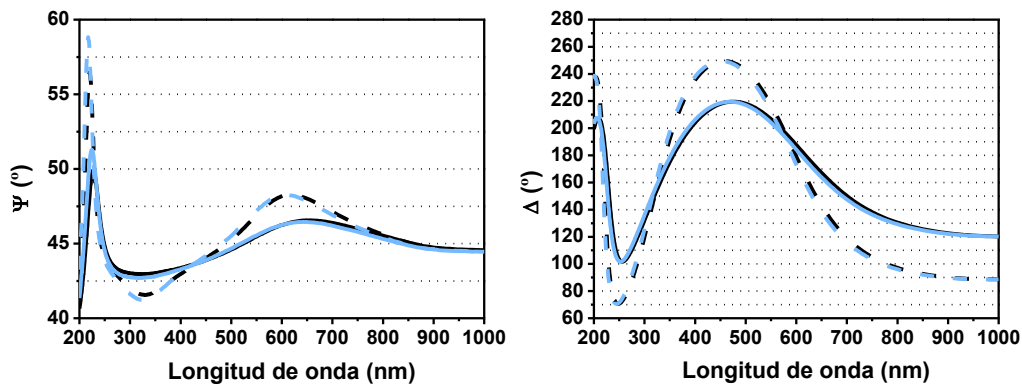


Figura 3.45. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **aluminio** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

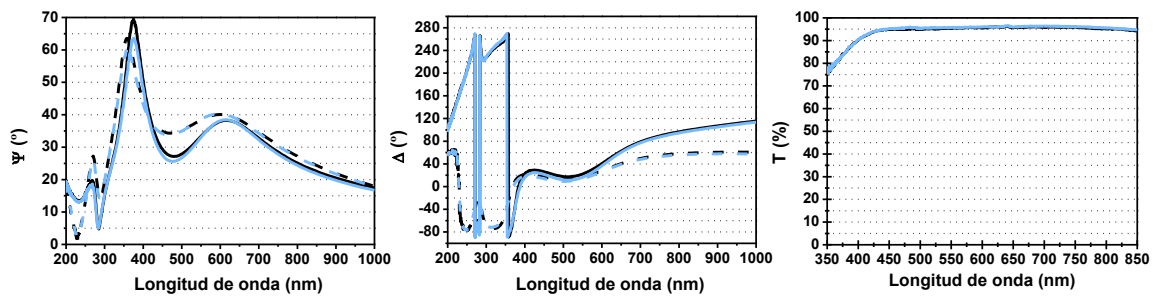


Figura 3.46. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **antirreflejante** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. En la transmisión ambas curvas están superpuestas.

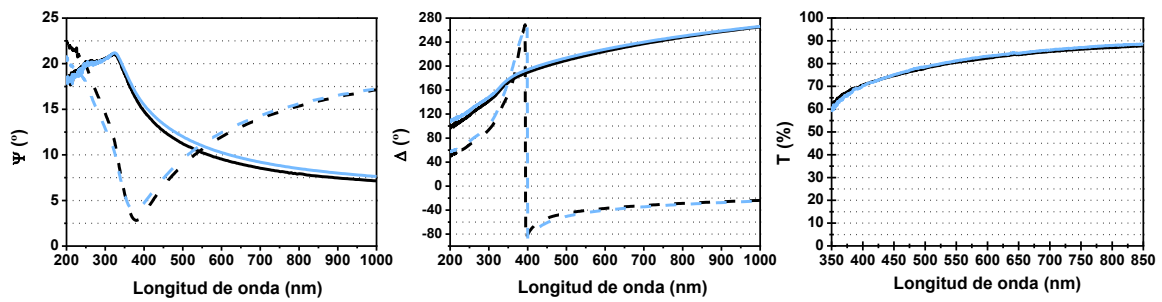


Figura 3.47. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **TiO₂ Sol-Gel** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. En la transmisión ambas curvas están superpuestas.

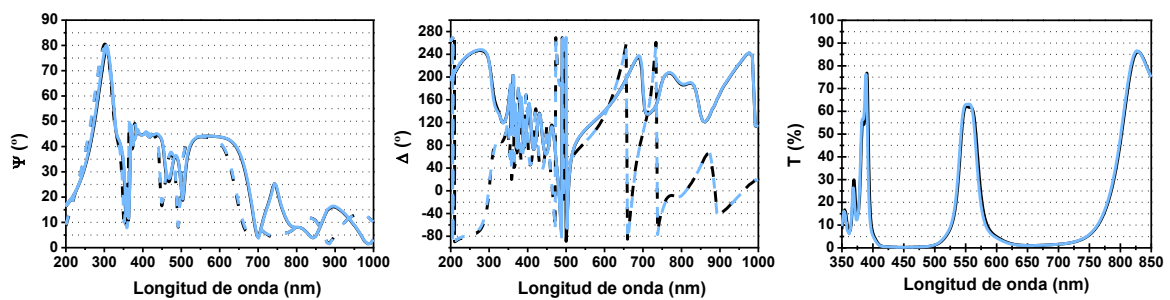


Figura 3.48. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **multicapa** para los ángulos de incidencia 60° (línea continua) y 70° (línea discontinua) antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

De acuerdo con las gráficas anteriores (Figura 43 a Figura 48) y tras comparar los datos elipsométricos y espectros de transmisión antes y después de la radiación UV no se observan cambios significativos en las propiedades ópticas de los recubrimientos, las variaciones se encuentran dentro de la incertidumbre en la medida.

Sin embargo, en la curva comparativa de la transmitancia antes y después del ensayo de UV para el recubrimiento de TiO₂ evaporado (Figura 43) se observa un cambio significativo de la transmitancia en todo el rango espectral analizado llegando a pérdidas de transmisión del 19% en la zona espectral de 350-500nm. Con el objetivo de determinar qué propiedades ópticas del recubrimiento podrían haberse visto afectadas se decidió analizar este fenómeno en mayor profundidad y realizar los ajustes de los datos experimentales al modelo elipsométrico teórico.

Con el fin de discernir si el sustrato apantalla o minimiza los efectos de la radiación sobre el recubrimiento se realizó en primer lugar un análisis del comportamiento del vidrio usado como sustrato frente a la radiación UV.

El resultado de este análisis se muestra en la Figura 49. Se observa que el espectro de transmisión del vidrio NBK7 tras la exposición a la radiación UV apenas varía. Las únicas variaciones, del orden del ~2%, se encuentran en la región de los 350nm a 400nm, en cualquier caso, por debajo de la incertidumbre de la medida.

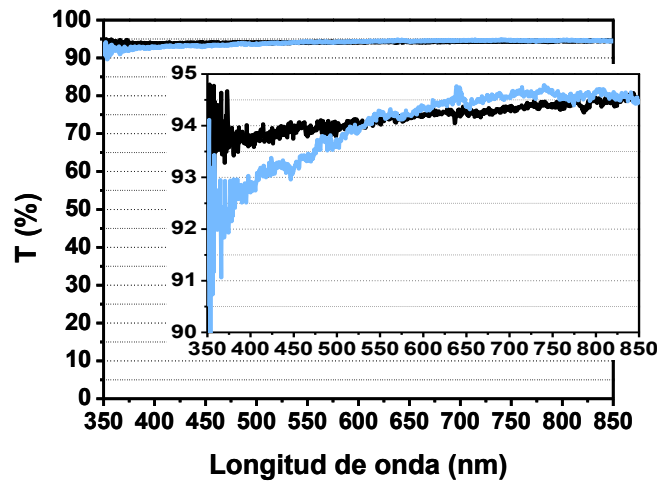


Figura 3.49. Espectro de transmisión del sustrato NBK7 donde se depositó el recubrimiento TiO_2 evaporado, antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de radiación UV.

Se concluye que **los cambios observados en la transmitancia en el recubrimiento de TiO_2 tras la exposición a la radiación UV pueden asociarse a cambios en las propiedades ópticas del recubrimiento propiamente**. Aun así, para confirmarlo se determinaron las constantes ópticas del recubrimiento: índice de refracción complejo, espesor y cambios en la planitud superficial antes y después del ensayo de radiación UV.

La determinación de las constantes ópticas se realizó a través del ajuste de las medidas elipsométricas y la transmitancia al modelo estructural teórico. El elipsómetro VASE y su software permiten incorporar las medidas de transmitancia a las medidas de los ángulos elipsométricos y ajustar todos los datos al modelo estructural propuesto.

El modelo teórico estructural propuesto para determinar las propiedades ópticas del recubrimiento consiste en un sustrato de vidrio NBK7 de 5mm de espesor, cuyo índice de refracción fue medido previamente, y una capa de aproximadamente 520nm de espesor de TiO_2 cuyo índice de refracción se ajusta a la función dieléctrica compleja siguiente (Born & Wolf, 1993):

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}_C + \tilde{\varepsilon}_G = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (\mathbf{n} + i\cdot\boldsymbol{\kappa})^2 \quad (3.4)$$

donde $\tilde{\varepsilon}_C$ y $\tilde{\varepsilon}_G$ representan la contribución de Cauchy (5) y de los picos gaussianos (6) (Bennet et al, 1989), respectivamente. La rugosidad superficial del recubrimiento se simula en términos de espesor a través de la aproximación de medio efectivo, EMA, mezcla del material TiO₂ y aire.

La siguiente ecuación muestra la expresión de la función de dispersión de Cauchy (Palik, 1998) de coeficientes A_n, B_n y C_n.

$$\mathbf{n}(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad (3.5)$$

Los tres picos gaussianos que simulan la absorción del material se definen por la función de dispersión compleja (Ward, 1994):

$$\begin{aligned} \tilde{\varepsilon}_G &= \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \\ \varepsilon_1 &= \frac{2}{\pi} P \int_{R_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E_j^2} \cdot d\xi \\ \varepsilon_2 &= A_j e^{-\frac{(E-E_j)}{2\sqrt{Ln2}} \frac{Br_j}{2\sqrt{Ln2}}} + A_j e^{-\frac{(E+E_j)}{2\sqrt{Ln2}} \frac{Br_j}{2\sqrt{Ln2}}} \end{aligned} \quad (3.6)$$

donde P indica "valor principal de Cauchy" y A_j , Br_j y E_j representan la amplitud, anchura y posición central del pico gaussiano respectivamente.

En la siguiente Tabla 6 aparecen los resultados del ajuste del modelo elipsométrico del recubrimiento de TiO₂ evaporado a los datos experimentales antes y después del ensayo de ultravioleta. Se asume que el espesor del recubrimiento y la rugosidad no se ven afectados por la radiación UV, es decir permanecen constantes antes y después del ensayo (parámetros fijados en la regresión y que así se indica en la Tabla 6). El error del ajuste se evalúa a través de la función de mérito MSE tal y como se explicó en el capítulo anterior. El modelo estructural con sentido físico que mejor se ajusta a nuestros datos experimentales es aquel que presenta el menor valor de MSE.

Tabla 3.6. Resultados del ajuste para el modelo teórico propuesto para el recubrimiento de TiO₂.

MUESTRA	Antes radiación UV	Después radiación UV
MSE	2.45	8.402
Rugosidad (nm)	5.28 ± 0.03	5.28 <i>fijado</i>
Espesor TiO ₂ (nm)	524.4 ± 0.2	524.4 <i>fijado</i>
Coefficientes Cauchy		
A _n	1.359 ± 0.007	1.22 ± 0.04
B _n (nm) ⁻²	0.0121 ± 0.0004	0.005 ± 0.001
C _n (nm) ⁻⁴	(50 ± 4) · 10 ⁻⁵	0.0006 ± 0.0001
Picos Gaussianos		
A ₁	4.26 ± 0.05	4.7 ± 0.2
Br ₁ (eV)	1.6 ± 0.1	2.18 ± 0.08
E ₁ (eV)	5.86 ± 0.04	6.0 ± 0.1
A ₂	5.2 ± 0.3	4.8 ± 0.2
Br ₂ (eV)	0.94 ± 0.05	0.9 ± 0.1
E ₂ (eV)	4.712 ± 0.007	4.72 ± 0.04
A ₃	2.3 ± 0.2	2.6 ± 0.6
Br ₃ (eV)	0.58 ± 0.01	0.56 ± 0.04
E ₃ (eV)	4.06 ± 0.01	4.08 ± 0.03

El índice de refracción complejo del recubrimiento se extrae de los resultados del ajuste a los datos experimentales, presentados en la tabla anterior, mientras que las curvas de dicho índice se muestran a continuación.

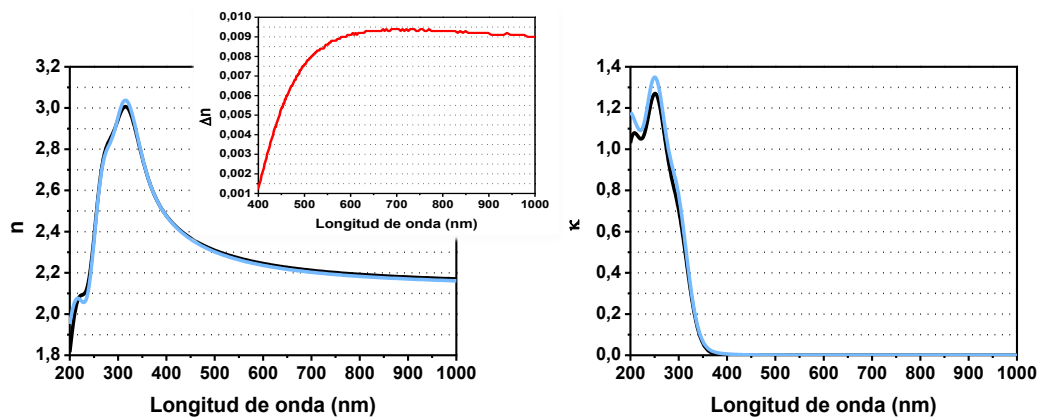


Figura 3.50. Parte real (izquierda) e imaginaria (derecha) del índice de refracción del recubrimiento **TiO₂ evaporado** antes (línea negra) y después de la **radiación UV** (línea azul). La figura ampliada muestra la diferencia del índice de refracción 'n' en el rango de 400nm a 1000nm, antes y después de la radiación UV (diferencia de curvas negra y azul).

La gráfica de la izquierda muestra que en la zona del visible e infrarrojo, desde 500-1000nm, la parte real del índice de refracción disminuye del orden de ~ 0.01 tras la radiación UV. Esto se observa mejor fijándonos en la curva roja que representa la diferencia de índice antes y después del ensayo en el rango de 400nm a 1000nm. Mientras que en la zona del UV 300-330nm se produce una subida del índice de refracción de 0.03.

Observando los resultados del ajuste para la parte imaginaria se observa que κ permanece constante de 400nm en adelante, los cambios son despreciables, mientras que en la zona del UV, 200-400nm, κ aumenta del orden de ~ 0.08 , claramente mayor que el observado en la parte real. Sin embargo, esta variación podría justificarse como un efecto del ajuste: el modelo elipsométrico teórico no dispone de la información adicional que proporcionan las medidas de transmitancia en ese rango espectral (200 a 350 nm). Por tanto, con esta consideración, los cambios inducidos por la radiación UV en los recubrimientos de TiO_2 se producen principalmente en la parte real del índice de refracción.

En línea con lo anterior, es conocido por la literatura (Bradford et al, 1963; Bradford et al, 1965; Sirbegovic et al, 1992; Imai et al, 1997) que los principales efectos de la radiación UV en los recubrimientos ópticos son variaciones del espesor, composición química y/o en sus propiedades estructurales. Todas estas variaciones conducen a cambios en las propiedades ópticas de las láminas. Para el caso de capas de óxido de silicio algunos autores (Bradford et al 1963, Bradford et al 1965) encontraron que la absorbancia en el rango espectral del ultravioleta de las capas puede ser eliminada con radiación UV y que el mismo tratamiento de irradiación UV producía una disminución del índice de refracción de estas capas. Estos autores atribuyen los cambios en las propiedades ópticas de las capas a dos efectos diferentes:

- 1) re-ordenación de los átomos o moléculas de oxígeno embebidos en las capas durante su síntesis por evaporación y/o,
- 2) aumento del contenido de oxígeno durante la exposición del recubrimiento a la radiación UV.

Por todo ello y por los cambios detectados en las propiedades ópticas en los recubrimientos de TiO_2 evaporado tras la radiación UV se decidió realizar un segundo

estudio que permitiera establecer una relación entre los cambios de las propiedades ópticas de los recubrimientos y la conocida **hidrofilidad** (afinidad para absorber agua) que la irradiación UV induce sobre las láminas delgadas (Borrás et al 2007; Wang et al 1997; Watanabe et al 1999; Zhao et al 2006; Zubkov et al 2005; Rico et al 2006).

En este segundo estudio el cambio de índice de refracción complejo de los recubrimientos TiO₂ expuestos a diferentes dosis de radiación UV en aire se realizó mediante elipsometría espectroscópica (instrumento VASE). El rango espectral analizado fue de 200-1000nm y los datos experimentales se tomaron para dos ángulos de incidencia ($65^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ y $75^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$). Con el mismo instrumento se tomaron medidas adicionales de transmitancia, en el mismo rango espectral que las elipsométricas, que completan el análisis.

La hidrofilidad se determinó midiendo el **ángulo de contacto** de agua en las capas de TiO₂ tras diferentes tiempos de exposición a radiación UV. El ángulo de contacto es un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofilicidad, humectación y biocompatibilidad en los materiales. La expresión que relaciona el ángulo de contacto, θ , de un líquido sobre un sólido con las tensiones superficiales del sólido (γ_s), líquido (γ_L) e interfacial sólido/líquido ($\gamma_{s/L}$) es (Torrent, 2013):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{L/S}}{\gamma_L} \quad (3.7)$$

De acuerdo con dicha ecuación, una disminución del ángulo de contacto hace que $\cos\theta$ aumente, y aumente también la humectación, es decir superficie más hidrofílica. La medida del ángulo de contacto se realizó mediante la dosificación de pequeñas gotas de agua en la superficie iluminada. En el artículo de Borrás et al 2007, se encuentra una explicación detallada del procedimiento de medida del ángulo de contacto.

Los ensayos de radiación UV se realizaron en el LINES (INTA) y en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla ICMS (CSIC). En este último centro se realizó también la medida del ángulo de contacto de los recubrimientos de TiO₂. Mientras que en el LINES se realizó la caracterización óptica del recubrimiento de TiO₂ mediante las medidas elipsométricas.

Irradiación en el LINES

Para ello se usó una lámpara de arco de Xenón de 500W de Oriel modelo 66921 colocada a 52cm de distancia de la muestra recubierta. Esta lámpara cuenta con un filtro especial de agua que elimina prácticamente en su totalidad la radiación infrarroja y permite la transmisión mayoritaria de la radiación que va desde 250nm-950nm. Los vidrios de NBK7 recubiertos con TiO₂ se expusieron a la irradiación UV durante diferentes tiempos. La primera exposición duró 1hora, después los mismos recubrimientos fueron expuestos a 21 horas más, y finalmente se expusieron a 20 horas más de radiación UV. Por tanto, el tiempo total de exposición a radiación UV fue de 42horas. Después de cada exposición los recubrimientos fueron caracterizados ópticamente. Tras la irradiación los recubrimientos fueron almacenados durante 6 días en condiciones de oscuridad y caracterizados ópticamente nuevamente.

Irradiación en el ICMSe

Aquí se realizaron las medidas experimentales del ángulo de contacto llevadas a cabo durante los 9 primeros minutos de exposición a radiación UV y cuando los recubrimientos fueron almacenados en condiciones de oscuridad durante períodos crecientes de tiempo (0-157minutos). Para estas medidas se usó una lámpara de Xenón de 125W de CERMAX modelo PE175BUV.

Determinación de las propiedades ópticas del recubrimiento

El modelo teórico elipsométrico propuesto para determinar las propiedades ópticas del recubrimiento (Bennett et al, 1989) consistió en un sustrato de vidrio NBK7 de 5mm de espesor cuyo índice de refracción se midió previamente, y una capa de 520nm de espesor de TiO₂ cuyo índice de refracción fue simulado con la función de Cauchy (5) y varios osciladores gaussianos (6). La rugosidad superficial de la capa de ~6nm de espesor fue simulada a través de la teoría de aproximación de medio efectivo (EMA).

La Figura 51 muestra los parámetros elipsométricos para dos ángulos de incidencia (65° y 75°) antes de la exposición a la radiación UV y el buen ajuste del modelo teórico elipsométrico propuesto con los datos experimentales.

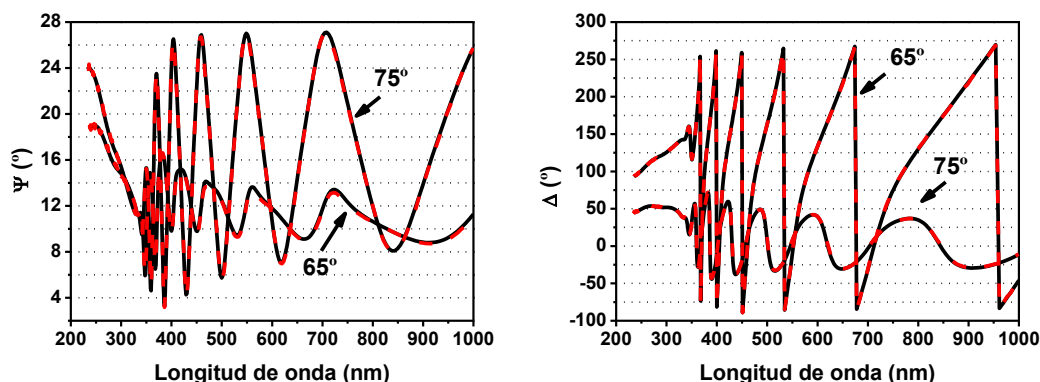


Figura 3.51. Parámetros elipsométricos del recubrimiento **TiO₂ evaporado** medidos a dos ángulos de incidencia antes de la **radiación UV** (línea negra sólida) y ajuste con el modelo estructural (línea roja discontinua). Ambas líneas aparecen prácticamente superpuestas.

Los resultados obtenidos tras la regresión del modelo teórico estructural con los datos elipsométricos experimentales antes y después de la irradiación de UV se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 3.7. Resultados del ajuste para el modelo teórico propuesto para el recubrimiento de TiO₂.

MUESTRA	Antes UV	1 hora UV	22 horas UV	42 horas UV
MSE	3.51	4.411	3.433	2.864
Rugosidad (nm)	6.41 ± 0.03	5.66 ± 0.04	4.80 ± 0.03	4.89 ± 0.03
Espesor TiO ₂ (nm)	527.7 ± 0.2	531.6 ± 0.2	529.0 ± 0.1	529.2 ± 0.2
Uniformidad capa (%)	2.03 ± 0.07	1.8 ± 0.1	1.97 ± 0.06	1.98 ± 0.06
Coefficientes Cauchy				
A _n	1.46 ± 0.02	1.47 ± 0.01	1.47 ± 0.01	1.48 ± 0.01
B _n (nm) ⁻²	(156 ± 6)·10 ⁻⁴	(170 ± 5)·10 ⁻⁴	(171 ± 3)·10 ⁻⁴	(168 ± 3)·10 ⁻⁴
C _n (nm) ⁻⁴	(48 ± 8)·10 ⁻⁵	(55 ± 8)·10 ⁻⁵	(43 ± 5)·10 ⁻⁵	(56 ± 5)·10 ⁻⁵
Picos Gaussianos				
A ₁	3.8 ± 0.3	3.7 ± 0.3	3.8 ± 0.1	3.6 ± 0.1
Br ₁ (eV)	0.85 ± 0.1	0.86 ± 0.1	0.86 ± 0.06	0.85 ± 0.06
E ₁ (eV)	5.64 ± 0.07	5.50 ± 0.05	5.51 ± 0.03	5.51 ± 0.03
A ₂	6.0 ± 0.1	5.4 ± 0.2	5.59 ± 0.09	5.65 ± 0.09
Br ₂ (eV)	1.02 ± 0.01	0.89 ± 0.06	0.94 ± 0.01	0.95 ± 0.01
E ₂ (eV)	4.71 ± 0.02	4.69 ± 0.02	4.67 ± 0.01	4.68 ± 0.01
A ₃	1.99 ± 0.07	2.2 ± 0.3	1.99 ± 0.07	1.89 ± 0.06
Br ₃ (eV)	0.51 ± 0.01	0.58 ± 0.02	0.532 ± 0.008	0.533 ± 0.008
E ₃ (eV)	4.034 ± 0.008	4.05 ± 0.01	4.020 ± 0.005	4.026 ± 0.005

La bondad del ajuste se muestra en la primera fila de la tabla. En estas regresiones se supone que todos los parámetros físicos (espesor, rugosidad de la capa) y ópticos (índice de refracción, absorción) que caracterizan el recubrimiento se pueden ver afectados por la radiación UV, es decir no hay ningún parámetro de ajuste fijado.

De los resultados de las regresiones se determina el índice de refracción complejo del recubrimiento antes y después de la radiación UV. La Figura 52 muestra la influencia de la radiación UV en la parte real del índice de refracción del recubrimiento de TiO₂. El recuadro superior muestra la evolución temporal de la diferencia de índice respecto a su valor inicial para una longitud de onda de 317.95nm, región donde se observa mayor cambio. El recuadro inferior muestra un detalle del comportamiento de la parte real del índice de refracción en función de las horas de irradiación UV entre 600 y 700nm ampliando el escalado vertical.

De la gráfica principal observamos que la mayor variación del índice de refracción, n , ocurre en la zona espectral del ultravioleta. Del recuadro correspondiente a la evolución temporal para una longitud de onda dentro de la región del UV donde presenta un pico (317.95nm) se observa que tras una hora de exposición a la irradiación UV la parte real del índice decrece una magnitud importante del orden de ~ 0.07 y una cantidad menor (~ 0.03) en el todo el rango espectral visible-infrarrojo de 400nm a 1000nm. Después de 22 y 42 horas de irradiación UV se produce una ligera recuperación de n (~ 0.013) pero sin alcanzar su valor inicial antes de la irradiación UV (en el recuadro inferior se amplía una zona del rango espectral, de 600nm a 700 nm, para observar mejor como después de 22h y 42h de irradiación UV n aumenta con respecto al valor de n tras 1 hora de irradiación UV).

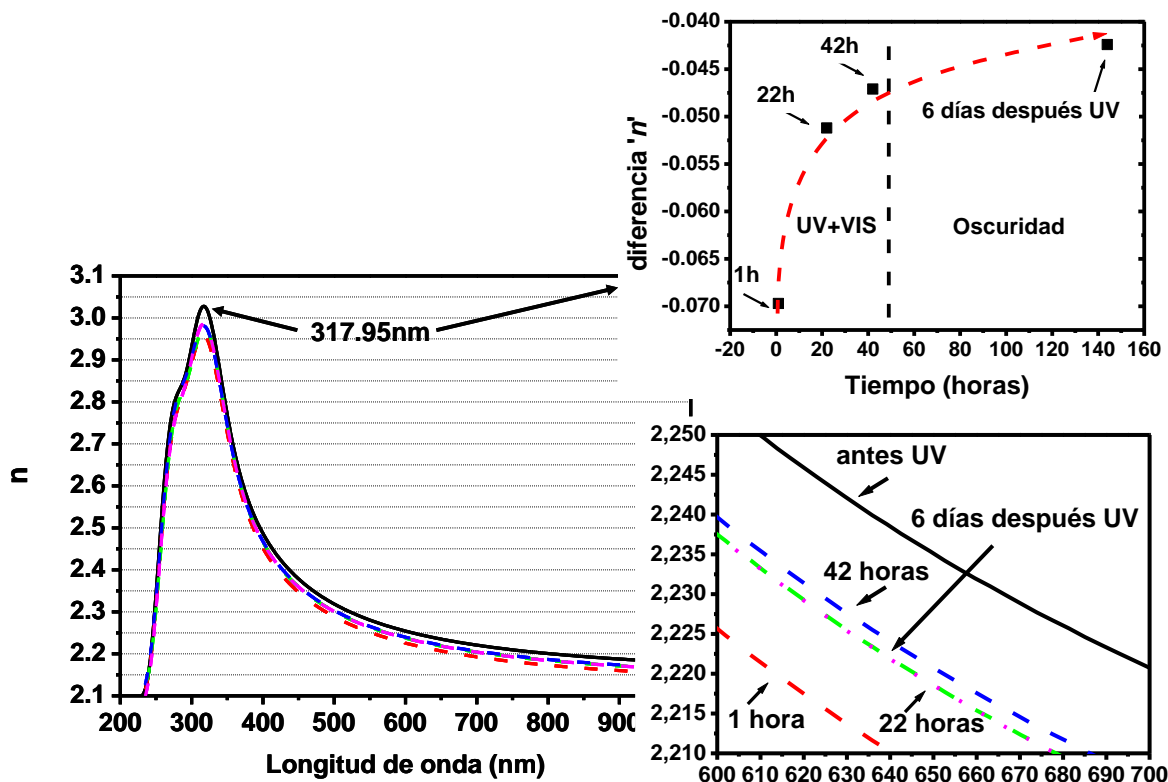


Figura 3.52. Parte real del índice de refracción de la capa de **TiO₂ evaporado** antes (línea negra sólida) y después de 1 hora (línea roja discontinua), 22 horas (línea verde discontinua) y 42 horas (línea azul discontinua) tras la irradiación UV. Después de 6 días tras irradiación UV (línea rosa discontinua). El recuadro superior muestra la evolución temporal de la diferencia de ' n ' respecto su valor antes de la irradiación UV, mientras que el inferior es un detalle ampliado del comportamiento de ' n ' frente a las horas de **irradiación UV** entre 600 y 700 nm.

Las curvas espectrales del coeficiente de extinción del recubrimiento de TiO₂ antes y después de cada exposición a la radiación UV se presentan en la Figura 53. Se aprecia que bajo iluminación UV las variaciones de κ se pueden considerar despreciables (todas las líneas están prácticamente superpuestas) en el rango espectral visible-infrarrojo, observando únicamente un descenso del coeficiente de extinción de magnitud 0.06 tras 1 hora de irradiación UV en la zona espectral que va de 250nm a 325nm (el recuadro muestra la evolución temporal de la diferencia de κ con respecto a su valor inicial para una λ equivalente a 253nm en este intervalo). Tras más tiempo expuesto a la radiación UV se observa una recuperación del coeficiente de extinción aunque sin llegar al valor anterior a la exposición.

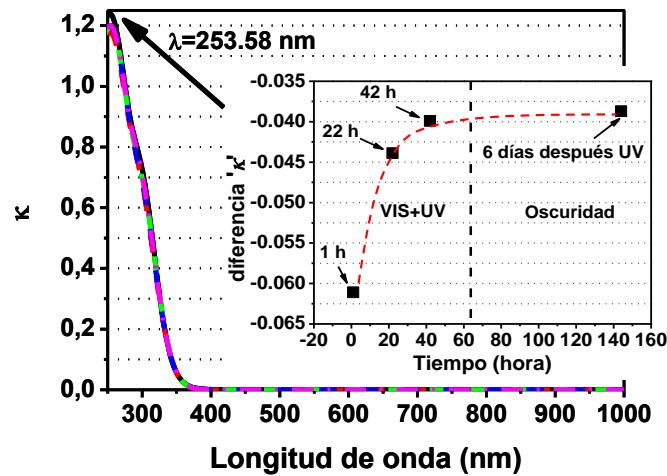


Figura 3.53. Coeficiente de extinción de la capa de **TiO₂ evaporado** antes (línea negra sólida) y después de 1 hora (línea roja discontinua), 22 horas (línea verde discontinua) y 42 horas (línea azul discontinua) tras la **irradiación UV** y 6 días en oscuridad y después del tratamiento UV (línea rosa discontinua). Todas las líneas aparecen prácticamente superpuestas. El recuadro muestra la evolución temporal para la lambda indicada de la diferencia con respecto al valor inicial de κ' .

Estos dos fenómenos observados: descenso de la parte real del índice de refracción y reducción de la absorbancia en el UV, son similares a los hallados por otros autores (Bradford et al 1963; Bradford et al 1965) en los recubrimientos de óxido de silicio expuestos a radiación UV. Estos autores atribuían la variación de las propiedades ópticas a dos efectos diferentes:

- 1) la irradiación UV induce re-organización de los átomos o moléculas de oxígeno presentes en estas capas formando las bien definidas estructuras de óxido de silicio con bajo índice y absorbancia en el UV y,
- 2) la irradiación UV en el aire aumenta el oxígeno contenido resultando en una oxidación adicional de la capa depositada.

La similitud con los resultados hallados en recubrimientos de TiO₂ expuestos a radiación UV nos llevaron a sospechar que se podían estar produciendo procesos equivalentes en este tipo de recubrimientos (Pulker et al, 1976). Para confirmar esta hipótesis sería necesario incluir en estos análisis la determinación de la relación de oxígeno de las capas a través de técnicas como **el microanálisis químico y llevar a cabo el tratamiento de UV en condiciones de vacío**, para eliminar la contribución de oxígeno, tarea ésta que quedaba fuera del alcance de esta investigación.

Tras estos ensayos de irradiación UV las muestras de recubrimientos de TiO₂ se mantuvieron en condiciones ambientales (presión atmosférica y temperatura ambiente) durante seis días y tras este almacenamiento se realizó otra serie de medidas con el objetivo de determinar la variación de las constantes ópticas del recubrimiento con el tiempo. Concretamente, se pretendía establecer el comportamiento óptico del índice de refracción complejo tras la irradiación UV del recubrimiento y tras el almacenamiento bajo condiciones ambientales y oscuridad.

Como puede observarse en la Figura 52, las variaciones en n tras el almacenamiento del recubrimiento tras la exposición a 42 horas de UV pueden considerarse despreciables, significando que los efectos producidos por la radiación UV en la parte real del índice de refracción permanecen a lo largo del tiempo.

De la misma forma, el coeficiente de extinción no mostró una recuperación del valor de κ al valor previo antes de la radiación UV en la zona espectral de 235-350nm.

Hidrofilidad inducida por la radiación UV

Intentando encontrar una relación entre los efectos en la parte compleja del índice de refracción de la capa de TiO₂ y la hidrofilidad inducida por la irradiación UV en este tipo de láminas, se midió el ángulo de contacto en agua en función del tiempo de irradiación. La evolución del ángulo de contacto, cuyo valor inicial para el TiO₂ original es de 98°, fue analizada bajo iluminación UV durante un período creciente de tiempo. Como se muestra en la Figura 54, después de la irradiación, tras un corto período de tiempo (6-7 minutos), el ángulo de contacto decrece desde un valor inicial de casi 100° a 4°, permaneciendo en este valor mientras la iluminación UV está presente. Tras tres horas de almacenamiento de las muestras en condiciones ambientales y oscuridad, el ángulo de contacto alcanzó un valor estable de 52°, es decir, el ángulo de contacto de agua aumenta cuando la lámina es almacenada en oscuridad o iluminada con luz únicamente visible, no luz UV. Este resultado está de acuerdo con los estudios previos similares con los recubrimientos de TiO₂ (Borrás et al 2007; Wang et al 1997; Watanabe et al 1999; Zhao et al 2006; Zubkov et al 2005; Rico et al 2006).

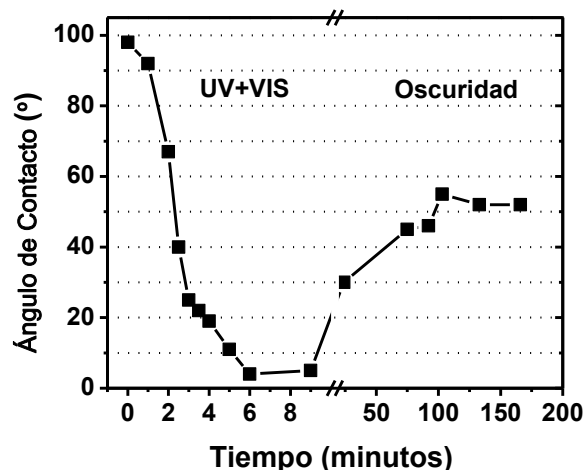


Figura 3.54. Evolución del ángulo de contacto de agua de la capa de TiO_2 evaporada iluminada con una lámpara de Xenón, primero con el espectro completo (es decir, UV+visible) y después sin ser iluminado, en oscuridad.

Numerosas publicaciones (Borrás et al 2007; Wang et al 1997; Watanabe et al 1999; Zhao et al 2006; Zubkov et al 2005; Rico et al 2006) y esfuerzos se han focalizado en describir el fenómeno de hidrofiliadad que induce el UV intentando encontrar la razón de este fenómeno. El modelo más ampliamente aceptado para explicar el comportamiento húmedo de las capas iluminadas de TiO_2 es aquel que sugiere que los pares electrón-hueco foto-generados migran a su superficie donde inducen una serie de reacciones que conducen a la hidroxilación de la superficie. Esta característica promueve el carácter hidrófilo del recubrimiento.

Igualmente, se apreció que el cambio de ángulo de contacto observado para el recubrimiento de TiO_2 cuando es irradiado por un período corto de tiempo y su posterior recuperación bajo almacenamiento en oscuridad (solo luz visible, no luz UV) es un fenómeno que no está correlacionado con la variación encontrada del índice de refracción bajo irradiación UV. Además, esta variación permanece en el tiempo, hecho que sugiere que dos procesos diferentes e independientes están ocurriendo cuando las capas de TiO_2 están sometidas a radiación UV.

En conclusión, los dos estudios de radiación UV sobre recubrimientos de TiO_2 muestran el mismo comportamiento del índice de refracción complejo en la zona visible-infrarrojo (400-1000nm). Sin embargo, en la región del ultravioleta se observan

discrepancias que, sin tener en cuenta el efecto del ajuste comentado anteriormente, pueden atribuirse a:

- 1) la diferencia en las horas de exposición en ambos ensayos (148 en vacío frente a 42 en ambiente)
- 2) la diferencia de concentración de oxígeno en vacío frente a aire. La influencia del oxígeno necesita de la determinación de la relación de oxígeno de las capas y como se comentó anteriormente esto requiere de un estudio químico más profundo fuera del alcance de este trabajo.

3.4 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha presentado la descripción, resultados y análisis de los ensayos de caracterización de recubrimientos ópticos sometidos a las condiciones del entorno espacial.

A todos los recubrimientos antes y después de los ensayos de desgasificación, vacío y ciclado térmico, radiación UV y gamma se les caracterizó elipsométricamente y se les midió su transmitancia, mientras que a los recubrimientos expuestos a la radiación con protones de baja energía sólo se les midió su transmitancia antes y después de la irradiación. Este ensayo se realizó para una primera estimación de lo que podría afectar la radiación con protones en las propiedades ópticas de las capas y con la medida del espectro de transmisión obtendríamos esa primera valoración. La caracterización interferométrica para ver posibles variaciones de planitud superficial sólo se hizo tras los ensayos de desgasificación y ciclado térmico a todos los recubrimientos. Y sólo a los recubrimientos de TiO₂ evaporado térmicamente y Sol-Gel tras la exposición a la radiación gamma.

Con respecto a los cambios en las propiedades ópticas de los vidrios debido a las condiciones de ambiente espacial se concluye que:

Desgasificación

Las propiedades ópticas de los recubrimientos no se ven afectadas en el ensayo de desgasificación. La planitud de estos recubrimientos tampoco cambia debido a dicho ensayo.

Vacío y ciclado térmico

Las propiedades ópticas de los recubrimientos soportan las condiciones de vacío y los ciclos de temperatura a los que han sido expuestos. Estas condiciones tampoco modifican la planitud de los recubrimientos.

Radiación con protones

Se observa que la transmitancia de los recubrimientos de TiO₂ disminuye tras la exposición a los protones. Las pérdidas de transmitancia observadas en los

recubrimientos de TiO_2 depositados por evaporación térmica son del orden de un 3-4% a partir de 370nm, mientras que en el recubrimiento TiO_2 Sol-Gel estas pérdidas de transmisión van desde un 2% hasta un 10% en el rango espectral de 350nm a 730nm y son despreciables a partir de 730nm. Estas pérdidas de transmisión no pueden asociarse simplemente a formación de centros de absorción en los recubrimientos ópticos pues aunque fueron expuestos a radiación con protones de baja energía, que no penetra en la totalidad del espesor del sustrato de los recubrimientos, se observan pérdidas de transmisión del mismo orden en los vidrios usados como sustrato de los recubrimientos. El sustrato del TiO_2 evaporado térmicamente, NBK7, presenta una pérdida de transmisión del 2% hasta un 8% en el rango espectral de 350nm-730nm y despreciable desde 730nm-850nm, mientras que el sustrato del TiO_2 Sol-Gel, SiO_2 , muestra una caída de la transmitancia del 2% hasta un 10% en el rango espectral de 350nm-730nm y despreciable desde 730nm-850nm. Por tanto, tras este ensayo sólo se puede concluir que la radiación con protones afecta a las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos de TiO_2 estudiados y/o a los vidrios usados como sustratos, NBK7 y portaobjeto de microscopio.

Radiación gamma

Los recubrimientos de TiO_2 , evaporado térmicamente y Sol-Gel, no muestran cambios de planitud superficial tras la radiación gamma aunque sí se observa un cambio en sus propiedades ópticas inducidas por esta radiación. La parte real del índice de refracción del recubrimiento TiO_2 evaporado térmicamente aumenta aproximadamente 0.02 en el rango espectral analizado (350nm-800nm), aunque este cambio no permanece constante en el tiempo, se observan cambios tras 60 días de la irradiación, mientras que para el recubrimiento TiO_2 Sol-Gel el cambio en n no sigue la tendencia esperada en el tiempo. El coeficiente de extinción en el recubrimiento TiO_2 evaporado no presenta cambios pero sí lo experimenta el recubrimiento TiO_2 Sol-Gel, κ aumenta en todo el rango espectral, desde 0.01 a 0.11 dependiendo de la longitud de onda, aunque estos cambios desaparecen tras 60 días de la irradiación. La transmitancia de las muestras recubiertas es la propiedad óptica más afectada por la radiación gamma disminuyendo entre un 10% y un 60%, dependiendo de la zona del rango espectral en el recubrimiento TiO_2 evaporado, y entre un 4% y un 46% en función de la longitud de onda en el recubrimiento TiO_2 Sol-Gel. En ambos recubrimientos estas pérdidas de transmisión se

recuperan parcialmente, del orden de un 2-4%, tras 60 días de la irradiación. Estos cambios de índice de refracción y de transmitancia en ambos recubrimientos no pueden asociarse exclusivamente a cambios en sus propiedades ópticas puesto que cambios tan grandes en la transmitancia deberían verse reflejados en el coeficiente de extinción del recubrimiento. Teniendo en cuenta la relación entre la transmitancia y κ , y la gran diferencia de espesores de los recubrimientos frente a los sustratos, sólo se puede concluir que los cambios de las propiedades ópticas inducidos por la radiación gamma en los recubrimientos de TiO_2 se pueden ver enmascarados o apantallados por la influencia de la radiación gamma en las propiedades de los sustratos de los recubrimientos, BK7 para el recubrimiento evaporado térmicamente y portaobjeto de composición similar al vidrio BK7 para el recubrimiento procesado por Sol-Gel.

La exposición a la radiación gamma de las diferentes muestras estudiadas en este trabajo induce una pérdida de transmisión tan inesperadamente alta, en ciertos casos y para ciertas zonas del rango espectral llega a anularla, que sólo puede explicarse con un cambio en las propiedades ópticas también del vidrio NBK7 usado como sustrato de los recubrimientos. La variación de planitud superficial que pueda inducir la radiación gamma en los recubrimientos no ha sido analizada por considerarse irrelevante. Sin embargo, se observó un oscurecimiento de los materiales, debido a la absorción inducida por la radiación gamma.

Tras el estudio de los recubrimientos depositados sobre el sustrato sílice fundida y expuestos a radiación gamma, se puede concluir que las propiedades ópticas de los recubrimientos, todos ellos de espesores menores de 1 micra, y analizados en este trabajo no se ven afectadas por la radiación gamma.

Radiación UV

Las propiedades ópticas de los recubrimientos estudiados en esta Tesis, a excepción del recubrimiento TiO_2 , no se ven afectadas por la exposición a la radiación UV. La transmitancia del recubrimiento del TiO_2 evaporado térmicamente cae desde un 2% hasta un 19% dependiendo de la zona del rango espectral debido a la exposición a la radiación UV. El coeficiente de extinción κ de este recubrimiento también se ve afectado por la radiación UV pero solo para longitudes de onda del UV cuya transmitancia no ha sido medida por limitaciones del equipo de medida. En el resto del

rango espectral, 400-1000nm las variaciones son despreciables. Sin embargo, la parte real del índice de refracción del recubrimiento aumenta del orden de 0.03 en la zona espectral del UV y disminuye del orden de 0.01 en la zona espectral del visible e infrarrojo. Un descenso de la parte real del índice de refracción puede explicarse por la re-organización de los átomos o moléculas de oxígeno presentes en las capas.

Con todo lo anterior podemos establecer como **conclusiones principales**:

1. Se ha encontrado que los recubrimientos estudiados no se vieron afectados por las condiciones espaciales de desgasificación, vacío, ciclado térmico y exposición a radiación gamma. Uno de los recubrimientos mostró sensibilidad a la radiación UV y no se pudo concluir el efecto de la exposición a protones al no completar los ensayos con sustratos resistentes a esta radiación. Sin embargo, **la exposición a radiación gamma produce cambios importantes en el conjunto recubrimiento+sustrato**. Este fenómeno supone la motivación para realizar un estudio en mayor profundidad del efecto de la radiación gamma sobre vidrios ópticos, objeto fundamental de este trabajo de investigación.
2. En base a los ensayos realizados no se logró discernir el efecto de la radiación de protones sobre los recubrimientos ópticos del efecto de dicha radiación sobre los sustratos. La radiación de protones induce efectos tanto de ionización como de no-ionización. Por tanto, en este punto, se decidió centrar la investigación en los efectos producidos por la radiación ionizante, como es la radiación gamma, sobre las propiedades ópticas de los materiales, recubrimientos y sustratos ópticos. De los dos efectos producidos por la radiación el ionizante es el predominante.
3. Los análisis del efecto de la radiación gamma en recubrimientos ópticos depositados sobre vidrios que no se ven afectados por la radiación hacen concluir que las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos estudiados y con espesores menores a 1µm no se ven afectadas por la radiación gamma.
4. Por esta razón y porque los recubrimientos ópticos soportaban las hostiles condiciones de ambiente espacial, se decidió centrar la investigación en el análisis del comportamiento de las propiedades ópticas de los vidrios espaciales bajo radiación gamma y en la búsqueda de un modelo de dicho comportamiento que permitiese predecir la vida útil de la óptica de la instrumentación embarcada en

satélites. Los resultados de esta investigación son los que se presentarán en los siguientes capítulos.

5. Por otro lado, se descubrió que uno de los recubrimientos estudiados también se mostraba afectado por la radiación UV: el índice de refracción complejo de los recubrimientos de TiO_2 evaporado cambiaba tras ser expuesto a este tipo de radiación. La parte real del índice de refracción disminuye tras la exposición en función de la zona espectral, ~ 0.07 de 310-340nm y ~ 0.03 para longitudes mayores de 350nm. Parte de esta disminución de n es recuperada tras 22 y 42 horas de exposición a la irradiación UV. El coeficiente de extinción presenta una disminución del orden de ~ 0.06 en la zona espectral de 250-325nm tras 1 hora de exposición recuperando en parte su valor inicial tras varias horas de irradiación. Por otro lado, gracias a la conocida hidrofiliadad que la radiación UV induce en este tipo de recubrimientos se intentó hallar una relación directa entre ésta y la degradación de las constantes ópticas del recubrimiento. Sin embargo, tras el análisis se halló que en los recubrimientos de TiO_2 expuestos a radiación UV se superponían dos procesos diferentes e independientes, un cambio en la superficie del recubrimiento, indicado por el cambio del ángulo de contacto, y una re-organización e incorporación de oxígeno en el material.

Tabla 3.8. Cambios medidos en las propiedades ópticas y físicas de los recubrimientos tras los diferentes ensayos. Cuando se indica "inapreciable" significa que el cambio es inferior a la precisión del equipo de medida.

	Desgasificación	Vacío y Ciclado Térmico	Radiación Protones	Radiación Gamma	Radiación UV
BK7+TiO₂ (evaporación)					
Parámetros elipsométricos	---	---	---	Cambio n despreciable k	---
Transmitancia	---	---	Cambio	Cambio	---
Cambios planitud	---	---	---	No	---
Portaobjetos +TiO₂ (Sol-Gel)					
Parámetros elipsométricos	---	---	---	Cambio n y k	---
Transmitancia	---	---	Cambio	Cambio	---
Cambios planitud	---	---	---	No	---
NBK7+TiO₂ (evaporación)					
Parámetros elipsométricos	Inapreciables	Inapreciables	---	Inapreciables	Cambio n y k
Transmitancia	No	No	---	Cambio	Cambio
Cambios planitud	No	No	---	---	---
NBK7+TiO₂ (Sol-Gel)					
Parámetros elipsométricos	Inapreciables	No atribuibles a cambio propiedades	---	Inapreciables	Inapreciables
Transmitancia	No	No	---	Cambio	No
Cambios planitud	No	No	---	---	---
NBK7+SiO₂					
Parámetros elipsométricos	Inapreciables	Inapreciables	---	Inapreciables	Inapreciables
Transmitancia	No	No	---	Cambio	No
Cambios planitud	No	No	---	---	---
NBK7+Al					
Parámetros elipsométricos	Inapreciables	Inapreciables	---	Inapreciables	Inapreciable
Transmitancia	---	---	---	---	---
Cambios planitud	No	No	---	---	---
NBK7 + Antirreflejante					
Parámetros elipsométricos	Inapreciables	Inapreciables	---	Inapreciables	Inapreciable
Transmitancia	No	No	---	Cambio	No
Cambios planitud	No	No	---	---	---
NBK7+filtro multicapa					
Parámetros elipsométricos	----	Inapreciables	---	Inapreciables	Inapreciable
Transmitancia	----	No	---	Cambio	No
Cambios planitud	----	No	---	---	---
Sílice Fundida+ TiO₂ (evaporación)					
Parámetros elipsométricos	----	----	---	Inapreciables	---
Transmitancia	----	----	---	No	---
Cambios planitud	----	----	---	---	---
Sílice Fundida + SiO₂					
Parámetros elipsométricos	----	----	---	Inapreciables	---
Transmitancia	----	----	---	No	---
Cambios planitud	----	----	---	---	---
Sílice Fundida + Al					
Parámetros elipsométricos	----	----	---	Inapreciables	---
Transmitancia	----	----	---	---	---
Cambios planitud	----	----	---	---	---
Sílice Fundida+ Antirreflejante					
Parámetros elipsométricos	----	----	---	Inapreciables	---
Transmitancia	----	----	---	No	---
Cambios planitud	----	----	---	---	---
Sílice Fundida+ filtro multicapa					
Parámetros elipsométricos	----	----	---	Inapreciables	---
Transmitancia	----	----	---	No	---
Cambios planitud	----	----	---	---	---
Sílice Fundida+ TiO₂ (Sol-Gel)					
Parámetros elipsométricos	----	----	----	No atribuibles a cambio propiedades	---
Transmitancia	----	----	----	No	---
Cambios planitud	----	----	----	---	---

Capítulo 4

EFECTOS DEL AMBIENTE ESPACIAL SOBRE MATERIALES ÓPTICOS MASIVOS

Los capítulos 4 y 5 recogen los resultados obtenidos tras la investigación de la exposición de los vidrios ópticos a las condiciones de ambiente espacial. El capítulo anterior nos llevó a concluir que las variaciones de las propiedades ópticas de los materiales en el rango espectral visible se deben principalmente a la radiación y que ésta afectaba principalmente a los vidrios ópticos utilizados como sustratos de los recubrimientos.

La caracterización óptica de los vidrios expuestos al ambiente espacial muestra que es la radiación espacial la principal condición de ambiente espacial que produce variación en las propiedades ópticas de los materiales.

Por su extensión se ha decidido dividir el estudio de los efectos del ambiente espacial sobre las propiedades ópticas de los vidrios en dos capítulos. En este capítulo 4 se muestran todos los ensayos de simulación de ambiente espacial (desgasificación, vacío y ciclado térmico, radiación de protones y radiación UV), exceptuando el ensayo de radiación gamma, a los que se han expuesto los vidrios ópticos así como los resultados obtenidos tras el análisis de estos vidrios y su discusión. Reservamos el capítulo 5 para el estudio de los efectos de la radiación gamma.

4.1 INTRODUCCIÓN

Los seis tipos de vidrios introducidos en capítulos anteriores y seleccionados por ser comúnmente empleados en el diseño de instrumentación óptica para espacio, como por ejemplo los sistemas formadores de imagen utilizados en misiones de observación de la Tierra, han sido expuestos a las condiciones de ambiente espacial con el fin de observar cómo influyen éstas en sus propiedades ópticas.

Los estudios realizados a lo largo de los años sobre materiales ópticos en ambiente espacial han mostrado que el principal responsable de la variación de propiedades ópticas de los mismos es la radiación espacial. Su efecto en las propiedades de los materiales ópticos puede resumirse en cambios en la transmisión óptica y en el índice de refracción, variaciones de densidad y degradación de la superficie (Pellicori et al 1979; Doyle et al 1994; Liepmann et al 1992; Gusarov 1997; Gusarov et al 2002 (a); Gusarov et al 2002 (c); Fruit et al 1999; Fruit et al 2000; Fruit et al 2002; Gusarov et al 2003; Borrieau et al, 1979; A. Holmes-Siedle et al 2002).

Los daños producidos por el entorno de radiación espacial sobre los materiales ópticos se pueden dividir en dos tipos: **ionizantes** y **no-ionizantes** (desplazamiento o daño masivo) y a su vez estos daños pueden producir alteraciones en las prestaciones de los materiales ópticos de forma continuada, es decir, permanentes en el tiempo, o bien crear alteraciones que no perduran en el tiempo (efectos transitorios), especialmente si el material está expuesto a altas temperaturas. Estos últimos son los denominados defectos meta-estables (Borrieau et al, 1979; Liepmann et al, 1992; Gusarov et al, 2002 (c); Levy, 1960; Gusarov et al, 1990).

Los resultados del efecto de las condiciones de ambiente espacial en los recubrimientos y en los vidrios ópticos usados como sustratos presentados en el capítulo anterior hicieron focalizar nuestra atención en la influencia de la radiación espacial en las propiedades ópticas de los vidrios y más concretamente en la radiación gamma.

Para realizar el estudio, dos muestras diferentes de cada tipo de vidrio (para poder descartar procesos de degradación esporádicos) pasó cada uno de los ensayos de simulación de ambiente espacial a excepción del ensayo de radiación con protones

donde para cada escalón de radiación se introdujo en el ensayo una muestra diferente, es decir, en el ensayo de protones entraron 3 muestras diferentes para cada tipo de vidrio.

Como en el caso de los recubrimientos una muestra más de cada tipo de vidrio iba pasando todos los ensayos. El orden de los ensayos de simulación de condiciones ambientales fue el siguiente: 1) desgasificación, 2) vacío y ciclado térmico, 3) radiación gamma, 4) radiación de protones y 5) radiación UV. Estas muestras permitirán ver el efecto en las propiedades ópticas de los materiales cuando estos están expuestos a la combinación de todas las condiciones de ambiente espacial simuladas. Es decir, el número de muestras caracterizadas para cada tipo de vidrio fue de 7, haciendo un total de 42 muestras de vidrio analizadas. Las muestras de un mismo vidrio óptico pertenecían a la misma colada de material.

En la siguiente tabla resumen se presentan los vidrios ópticos estudiados en este capítulo y las condiciones de ambiente espacial a los que han sido expuestos.

Tabla 4.3. Vidrios Ópticos versus Condiciones de Ambiente Espacial

	CONDICIONES DE AMBIENTE ESPACIAL				
		Desgasificación	Vacío y Ciclado Térmico	Radiación Protones	Radiación UV
MATERIALES ÓPTICOS	NBK7	X	X	X	X
	FK51	X	X	X	X
	SFL57	X	X	X	X
	Sílice Fundida	X	X	X	X
	CaF ₂	X	X	X	X
	Clearceram	X	X	X	X

4.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS VIDRIOS

La caracterización óptica en el rango espectral seleccionado para el análisis, 350nm-850nm, de los vidrios ópticos se realizó antes y después de la exposición de dichos materiales a las condiciones de ambiente espacial permitiendo la comparación de las medidas antes y después y así determinar los posibles cambios en las propiedades ópticas y/o estructurales del vidrio.

No todas las técnicas de caracterización óptica, como la interferometría y refractometría, se usaron después de todos los ensayos de condiciones de ambiente espacial, por falta de disponibilidad de los equipos. Sin embargo, las más importantes, las medidas elipsométricas y de transmisión sí se realizaron antes y después de cada ensayo.

Los cambios de transmisión y de la parte real del índice de refracción se obtienen directamente de las medidas mientras que la elipsometría espectroscópica necesita del desarrollo de un modelo teórico que determine las propiedades ópticas. Como el interés de esta tesis se ha focalizado en el efecto de la radiación gamma en las propiedades ópticas de los vidrios, solo se ha desarrollado el modelo elipsométrico teórico para aquellos vidrios que vean afectadas sus propiedades ópticas debido a la exposición a este tipo de radiación. Los resultados se verán en el siguiente capítulo.

Por tanto, en este capítulo se van a analizar los efectos macroscópicos en las propiedades ópticas de los vidrios tras la exposición a las condiciones de ambiente espacial simuladas, sin entrar en una discusión de los efectos microscópicos en dichas propiedades.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este punto recoge los resultados obtenidos tras exponer los seis tipos de vidrios a las diferentes condiciones de ambiente espacial.

Antes de cada ensayo se midieron los ángulos elipsométricos, transmitancia, frente de onda y parte real del índice de refracción de los vidrios para compararlos con los mismos parámetros medidos tras los ensayos de simulación en tierra de condiciones ambientales espaciales. Si en la comparación de los parámetros medidos antes y después de los ensayos se observa algún cambio significativo entonces se realiza un análisis en mayor profundidad puesto que las variaciones de los parámetros experimentales implican un cambio en las propiedades ópticas de los vidrios.

4.3.1 Vidrios expuestos a desgasificación

El primer ensayo al que fueron sometidos los vidrios fue el de desgasificación, “*outgassing*”. Las condiciones de dicho ensayo se recogen en el apartado 2.3.1 del capítulo 2.

La caracterización óptica consistió en la medida en el rango espectral visible de los parámetros elipsométricos y el espectro de transmisión antes y después del ensayo. También se realizó una medida de la parte real del índice de refracción para la longitud de onda del sodio (589.3nm), así como la medida del frente de ondas antes y después de este ensayo.

Las medidas de los parámetros elipsométricos se hicieron con el elipsómetro ES-4G de SOPRA para un ángulo de incidencia de $75^{\circ} \pm 0.03^{\circ}$, a excepción del NBK7 y CaF_2 que fue de $55^{\circ} \pm 0.03^{\circ}$, y en el rango espectral de 300nm a 800nm. Las curvas de transmisión se midieron desde 350nm a 850nm con el Analizador de Espectros OSA.

La precisión de las medidas elipsométricas depende, entre otros parámetros, del ángulo de incidencia de medida. Los primeros vidrios caracterizados ópticamente fueron el NBK7 y el CaF_2 a un ángulo de incidencia de 55° , cercano al ángulo pseudo-Brewster (para materiales de bajo índice de refracción es típicamente cercano a 60°) y

sin usar el compensador acromático. El resto de los vidrios se caracterizaron con un ángulo de incidencia de 75° y usando el compensador acromático. La mayor sensibilidad de las medidas ocurre cuando los valores del ángulo elipsométrico Δ son cercanos a 90° y esto se produce o bien cuando se utiliza un compensador acromático, tal y como se explicó en el capítulo 2, o bien cuando se mide para el ángulo de Brewster del material, aunque en este caso la señal que se obtiene es menor.

A continuación se muestran las curvas de los espectros de transmisión y los ángulos elipsométricos de los vidrios estudiados a lo largo de este trabajo de investigación.

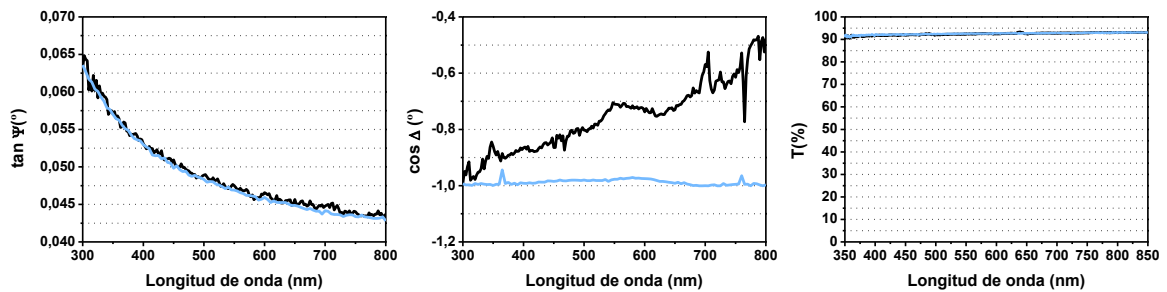


Figura 4.1. Vidrio **NBK7** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

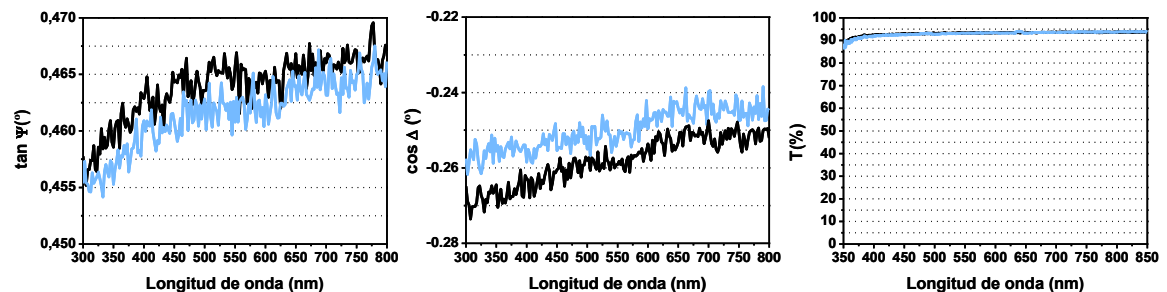


Figura 4.2. Vidrio **FK51** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

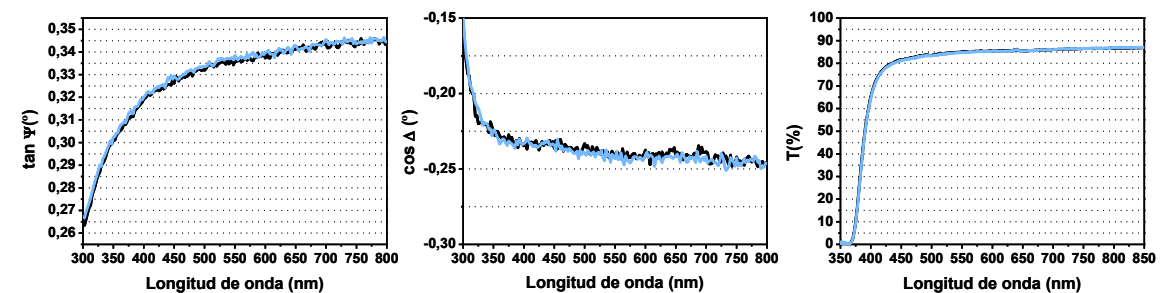


Figura 4.3. Vidrio **SFL57** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. No se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

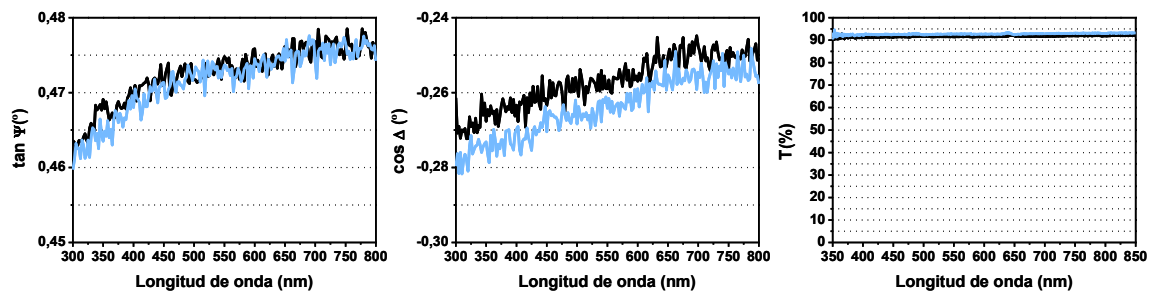


Figura 4.4. Vidrio **silice fundida** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

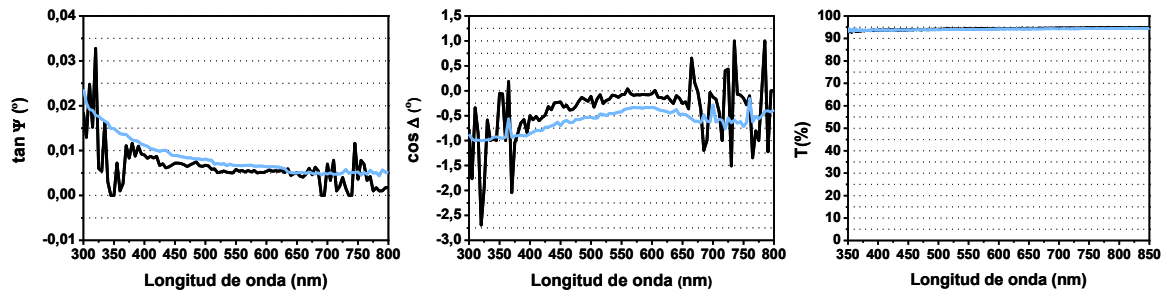


Figura 4.5. Vidrio **CaF₂** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

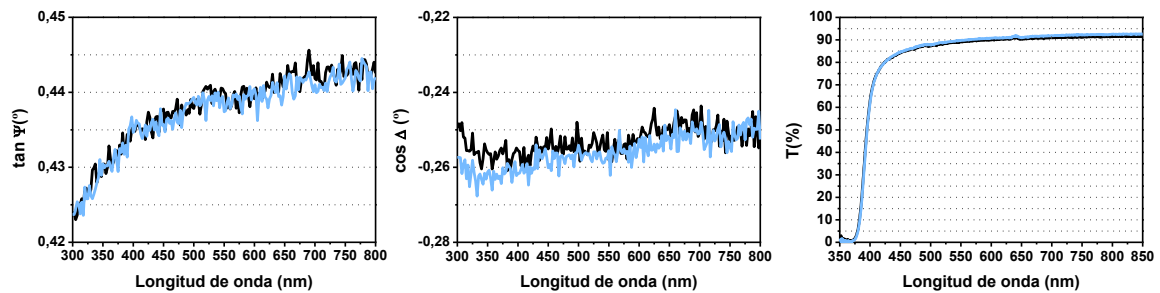


Figura 4.6. Vidrio **Clearceram** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **desgasificación**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

A la vista de estas curvas se puede asegurar que los ensayos de desgasificación no influyen en las propiedades ópticas de ninguno de los materiales puesto que no se observan cambios relevantes en los parámetros ópticos medidos. Las variaciones en las transmitancias son nulas y las pequeñas variaciones en los parámetros elipsométricos pueden considerarse despreciables por encontrarse dentro de la incertidumbre de la medida. La incertidumbre en Ψ es de $\pm 0.02^\circ$ mientras que en Δ es de $\pm 0.1^\circ$. En algunos vidrios, como el NBK7 y CaF_2 , las variaciones en el ángulo elipsométrico Δ son mayores a la incertidumbre. Este hecho no debe atribuirse a una desgasificación del material sino a que las medidas se realizaron sin el compensador, factor que aumenta la

incertidumbre en el ángulo Δ en muestras transparentes. Como se explicó en la descripción de la instrumentación utilizada en la caracterización óptica (Capítulo 2), al elipsómetro ES-4G se le puede adaptar un compensador acromático que minimiza la incertidumbre de las medidas cuando el valor del parámetro elipsométrico Δ es cercano a 0 ó π . La configuración del elipsómetro no permite la adaptación del compensador cuando el ángulo de incidencia es, como en este caso, de 55° .

La siguiente Tabla 2 muestra el valor de la parte real del índice de refracción medido con el refractómetro de Abbe para la longitud de onda del sodio (589.3nm) antes y después del ensayo de desgasificación. Comparando los valores tomados antes y después del ensayo se puede asegurar que no se aprecia una variación de ' n ' superior a 0.0005, es decir, en la cuarta cifra significativa, límite de medida del refractómetro.

Tabla 4.2. Parte real del índice de refracción para $\lambda = 589.3\text{nm}$ de todos los vidrios antes y después del ensayo de desgasificación.

Vidrio	Antes OUTG¹ 'n'	Después OUTG 'n'
NBK7	1.5160 ± 0.0004	1.5160 ± 0.0004
FK51	1.4863 ± 0.0004	1.4863 ± 0.0004
SFL57	1.84 ²	No medido
Sílice Fundida	1.4582 ± 0.0004	1.4579 ± 0.0004
CaF₂	1.4333 ± 0.0004	1.4333 ± 0.0004
Clear ceram	1.5455 ± 0.0005	1.5457 ± 0.0005

¹ Ensayo de desgasificación

² Valor teórico, con la instrumentación utilizada no se pueden medir índices de refracción mayores de 1.74

La siguiente Tabla 3 muestra la planitud de la muestra medida a través de los valores de 'RMS' y 'P-V' obtenidos antes y después del ensayo de desgasificación. Los cambios son despreciables, las variaciones están por debajo de la incertidumbre de la medida, no se aprecia un daño significativo en la planitud del vidrio tras el ensayo.

Tabla 4.3. Error del frente de ondas expresado en términos de rms y pico-valle (P-V) de todos los vidrios antes y después del ensayo de desgasificación ($\lambda=632.8\text{nm}$).

Vidrio	Antes OUTG ¹ P-V (λ)	Después OUTG P-V (λ)	Antes OUTG 'rms' (λ)	Después OUTG 'rms' (λ)
NBK7	0.165	0.153	0.040	0.034
FK51	0.686	0.615	0.164	0.162
SFL57	1.212	1.231	0.346	0.341
Sílice Fundida	0.801	0.762	0.176	0.167
CaF ₂	0.461	0.455	0.076	0.076
Clear ceram	1.022	0.982	0.287	0.278

¹ Ensayo de desgasificación

El análisis comparativo entre la caracterización óptica realizada antes y después del ensayo de **desgasificación** revela que **las propiedades ópticas de los vidrios en el rango espectral analizado (350-850nm) no se ven afectadas** por esta condición de ambiente espacial. Las diferencias en los parámetros elipsométricos no se pueden atribuir al ensayo de desgasificación. Por otro lado, no existen variaciones en las medidas de transmisión, y en las medidas interferométricas y de la parte del real del índice de refracción están dentro de la incertidumbre de la medida.

4.3.2 Vidrios expuestos a vacío y ciclado térmico

El siguiente ensayo al que se sometió a los vidrios simulando las condiciones de ambiente espacial fue a vacío y ciclado térmico. Las condiciones de este ensayo se recogen en el apartado 2.3.2 del capítulo 2 de este trabajo. El rango de temperatura al que fueron expuestos los vidrios comprendía de +100°C a -60°C con un nivel de vacío de 10⁻⁶ mbar.

Los vidrios fueron caracterizados ópticamente antes y después del ensayo de vacío y temperatura. Las medidas de los parámetros elipsométricos se hicieron con el elipsómetro ES-4G de SOPRA a un ángulo de incidencia de 75°±0.03° en el rango espectral de 300nm a 800nm mientras que los espectros de transmisión se obtuvieron con el Analizador de Espectros OSA en el rango espectral de 350nm a 850nm. La parte real del índice de refracción fue medida para la longitud de onda del sodio (589.3nm) antes y después del ensayo, así como la planitud de todos los vidrios.

A continuación se muestran las curvas que representan los parámetros elipsométricos y los espectros de transmisión de los vidrios medidos antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico.

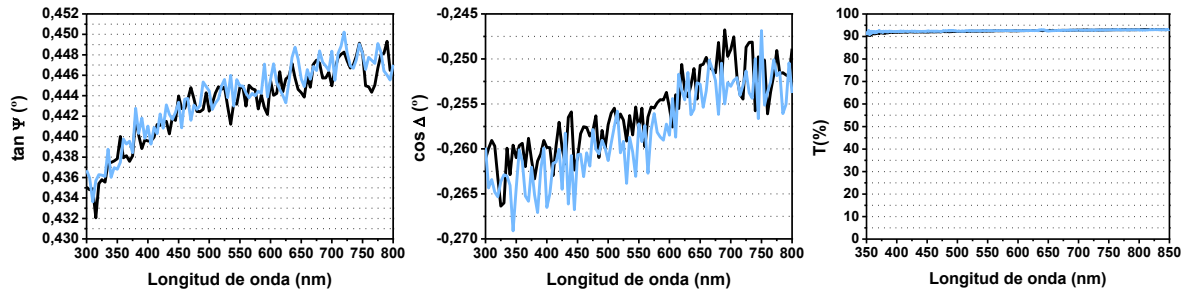


Figura 4.7. Vidrio **NBK7** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

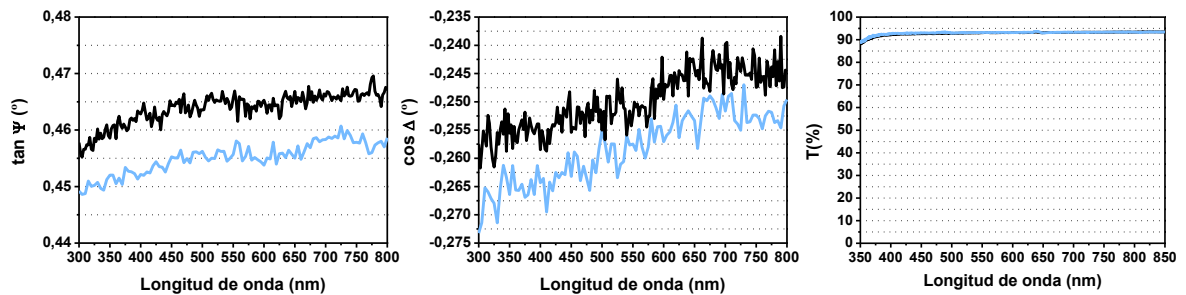


Figura 4.8. Vidrio **FK51** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

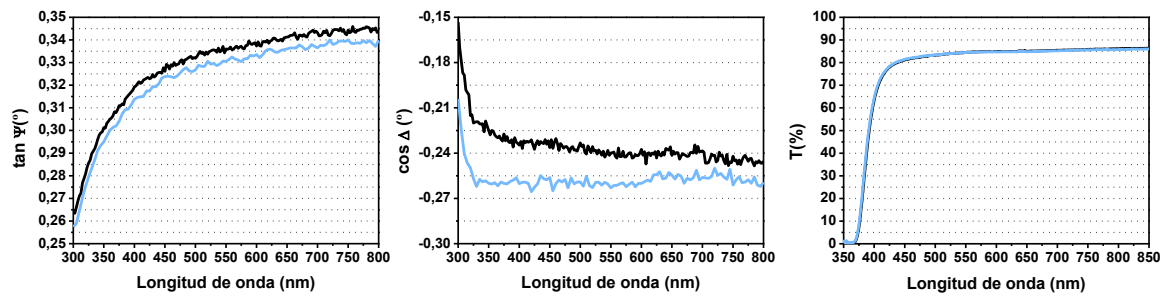


Figura 4.9. Vidrio **SFL57** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

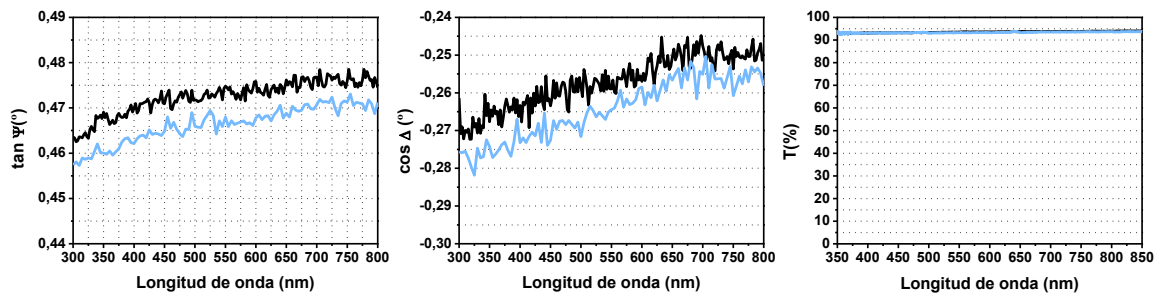


Figura 4.10. Vidrio **sílice fundida** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

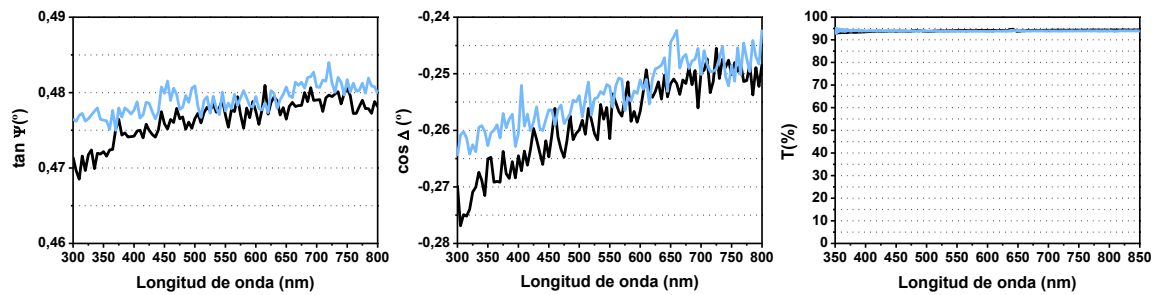


Figura 4.11. Vidrio **CaF₂** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

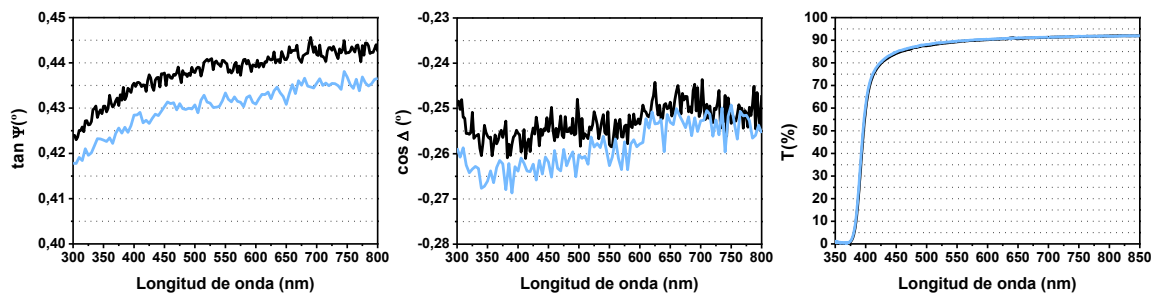


Figura 4.12. Vidrio **Clearceram** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **vacío y ciclado térmico**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

Observamos nuevamente que los cambios en los parámetros elipsométricos se encuentran dentro de la incertidumbre en la medida. Esto unido a que las variaciones de transmisión son inapreciables se puede concluir que las propiedades ópticas de estos vidrios no se ven afectadas por las condiciones de vacío y temperaturas alcanzadas en este ensayo.

La siguiente Tabla 4, donde se muestra el valor de la parte real del índice de refracción para la longitud de onda del sodio antes y después del ensayo, nos indica que no se aprecia una variación por encima de la cuarta cifra significativa de n , límite de medida del refractómetro.

Tabla 4.4. Parte real del índice de refracción para $\lambda = 589.3\text{nm}$ de todos los vidrios analizados antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico.

Vidrio	Antes CT ³ 'n'	Después CT 'n'
NBK7	1.5160 ± 0.0004	1.5160 ± 0.0004
FK51	1.4863 ± 0.0004	1.4861 ± 0.0004
SFL57	1.84 ⁴	No medido
Sílice Fundida	1.4582 ± 0.0004	1.4580 ± 0.0005
CaF ₂	1.4333 ± 0.0004	1.4334 ± 0.0004
Clear ceram	1.5455 ± 0.0005	1.5455 ± 0.0005

³ Ensayo de vacío y ciclado térmico

⁴ Valor teórico, con la instrumentación utilizada no se pueden medir índices de refracción mayores de 1.74

La siguiente Tabla 5 muestra el error de frente de ondas a través de los valores de 'rms' y 'pico-valle' medidos antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico. No se aprecia una variación del frente de ondas tras el ensayo, indicando que no hay cambios estructurales en los vidrios debido a la temperatura y vacío.

Tabla 4.5. Error del frente de ondas expresado en términos de rms y pico-valle (P-V) de todos los vidrios antes y después del ensayo de vacío y ciclado térmico ($\lambda = 632.8\text{nm}$).

Vidrio	Antes CT ³ P-V (λ)	Después CT P-V (λ)	Antes CT 'rms' (λ)	Después CT 'rms' (λ)
NBK7	0.284	0.239	0.064	0.043
FK51	0.651	0.486	0.165	0.134
SFL57	1.142	1.066	0.331	0.285
Sílice Fundida	0.343	0.351	0.066	0.082
CaF ₂	0.455	0.193	0.092	0.046
Clear ceram	1.055	0.907	0.280	0.237

³ Ensayo de vacío y ciclado térmico

Los resultados de esta caracterización óptica revelan que **las propiedades ópticas de los vidrios después de ser sometidos a vacío y diferentes temperaturas no se ven afectadas en el rango espectral visible**. No se observan cambios apreciables en los parámetros ópticos, las ligeras variaciones de la parte real del índice de refracción y de los ángulos elipsométricos se encuentran dentro de la incertidumbre de las medidas.

4.3.3 Vidrios expuestos a radiación de protones

Otro de los ensayos realizados simulando el ambiente espacial fue la radiación con protones.

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras exponer los vidrios ópticos a esta radiación. Se sometieron a dosis totales de radiación equivalentes a 50krad, 200krad y 800krad, con una energía de protones superior a 40MeV. Las condiciones de este ensayo están recogidas en el apartado 2.3.4 del capítulo 2.

Los vidrios fueron caracterizados ópticamente antes y después de la radiación de protones con el elipsómetro espectroscópico VASE en el rango espectral de 200nm a 1000nm y para dos ángulos de incidencia, $60^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ y $70^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$. El rango espectral objeto de estudio es de 350nm a 850nm. Los espectros de transmisión se tomaron con el Analizador de Espectros OSA en el mismo rango espectral y a incidencia normal.

Las siguientes curvas muestran la comparación de los ángulos elipsométricos y las transmitancias de los vidrios ópticos antes y después de la irradiación. Los parámetros elipsométricos están representados con líneas continuas para el ángulo de incidencia 60° y para el ángulo de incidencia de 70° con líneas discontinuas.

Las curvas presentadas para cada vidrio se corresponden a una sola dosis total de radiación equivalente, es decir no se muestran todos los escalones de radiación de protones para cada vidrio.

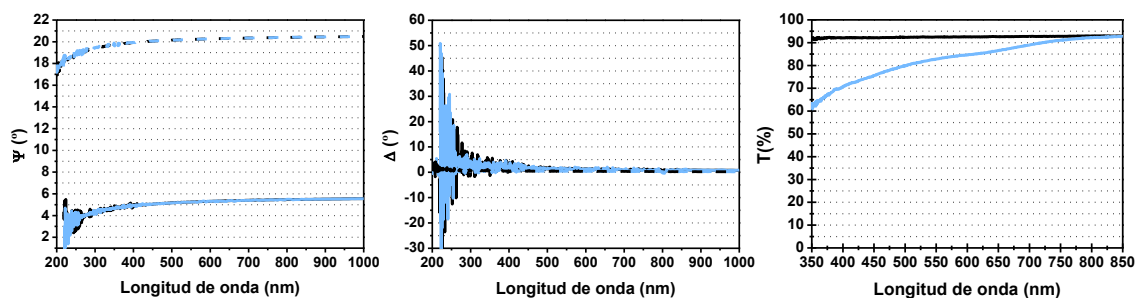


Figura 4.13. Vidrio **NBK7** antes (línea negra) y después de **50krad** de dosis total de **radiación de protones** (línea azul). En los ángulos elipsométricos ambas curvas se encuentran superpuestas.

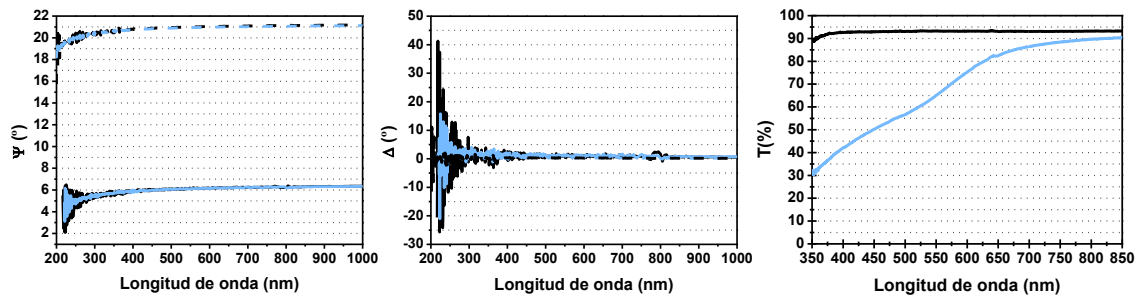


Figura 4.14. Vidrio **FK51** antes (línea negra) y después de **200krad** de dosis total de **radiación de protones** (línea azul). En los ángulos elipsométricos ambas curvas se encuentran superpuestas.

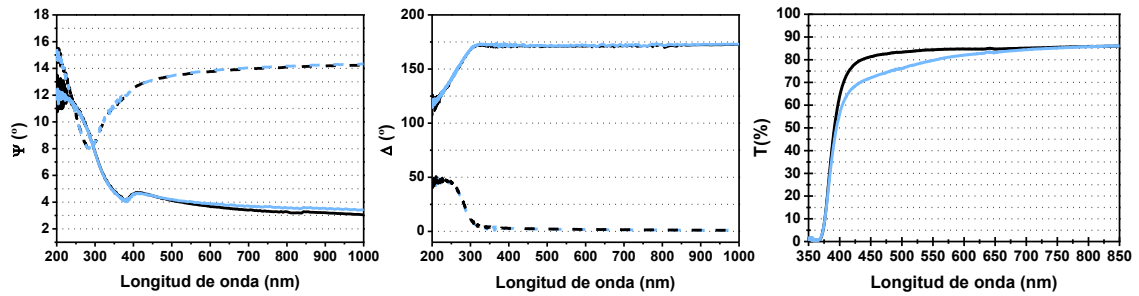


Figura 4.15. Vidrio **SFL57** antes (línea negra) y después de **50krad** de dosis total de **radiación de protones** (línea azul). En el ángulo elipsométrico Δ las curvas se encuentran superpuestas.

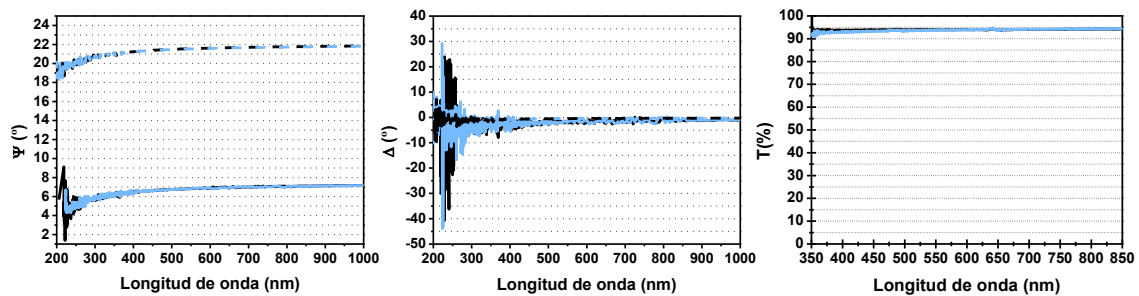


Figura 4.16. Vidrio **silice fundida** antes (línea negra) y después de **200krad** de dosis total de **radiación de protones** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

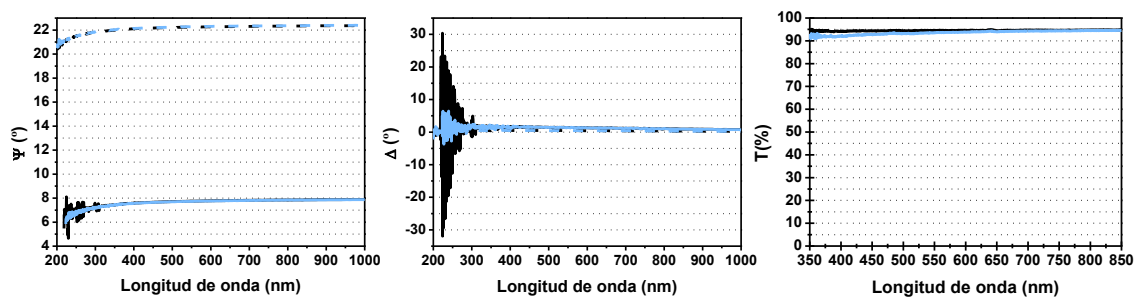


Figura 4.17. Vidrio **CaF₂** antes (línea negra) y después de **800krad** de dosis total de **radiación de protones** (línea azul). En los ángulos elipsométricos ambas curvas se encuentran superpuestas.

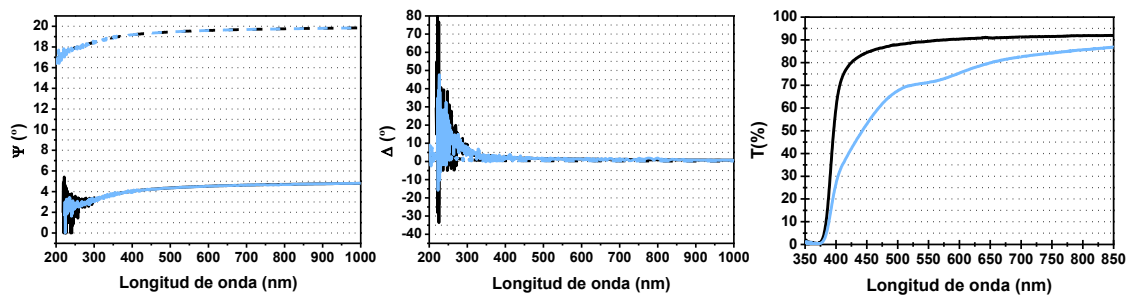


Figura 4.18. Vidrio **Clearceram** antes (línea negra) y después de **200krad** de dosis total de radiación de protones (línea azul). En los ángulos elipsométricos ambas curvas se encuentran superpuestas.

La siguiente fotografía (Figura 19) muestra la coloración de los vidrios tras la radiación con protones de alta energía. El oscurecimiento de los vidrios ópticos depende de la dosis total de radiación de protones recibida y del tipo de vidrio radiado.



Figura 4.19. Vidrios a) antes de la **irradiación con protones**, b), c) y d) después de la irradiación con protones, b) dosis total de **50krad**, c) dosis total de **200krad** y d) dosis total de **800krad**.

Mientras que apenas se observan cambios en los parámetros elipsométricos tras la irradiación en todos los vidrios sí se observa un cambio significativo en las curvas de transmisión, por encima de la incertidumbre en la medida, a excepción de dos vidrios: sílice fundida y CaF_2 . Como puede observarse en la esquina inferior izquierda de la Figura 19 estos dos vidrios no se oscurecen con la radiación.

Estos cambios de absorción y oscurecimiento de los vidrios indican un cambio en sus propiedades ópticas. Sin embargo, como ya se comentó anteriormente, la radiación de protones es una fuente de radiación que induce efectos no-ionizantes e ionizantes en los materiales, siendo estos últimos los predominantes (Bartusiak et al, 1979; Silverglate et al, 1992). Una de las formas de discriminar entre ambos efectos

consiste en someter a los materiales a una radiación cuyos efectos sean sólo ionizantes, como los producidos por la radiación gamma, o sólo no-ionizantes, como los que produce la exposición a neutrones. Por este motivo se decidió realizar un ensayo de radiación gamma que es el tipo de radiación que sólo produce efectos ionizantes y cuyos resultados y discusión se van a presentar en el siguiente capítulo.

Otro de los efectos observados en las propiedades ópticas de los vidrios tras ser expuestos a la radiación de protones es el denominado **efecto de relajación** (Figura 20) (Naletto et al., 2003; Silverglate, 1992).

Antes de pasar a discutir este efecto conviene aclarar que la simulación del ensayo de radiación con protones se realizó en Bélgica. Esto impidió realizar una caracterización óptica completa, es decir, medidas elipsométricas y medidas de transmisión, inmediatamente después del ensayo ya que los equipos requeridos para ello se encuentran en el INTA. Tras la irradiación con protones, pasados unos minutos, se realizaron exclusivamente las medidas de transmisión de los materiales ópticos con el espectrómetro portátil de alta resolución de OCEAN OPTICS Inc. en el rango espectral de 400nm a 850nm.

Es decir, la caracterización completa de los vidrios (Figuras 13-18) no pudo completarse hasta 5 semanas después de la finalización del ensayo de radiación de protones. Este tipo de radiación, dependiendo de las dosis y energía utilizada en el ensayo, es capaz de activar radiactivamente un material, como ocurrió en este caso. Por motivos de seguridad los materiales ópticos no salieron de las instalaciones de radiación hasta que no se desactivaron, esto es, hasta que no transcurrieron 5 semanas del final del ensayo.

En las siguientes curvas (Figura 20) se puede observar claramente cómo la pérdida de transmitancia de los vidrios afectados por la radiación con protones es mayor cuando se mide inmediatamente después del ensayo (líneas continuas) y cómo después de 5 semanas la transmitancia de los vidrios (líneas discontinuas) se recupera entre un 5% y un 45%, dependiendo del tipo de vidrio y de la dosis total equivalente recibida, 50krad (línea azul), 200krad (línea roja) y 800krad (línea verde).

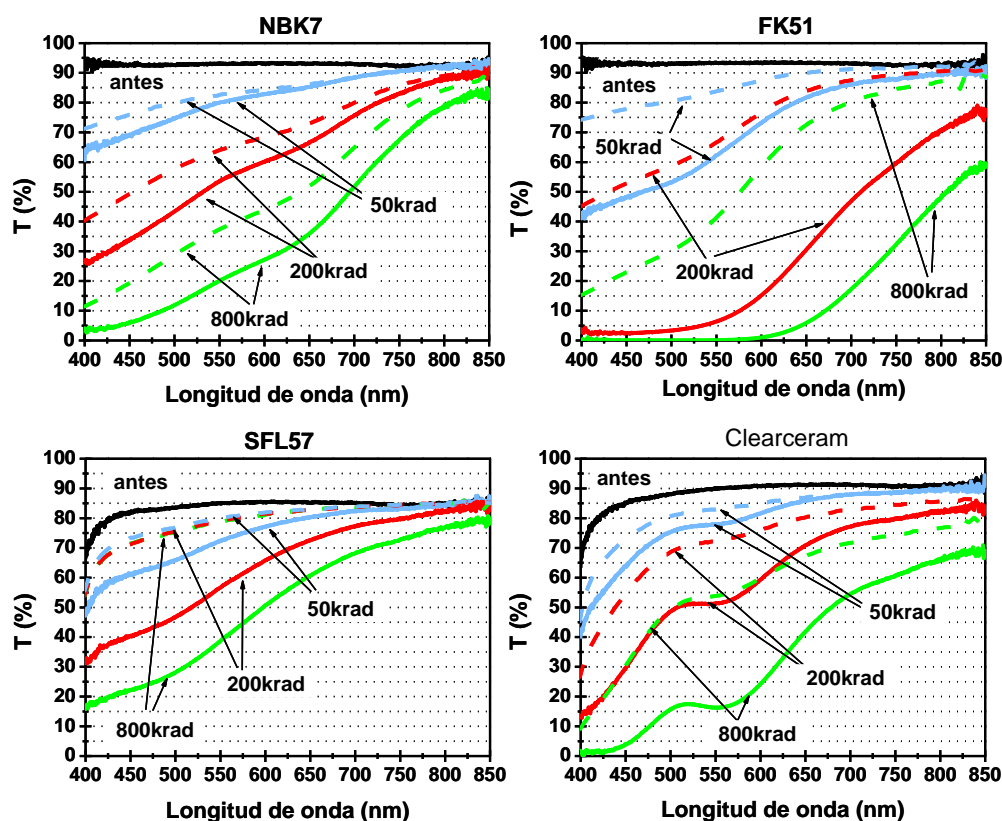


Figura 4.20. Transmitancia de los vidrios antes de la **irradiación con protones** (línea continua negra) e, inmediatamente después de la irradiación con protones (líneas continuas) y 5 semanas después del ensayo (líneas discontinuas). Los valores de transmitancia 5 semanas después (líneas discontinuas) son siempre superiores a los mismos valores tras el ensayo (líneas continuas).

Por ejemplo, el vidrio NBK7 tras recibir una dosis equivalente a 50krad recupera un ~5% (longitud de onda ~400nm) de la transmitancia perdida 5 semanas después de la irradiación. Por su parte, el vidrio FK51 tras ser expuesto a una dosis equivalente de radiación de protones de 800krad pierde completamente su transmisión en el rango espectral de 400nm a 600nm, y tras 5 semanas de la irradiación presenta una transmitancia del 15% en 400nm y del 55% en 600nm. El vidrio SFL57 recupera una transmitancia entre el 65% y el 85% dependiendo del rango espectral y siempre por debajo de la que presenta el vidrio sin ser expuesto a radiación con protones tras 5 semanas de la irradiación independientemente de la dosis de radiación recibida.

Debido a esta relajación natural los efectos de la radiación en las propiedades ópticas de los vidrios pueden verse enmascarados o anulados con el tiempo, y aquí reside la importancia de realizar la caracterización óptica de los materiales inmediatamente después de ser expuestos a las condiciones de ambiente espacial simuladas en tierra, siempre que sea posible.

Por tanto, tras la exposición de los vidrios ópticos a radiación de protones se puede concluir que **la absorción de algunos materiales ópticos se ve afectada por la radiación**. La **degradación de los materiales ópticos** depende de la dosis total equivalente recibida y que ésta **puede reducirse de forma natural con el tiempo**.

Tal y como se comenta al comienzo del capítulo una muestra de cada tipo de vidrio iba pasando por todos los ensayos de simulación de ambiente espacial con el fin de observar cómo se ven afectadas las propiedades ópticas de los vidrios por la combinación de todas las condiciones espaciales.

Solo se presentan los vidrios cuyas propiedades ópticas se ven afectadas por alguna condición de ambiente espacial, es decir, solo se muestran los resultados para los vidrios NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram. Las siguientes curvas (Figura 21) muestran una comparación entre las transmitancias de los vidrios no expuestos a condiciones espaciales (línea negra) y los mismos vidrios expuestos a desgasificación, vacío y ciclado térmico, radiación gamma y radiación con protones.

Los ensayos ambientales de desgasificación, vacío y ciclado térmico no afectan a la transmisión de los vidrios ópticos analizados, mientras que la radiación induce una disminución de sus transmitancias. Inicialmente los vidrios fueron expuestos a una dosis total de radiación gamma de 800krad y transcurrido un año de la exposición a la radiación gamma (se había producido una relajación parcial de los efectos), las mismas muestras se expusieron a una dosis equivalente de radiación de protones de 1Mrad.

Los espectros de transmisión se tomaron con un espectrómetro de alta resolución de OCEAN OPTICS Inc., modelo HR2000CG-UV-NIR. El rango de medida fue de 400-850nm. Al ser un espectrómetro portátil se transportó dicho instrumento a las instalaciones de radiación de protones en Bélgica permitiendo así realizar las medidas de transmisión de los vidrios inmediatamente después de terminar el ensayo de radiación. De esta forma se eliminó la incertidumbre de la posible relajación de los efectos producidos por la radiación con el tiempo.

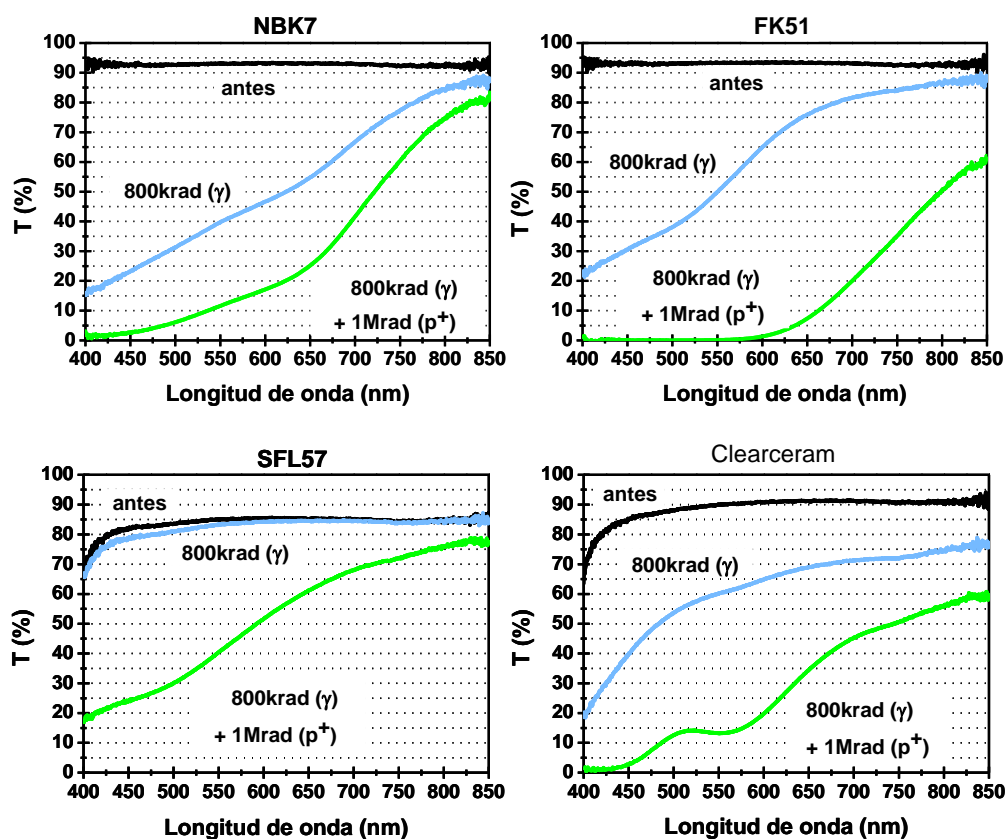


Figura 4.21. Transmitancia de los vidrios **antes de ser irradiados** (línea negra), después de recibir un dosis total de **radiación gamma de 800krad** (línea azul) y después de recibir una dosis total de **radiación gamma de 800krad más una dosis equivalente de protones de 1Mrad** (línea verde).

Las gráficas anteriores son reveladoras y muestran que la pérdida de transmisión de estos materiales ópticos es mayor tras la exposición combinada de radiación gamma más protones, produciéndose en algunos vidrios una pérdida de transmisión total en las longitudes de onda cortas del espectro visible (vidrios FK51 y Clearceram).

4.3.4 Vidrios expuestos a radiación ultravioleta

Todos los vidrios seleccionados para este trabajo de investigación fueron expuestos a la radiación ultravioleta (UV). Las condiciones de este ensayo están recogidas en el apartado 2.3.3 del capítulo 2.

Los vidrios fueron caracterizados ópticamente antes y después del ensayo de radiación UV midiendo sus espectros de transmisión en el rango espectral de 350nm a 850nm con el Analizador de Espectros OSA. Los parámetros elipsométricos se

midieron para dos ángulos de incidencia distintos $60^\circ \pm 0.01^\circ$ y $70^\circ \pm 0.01^\circ$ en el rango espectral de 200nm a 1000nm usando el elipsómetro espectroscópico VASE de Woollam. La utilización de este elipsómetro permite realizar medidas espectroscópicas a diferentes ángulos de incidencia de forma dinámica. Es decir, incorpora los dos métodos desarrollados (elipsometría espectroscópica y elipsometría de ángulo variable) para solventar el inconveniente de que el número de magnitudes desconocidas exceda del número de parámetros medidos al realizar las medidas con fuentes de luz monocromática.

Las características de este elipsómetro y del Analizador de Espectro OSA se recogen en el apartado 2.4 del capítulo 2 de este trabajo.

Las siguientes figuras muestran la comparación entre los parámetros elipsométricos y las curvas de transmisión de los vidrios ópticos antes y después de la radiación UV. Los parámetros elipsométricos están representados con líneas continuas para el ángulo de incidencia 60° y que para el ángulo de incidencia de 70° con líneas discontinuas.

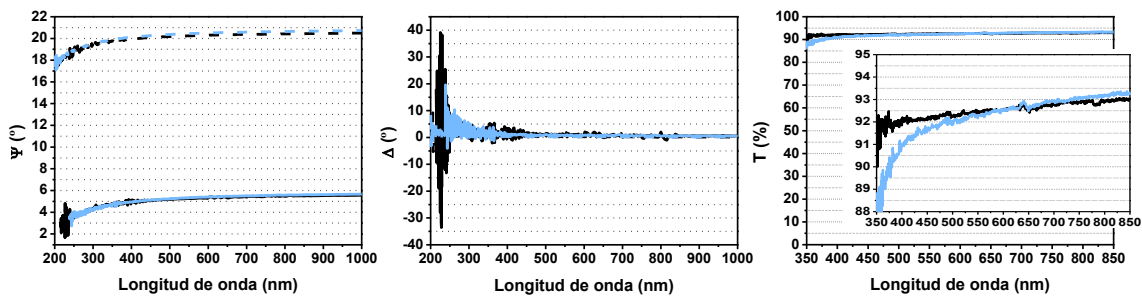


Figura 4.22. Vidrio **NBK7** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**.

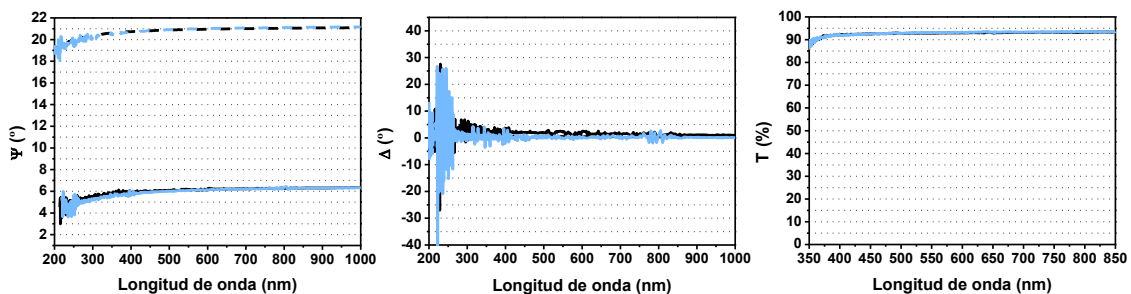


Figura 4.23. Vidrio **FK51** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran superpuestas.

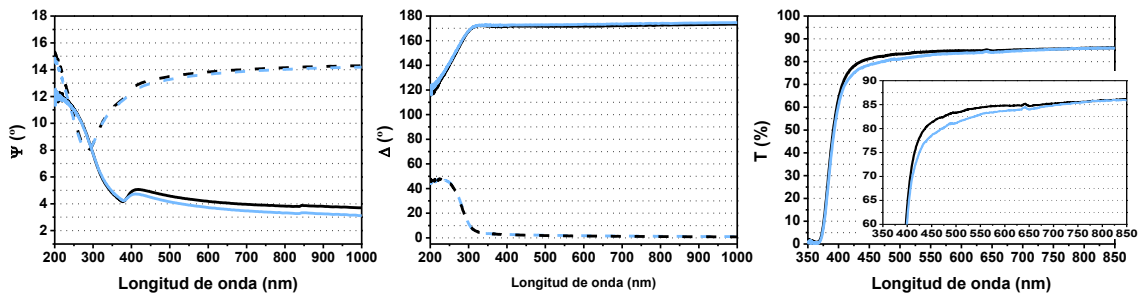


Figura 4.24. Vidrio **SFL57** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**.

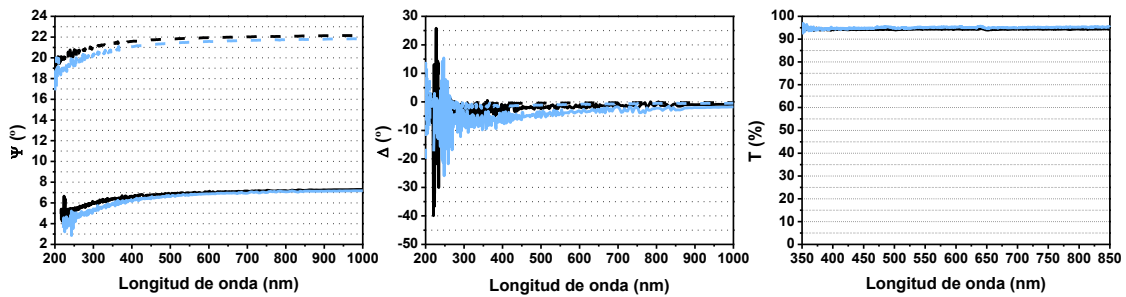


Figura 4.25. Vidrio **sílice fundida** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**. En la gráfica de la derecha no se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

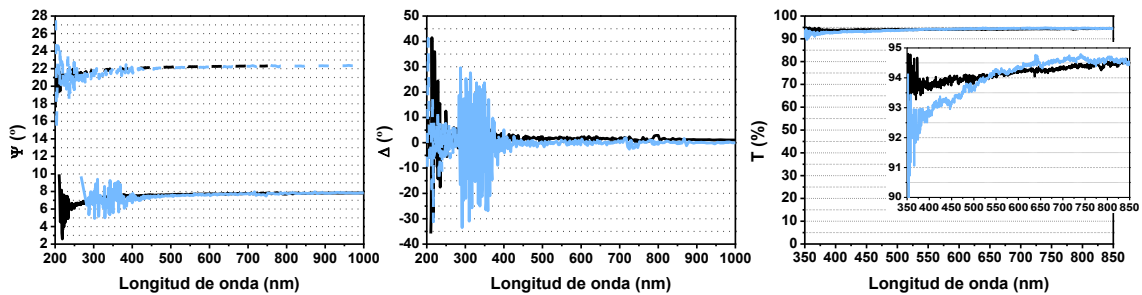


Figura 4.26. Vidrio **CaF_2** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**.

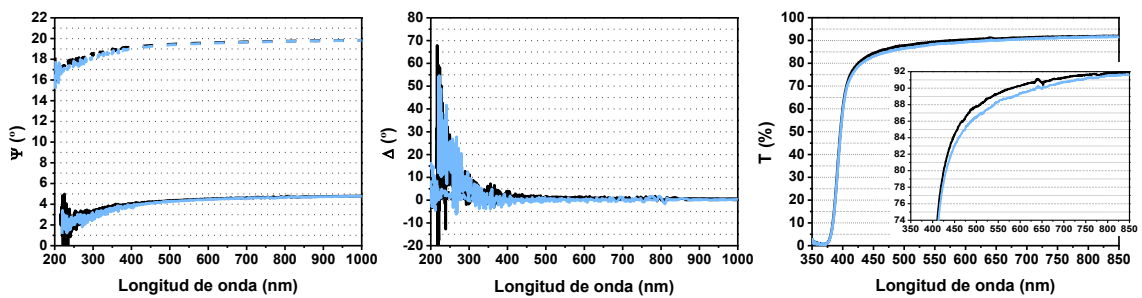


Figura 4.27. Vidrio **Clearceram** antes (línea negra) y después (línea azul) del ensayo de **radiación UV**.

Observamos que las variaciones de los parámetros elipsométricos de los vidrios expuestos a radiación ultravioleta (UV) son despreciables quedando dentro de la incertidumbre de la medida, a excepción del vidrio sílice fundida que presenta un

cambio superior al error de medida del parámetro elipsométrico Ψ en la zona espectral del UV (200nm-350nm).

Sin embargo, las curvas de transmisión muestran una ligera diferencia de absorción tras la exposición a radiación UV para alguno de los vidrios analizados. Las diferencias entre las curvas de transmisión antes y después de la radiación UV son del orden de 2-3%. Dada la estabilidad que mantienen los parámetros elipsométricos y a que las variaciones de transmisión están dentro de la incertidumbre en la medida, estas diferencias se deben más al error de las medidas experimentales que a cambios reales de transmitancia provocados por la radiación UV.

Por tanto, se puede concluir que **las propiedades ópticas de estos materiales no se ven afectadas por la radiación UV en el rango espectral analizado (350nm-850nm).**

4.4 CONCLUSIONES

Tras la exposición de los vidrios ópticos a diferentes condiciones de ambiente espacial como desgasificación, vacío, ciclado térmico y radiación se puede concluir que estos materiales ópticos solo se ven afectados por la radiación espacial, y en este capítulo en concreto, por la radiación de protones.

En este capítulo se ha presentado la descripción, resultados y análisis de los ensayos de caracterización de diferentes tipos de vidrios ópticos sometidos a las condiciones del entorno espacial.

A todos los vidrios antes e inmediatamente después de los ensayos de desgasificación, vacío y ciclado térmico, radiación UV se les caracterizó elipsométricamente y se les midió su transmitancia. Sin embargo, la caracterización elipsométrica de los vidrios expuestos a la radiación con protones solo pudo realizarse 5 semanas después de la irradiación, aunque la transmitancia de estos vidrios tras la exposición con protones sí se midió inmediatamente después del ensayo. Además, la caracterización interferométrica para determinar variaciones de planitud de todos los vidrios sólo se hizo antes y después de los ensayos de desgasificación y ciclado térmico por falta de disponibilidad de los equipos. Este hecho no resta generalidad alguna a los resultados y a las conclusiones pues los cambios esperados en la calidad superficial son despreciables, tal y como se demostró durante la caracterización de los recubrimientos (Capítulo 3).

Con respecto a los cambios en las propiedades ópticas de los vidrios debido a las condiciones de ambiente espacial se concluye que:

Desgasificación

No se han observado cambios en las propiedades ópticas de los vidrios en el rango espectral analizado (350nm-859nm) tras este ensayo. La desgasificación tampoco induce daños estructurales en los vidrios.

Vacío y ciclado térmico

Las propiedades ópticas de los vidrios en el rango espectral analizado (350nm-850nm) soportan las condiciones de vacío y los ciclos de temperatura a los que han sido expuestos. Estas condiciones tampoco influyen estructuralmente en los vidrios.

Radiación con protones

Se observa que la transmitancia de los vidrios en el rango espectral de 350nm a 850nm disminuye tras la exposición a la radiación de protones a excepción de la sílice fundida y el vidrio CaF₂. Esta pérdida de transmitancia aumenta a medida que aumenta la dosis total equivalente de radiación de protones. La degradación en la calidad superficial de los vidrios que la radiación de protones pudiera inducir en los vidrios no ha sido analizada aunque sí se observa un oscurecimiento significativo de los materiales masivos.

El efecto en la transmitancia de los vidrios producido por la irradiación con protones no permanece constante a lo largo del tiempo, tras 5 semanas de la exposición a la radiación se observa un fenómeno de relajación, recuperando entre un 5% y un 45% de la transmisión en función del tipo de vidrio irradiado, la dosis de radiación recibida y la zona del rango espectral analizada.

Radiación UV

Las propiedades ópticas de los vidrios no se ven afectadas por la radiación UV en el rango espectral estudiado. El vidrio de sílice fundida presenta un cambio en los ángulos elipsométricos que refleja un posible cambio de las constantes ópticas en el rango espectral del UV (200nm-350nm).

Las conclusiones más importantes sobre los efectos de las condiciones de ambiente espacial en los vidrios ópticos y que nos llevaron a centrar el grueso de este trabajo de investigación en el análisis de las propiedades ópticas de vidrios ópticos expuestos a la radiación gamma se presenta a continuación:

1. Las propiedades ópticas de los vidrios muestran sensibilidad a la radiación espacial, protones especialmente. Los efectos sobre las propiedades ópticas de los vidrios que induce la radiación de protones son efectos tanto de ionización como de no-ionización. Para poder discernir entre ambos efectos y por ser los efectos ionizantes los predominantes producidos por la radiación, se decide centrar la investigación en

el efecto de estos últimos sobre las propiedades ópticas de los vidrios. Como ya se ha dicho a lo largo del capítulo la radiación gamma produce solamente efectos ionizantes.

2. La pérdida de transmisión en el rango espectral estudiado (350nm-850nm) inducida por la radiación de protones en los vidrios no perdura en el tiempo, es decir la radiación con protones en estos vidrios induce los denominados **efectos transitorios**.

Tabla 4.6. Cambios medidos en las propiedades ópticas y físicas de los vidrios tras los diferentes ensayos. Cuando se indica "inapreciable" significa que el cambio es inferior a la precisión del equipo de medida.

	Desgasificación	Vacío y Ciclado Térmico	Radiación Protones	Radiación UV
NBK7				
Parámetros elipsométricos	No atribuibles a cambio propiedades	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciables
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Cambio	Apreciable (incertidumbre)
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
FK51				
Parámetros elipsométricos	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciables	Inapreciable
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Cambio	Inapreciable
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
SFL57				
Parámetros elipsométricos	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable	Apreciables en Y para ángulo de incidencia 60°
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Cambio	Apreciable (incertidumbre)
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Sílice Fundida				
Parámetros elipsométricos	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable	Apreciables en Y fuera del rango de interés
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Inapreciable	Inapreciable
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
CaF₂				
Parámetros elipsométricos	No atribuibles a cambio propiedades	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Apreciable (incertidumbre)	Apreciable (incertidumbre)
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Clear Ceram				
Parámetros elipsométricos	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable	Inapreciable
Parte real índice refracción	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado
Transmitancia	No	No	Cambio	Apreciable (incertidumbre)
Cambios planitud	Inapreciable	Inapreciable	No realizado	No realizado

Capítulo 5

EFFECTOS DE LA RADIACIÓN GAMMA SOBRE MATERIALES ÓPTICOS MASIVOS

A continuación se muestran los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades ópticas de los vidrios. Como ya se ha concluido de los capítulos anteriores, el estudio del efecto de la radiación gamma sobre los vidrios es elemento clave para entender el efecto del ambiente espacial en los elementos ópticos, siendo este estudio el tema central de esta tesis. Además de ayudarnos a distinguir los efectos de ionización y no-ionización producidos por la radiación en los materiales, determinó el comportamiento de los vidrios, NBK7 y sílice fundida, usados como sustrato de los recubrimientos. Como ya se introdujo en el capítulo 3 los posibles efectos en los recubrimientos se podían estar viendo enmascarados por los cambios en las propiedades ópticas de los sustratos. Pero el análisis que a continuación se presenta sobre el comportamiento de los vidrios expuestos a radiación gamma confirma las conclusiones alcanzadas en el capítulo anterior sobre el comportamiento de recubrimientos ópticos sometidos a radiación.

El objetivo principal de este capítulo recoge la caracterización óptica de los vidrios expuestos a la radiación espacial gamma y los efectos ionizantes en sus propiedades ópticas: 1) para distinguir el efecto ionizante del no-ionizante, y 2) por ser

la ionización el factor dominante en los procesos de coloración de los materiales ópticos.

Este capítulo recoge además un estudio de cómo evolucionan en el tiempo (efectos de relajación) los cambios en las propiedades ópticas de los materiales una vez expuestos a la radiación gamma y la explicación física de estos cambios ópticos.

5.1 INTRODUCCIÓN

Los seis tipos de vidrios introducidos en capítulos anteriores y seleccionados por ser comúnmente empleados en el diseño de instrumentación óptica para espacio han sido expuestos a la radiación espacial gamma con el fin de observar cómo influye esta condición de ambiente espacial en sus propiedades ópticas.

Según la literatura, el efecto de la radiación gamma en las propiedades de los materiales ópticos puede resumirse en cambios en la transmisión óptica y/o en el índice de refracción, cambios dimensionales y oscurecimiento (Malitson et al, 1965; Liepmann et al, 1992; Gusarov et al, 2002 (a); Gusarov et al, 2005).

La radiación gamma es una radiación ionizante que penetra en la materia profunda debido a su alta energía. La interacción de la radiación ionizante con los vidrios es similar al proceso que tiene lugar en los cristales (Javed et al, 2007). La interacción de las partículas energéticas con el material produce la excitación de electrones. Una pequeña cantidad de los electrones libres y correspondientes huecos que no se recombinan, pueden ser atrapados en defectos estructurales del material tales como vacantes, átomos intersticiales, impurezas multivalente o *non-bridging* de oxígeno. Estas cargas capturadas en un defecto de la red crean nuevas configuraciones electrónicas las cuales absorben luz. Este proceso produce bandas de absorción denominadas centros de color en referencia a que muchos de ellos absorben en el rango espectral del visible (Liepmann et al 1992; Gusarov, 1997; Gusarov et al 2002 (a); Gusarov et al 2002 (c); Agulló-López et al 1988; Gusarov et al 2003, Levy, 1960; Bishay 1970).

A pesar de décadas de investigaciones sobre el impacto de la radiación espacial en los vidrios no existe una teoría que pronostique completamente el comportamiento de un vidrio bajo condiciones espaciales (Czichy, 1994; Fruit et al 1999; Fruit et al 2000; Gusarov et al 2002 (a); Gusarov et al 1990). Sin embargo, sí ha sido descrita por Griscom et al. una explicación general de la cinética de los defectos inducidos por la radiación en este tipo de materiales (Griscom et al 1993; Griscom, 2001; Mashkov et al 1996).

En este trabajo, para establecer la relación de los centros de color inducidos por la radiación y las propiedades ópticas, las bandas de absorción se introducirán en los

modelos teóricos como bandas de forma gaussiana. La consideración de bandas de absorción de forma gaussiana ha sido ampliamente utilizada a lo largo de la literatura (Levy, 1960; Bishay, 1970; Levy, 1985). También se analizará el aumento de absorción observado con el aumento de la dosis de radiación permitiendo determinar de esta manera una función capaz de describir este comportamiento (Levy, 1960; Griscom et al 1993).

Adicionalmente, también se realizará un estudio del comportamiento de estas bandas inducidas por la radiación con el tiempo. Este estudio nos permitirá evaluar el comportamiento de los vidrios tras la interrupción de la exposición a radiación gamma; esto sirve para predecir el envejecimiento de los materiales ópticos en una misión espacial determinando la función de relajación de los vidrios (Griscom et al 1993, Griscom, 2001).

Finalmente, se propondrá una función de dos variables –amplitud picos de absorción versus dosis total y tiempo de relajación- que relaciona la evolución de la amplitud de los picos de absorción, la dosis de radiación gamma y la relajación de estas bandas de absorción en el tiempo.

Con todo este trabajo y a través de las funciones exponenciales propuestas, se consigue parametrizar y modelizar el comportamiento de los materiales en función del entorno de radiación- γ espacial y la duración de la misión. Esto juega una labor muy importante en el mundo del diseño de instrumentación óptica dado que se podrán incluir en las fases de diseño el cambio de prestaciones final, permitiendo discriminar el uso de ciertos materiales en la fase preliminar del diseño.

La determinación de las propiedades ópticas de los vidrios se realizará utilizando las técnicas de caracterización óptica no destructivas descritas en el capítulo 2; básicamente elipsometría espectroscópica, espectrofotometría y refractometría. La técnica de **interferometría** para detectar la posible degradación de la calidad superficial de los vidrios no fue realizada en estos análisis. Los resultados interferométricos obtenidos en los recubrimientos de TiO₂ expuestos a radiación gamma (no se observaron cambios en la calidad superficial, planitud), presentados en el capítulo 3, llevaron a la eliminación de esta caracterización óptica del protocolo desarrollado en este trabajo. Como ya se comentó anteriormente este hecho no resta generalidad a los

resultados pues como también se concluyó de los estudios no se esperan cambios en la calidad superficial en los materiales por efecto de la radiación.

Todos los vidrios ópticos seleccionados para la investigación y especificados en el capítulo 2, seis tipos distintos, fueron expuestos a esta condición de ambiente espacial: radiación gamma. Cuatro muestras diferentes de cada tipo de vidrio pasaron la exposición a la radiación gamma, recibiendo cada una de ellas una dosis total de radiación gamma diferente. A estas muestras se añadía una muestra más que ya había pasado la exposición a las demás condiciones de ambiente espacial simuladas (desgasificación, vacío y temperatura, radiación de protones y ultravioleta) con el fin de ver el efecto de la combinación de todas las condiciones ambientales en las propiedades ópticas de los vidrios. Por tanto, el número de muestras caracterizadas en este estudio por cada tipo de vidrio fue de 5, haciendo un total de 30 muestras analizadas. Las muestras de un mismo vidrio óptico pertenecían a la misma colada de material.

En la siguiente tabla resumen (Tabla 1) se presenta los vidrios ópticos estudiados en este capítulo y las condiciones de ambiente espacial a la que han sido expuestos.

Tabla 5.4. Vidrios Ópticos

VIDRIOS SOMETIDOS A ENSAYOS DE RADIACIÓN GAMMA					
NBK7	FK51	SFL57	Sílice Fundida	CaF₂	Clearceram

5.2 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS VIDRIOS

La caracterización óptica de los vidrios se realizó antes y después de la exposición de dichos materiales a cada una de las dosis establecidas de radiación gamma permitiendo la comparación de las medidas antes y después y así determinar los posibles cambios en las propiedades ópticas y/o estructurales del vidrio en el rango espectral de 350nm a 850nm.

El principal efecto inducido por la radiación- γ en los vidrios es la **pérdida de transmitancia** debida a la superposición de un número de bandas de absorción individuales originando un **oscurecimiento** del vidrio; cuando esto se produce los cambios en la parte real del índice de refracción, n , **no son apreciables**.

Sin embargo, las conocidas relaciones (1) de Kramer-Krönig (Ward, 1994) indican que un cambio en la parte compleja del índice de refracción –relacionado con el coeficiente de absorción- significa una variación en la parte real de dicho índice. Por tanto, es necesario un análisis de ambas constantes ópticas para realizar un estudio completo siendo la caracterización elipsométrica la técnica que nos permitirá determinar ambas constantes ópticas.

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{s\alpha''(s)}{s^2 - \omega^2} ds$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(s)}{s^2 - \omega^2} ds$$
(5.1)

La relación de Kramers-Kronig es un caso especial de la integral transformada de Hilbert que relaciona las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo (2) o de la función dieléctrica compleja (3). Esta relación se deriva del principio de causalidad y pone límites a la dispersión de las constantes ópticas. Es decir, permite encontrar la parte real de la respuesta de un sistema lineal si conocemos la parte imaginaria de la respuesta en todas las frecuencias, y viceversa. Estas relaciones son de central importancia para el análisis de los experimentos ópticos en sólidos.

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' \kappa'(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (5.2)$$

$n(E)$, $\kappa(E)$ son respectivamente la parte real y compleja del índice de refracción en función del campo eléctrico,

$$\varepsilon_1(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' \varepsilon_2'(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (5.3)$$

mientras que $\varepsilon_1(E)$ y $\varepsilon_2(E)$ son respectivamente la parte real y compleja de la constante dieléctrica en función del campo eléctrico.

Empíricamente, los cambios de transmisión y de la parte real del índice de refracción se obtienen directamente de la medida mientras que el uso de técnica de caracterización óptica mediante elipsometría espectroscópica necesita del desarrollo de un modelo teórico que determine las propiedades ópticas. Como el interés de esta tesis se ha focalizado en el efecto de la radiación gamma en las propiedades ópticas de los vidrios, se ha desarrollado el modelo teórico para aquellos vidrios expuestos a esta radiación y que se vean claramente afectados por ella.

5.3 VIDRIOS EXPUESTOS A RADIACIÓN GAMMA

Todos los vidrios ópticos seleccionados en esta investigación fueron sometidos al ensayo de radiación gamma detallado en el apartado 2.3.5 del capítulo 2 de este trabajo. Las dosis totales de radiación gamma que recibieron cada uno de los vidrios fueron 50krad, 200krad, 800krad y 2Mrad.

La caracterización óptica de los vidrios inmediatamente después de los escalones de radiación gamma se realizó con el elipsómetro modelo ES-4G de SOPRA, explicado en el capítulo 2, en el rango espectral de 300-800nm y a un ángulo de incidencia de $75.05^\circ \pm 0.03^\circ$, mientras que los ángulos elipsométricos de los vidrios expuestos a 800krad, dependiendo del tipo de vidrio, unos meses después de esta exposición se realizaron con el elipsómetro espectroscópico VASE para los ángulos de incidencia 60° , 65° , 70° y 75° , en el rango espectral 200nm a 1000nm, tomándose a la vez medidas de transmitancia y despolarización en el mismo rango espectral para aportar información adicional. Como ya se explicó anteriormente la combinación de medidas espectroscópicas y a diferentes ángulos de incidencia permite la adquisición de una gran cantidad de datos que favorece la determinación de ciertas propiedades de los materiales y la caracterización de estructuras más complejas. Aunque el interés de este trabajo reside en el rango espectral de 350nm a 850nm, los datos en el rango espectral UV se requieren para un mejor entendimiento de los mecanismos responsables del daño producido por la radiación. El elipsómetro modelo ES-4G de SOPRA y el Analizador de Espectros OSA, utilizados inmediatamente después de la finalización de los ensayos de radiación gamma, no permite realizar medidas en esa zona del rango espectral.

Todas las curvas de transmisión, tomadas inmediatamente después de los diferentes escalones de dosis totales de radiación gamma y las 9 medidas hechas durante un período de tiempo de 6 meses seguidos posteriores a la irradiación, se realizaron con el Analizador de Espectros OSA de 350nm a 850nm. También fue medida la parte real del índice de refracción, ' n ', para una longitud de onda $\lambda = 589.3\text{nm}$ antes y después de ser expuestos a los diferentes escalones de radiación gamma.

Los espectros de transmisión fueron tomados en condiciones de temperatura ambiente y una hora después del final de cada escalón de radiación gamma. Estas medidas se realizaron de forma inmediata para minimizar las consecuencias de la recuperación espontánea de los efectos de la radiación puesto que algunos de los efectos producidos por la radiación en las propiedades ópticas son transitorios. Las medidas de la parte real del índice de refracción y elipsométricas se realizaron dentro de las 3 primeras horas tras la irradiación.

A continuación se muestran las medidas experimentales en el rango espectral de interés de los ángulos elipsométricos, Ψ y Δ , y la transmitancia de los seis tipos de vidrios tras su exposición a diferentes dosis totales de radiación gamma.

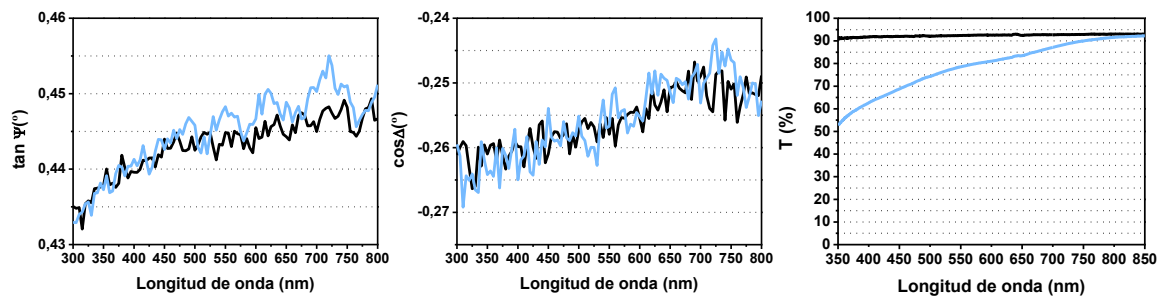


Figura 5.1. Vidrio NBK7 antes (línea negra) y después (línea azul) de 50krad de dosis total de radiación gamma.

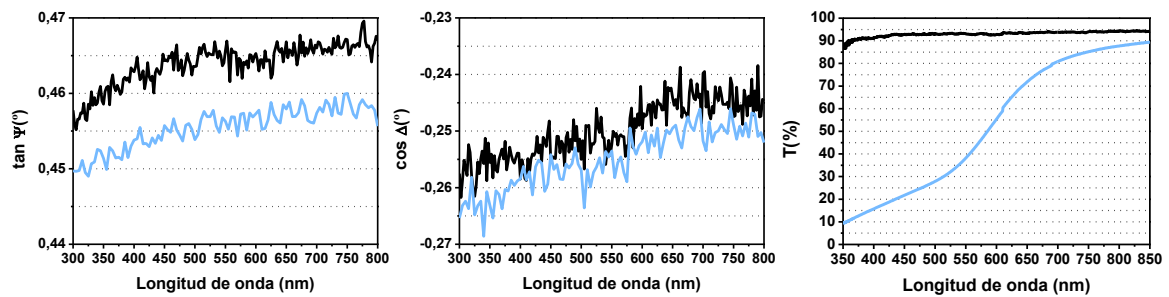


Figura 5.2. Vidrio FK51 antes (línea negra) y después (línea azul) de 200krad de dosis total de radiación gamma.

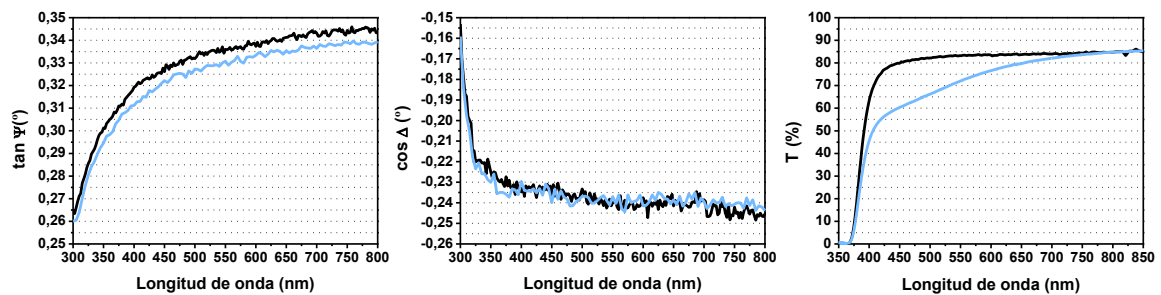


Figura 5.3. Vidrio SFL57 antes (línea negra) y después (línea azul) de 50krad de dosis total de radiación gamma.

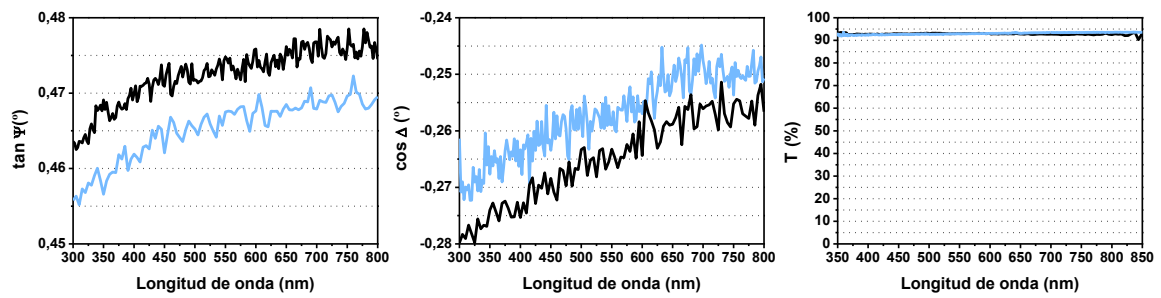


Figura 5.4. Vidrio **sílice fundida** antes (línea negra) y después (línea azul) de **2Mrad** de dosis total de **radiación gamma**. En la gráfica de la derecha ambas curvas se encuentran prácticamente superpuestas.

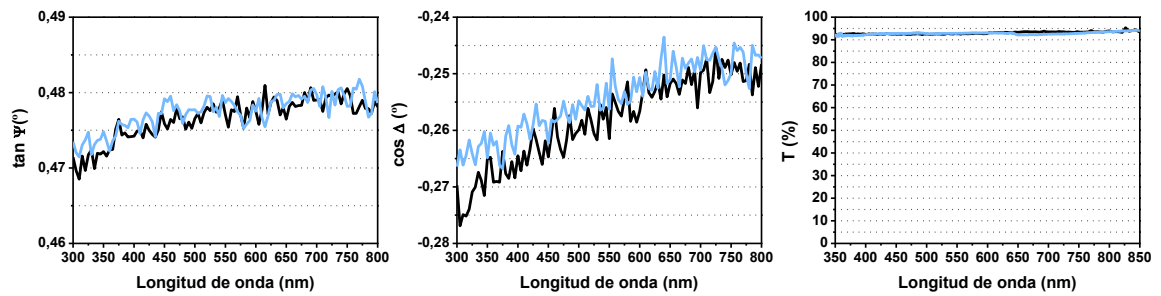


Figura 5.5. Vidrio **CaF₂** antes (línea negra) y después (línea azul) de **2Mrad** de dosis total de **radiación gamma**. En la gráfica de la derecha no se observan cambios, ambas curvas se encuentran prácticamente superpuestas.

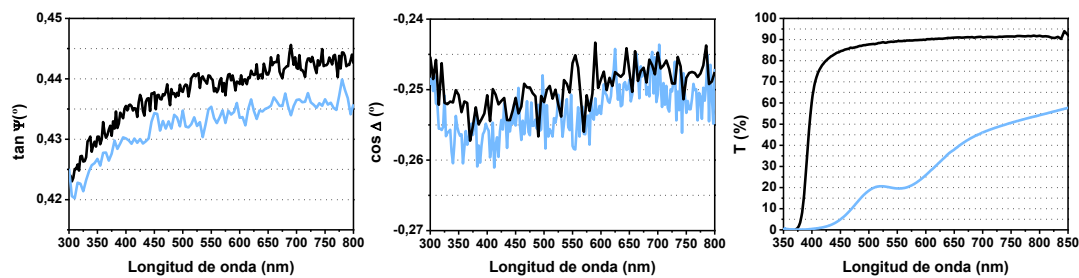


Figura 5.6. Vidrio **Clearceram** antes (línea negra) y después (línea azul) de **2Mrad** de dosis total de **radiación gamma**.

La siguiente imagen (Figura 7) muestra la coloración de los vidrios tras ser expuestos a la radiación gamma. Como puede observarse en la imagen el oscurecimiento de los vidrios crece a medida que aumenta la dosis total de radiación. Esta coloración, inducida por la radiación, se debe a la formación de **centros de color** que absorben luz visible. Los centros de color son defectos en la red y su estado de carga es muy importante requiriendo siempre neutralidad electrónica. Estos defectos permiten transiciones electrónicas en el *gap* de energía del material y éstas resultan en la coloración de dicho material (Agulló-López et al, 1988). El oscurecimiento de cada vidrio es diferente aun siendo expuestos a las mismas dosis de radiación gamma. Esto se puede explicar con la diferencia en la energía del *gap* de cada vidrio y por tanto

diferentes transiciones electrónicas. Además, también puede observarse que no todos los vidrios se colorean, es decir la radiación no induce centros de color en todos los materiales ópticos, puesto que esa absorción inducida depende de la composición y estructura del material (Bishay, 1970).



Figura 5.7. Aspecto de los vidrios analizados antes y después de la exposición a la radiación gamma. A la izquierda el vidrio **NBK7**, el vidrio más oscurecido por la radiación. A la derecha de la imagen los vidrios que no presentan oscurecimientos.

Observando las variaciones de los parámetros elipsométricos (Figuras 1 a 6) no pueden deducirse directamente los cambios en las propiedades ópticas. Sin embargo, sí

se observa un cambio muy significativo en las curvas de transmisión en algunos de los vidrios.

Teniendo en cuenta estos cambios de transmitancias y la coloración (Figura 7) resulta obligado realizar un análisis en profundidad de los cambios inducidos por la radiación en los vidrios, es decir, determinar sus constantes ópticas y las posibles variaciones de éstas tras la radiación gamma.

En este sentido, la información que puede obtenerse tras la exposición de un vidrio a la radiación ionizante es el espectro de absorción inducido, que es la superposición de una o mas bandas de absorción (Bishay, 1970; Doyle et al, 2002), y la curva de crecimiento de absorción en función de la dosis total de radiación (Levy, 1960).

En el siguiente apartado se resuelve el espectro de absorción inducido por la radiación gamma en sus bandas individuales y se determina la curva de crecimiento de absorción para cada uno de los vidrios expuestos a las diferentes dosis totales de radiación gamma.

5.3.1 Análisis de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma

Presentamos a continuación (Figura 8) las curvas correspondientes a los espectros de transmisión de todos los vidrios antes de la radiación gamma y después de los cuatro escalones de dosis total, 50krad, 200krad, 800krad y 2Mrad.

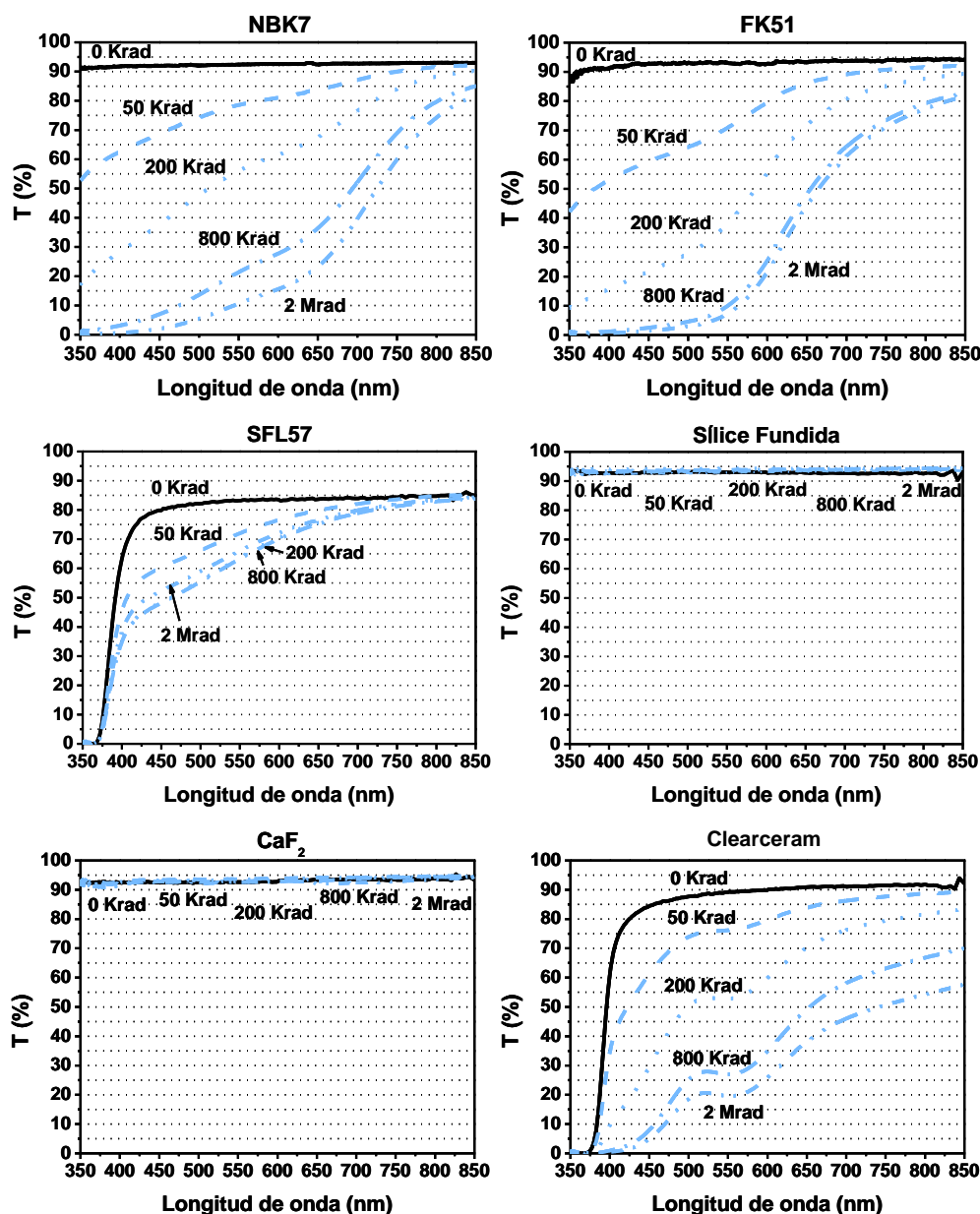


Figura 5.8. Espectros de transmisión de los vidrios estudiados tras la exposición a las diferentes dosis de radiación gamma. En la gráfica de la sílice fundida y el CaF₂ no se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

Analizando individualmente cada uno de los vidrios puede observarse cómo en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram, se produce una fuerte caída de la transmitancia a medida que aumenta la dosis total de radiación gamma, llegando incluso a valores cercanos a 0% de transmisión en la parte del rango espectral del ultravioleta cercano para dosis superiores a 800Krad. Para los vidrios sílice fundida y CaF₂, las variaciones en su transmitancia no son significativas, entre 1-2%, del mismo orden que la incertidumbre de medida por lo que no pueden atribuirse a un efecto de la radiación. Sin

embargo, el comportamiento de la transmitancia del SFL57 no sigue ninguno de los patrones anteriormente descritos. Su transmisión disminuye claramente a medida que aumenta la dosis total pero solo hasta un valor determinado, entre 200krad y 800krad, dosis superiores a 800krad hacen que la transmitancia empiece a aumentar (Figura 8). Es decir, cuando el vidrio se expone a una dosis total de radiación gamma de 2Mrad la absorción es inferior a la absorción del vidrio tras 200krad de radiación.

Este comportamiento puede explicarse por los procesos que se producen en el llenado de las bandas de absorción que induce la radiación (Griscom, 1985). Durante la irradiación se produce un fenómeno de competición entre el ritmo de generación de defectos y el ritmo de *annealing* de defectos (el término *annealing* se usa para denominar a cualquier proceso que reduce la población de defectos). Pueden ocurrir tres procesos diferentes de *annealing*: 1) *annealing* térmico, 2) *annealing* de radiación y 3) foto-blanqueamiento (fenómeno que ocurre en fibras y guías de onda radiadas). Si durante la irradiación solo se produce el primero de ellos, en el que la temperatura y velocidad de irradiación permanecen constantes, la concentración de defectos aumenta hasta la saturación para dosis totales de radiación elevadas. Pero si además ocurre el *annealing* de radiación, la absorción inducida permanece estable con el aumento de la dosis total de radiación, es decir, este *annealing* es el responsable de la “reparación” de los daños estructurales en la red en lugar simplemente de los procesos de recombinación de electrones y huecos. En el proceso de ionización los electrones libres pueden recombinarse con huecos, zonas de la red de carga positiva o pueden ser atrapados por impurezas ya presentes en el material originando los conocidos centros de color. Por tanto, además del posible *annealing* de radiación, en este vidrio puede estar ocurriendo que el proceso de recombinación de los electrones libres con los huecos sea más rápido que el propio proceso de creación de los centros (Levy, 1960).

En la ionización de los vidrios la radiación interacciona con los átomos de tres formas, produciendo foto-electrones, electrones Compton o pares positrón-electrón. En estas interacciones los electrones pueden perder energía al atravesar la red e interaccionar con electrones de enlaces débiles, o bien pueden ser expulsados de sus posiciones originales y moverse por la red o también pueden ser atrapados por impurezas o por huecos de la red (se recombinan). La naturaleza de los centros de color formados cuando los **electrones son capturados por defectos/impurezas** ignorando la

posible recombinación de electrones libres con los huecos, es la considerada para todos los vidrios estudiados aquí. Sin embargo, el comportamiento del vidrio SFL57 no puede ser explicado teniendo en cuenta esta suposición, es necesario considerar la recombinación de los electrones móviles con huecos estacionarios para explicar que a partir de una determinada dosis de radiación la creación de centros permanece en un nivel estable o incluso es algo inferior a la recombinación de estos, es decir, la pérdida de transmitancia permanece estable o no aumenta con la dosis total de radiación (Levy, 1960).

En todos los casos, la pérdida de transmisión en los vidrios se debe a la presencia de bandas de absorción inducidas por la radiación gamma y como puede verse en la Figura 7 corresponde a los vidrios que se ven coloreados/oscurecidos tras la radiación.

Determinación de las bandas de absorción a través de las medidas de transmisión

A continuación procederemos a determinar a través de las medidas de transmisión realizadas antes y después de los ensayos de radiación gamma las energías de las bandas de absorción, es decir determinaremos los centros de color que induce la radiación, así como la anchura de estas bandas y sus amplitudes para después comparar con las bandas de absorción obtenidas a través de las medidas elipsométricas.

Por otro lado, se determinarán las curvas de crecimiento de absorción de los vidrios tras ser expuestos a la radiación gamma.

Los vidrios que van a ser analizados son todos aquellos donde se observan efectos inducidos por la radiación en sus propiedades ópticas en el rango espectral de 350nm a 850nm. Por tanto, los vidrios sílice fundida y CaF₂ (VIS) quedan excluidos de este análisis.

Los resultados sobre estos vidrios verifican la conocida “resistencia” a la radiación que el vidrio de sílice fundido presenta, motivo por el cual los recubrimientos analizados en el capítulo 3 fueron depositados sobre sustratos de sílice fundida para determinar los posibles efectos de la radiación gamma en las propiedades ópticas de los recubrimientos.

La determinación de los centros de color, o bandas de absorción, se hace a partir de la parte compleja de la constante dieléctrica, ε_2 , la cual está relacionada con el coeficiente de absorción, α mediante la siguiente relación (Casas, 1983):

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2 \\ \varepsilon_2 &= 2 \cdot n(\lambda) \cdot \kappa \\ \kappa &= \frac{\lambda \cdot 10^{-7} \cdot \alpha}{4\pi}\end{aligned}\quad (5.4)$$

donde κ es el coeficiente de extinción y $n(\lambda)$ es la parte real del índice de refracción.

Las medidas experimentales de la transmitancia de los materiales nos permitirán determinar el coeficiente de absorción, α , de cada material teniendo en cuenta la siguiente relación (Casas, 1983):

$$\alpha(\lambda) = \frac{Ln(1/t_i(\lambda))}{L}\quad (5.5)$$

donde L es el espesor (cm) de la muestra y t_i es la transmitancia interna del sustrato.

La relación entre la transmisión total T y la transmitancia interna viene determinada por la relación (Baumeister et al, 1972):

$$T(\lambda) = \frac{t_i(\lambda) \cdot t_c^2(\lambda)}{1 - t_i^2(\lambda) \cdot r_c^2(\lambda)}\quad (5.6)$$

siendo t_c y r_c los coeficientes de transmisión y reflexión, respectivamente, definidos en las ecuaciones siguientes (Casas, 1983):

$$t_c = \frac{4 \cdot n(\lambda)}{(1 + n(\lambda))^2} \quad r_c = \frac{(1 - n(\lambda))^2}{(1 + n(\lambda))^2}\quad (5.7)$$

y donde $n(\lambda)$ es la parte real del índice de refracción dado por el catálogo de vidrios del fabricante.

Las variaciones de $n(\lambda)$ se supusieron despreciables con la radiación gamma. Esta suposición pudo comprobarse cierta a través de las medidas que se realizaron con

el refractómetro de Abbe (Tabla 2) y el análisis de las medidas elipsométricas que se mostrarán y se explicarán más adelante.

Los valores de las medidas experimentales de la parte real del índice de refracción para cada uno de los vidrios estudiados se muestran en la Tabla 2. Estos valores de ' n ' son para la longitud de onda 589.3nm, es decir, para la línea D del sodio y se midieron antes y después de cada uno de los escalones de radiación gamma. La incertidumbre en la medida no permite medir variaciones de ' n ' menores de 0.0005.

Tabla 5.2. Parte real del índice de refracción de todos los vidrios antes y después de ser expuestos a diferentes dosis totales de radiación gamma.

Vidrios	Antes γ ¹ 'n'	Después γ 50krad 'n'	Después γ 200krad 'n'	Después γ 800krad 'n'	Después γ 2Mrad 'n'
NBK7	1.5161±0.0004	1.5163±0.0004	1.5161±0.0004	1.5161±0.0004	1.5161±0.0004
FK51	1.4862±0.0004	1.4863±0.0004	1.4860±0.0004	1.4863±0.0004	1.4862±0.0004
SFL57	1.84 ²	No medido	No medido	No medido	No medido
F.Silica	1.4579±0.0004	1.4582±0.0004	1.4581±0.0004	1.4580±0.0004	1.4579±0.0004
CaF ₂	1.4333±0.0004	1.4335±0.0004	1.4332±0.0004	1.4333±0.0004	1.4331±0.0004
CCeram	1.5457±0.0005	1.5456±0.0005	1.5455±0.0005	1.5457±0.0005	1.5456±0.0005

¹ Ensayo radiación gamma

² Valor teórico, con la instrumentación utilizada no es posible medir índices de refracción mayores a 1.74.

La parte compleja del coeficiente dieléctrico (ϵ_2) del vidrio se ajusta mediante descomposición en bandas de absorción de forma gaussiana, las cuales corresponden a los centros de color generados por la radiación gamma, y por picos de absorción que ya estaban presentes en los vidrios antes de la exposición a la radiación. Los centros de color son nuevos niveles electrónicos de energía que normalmente no pertenecen a la banda de valencia ni a la banda de conducción, están localizados en el *gap* de energía. Las transiciones electrónicas inducidas por la radiación hacen aumentar las bandas de absorción, que en principio debería poseer formas lorentzianas (Wooten, 1972). Sin embargo, en el caso de matrices amorfas como los vidrios las interacciones con vibraciones atómicas y las inhomogeneidades de la estructura local conducen a bandas de absorción más anchas cuya forma se aproxima mejor a una gaussiana (Levy, 1960).

La Figura 9 muestra el coeficiente dieléctrico medido de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram después de ser expuestos a diferentes dosis totales de radiación gamma, el coeficiente dieléctrico resultante del ajuste teórico y su descomposición en las bandas de absorción presentes antes de la radiación y las que aparecen tras la

exposición a la radiación gamma. El eje de abscisas muestra la energía en electrón-voltios cuya conversión a unidades de longitud de onda (micras) se realiza siguiendo la ecuación de Planck (Hecht E., 2000):

$$E(eV) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (5.8)$$

Aunque el rango espectral de medida posible con la instrumentación disponible es de 350nm a 850nm, en el ajuste teórico de las curvas experimentales aparecen longitudes de onda por debajo de 350nm (3.5eV) para poder incluir el borde de absorción típico de un vidrio y posibles bandas de absorción presentes en la zona del UV del material y que se reflejan en el rango espectral visible. El coeficiente dieléctrico teórico se obtiene de la suma de la bandas de absorción en las que se descompone. El vidrio NBK7 se descompone en 4 bandas, el FK51 en 5 bandas y el vidrio Clearceram en 6 bandas, aunque no todas ellas son inducidas por la radiación, como se explica más adelante.

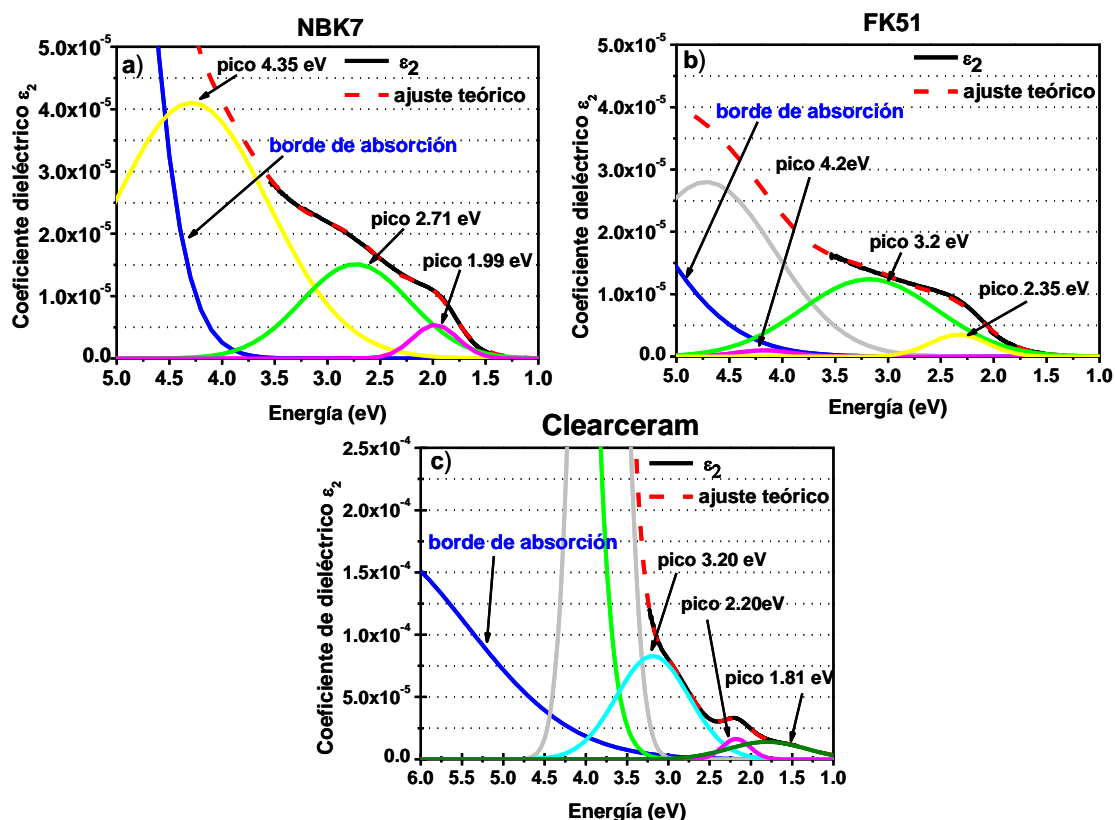


Figura 5.9. Descomposición ϵ_2 en bandas Gaussianas, a) vidrio **NBK7** después de exposición a radiación- γ dosis total de **200krad**, b) vidrio **FK51** después de exposición a radiación- γ dosis total de **50krad**, c) vidrio **Clearceram** después de exposición a radiación- γ dosis total de **800krad**.

Como se observa en la Figura 9, el modelo de bandas utilizado (línea roja discontinua) reproduce fielmente los resultados experimentales (línea negra continua, de 3,54 eV hasta 1.46eV). Estas figuras sólo muestran la descomposición en bandas para una de las dosis totales de radiación gamma de cada vidrio. Sin embargo, en la determinación de las bandas han sido analizadas todas las dosis de radiación de cada vidrio, disminuyendo de esta forma la incertidumbre en la determinación de las mismas (se puede dar el caso que en función de las dosis total de radiación algunas bandas queden enmascaradas). Los valores de la posición y la anchura (E_c y ω) de estas bandas de absorción para todas las dosis de radiación no cambian con la dosis total de radiación recibida, y además, están asociadas a la composición particular de cada vidrio. La energía de radiación siempre es la misma, sólo varían las dosis totales, se observa que las bandas están asociadas a la composición de material al interactuar con la radiación. Sin embargo, la amplitud, 'A', de cada banda de absorción sí experimenta una variación en función de la dosis total de radiación, aumentando con ésta, tal y como se puede ver en la Figura 10.

En el eje de ordenadas de la Figura 10 se muestra la amplitud de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma en los vidrios analizados en función de la dosis total de radiación, mientras que el eje de abscisas representa, la posición y anchura de las bandas de absorción.

Esta conclusión, **la posición y anchura de las bandas de absorción no cambian con la dosis total de radiación**, además de resultar comprobada experimentalmente, coincide con los estudios realizados por otros autores (Levy, 1960; Bishay, 1970; Mashkov et al. 1996).

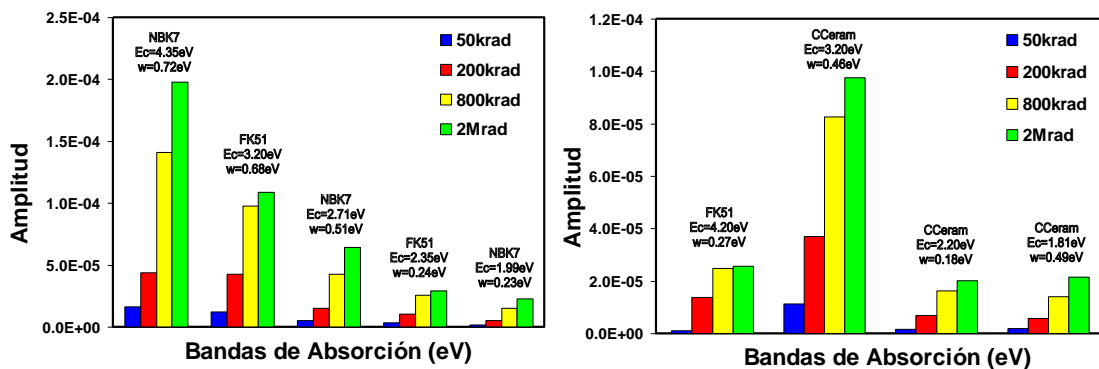


Figura 5.10. Crecimiento de la amplitud de las bandas de absorción generadas por la radiación en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram en función de las diferentes dosis totales de radiación gamma.

Después de identificar las bandas, la absorción total de los vidrios tras la radiación gamma puede describirse como una superposición (suma) de bandas de absorción individuales (j) de naturaleza gaussiana de energía E_j , anchura ω_j y amplitud A_j (Ward, 1994):

$$\varepsilon_2(E) = \sum_j A_j \cdot e^{-\frac{(E-E_{c_j})^2}{2\omega_j^2}} \quad (5.9)$$

donde E_{c_j} es la energía del pico/banda.

La Tabla 3 recoge los valores de las energías, E , y anchuras de las bandas de absorción, ω , de los vidrios estudiados que se han visto afectados por la radiación gamma. El ancho de banda, ω se relaciona con la anchura a media altura de la banda (FWHH “*Full Width at Half High*”), Br , mediante la siguiente expresión (Ward, 1994):

$$Br = 2\sqrt{\ln 4} \cdot \omega \quad (5.10)$$

Estos centros de absorción son propios de cada material y la energía de la banda y anchura no dependen de la dosis total de radiación, como se comprobó experimentalmente. Los centros dependen de diversos factores como son la estructura del defecto de absorción del material, sus alrededores locales y la energía de la fuente de radiación gamma, en nuestro caso fuente de Co^{60} , factores todos ellos comunes para las distintas dosis totales de radiación gamma estudiadas (Bishay, 1970).

Fijándonos en dicha Tabla 3 observamos que el vidrio NBK7 presenta 4 bandas de absorción. La banda número cuatro representa el borde de absorción del vidrio mientras que las tres primeras aparecen tras la radiación gamma, es decir, son los centros de color inducidos por la radiación. En el caso del vidrio FK51 se observa un comportamiento similar, la banda número cuatro representa el borde de absorción, y tres bandas más que aparecen tras la radiación gamma. La banda número cinco no es un centro de color inducido por la radiación pues ya estaba presente en el material antes de la exposición. Tras la irradiación del vidrio Clearceram se observa la aparición de tres nuevas bandas de absorción, bandas 1, 2 y 3. Las bandas 4 y 5 ya estaban presentes en el vidrio antes de la radiación al igual que la banda 6 que representa el borde de absorción propio del vidrio.

Tabla 5.3. **Energía** central y **anchura** de las **bandas de absorción** determinados por ajustes de las medidas de **transmisión** para cada uno de los vidrios analizados. En negro figuran las bandas inducidas por la radiación, en azul el borde de absorción y en rojo aquellas presentes antes de la irradiación.

Vidrios		Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5	Banda 6
NBK7	E (eV)	4.35 ± 0.06	2.71 ± 0.07	1.99 ± 0.03	5.77		
	ω (eV)	0.72 ± 0.04	0.51 ± 0.04	0.23 ± 0.02	0.547		
	Br (eV)	1.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.54 ± 0.05	1.29		
FK51	E (eV)	4.2 ± 0.2	3.2 ± 0.1	2.35 ± 0.02	6.29	4.71 ± 0.09	
	ω (eV)	0.27 ± 0.01	0.68 ± 0.08	0.24 ± 0.02	0.85	0.62 ± 0.08	
	Br (eV)	0.64 ± 0.02	1.6 ± 0.2	0.57 ± 0.05	2	1.4 ± 0.2	
Clearceram	E (eV)	1.81 ± 0.17	2.20 ± 0.04	3.20 ± 0.04	3.84 ± 0.08	5.62 ± 0.07	6.72
	ω (eV)	0.49 ± 0.02	0.18 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.23 ± 0.04	0.53 ± 0.03	1.28
	Br (eV)	1.15 ± 0.04	0.42 ± 0.03	1.08 ± 0.06	0.54 ± 0.09	1.25 ± 0.07	3.01

La Figura 10 muestra claramente cómo la amplitud de las bandas de absorción para los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram crece a medida que la dosis de radiación gamma aumenta. El crecimiento más significativo de la amplitud de las bandas de absorción frente a la dosis total de radiación ocurre hasta la dosis total de 800krad. A partir de esta dosis el crecimiento de la amplitud de las bandas de absorción es menor incluso para alguna banda, como la centrada en 4.2eV del vidrio FK51, el crecimiento después de 800krad es prácticamente inapreciable, es decir, la concentración de centros no aumenta. La banda de absorción se satura para esa dosis de radiación indicando que este tipo de centro de color resulta de un proceso de reorganización electrónica, no se ha producido radiolíticamente o por procesos de desplazamiento. Estos procesos se explicarán en la sección 5.4 , aunque la finalidad de este trabajo de investigación no es el análisis de los procesos que pueden originar los centros de color, sino el efecto de la presencia de dichos centros en el comportamiento de las propiedades ópticas de los materiales.

De este primer análisis de los vidrios expuestos a radiación gamma y teniendo en cuenta que la variación de las bandas de absorción con la dosis de radiación sólo se observa en la amplitud de los picos gaussianos, tal y como se muestra en la Figura 10, se propone una función exponencial (11) de primer orden (Gusarov et al, 2002 (a)) para describir el crecimiento de la amplitud de cada banda de absorción (A_j) inducida por la radiación gamma en función de la dosis total de radiación,

$$A_j(D) = Q_0 + c_{0j} \left(1 - e^{-\frac{D}{c_{1j}}} \right) \tag{5.11}$$

donde D es la dosis total de radiación γ en krad, c_{0j} y c_{1j} constantes de decaimiento que dependen del tipo de vidrio y Q_0 la amplitud del pico de absorción presente en el vidrio antes de ser expuesto a la radiación gamma.

El resultado del ajuste de los datos experimentales a esta función se muestra en las curvas de la Figura 11. El ajuste se realizó mediante el método de mínimos cuadrados no lineal basado en el algoritmo de Levenberg-Marquardt (Press et al, 1992) de las amplitudes de los picos Gaussianos para cada uno de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram conseguidos con la función exponencial de primer orden citada anteriormente (11).

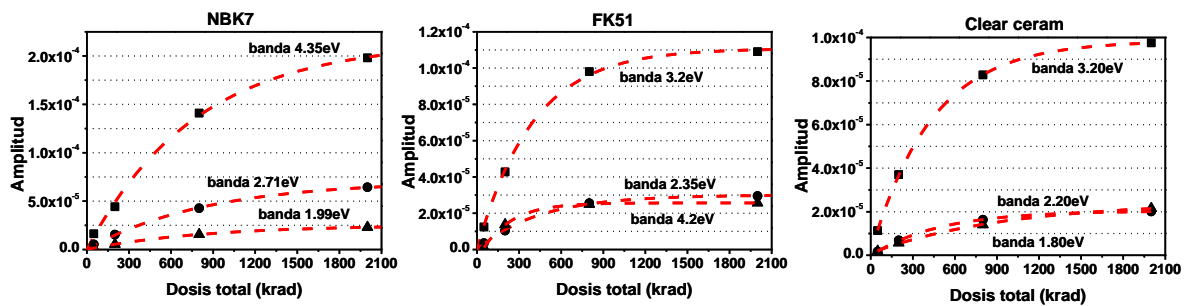


Figura 5.11. Amplitud de los picos Gaussianos después de la radiación γ versus dosis total de radiación. La línea discontinúa roja representa el ajuste de las amplitudes frente a la radiación con la función exponencial de primer orden propuesta.

La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos de las constantes de la función de ajuste (11) para las bandas de absorción inducidas por la radiación así como la alta correlación del modelo con los datos experimentales observables a través de χ^2 , parámetro que indica la desviación de los datos teóricos con respecto a los datos experimentales (método de “*minimización de chi-square*”) y del coeficiente de determinación R^2 cuyo valor puede variar entre 0 y 1. El valor más próximo a 1 significa el mejor ajuste (Bevington, 1969).

Tabla 5.4. Constantes de ajuste de la función exponencial de primer orden de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram.

	NBK7			FK51			Clearceram		
Pico	4.35 eV	2.71 eV	1.99 eV	4.2 eV	3.2 eV	2.35 eV	3.20 eV	2.20 eV	1.80 eV
c_0 ($\times 10^{-5}$)	21 ± 1	7.000 ± 0.002	3.00 ± 0.04	3.000 ± 0.004	11.1 ± 0.2	3.0 ± 0.1	11.00 ± 0.04	2.00 ± 0.02	2.00 ± 0.01
c_1	772 ± 123	918 ± 1	885 ± 37	208 ± 1	378 ± 31	428 ± 59	434 ± 5	487 ± 21	962 ± 113
Q_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
χ^2	$3.8 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$2.9 \cdot 10^{-14}$	$4.6 \cdot 10^{-16}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	$8.1 \cdot 10^{-13}$	$6.8 \cdot 10^{-14}$	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$2.3 \cdot 10^{-13}$
R^2	0.99823	1	0.9999	1	0.99936	0.99817	0.99999	0.99983	0.99901

A través de esta función se puede establecer una relación directa entre el crecimiento de la amplitud de las bandas de absorción con la dosis de radiación gamma. Si cada banda de absorción se debiera a un defecto, bien presente ya en la red bien inducido por la radiación, la absorción se controlaría por la cantidad de defectos presentes, teniendo en cuenta que el balance es positivo en el lado de la producción de defectos frente a la recuperación de estos durante la irradiación (Levy, 1960; Griscom, 1985; Gusarov et al, 2002 (a)). En este estudio se consideran por separados los dos efectos, la absorción inducida y la recuperación. Por tanto, con la función anterior somos capaces de predecir las pérdidas de transmisión de un tipo de vidrio para una dosis de radiación gamma determinada.

Incertidumbres

Llegados a este punto conviene indicar que existen incertidumbres en la determinación precisa de las bandas de absorción. La principal incertidumbre se debe a que el espectro contiene bandas anchas de baja intensidad que pueden resultar indetectables o bandas cercanas o en el rango espectral del ultravioleta donde no tenemos medidas. Otra es que las bandas crezcan a diferentes velocidades siendo detectables únicamente cuando el espécimen haya recibido largas exposiciones. También, existe la posibilidad de que las bandas no sean estrictamente gaussianas. En nuestro caso todas las bandas son detectadas aunque algunas de ellas son muy bajas limitando por ello su estudio durante la relajación, como ocurre para la banda centrada en 4.2eV (295nm) del vidrio FK51.

Determinación bandas de absorción a través de las medidas elipsométricas

Para eliminar las incertidumbres anteriores recurriremos a la caracterización elipsométrica realizada en el rango espectral de 200nm a 1000nm (recuérdese que esta técnica no es utilizada comúnmente en este tipo de análisis, como ya se dijo en el capítulo 2, la elipsometría es una potente técnica de caracterización óptica muy utilizada en la caracterización de recubrimientos) tratando de confirmar por esta técnica las mismas bandas que aquellas determinadas mediante las medidas de transmisión. Es más, con esta técnica se completará el estudio de las bandas de absorción generadas e inducidas por la radiación gamma ya que además nos permitirá analizar la influencia de la radiación espacial en otras propiedades ópticas, como son la parte real del índice de refracción, rugosidad superficial, etc.

Como se ha comentado en otros capítulos, la elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización óptica indirecta que precisa de la construcción de un modelo teórico que se ajuste a los datos experimentales.

El modelo teórico propuesto para simular el comportamiento de los vidrios antes de ser expuestos a la radiación gamma y utilizado en el ajuste de los datos experimentales consiste en un sustrato de 5mm de espesor cuyo índice de refracción sigue la ley de dispersión de Cauchy (Palik, 1998).

$$\begin{aligned}\tilde{n} &= n + i \cdot k \\ n(\lambda) &= A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \\ k &= \rho \cdot e^{D_k \cdot 1.24 \cdot \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\delta}\right)}\end{aligned}\quad (5.12)$$

donde ρ es la amplitud del coeficiente de extinción, D_k el factor exponencial y δ el borde de absorción del vidrio.

En el caso de los vidrios FK51 y Clearceram, se añadirán, además, al modelo anterior dos picos de absorción representados por una función gaussiana (13). Estas bandas de absorción ya están presentes en los materiales antes de la irradiación.

$$\begin{aligned}\tilde{\varepsilon} &= \varepsilon_1 + i \cdot \varepsilon_2 \\ \varepsilon_{2j} &= A_j e^{\left(\frac{-(E'-E_j)}{2\sqrt{Ln2}}\right)^2} + A_j e^{\left(\frac{-(E'+E_j)}{2\sqrt{Ln2}}\right)^2}\end{aligned}\quad (5.13)$$

Ajustaremos a continuación los datos experimentales correspondientes a los ángulos elipsométricos (Ψ , Δ) y las medidas de transmisión y despolarización al modelo teórico creado. Los efectos de las reflexiones de la cara posterior de los sustratos, por ser transparentes en todo el rango espectral estudiado, también han sido incluidos en el modelo teórico. En este caso no fue necesario colocar las muestras de vidrios sobre vidrios esmerilados y líquido de índices para eliminar las reflexiones de la cara posterior pues con este elipsómetro, VASE, es posible simularlas en los modelos (Manual de usuario Elipsómetro J. A. Woollam Co., Inc) utilizando las medidas de despolarización adicionales.

A continuación se muestran los ángulos elipsométricos (Ψ , Δ) de los vidrios estudiados antes de ser expuestos a radiación gamma (líneas negras) y la curva de ajuste creada a partir del modelo teórico propuesto para cada vidrio (líneas rojas).

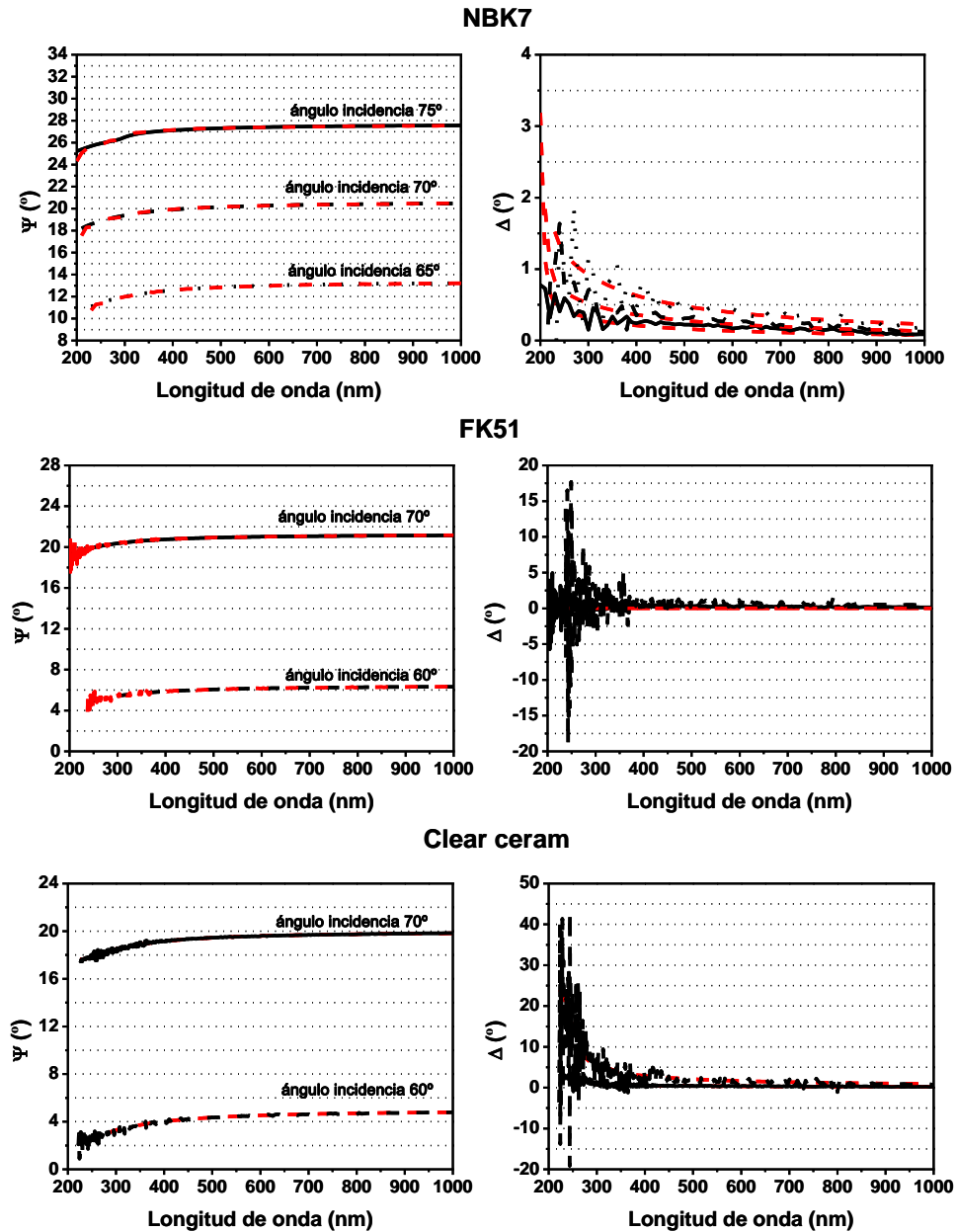


Figura 5.12. Datos experimentales de los parámetros elipsométricos Ψ y Δ medidos a diferentes ángulos de incidencia (líneas negras) y ajuste a estos datos con los modelos teóricos (línea roja discontinua) propuestos para los vidrios antes de ser expuestos a radiación gamma. Ambas curvas se encuentran superpuestas.

Como puede observarse la Figura 12 las curvas obtenidas con el modelo teórico se ajustan perfectamente a los datos experimentales con un error en el ajuste dado en la Tabla 5. La bondad del ajuste se evalúa a través del error cuadrático medio (MSE) que

representa la diferencia entre los valores medidos y los valores predichos por el modelo. Un valor próximo a uno es indicador de la buena calidad del ajuste. Además, también se han tenido en cuenta otras funciones matemáticas (no incluidas en la tabla) indicadoras de un buen ajuste como son la matriz de correlación entre los parámetros o los límites de confianza (Woollam et al 1999 (a)).

Tabla 5.5. Error cuadrático medio del ajuste de los datos experimentales elipsométricos al modelo teórico propuesto.

Vidrios	MSE				
	Antes γ ¹	Después γ 50krad	Después γ 200krad	Después γ 800krad	Después γ 2Mrad
NBK7	0.5296	0.4184	0.7072	0.6839	0.7419
FK51	0.6367	0.8124	0.8911	0.8679	0.802
Clearceram	0.7336	0.7597	0.8532	0.7747	0.8226

¹ Ensayo radiación gamma

Los valores obtenidos de los coeficientes de Cauchy para cada vidrio tras el ajuste de las medidas elipsométricas al modelo teórico antes y después de cada escalón de radiación gamma se presentan en la Tabla 6.

Tabla 5.6. Coeficientes de Cauchy de los vidrios estudiados determinados experimentalmente a partir de las medidas elipsométricas.

Vidrios	Coefficientes de Cauchy	Antes γ ¹	Después γ 50krad	Después γ 200krad	Después γ 800krad	Después γ 2Mrad
NBK7	An	1.5024 ± 0.0003	1.5027 ± 0.0003	1.5024 ± 0.0001	1.5026 ± 0.0001	1.5023 ± 0.0001
	Bn	$(465 \pm 7) \cdot 10^{-5}$	$(474 \pm 7) \cdot 10^{-5}$	$0.00475 \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$0.00473 \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$0.00478 \pm 5 \cdot 10^{-5}$
	ρ	$(180 \pm 7) \cdot 10^{-5}$	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
	D_k	5.02 ± 0.03	5.02	5.02	5.02	5.02
	δ (eV)	5.51	5.51	5.51	5.51	5.51
FK51	An	1.4773 ± 0.0002	1.4779 ± 0.0002	1.4783 ± 0.0001	1.4786 ± 0.0002	1.4784 ± 0.0001
	Bn	$(3 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.94 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(2.85 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(2.78 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(2.69 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
	Cn	$(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-5}$	$(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(3.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$
Clearceram	An	1.5260 ± 0.0003	1.5266 ± 0.0002	1.5262 ± 0.0001	1.5264 ± 0.0001	1.5259 ± 0.0001
	Bn	$(52 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$(50 \pm 7) \cdot 10^{-5}$	$(506 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$(512 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(513 \pm 5) \cdot 10^{-5}$
	Cn	0	$(23 \pm 6) \cdot 10^{-6}$	$(14 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	0	$(11 \pm 4) \cdot 10^{-6}$
	ρ	$(15 \pm 9) \cdot 10^{-5}$	0.00015	0.00015	0.00015	0.00015
	D_k	1.9 ± 0.2	1.9	1.9	1.9	1.9
	δ (eV)	5.66	5.66	5.66	5.66	5.66

¹ Ensayo radiación gamma

Hay que hacer notar que los datos experimentales de los ángulos elipsométricos aquí presentados fueron tomados nueve meses (NBK7), quince meses (FK51) y diecisiete meses (Clearceram) después de ser expuestos a la radiación gamma. Téngase

en cuenta que tras estos meses el efecto producido por la radiación puede haber disminuido o incluso desaparecer. Como se demuestra y explicará más adelante, los efectos de la radiación sobre las propiedades ópticas de los vidrios después de esos meses no habían desaparecido aunque sí se observó cierta tendencia de las constantes ópticas a recuperar sus valores iniciales (Gusarov et al, 2002 (a); Kundu et al, 2000).

El modelo teórico propuesto para el ajuste de los datos experimentales de las muestras irradiadas incluye los picos de absorción que la radiación gamma induce en los materiales. Estos picos de absorción corresponden a los centros de color generados por la radiación y se introducen en el modelo como osciladores de forma gaussiana. Estos modelos teóricos se basan en la *Teoría de Osciladores Generalizados* la cual representa la función dieléctrica de un material como una suma lineal de términos reales o complejos, “osciladores”, cada uno de los cuales es función de la energía del fotón. Los modelos de osciladores se utilizan habitualmente para simular las vibraciones en una red, el movimiento de cargas o las transiciones electrónicas en un material, tal y como ocurre con los centros de color (Seminario Elipsometría Woollam Co., Inc, 2008; Woollam et al, 1999 (b)). Un oscilador gaussiano es una función compleja, la parte imaginaria modela una absorción Gaussiana y la parte real es su transformación Kramers-Kronig (1). Es decir, se está simulando la parte compleja del coeficiente dieléctrico del material ϵ_2 (13), consistente con la parte real del coeficiente dieléctrico ϵ_1 a través de las relaciones de Kramers-Kronig (Ward, 1994).

En nuestro caso se hallaron tres picos de absorción gaussianos, correspondientes a los centros de color inducidos por la radiación gamma en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram, según se muestra en la Figura 9. Los valores hallados para las energías de los picos (E_j) y las anchuras a media altura (Br_j) de las bandas de absorción se muestran en la Tabla 7.

Tabla 5.7. **Energía central E y anchura Br** , en eV, de las **bandas de absorción** determinados por ajuste de las medidas **elipsométricas** para cada uno de los vidrios analizados.

Vidrios		Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
NBK7	E (eV)	4.43 ± 0.04	2.83 ± 0.05	2.01 ± 0.01		
	Br (eV)	1.7 ± 0.1	1.36 ± 0.07	0.52 ± 0.04		
FK51	E (eV)	4.02 ± 0.03	3.29 ± 0.05	2.35 ± 0.02	6.23 ± 0.06	4.73 ± 0.05
	Br (eV)	0.6 ± 0.1	1.79 ± 0.06	0.56 ± 0.07	1.7 ± 0.2	1.27 ± 0.02
Clearceram	E (eV)	3.6 ± 0.1	2.17 ± 0.05	1.60 ± 0.08	5.61	3.87
	Br (eV)	1.6 ± 0.2	0.58 ± 0.07	0.8 ± 0.1	1.24 ± 0.04	0.500 ± 0.009

Estos valores están de acuerdo con los obtenidos con las medidas de transmisión (Tabla 3) tal y como puede observarse en la Tabla 8. Esta tabla muestra la comparativa entre la energía y la anchura a media altura de las bandas de absorción determinadas a través de las medidas de transmisión y de la elipsometría espectroscópica.

Tabla 5.8. Energía central E y anchura Br , en eV, de las bandas de absorción determinados por ajuste de las medidas elipsométricas (azul) y de las de transmisión (negro).

Vidrios		Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
NBK7	E (eV)	4.35 ± 0.06	2.71 ± 0.07	1.99 ± 0.03		
		4.43 ± 0.04	2.83 ± 0.05	2.01 ± 0.01		
	Br (eV)	1.7 ± 0.1	1.2 ± 0.1	0.54 ± 0.05		
		1.6 ± 0.1	1.36 ± 0.07	0.52 ± 0.04		
FK51	E (eV)	4.2 ± 0.2	3.2 ± 0.1	2.35 ± 0.02	6.29 ± 0.06	4.71 ± 0.09
		4.02 ± 0.03	3.29 ± 0.05	2.35 ± 0.02	6.23 ± 0.06	4.73 ± 0.05
	Br (eV)	0.64 ± 0.02	1.6 ± 0.2	0.57 ± 0.05	2.0 ± 0.1	1.4 ± 0.2
		0.6 ± 0.1	1.79 ± 0.06	0.56 ± 0.07	1.7 ± 0.2	1.27 ± 0.02
Clearceram	E (eV)	1.81 ± 0.17	2.20 ± 0.04	3.20 ± 0.04	5.62	3.84
		1.60 ± 0.08	2.17 ± 0.05	3.6 ± 0.1	5.61	3.87
	Br (eV)	1.15 ± 0.04	0.42 ± 0.03	1.08 ± 0.06	1.25	0.54
		0.8 ± 0.1	0.58 ± 0.07	1.6 ± 0.2	1.24 ± 0.04	0.500 ± 0.009

La siguiente Tabla 9 muestra los valores de las amplitudes de los picos gaussianos (A_j), mayores cuanto mayor es la dosis de radiación total recibida.

Se concluye por tanto que el coeficiente de extinción (κ) y el coeficiente de absorción (α) aumentan con la dosis total de radiación gamma (Figura 13).

Los resultados obtenidos para ' E ' y ' Br ' mediante elipsometría (medidas realizadas posteriormente) son concordantes con los hallados a través de las curvas de transmisión. Esta conclusión es importante porque viene a confirmar que la técnica elipsométrica reproduce la posición y anchura de los centros de color encontrados para cada vidrio a través de las medidas de transmisión (Tabla 8). Los valores de la amplitud (A_j) de cada pico gaussiano obtenidos y mostrados en la Tabla 9 ponen de manifiesto que el proceso de relajación natural de las muestras irradiadas sólo introduce un decaimiento de la amplitud, manteniéndose la posición y la anchura de cada banda de absorción.

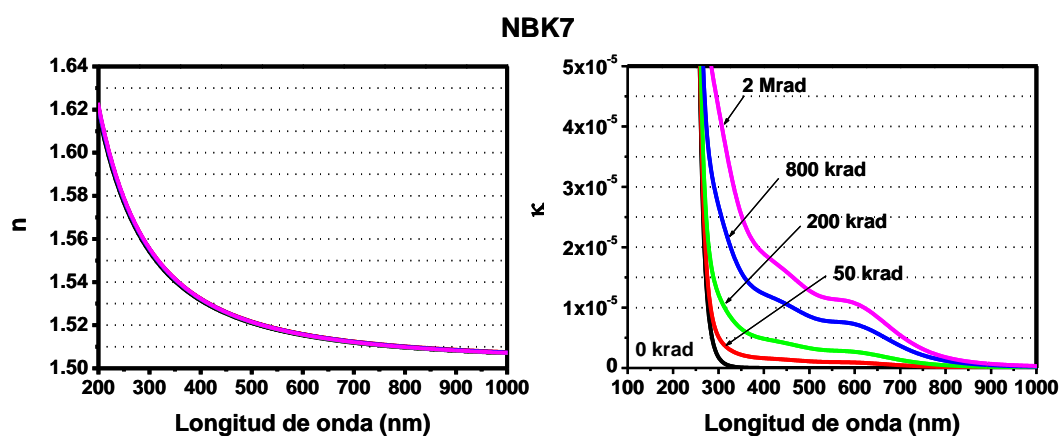
El siguiente paso será presentar los resultados del ajuste del modelo teórico. La Tabla 9 muestra la evolución de la amplitud de las bandas de absorción con la dosis total de radiación mientras que la Figura 13 muestra la evolución de las constantes ópticas, parte real del índice de refracción y constante de extinción, en función de la

dosis de radiación tras haber pasado un tiempo de la exposición a la radiación. Los parámetros ajustados que aparecen con la palabra “*fijado*” se mantienen constantes al suponer que no cambian tras la radiación. Obsérvese en la Figura 13 cómo la parte real del índice de refracción (figuras de la izquierda) no se vio afectada por la radiación gamma por encima de la tercera cifra significativa, precisión del elipsómetro, mientras que el coeficiente de extinción (figuras de la derecha) muestra cambios considerables siendo mayor cuando la dosis total de radiación recibida es igualmente mayor.

Tabla 5.9. Amplitud de las bandas de absorción y su dependencia con la dosis de radiación tras el ajuste al modelo teórico propuesto.

Vidrios	Amplitud Bandas	Antes γ ¹	Después γ 50krad	Después γ 200krad	Después γ 800krad	Después γ 2Mrad
NBK7	A ₁		$(110 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(350 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(840 \pm 7) \cdot 10^{-7}$	$(140 \pm 2) \cdot 10^{-6}$
	A ₂		$(37 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(1090 \pm 6) \cdot 10^{-8}$	$(280 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(420 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
	A ₃		$(12 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(360 \pm 7) \cdot 10^{-8}$	$(1030 \pm 9) \cdot 10^{-8}$	$(150 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
FK51	A ₁		$(6 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(25 \pm 9) \cdot 10^{-7}$	$(14 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(27 \pm 1) \cdot 10^{-6}$
	A ₂		$(448 \pm 6) \cdot 10^{-8}$	$(126 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(298 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(385 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
	A ₃		$(7 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(20 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(50 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(52 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
	A ₄	$(228 \pm 7) \cdot 10^{-7}$	$(294 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(46 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-4}$ <i>fijado</i>
	A ₅	$(11 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(160 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(315 \pm 9) \cdot 10^{-7}$	$3.15 \cdot 10^{-5}$ <i>fijado</i>	$3.15 \cdot 10^{-5}$ <i>fijado</i>
C.Ceram	A ₁		$(74 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(189 \pm 5) \cdot 10^{-7}$	$(355 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(436 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
	A ₂		$(10 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(24 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(51 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(75 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
	A ₃		$(10 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(26 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(66 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(120 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
	A ₄	0.08 ± 0.005	0.08 <i>fijado</i>	0.08 <i>fijado</i>	0.08 <i>fijado</i>	0.08 <i>fijado</i>
	A ₅	$(34 \pm 4) \cdot 10^{-4}$	$34 \cdot 10^{-4}$ <i>fijado</i>	$34 \cdot 10^{-4}$ <i>fijado</i>	$34 \cdot 10^{-4}$ <i>fijado</i>	$34 \cdot 10^{-4}$ <i>fijado</i>

¹ Ensayo radiación gamma



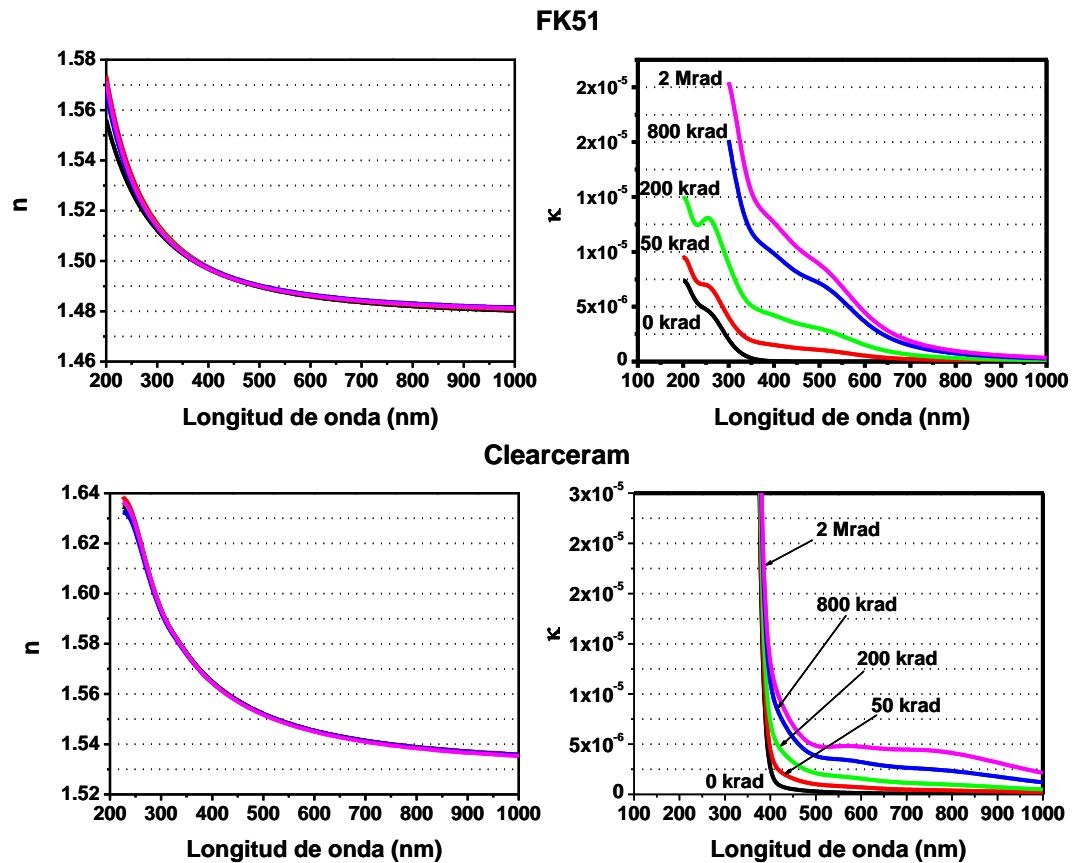


Figura 5.13. Índice de refracción complejo de los vidrios antes y después de cada dosis de radiación γ medido después de 9 meses para NBK7, después de 15 meses para FK51 y después de 17 meses para el Clearceram.

Las curvas obtenidas muestran la influencia de la radiación gamma en las constantes ópticas de los vidrios estudiados. Las variaciones de la parte real del índice de refracción n pueden considerarse despreciables a lo largo de todo el rango espectral estudiado [$n(\lambda=583\text{nm})=1.516$ para el NBK7, $n(\lambda=583\text{nm})=1.486$ para el FK51 y $n(\lambda=583\text{nm})=1.546$ para el Clearceram)], coincidiendo con las medidas realizadas con el refractómetro de Abbe (Tabla 2). Por lo tanto, la hipótesis de que la variación de n es despreciable después de las dosis totales de radiación γ aquí estudiadas y la cual es usada para el cálculo del coeficiente de absorción a partir de la medida de transmisión se muestra plenamente válida.

Sin embargo, la parte imaginaria del índice de refracción κ cambia de forma manifiesta con la radiación gamma, variando en función de la dosis total de radiación y con el tiempo transcurrido tras la irradiación.

Las amplitudes de los picos (A_j) en función de la dosis total de radiación de las muestras de NBK7, FK51 y Clearceram medidas después de 9, 15 y 17 meses tras la irradiación, respectivamente, se pueden ajustar también a través de una función exponencial creciente (11) de primer orden por mínimos cuadrados. Esto implica que la recuperación de las amplitudes de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma en los vidrios también sigue una exponencial creciente de primer orden. El ajuste se muestra en la siguiente Figura 14. Este resultado nos permitirá validar la hipótesis que se presentará más adelante en la determinación de la función de dos variables, según la cual la recuperación de las bandas de absorción sigue una función exponencial de primer orden.

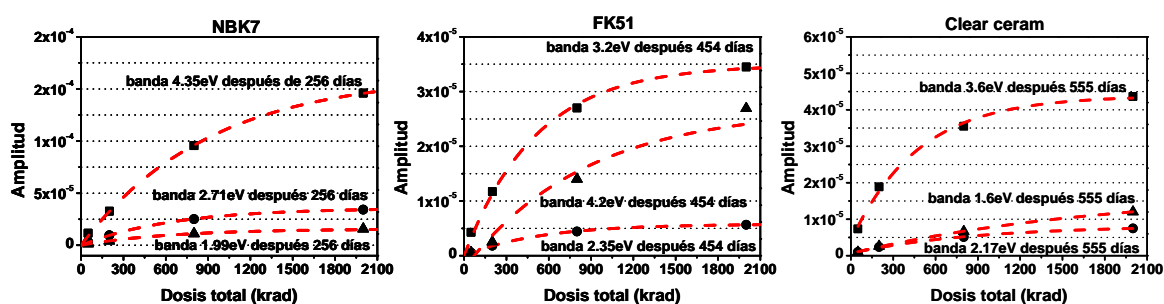


Figura 5.14. Recuperación de las amplitudes de los picos Gaussianos inducidos por la radiación tras 9 meses de la radiación γ para el NBK7, después de 15 meses para el FK51 y después de 17 meses para el Clearceram versus dosis total de radiación. La línea discontinua roja representa el ajuste de las amplitudes frente a la radiación con la función exponencial de primer orden propuesta.

Los resultados de las constantes de la función exponencial obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 10. Obsérvese la buena correlación de los datos con el modelo a través de los valores de R^2 y χ^2 (Bevington, 1969).

Tabla 5.10. Constantes de ajuste de la función exponencial de primer orden de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram tras 9, 15 y 17 meses, respectivamente, a la exposición de radiación γ .

	NBK7			FK51			Clearceram		
Pico	4.35 eV	2.71 eV	1.99 eV	4.2 eV	3.2 eV	2.35 eV	3.20 eV	2.20 eV	1.80 eV
c_0 ($\times 10^{-5}$)	16.04 \pm 0.4	3.58 \pm 0.09	1.57 \pm 0.03	3.0 \pm 0.2	3.49 \pm 0.09	0.578 \pm 0.005	4.0 \pm 0.2	8.2 \pm 0.5	2.0 \pm 0.2
c_1	904 \pm 32	650 \pm 27	644 \pm 23	860 \pm 200	509 \pm 11	538 \pm 2	478 \pm 92	879 \pm 157	1833 \pm 409
Q_0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
χ^2	1.0 $\cdot 10^{-12}$	1.2 $\cdot 10^{-14}$	7.9 $\cdot 10^{-16}$	6.6 $\cdot 10^{-12}$	4.1 $\cdot 10^{-14}$	1.2 $\cdot 10^{-15}$	2.8 $\cdot 10^{-12}$	4.8 $\cdot 10^{-14}$	6.5 $\cdot 10^{-14}$
R^2	0.99991	0.99998	0.99999	0.97016	0.99993	0.99993	0.99648	0.99808	0.99911

La siguiente sección analiza la evolución con el tiempo de los cambios sufridos por las constantes ópticas de los vidrios.

5.3.2 Evolución temporal de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma

Como se ha presentado en el apartado anterior queda demostrado que los cambios de las propiedades ópticas de los vidrios sometidos a radiación gamma evolucionan con el tiempo tras la irradiación. El conocimiento y capacidad de predicción de esta evolución cobran importancia para prevenir la degradación de las prestaciones ópticas de la instrumentación espacial embarcada en satélites.

En esta línea el presente apartado tiene como objetivo complementar la investigación presentada en el apartado anterior a través del estudio de la evolución de las propiedades ópticas determinadas con el tiempo. Más concretamente, se pretende estudiar la evolución temporal de los centros de color generados por la radiación gamma una vez que dejan de ser expuestos a la radiación (efectos de relajación). Como se comprobó en la sección anterior dicha evolución se observa para todas las dosis totales de radiación. Debido a ello se han seleccionado para este estudio únicamente muestras de vidrio expuestas a una dosis total de radiación γ intermedia, concretamente de 800krad, limitando el estudio temporal a un periodo de 6 meses consecutivos. Después de estos 6 meses, y en un máximo de 17 meses, se incluyó un análisis adicional dependiendo del tipo de vidrio. Este estudio reveló que las amplitudes de los picos de absorción generados por la radiación decaen de forma natural a lo largo de los meses.

Como vimos, la amplitud de los picos de absorción está relacionada con la concentración de centros de color generados por la radiación en los materiales.

Los espectros de transmisión y los ángulos elipsométricos de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram se midieron en diez instantes diferentes a lo largo de un período de nueve meses, en diez instantes diferentes en un período de quince meses y en diez instantes diferentes en un período de diecisiete meses tras la exposición a la radiación γ , respectivamente. En este sentido, el objetivo era determinar la relación que permita estimar el comportamiento de las propiedades ópticas de los vidrios tras la exposición a la radiación gamma. Observando la evolución con el tiempo de los espectros de transmisión en la Figura 15 (figuras de la izquierda) se puede apreciar una recuperación de la misma y, por tanto, un decaimiento temporal del coeficiente de extinción (figuras de la derecha), es decir, las bandas de absorción inducidas por radiación gamma en estos

vidrios no son estables con el tiempo (Borrieau et al, 1979; Liepmann et al 1993; Gusarov et al 2002 (c); Gusarov et al 1990).

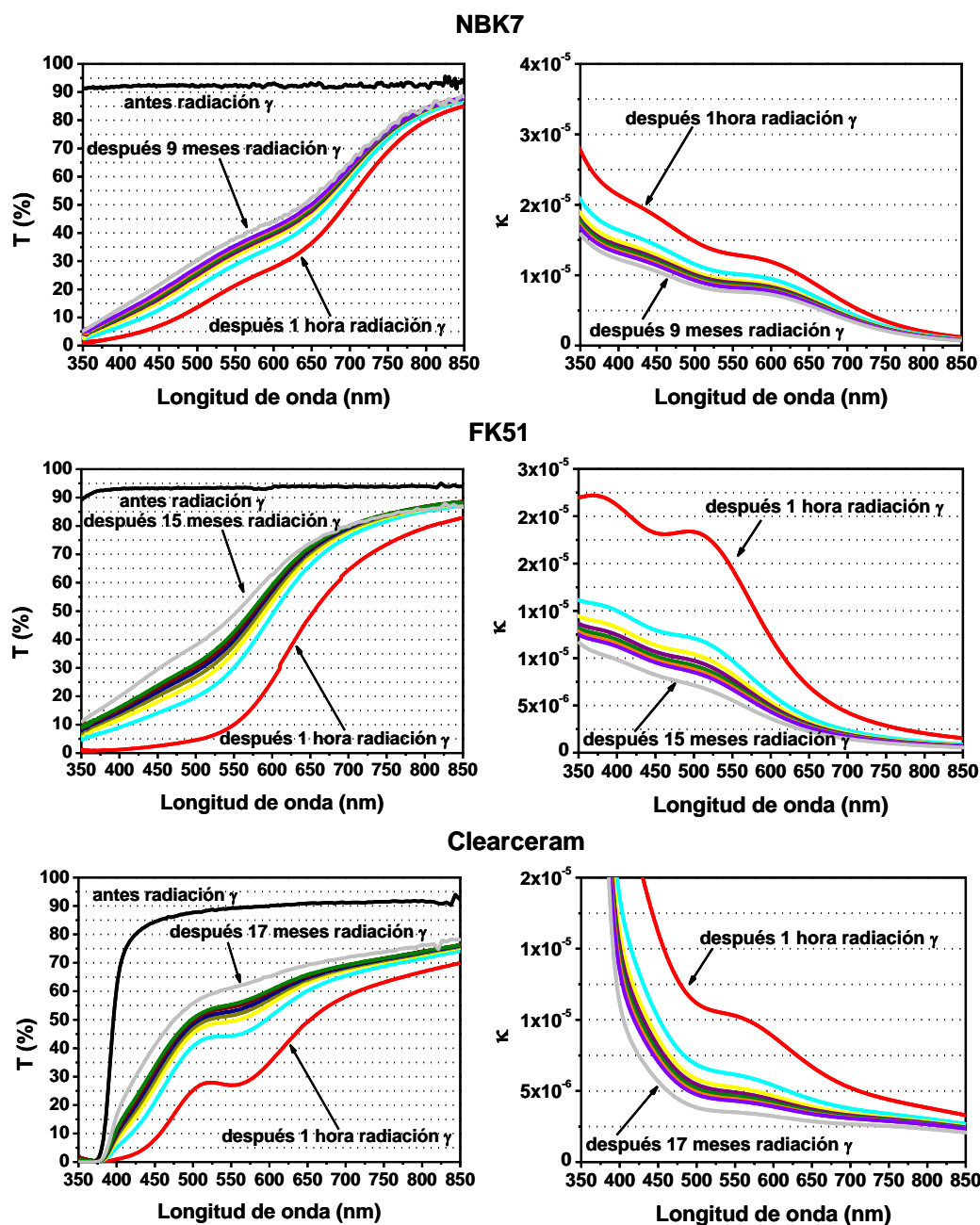


Figura 5.15. Evolución temporal de la transmitancia (curva de la izquierda) y del coeficiente de extinción (curva de la derecha) de los vidrios. El intervalo de tiempo entre cada una de las medidas fue de un mes. Se han omitido las gráficas correspondientes a la parte real del índice de refracción porque éstas no muestran cambios significativos. Por claridad solo se indican el tiempo transcurrido para la primera medida (1 hora, curva roja) y el último (línea gris), el resto corresponde a instantes equiespaciados temporalmente.

Visto este comportamiento el siguiente paso será modelar el decaimiento temporal.

El estudio aquí realizado tiene base fenomenológica, observando cómo varía la amplitud de las bandas gaussianas, en definitiva la concentración de los centros de color inducidos por la radiación, con el paso del tiempo tras la irradiación, sin ser expuestos a ningún factor externo. En este sentido el proceso de relajación natural de las bandas de absorción tras la radiación gamma sigue un decaimiento que se ajusta perfectamente a una función compuesta de dos términos exponenciales como la que se muestra a continuación:

$$A_j(t) = d_{0j} + d_{1j}e^{-t/d_{2j}} + d_{3j}e^{-t/d_{4j}} \quad (5.14)$$

donde A_j es la amplitud del pico, t es el tiempo post-irradiación y d_{0j} , d_{1j} , d_{2j} , d_{3j} y d_{4j} son constantes que dependen del tipo de vidrio. Con esta función de doble exponencial se consigue ajustar perfectamente la evolución decreciente que siguen las amplitudes de las bandas de absorción a lo largo del tiempo. Este decrecimiento se produce de forma natural sin aplicar ningún factor externo sobre los vidrios como temperatura, humedad, presión, etc.

La Figura 16 muestra el decaimiento de las amplitudes de los picos Gaussianos de los vidrios en función del tiempo transcurrido tras la irradiación gamma así como el ajuste a la función exponencial de dos variables propuesta.

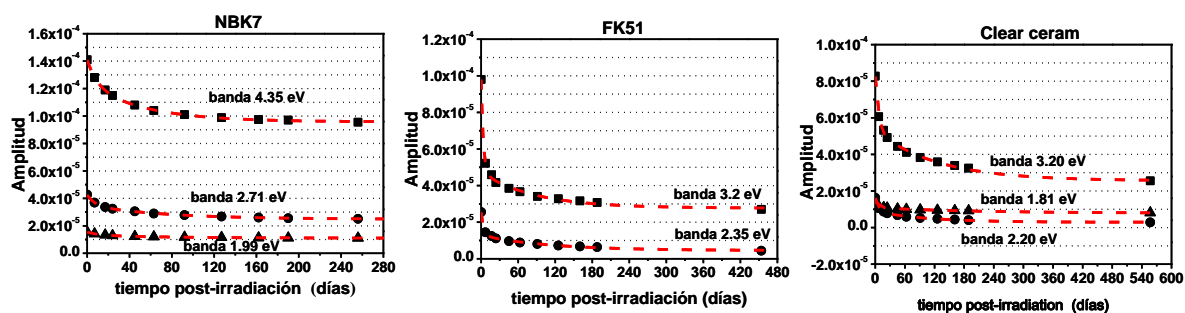


Figura 5.16. Evolución de las amplitudes de los picos Gaussianos frente al tiempo después de 800krad de dosis total de radiación γ para las tres bandas de absorción del vidrio NBK7, dos bandas de absorción del vidrio FK51 y las tres bandas de absorción del Clearceram. Los puntos negros representan las amplitudes medidas y las líneas rojas discontinuas el ajuste con una función exponencial de dos exponentes.

Nota: se ha omitido el decaimiento temporal de la amplitud de la banda de absorción inducida por la radiación en el vidrio FK51 y centrada en 4.2eV debido a su baja transmitancia cuando el vidrio está expuesto a dosis mayores a 200krad.

La Tabla 11 recoge los valores de las constantes obtenidas tras el ajuste de la función (14) a los datos experimentales. La bondad del ajuste queda reflejada en los parámetros R^2 y χ^2 (Bevington, 1969).

Tabla 5.11. Constantes obtenidas tras el ajuste de la función exponencial de dos exponentes a las amplitudes de las bandas de absorción de los vidrios NBK7 y FK51 en función del tiempo transcurrido tras la exposición de radiación γ .

Pico	NBK7			FK51		Clearceram		
	4.35 eV	2.71 eV	1.99 eV	3.2 eV	2.35 eV	3.20 eV	2.20 eV	1.80 eV
d_0	$(9578 \pm 5) \cdot 10^{-8}$	$(2480 \pm 2) \cdot 10^{-8}$	$(11001 \pm 5) \cdot 10^{-9}$	$(30 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(45 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(30 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(30 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(80 \pm 2) \cdot 10^{-8}$
d_1	$(178 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(77 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(228 \pm 5) \cdot 10^{-8}$	$(50 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(100 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(30 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$(70 \pm 4) \cdot 10^{-7}$	$(30 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
d_2	9.4 ± 0.6	7.1 ± 0.2	10.9 ± 0.4	3.5 ± 0.4	4.2 ± 0.6	6.4 ± 0.9	5.9 ± 0.7	210 ± 41
d_3	$(273 \pm 8) \cdot 10^{-7}$	$(102 \pm 1) \cdot 10^{-7}$	$(220 \pm 5) \cdot 10^{-8}$	$(20 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$(82 \pm 5) \cdot 10^{-7}$	$(300 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$(60 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$(30 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
d_4	55 ± 1	74 ± 1	80 ± 2	88 ± 17	114 ± 18	126 ± 17	106 ± 14	6.4 ± 0.9
χ^2	$1.62829 \cdot 10^{-13}$	$2.263 \cdot 10^{-14}$	$6.58793 \cdot 10^{-16}$	$1.25852 \cdot 10^{-12}$	$1.4629 \cdot 10^{-13}$	$1.0832 \cdot 10^{-12}$	$5.0679 \cdot 10^{-14}$	$1.7427 \cdot 10^{-16}$
R^2	0.99955	0.99955	0.9998	0.99806	0.99736	0.99746	0.9979	0.99577

Estos ajustes demuestran que el decaimiento natural de las bandas de absorción generadas por la radiación γ es exponencial, con dos ritmos de decaimiento diferentes. En las curvas de la Figura 16 se aprecia que la mayor caída de las amplitudes ocurre entre los 25-30 primeros días, disminuyendo esta tendencia a partir del día 50. Es decir, el ritmo de decaimiento más rápido ocurre durante el primer mes después de la radiación.

El resultado anterior representa una alternativa a los modelos encontrados en la literatura, en los cuales los procesos de relajación post-irradiación se realizan a partir de la concentración de los centros de color inducidos por la radiación y determinada con técnicas como ESR (*Electron Spin Resonance*), técnica de resonancia spin electrón. En ella, el proceso queda descrito con la función universal extendida de Kohlrausch (Griscom, 1993; Mashkov et al, 1996; Gusarov et al, 2002 (a); Griscom, 2001), de naturaleza exponencial al igual que el modelo presentado.

En nuestro caso el estudio se realiza observando la dependencia temporal post-irradiación de la amplitud de los picos de absorción. Esta amplitud está relacionada con la concentración de los centros de color, en donde los distintos ritmos de decaimiento estarán relacionados con centros generados por los defectos inducidos directamente por la irradiación y centros inducidos por impurezas ya presentes en el vidrio, o por los huecos que dejan los electrones excitados con la irradiación. Su ritmo de recuperación será por tanto diferente por tener naturalezas distintas de formación.

5.3.3 Simulación del comportamiento de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma

Como ya se introdujo, uno de los objetivos de este trabajo es encontrar un modelo capaz de reproducir el comportamiento de los materiales ópticos usados en instrumentación espacial en función del entorno de radiación espacial, en concreto radiación γ , y la duración de la misión.

Una vez determinadas las bandas de absorción que genera la radiación gamma en los vidrios y conocido su comportamiento con el tiempo, el siguiente objetivo es simular los efectos a través de una función que relacione las amplitudes de los picos de absorción inducidos por la radiación con la dosis total de radiación y el tiempo transcurrido tras la irradiación.

Los estudios realizados anteriormente relacionando la amplitud frente a dosis total y amplitud de los picos frente a tiempo post-irradiación, se relacionaron y unieron con el propósito de describir al comportamiento de los vidrios teniendo en cuenta la dosis de radiación gamma a la que son expuestos y en función del tiempo tras la irradiación.

Estableceremos como hipótesis de partida para la determinación de esta relación que las constantes de decaimiento natural ' d_{2j} ' y ' d_{4j} ' de la ecuación (14), son independientes de la dosis de radiación gamma inicial. Esta suposición se fundamenta en que los centros de las bandas de absorción inducidas por la radiación dependen de la estructura de los defectos puntuales de absorción del material y de su ambiente local, además de la energía del fotón de la fuente de rayos γ , que es la misma para las diferentes magnitudes de dosis total de radiación. Por tanto, la relación de recuperación de los estados iniciales es la misma para los diferentes pasos de dosis total de radiación analizados.

Como segunda hipótesis, se asume que la concentración de los centros de color generados aumenta a medida que aumenta la dosis total de radiación pero no la naturaleza de la configuración electrónica obtenida. Esta suposición conlleva implícitamente que no se producen mecanismos de conversión entre dos defectos, las cinéticas que siguen cada uno de los defectos de un mismo vidrio son independientes,

no se cruzan. Esto significa que no se produce una generación de nuevas configuraciones electrónicas durante el proceso de relajación.

Teniendo en cuenta estas hipótesis y las ecuaciones (11) y (14), el proceso de relajación post-irradiación de los materiales ópticos estudiados puede describirse a través de una función que relacione el crecimiento de la amplitud de las bandas de absorción, la dosis de radiación total recibida y el tiempo tras la irradiación.

La siguiente función (15) simula este comportamiento, el primer factor de la ecuación modeliza el crecimiento de la amplitud de las bandas de absorción con la dosis de la radiación gamma mientras que el segundo factor modeliza el decaimiento temporal de la amplitud de estas bandas de absorción inducidas por la radiación.

$$A_j(t, D) = [Q_0 + P_0 \cdot (1 - e^{-D/P_1})] \cdot [1 - P_2 - P_3 + P_2 \cdot e^{-t/P_4} + P_3 \cdot e^{-t/P_5}] \quad (5.15)$$

t es el tiempo transcurrido tras la irradiación, D la dosis total de radiación gamma, P_i los parámetros a determinar de la función de ajuste y Q_0 la absorción inicial que presentan los vidrios antes de ser expuestos a la condiciones de radiación.

Para el caso de los materiales ópticos estudiados, Q_0 es cero, puesto que estamos analizando los picos de absorción generados por la radiación γ , mientras que Q_0 será diferente de cero en aquellos picos ya presentes en el material antes de la irradiación.

La siguiente Tabla 12 muestra los parámetros de la función tras ajustar las bandas de absorción de cada vidrio que aparecen después de la radiación gamma. Obsérvese la bondad del ajuste a través de los parámetros R^2 y χ^2 (Bevington P. R., 1969).

Tabla 5.12. Constantes de ajuste de la función de dos variables (15) para cada una de las bandas de absorción de los vidrios estudiados.

	NBK7			FK51		Clearceram		
Pico	4.35 eV	2.71 eV	1.99 eV	3.2 eV	2.35 eV	3.20 eV	2.20 eV	1.80 eV
$P_0 \cdot (\times 10^{-5})$	21.97±0.03	6.90±0.01	2.500±0.004	11.11±0.02	3.00±0.04	9.80±0.02	2.080±0.008	2.431±0.007
P_1	823 ± 20	790 ± 19	812 ± 23	401 ± 11	445 ± 18	424 ± 18	533 ± 33	912 ± 38
P_2	0.2 ± 0.5	0.22 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.49 ± 0.02	0.49 ± 0.02	0.26 ± 0.05	0.3 ± 0.1	0.23 ± 0.04
P_3	0.1 ± 0.5	0.24 ± 0.03	0.18 ± 0.04	0.21 ± 0.02	0.32 ± 0.02	0.31 ± 0.05	0.4 ± 0.1	0.27 ± 0.05
P_4	19 ± 43	7 ± 3	8 ± 5	3 ± 0.6	4 ± 0.6	4 ± 2	4 ± 2	6 ± 3
P_5	52 ± 93	106 ± 50	82 ± 36	69 ± 16	113 ± 16	40 ± 9	31 ± 9	283 ± 199
χ^2	6.210·10 ⁻¹²	6.557·10 ⁻¹³	1.234·10 ⁻¹³	1.788·10 ⁻¹²	1.363·10 ⁻¹³	3.475·10 ⁻¹²	3.181·10 ⁻¹³	2.310·10 ⁻¹³
R^2	0.9982	0.9978	0.997	0.9983	0.9984	0.9954	0.991	0.9933

Establecida la función de ajuste de dos variables dada por (15) podemos crear representaciones bidimensionales, como las mostradas en la Figura 17, mostrando el comportamiento de tres bandas de absorción de los vidrios analizados que depende de la dosis total recibida y el tiempo después de la irradiación gamma. Los puntos negros corresponden a los datos experimentales y la malla de color corresponde a la función de ajuste (16).

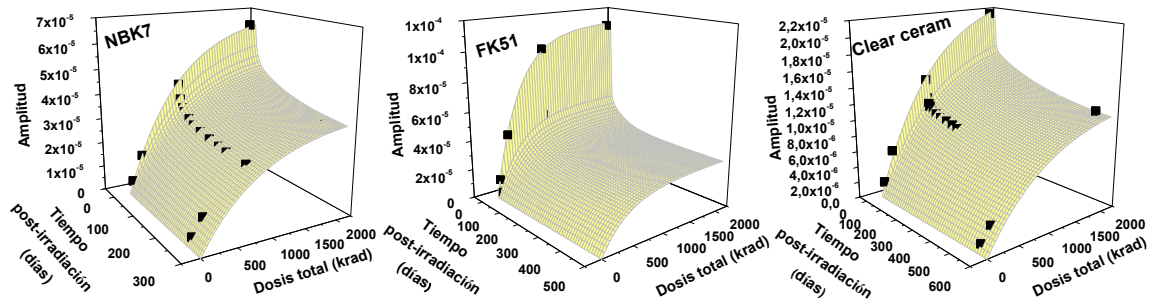


Figura 5.17. Función de dos variables, dosis total de radiación gamma y tiempo transcurrido tras la exposición a dicha radiación para el pico de absorción del vidrio NBK7 centrado en 2.71eV, para el pico de absorción del vidrio FK51 centrado en 3.2eV y para el pico de absorción del Clearceram centrado en 1.81eV.

A través de esta función propuesta se podrá conocer cómo varían las propiedades ópticas de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram tras ser expuestos a una dosis total de radiación γ cualquiera y un tiempo cualquiera tras esta exposición y predecir el comportamiento de estos vidrios comúnmente usados en sistemas ópticos embarcados en plataformas espaciales.

5.4 RELACIÓN ENTRE LOS CAMBIOS EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y LOS CAMBIOS ESTRUCTURALES EN LOS VIDRIOS: CENTROS DE COLOR

Como ya se ha comentado anteriormente el oscurecimiento que sufren los vidrios tras ser expuestos a la radiación gamma puede ser explicado por la formación de centros de color generados por esta radiación ionizante (Javed et al, 2007). La radiación induce bandas de absorción provocadas por los centros de color creados por la captura o eliminación de electrones desde las impurezas y defectos del vidrio (Levy, 1960).

Los centros de color son un tipo de defecto puntual que absorben luz en el visible. Se pueden originar en la estructura de un material cristalino o un vidrio a través

de algún tratamiento como la irradiación con rayos gamma o X, la irradiación con partículas rápidas como los electrones, la irradiación con luz ultravioleta intensa, por coloración electrolítica (flujo de corriente entre los electrodos en contacto con el cristal a elevada temperatura) o finalmente a través de una coloración aditiva (Serna, 1998).

El modelo generalizado y utilizado para explicar la formación de los defectos es el de la formación de centros de color en cristales de haluros alcalinos. Este modelo ocupa una posición en la física de estado sólido comparable con el que ocupa el átomo de hidrógeno en la mecánica cuántica.

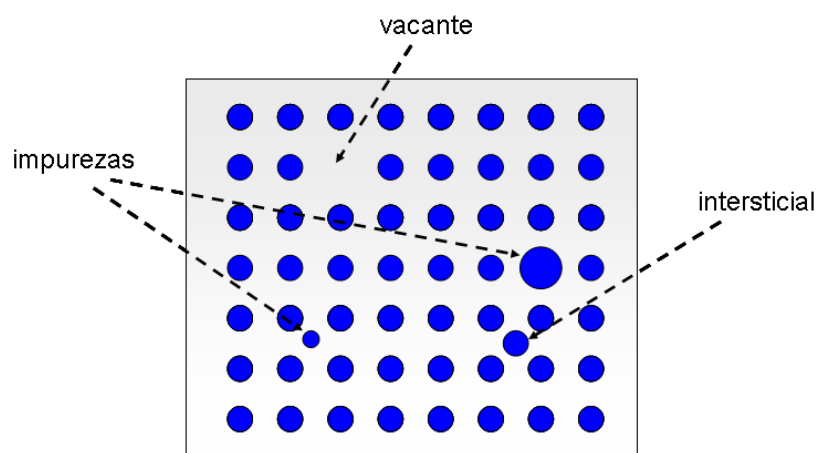


Figura 5.18. Representación gráfica de los tipos de defectos puntuales en un sólido cristalino.

El centro de color más importante y sencillo es el conocido como **centro F**, que consiste en un electrón atrapado en una vacante de ión negativo de la red. La banda de absorción denominada F se asocia al centro F, y tiene su origen en la absorción de un fotón, con energía correspondiente al primer estado excitado, por el electrón atrapado en la vacante de ión negativo que pasa así al estado excitado, por ejemplo de un estado fundamental $1s$ a un estado excitado $2p$. La excitación a otros estados como $3p$, $4p$... da lugar a la **banda de absorción K**, que no puede observarse separadamente. Otras bandas de absorción más débiles y directamente asociadas a los centros F, pues aparecen en los cristales que los contienen, son las **bandas L**. La naturaleza de estas bandas de absorción no es muy conocida pero se considera que deben ser estados excitados a niveles más elevados del centro F. Estos niveles deben haber superado la franja de energía entre la banda de valencia y de conducción, donde se encuentran las banda F y K, y se encuentran en la misma banda de conducción del sólido iónico. Existe

otra banda de absorción estrechamente relacionada con los centros F, la **banda β** , que aparece en la zona más energética, 6.5 eV, y se asocia a la producción de excitones (pares electrón-hueco ligados) en las proximidades de los centros F. Existen otro tipo de bandas asociadas a la aglomeración de centros F como por ejemplo la **banda M**, muy intensa y constituida por dos vacantes de ión negativo contiguas más dos electrones, es decir, dos centros F vecinos. Por último, están los **centros F'** que tienen su origen en la captura de dos electrones por una vacante de ión negativo, es decir, los electrones de un centro F migran a otros centros F dejando tras de sí vacantes de ión negativo. Los excitones creados en las proximidades de las nuevas vacantes aisladas originan las **bandas** de absorción denominadas **α** .

En cristales que contienen hidrógeno se ha observado que aparece una banda de absorción en la región ultravioleta, la **banda U**, en la que los iones **H⁺** actúan como trampas para los huecos. Hay tres tipos, centro **U₁**: el ión hidrógeno en posición intersticial, centro **U₂**: átomo de hidrógeno en posición intersticial y centro **U₃**: átomo de hidrógeno en posición de sustitución. Por otro lado, en aquellos cristales expuestos a irradiación intensa se observan otras **bandas de absorción V** también en la región ultravioleta. Las radiaciones de energía elevada (X o γ) producen tanto electrones como huecos, de ahí la existencia de bandas de absorción asociadas a la carga positiva atrapada (Serna, 1998).

Pero lo que se está analizando en este trabajo no son cristales sino vidrios. Sin embargo, aunque los vidrios no tienen una estructura cristalina el proceso de la formación de centros de color es similar. Debido a una estructura semi-periódica, los vidrios son generalmente sistemas desordenados. Sin embargo, la teoría cristalina sugiere que cuando se enfrían desde el punto de fusión muchos materiales pasan a través de un rango de temperaturas en el cual el líquido se vuelve inestable con respecto a uno o más componentes cristalinos. Un incremento de la viscosidad puede prevenir parcial o completamente los cambios de discontinuidad en la fase cristalina. Estudios de cambios de índice de refracción por tratamientos térmicos e investigaciones de otras propiedades físicas de los vidrios condujeron a Lebedev (Pulker, 1984) a la conclusión de que los vidrios contienen zonas ordenadas de pequeños cristales. En la hipótesis de cristalinidad se asume que los vidrios podrían contener ambas zonas, cristalinas y amorfas, unidas ambas por una formación intermedia (Javed et al, 2007).

Por tanto, los procesos de radiación dañinos producidos en vidrios amorfos son iguales que los que tienen lugar en los cristales permitiendo aplicar las mismas teorías para explicar los fenómenos. Siempre que se hable de dañino se refiere a la existencia de estructuras locales (atómicas o electrónicas) post-irradiación que difieren de las estructuras presentes antes de la irradiación. En un vidrio es útil pensar en estructuras no dañadas en términos de una red ideal aunque se debe tener en cuenta la posible existencia de desviaciones de la red ideal como ocurre en un vidrio real.

Los tres procesos básicos de radiación dañinos son los siguientes:

- I. **Radiólisis**, este daño puede ser inducido por algún tipo de radiación o bombardeo de partículas capaces de excitar electrones a través de la banda prohibida hasta la banda de conducción. La reorganización atómica tiene lugar por la energía emitida cuando los electrones y huecos se recombinan no-radiativamente.
- II. **Desplazamiento o “knock-on”**, resultante de la directa transferencia de momento y energía desde la partícula incidente a un átomo de la red cristalina o amorfa suficiente para romper enlaces y propulsar al átomo a una posición intersticial. La mínima cantidad de energía transferida para llevar a cabo el desplazamiento debe ser del mismo orden que la fuerza de los enlaces que deben romperse. Esta energía de desplazamiento debe compararse con el máximo de energía que puede ser transferido por colisión. Si las partículas incidentes son fotones de alta energía como los rayos gamma, el desplazamiento dañino puede ocurrir por la acción de electrones Compton;
- III. **Reorganización electrónica**, solamente ocurre cuando otros defectos están presentes. Algunas desviaciones de la red ideal del vidrio (vacantes, oxígenos no-punteados, impurezas...) deben estar disponibles para servir como trampas de electrones y huecos. Los lugares dañinos creados radiolíticamente o por procesos de desplazamiento sirven como precursores de la reorganización electrónica.

Los tres procesos no se excluyen mutuamente y bajo determinadas condiciones pueden ocurrir simultáneamente. Además, reacciones secundarias activadas

térmicamente también pueden tener lugar debido a la difusión de fragmentos radiolíticos (Griscom, 1985).

Como se comentó al principio del capítulo una de las técnicas más utilizadas para identificar los centros defectos en vidrios es la técnica de resonancia spin electrón, ESR “*Electron Spin Resonance*”, (Griscom, 1985). Sin embargo, en este trabajo, centrado en la determinación de los centros de color y bandas de absorción generados por la radiación gamma, se ha optado por el uso de técnicas experimentales usadas comúnmente en la investigación de la estructura y propiedades de los defectos, como son las espectroscópicas. En su favor, las técnicas de espectroscopia electromagnética son particularmente útiles para materiales semiconductores o aislantes debido a la ventana ofrecida por sus estructuras electrónicas a la radiación electromagnética pero son las **técnicas espectroscópicas ópticas**, como las usadas en este trabajo, las que presentan más ventajas por su simplicidad, sensibilidad y resolución. Dependiendo de la técnica y el rango espectral operativo, son eficientes herramientas para la investigación geométrica, rotacional, vibracional y estructural electrónica de los defectos puntuales en materiales (Agulló-López et al, 1988). Existe una técnica que permite determinar la relación entre los centros defectos (ESR-activos) y la absorción óptica o bandas luminiscentes que es la resonancia magnética detectada ópticamente, ODMR “*Optically Detected Magnetic Resonance*”(Griscom, 1985), no utilizada en esta tesis por quedar fuera del objetivo final de este trabajo de investigación. La bibliografía existente sobre el uso de la técnica ODMR en el análisis de los defectos generados en vidrios no es muy extensa, los experimentos que unen la técnica ESR y las ópticas para intentar correlacionar el crecimiento y/o recuperación de los defectos con las bandas ópticas son las más frecuentes.

En nuestro caso, y concretamente en los vidrios estudiados, los defectos e impurezas se corresponden con electrones localizados o centros hueco que tendrían niveles electrónicos (además del vibracional o rotacional) en la banda prohibida de energía. Las transiciones entre estos niveles dan lugar a absorción en regiones espectrales donde el material huésped, vidrio, es transparente. Por tanto, cada impureza o centro-defecto es caracterizado por su espectro de absorción conteniendo una o varias bandas. Los espectros de absorción son especificados a través de las curvas $\alpha(E)$,

donde α es el coeficiente de absorción y E es la energía del fotón (Agulló-López et al, 1988).

Ahora bien, la medida de la anchura y el máximo de una banda en un espectro de absorción óptico pueden utilizarse para determinar la densidad de centros en un vidrio. Esta densidad, o número de centros por cm^3 , N , viene determinada por la relación conocida como **ecuación de Smakula** que relaciona la concentración de centros absorbidos (densidad trampas con electrones) y el área bajo la banda de absorción (intensidad bandas de absorción) (Agulló-López et al, 1988; Levy, 1960),

$$N \cdot f = \frac{9}{2} \frac{c \cdot m^*}{\pi^2 e^2 \hbar} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(E) dE \quad (5.16)$$

donde f es la fuerza del oscilador de la transición óptica, n es el índice de refracción en la región espectral de la banda, m^* es la masa efectiva del electrón, c la velocidad de la luz y \hbar la constante de Planck.

La fuerza o intensidad del oscilador está relacionada con el elemento de la matriz de transición y es una medida del carácter permitido de la transición ($0 \leq f \leq 1$), es decir, representa la probabilidad de que al absorber el fotón el electrón pase a un nivel excitado.

Para bandas ópticas de formas conocidas (lorentziana, gaussiana, etc), la ecuación (16) se puede escribir como una relación de equilibrio entre la concentración de centros, N , la altura α_m de la banda de absorción y la anchura, ω a mitad del máximo de la banda. En el caso concreto de bandas de absorción de forma lorentziana la ecuación (16) queda de la siguiente forma (Agulló-López et al, 1988):

$$N \cdot f = 1.29 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_m \cdot \omega \quad (5.17)$$

Sin embargo, en nuestro caso las bandas encontradas tienen forma gaussiana y la relación que determina la concentración de centros adquiere la siguiente expresión (Agulló-López et al, 1988; Sashital et al, 1973):

$$N \cdot f = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \alpha_m \cdot \omega \quad (5.18)$$

expresando α_m en cm^{-1} y ω en electrón-voltio.

En este camino, la espectroscopia de absorción proporciona un método relativamente simple para medir la concentración relativa, o producto $N \cdot f$, de centros de absorción. Determinaciones absolutas son más difíciles porque N debe ser separado del producto $N \cdot f$ (Agulló-López et al, 1988).

La determinación de la fuerza de oscilador de las transiciones ópticas en los vidrios, f , no se ha realizado en este trabajo de investigación. f es una medida de la intensidad de transición y necesita del conocimiento de la probabilidad de transición entre estados, del inicial al final, debido a la interacción con campos electromagnéticos.

La técnica experimental más usada en la determinación de la fuerza de oscilador es a través de la **ecuación de Smakula**, puesto que tanto la concentración de centros como la absorción son términos medibles mediante la técnica ESR y transmitancia respectivamente (Gavrilyuk et al, 1994, Cooke et al, 2000).

Como en este trabajo sólo se ha medido la absorción (ya se comentó que la técnica ESR no fue utilizada), tenemos dos incógnitas para resolver el producto de $N \cdot f$, de la ecuación (19). Nos centraremos por tanto en la determinación de la concentración relativa de los centros de color, $N \cdot f$.

Las bandas de absorción inducidas en los vidrios por la radiación gamma se han determinado a través de la constante dieléctrica ϵ_2 (4), la cual está relacionada con la constante de absorción por la siguiente relación (Casas, 1983):

$$\alpha = \frac{4\pi \cdot \epsilon_2}{2 \cdot n(\lambda) \cdot \lambda \cdot 10^{-7}} \quad (5.19)$$

donde α está expresada en cm^{-1} .

Ahora bien, teniendo en cuenta que la descomposición de la constante dieléctrica de los vidrios en sus bandas de absorción también proporciona la energía central y la anchura de las bandas (Tabla 3), y a partir de la ecuación (18) y las bandas de absorción detectadas tras la radiación gamma se puede determinar la concentración relativa de centros de color en los vidrios.

La siguiente Tabla 13 muestra la concentración relativa de los centros de color derivada por este procedimiento en función de la dosis total de radiación gamma para

cada una de las bandas de absorción encontradas en los vidrios bajo estudio tras la radiación.

Tabla 5.13. **Concentración relativa de centros de color** en función de la dosis total de radiación gamma para los vidrios analizados.

Vidrios	Dosis total de radiación γ	Concentración Relativa de Centros de Color (por cm^3)		
		Banda 1	Banda 2	Banda 3
NBK7	50krad	$2.42 \cdot 10^{16}$	$3.48 \cdot 10^{15}$	$6.88 \cdot 10^{14}$
	200krad	$6.58 \cdot 10^{16}$	$1.11 \cdot 10^{16}$	$1.90 \cdot 10^{15}$
	800krad	$2.11 \cdot 10^{17}$	$2.81 \cdot 10^{16}$	$5.44 \cdot 10^{15}$
	2Mrad	$2.96 \cdot 10^{17}$	$4.24 \cdot 10^{16}$	$8.10 \cdot 10^{15}$
FK51	50krad	$5.53 \cdot 10^{14}$	$1.36 \cdot 10^{16}$	$9.73 \cdot 10^{14}$
	200krad	$7.57 \cdot 10^{15}$	$4.54 \cdot 10^{16}$	$2.86 \cdot 10^{15}$
	800krad	$1.38 \cdot 10^{16}$	$1.04 \cdot 10^{17}$	$7.01 \cdot 10^{15}$
	2Mrad	$1.42 \cdot 10^{16}$	$1.16 \cdot 10^{17}$	$8.11 \cdot 10^{15}$
Clearceram	50krad	$7.54 \cdot 10^{14}$	$3.06 \cdot 10^{14}$	$7.61 \cdot 10^{15}$
	200krad	$2.30 \cdot 10^{15}$	$1.24 \cdot 10^{15}$	$2.49 \cdot 10^{16}$
	800krad	$5.64 \cdot 10^{15}$	$2.95 \cdot 10^{15}$	$5.57 \cdot 10^{16}$
	2Mrad	$8.67 \cdot 10^{15}$	$3.64 \cdot 10^{15}$	$6.56 \cdot 10^{16}$

Se demuestra por tanto que el procedimiento seguido nos permite determinar la concentración relativa de centros de color de forma más simple, siempre a partir de la medida de parámetros macroscópicos del material, como es su constante dieléctrica.

5.5 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE CENTROS DE COLOR SOBRE LA COLORACIÓN DE LOS VIDRIOS

La coloración de los vidrios es consecuencia de la concentración de centros de color. Existen estudios que muestran vidrios con menor susceptibilidad a la coloración por radiación. Ésta puede ser reducida añadiendo pequeñas cantidades de cerio a la composición del material (Levy, 1960; Bishay, 1970). El cerio es un ion polivalente conocido como “agente protector” y los vidrios que lo contienen se los denomina vidrios “endurecidos” o “*radiation resistant glass*”. Es importante puntualizar que estos agentes protectores parecen retardar la formación de bandas de absorción más que

prevenirla (Levy, 1960). Además algunos estudios revelan el aumento de formación de bandas de absorción en el ultravioleta en vidrios endurecidos expuestos a la radiación (Kreidl, 1955) así como un cambio en la parte real del índice de refracción mayor que la que exhibe el mismo vidrio no “endurecido” (Gusarov et al, 1997).

Los iones de Ce son los responsables de la supresión de las bandas de absorción en el visible puesto que previenen la formación de centros o/y huecos manteniendo un balance en la relación de iones de cerio en el vidrio durante la irradiación (Bishay, 1970). Al añadir cerio el color intrínseco de vidrio cambia, el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más largas. Lo normal es que las cantidades de cerio de estos vidrios sean pequeñas, aunque cuanto mayor es la cantidad de cerio mayor es su protección a la radiación, pero esto también implica una transmitancia inicial del vidrio reducida. Es decir, el borde de absorción de los vidrios dopados se desplaza hacia longitudes de onda más largas modificando la ventana espectral de transmisión. Esto se traduce en una ligera variación de su coloración que puede apreciarse visualmente (*Technical Information Advanced Optics from Schott, 2007*).

La siguiente figura (Figura 19) muestra la transmitancia interna de un vidrio óptico ‘crown’ sin dopar, BK7, y el mismo vidrio dopado con cerio, BK7G18. El vidrio dopado con cerio empieza a transmitir a partir de ~370nm, mientras que el no dopado transmite a partir de ~300nm.

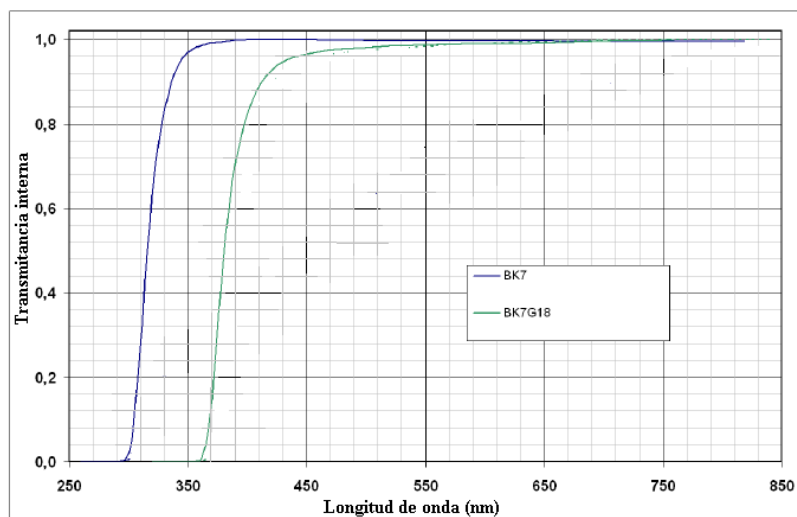


Figura 5.19. Transmitancia interna de un vidrio BK7 sin dopar con cerio (línea azul) y el mismo vidrio dopado con cerio BK7G18 (línea verde). (Imagen procedente de Schott).

En la imagen (Figura 20) se puede apreciar un mayor oscurecimiento en el vidrio ‘*crown*’ dopado con cerio que el mismo vidrio sin dopar.



Figura 5.20. Comparación de aspecto visual de un vidrio BK7G18 dopado con cerio (izquierda) y el mismo vidrio sin dopar BK7 (derecha). (Imagen procedente de Schott).

La siguiente curva (Figura 21) muestra los distintos efectos de la radiación sobre vidrios dopados y no dopados con cerio. Mientras que la transmitancia interna del primero, BK7G18, apenas se ve afectada por la radiación gamma, el segundo, BK7, muestra una caída acusada. Este efecto se ve magnificado si notamos que la dosis de radiación gamma recibida por el vidrio BK7 sin dopar es de 10krad y el vidrio dopado con cerio recibe una dosis total de radiación gamma de 800Mrad.

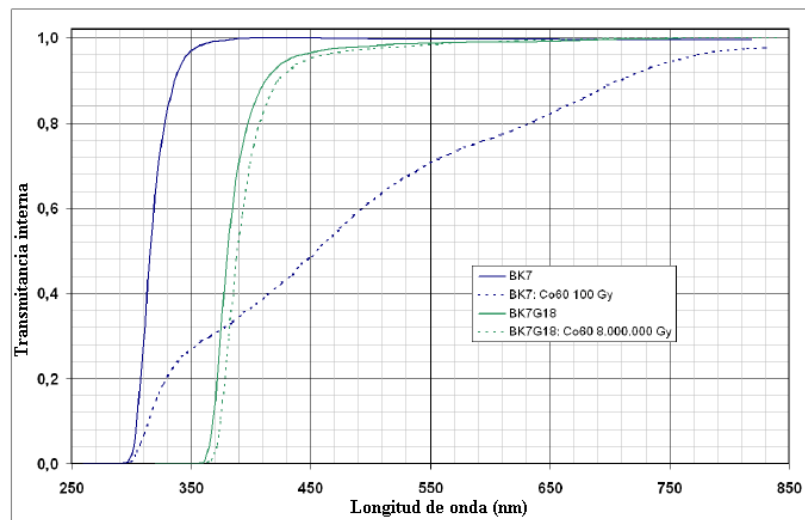


Figura 5.21. Transmitancia interna de un vidrio BK7 sin dopar con cerio (línea azul) y el mismo vidrio dopado con cerio BK7G18 (línea verde) antes (línea continua) y después (línea discontinua) de recibir cierta dosis de radiación gamma. Obsérvese la diferencia en el comportamiento de la transmitancia interna aun cuando las dosis recibidas son muy distintas (10 krad para el BK7 y 800 Mrad para el BK7G18). (Imagen procedente de Schott).

La utilización de este tipo de vidrios en los diseños de instrumentación espacial representaría una solución ideal al problema de pérdidas de prestaciones ópticas de los equipos en vuelo, pero añadiría otros:

-
- a) el principal sería la gran limitación en el uso de vidrios para diseñar los equipos puesto que el número de vidrios “endurecidos” disponibles en el mercado es menor, haciendo más complicado el diseño
 - b) el cambio de transmitancia inicial produciría que, en ciertos casos, esta transmitancia inicial puede ser menor a la transmitancia del material óptico sin dopar a final de su vida útil para una misión espacial determinada
 - c) aumentaría notablemente los tiempos de entrega de instrumentación diseñada con estos vidrios pues su fabricación tiene plazos de entrega muy superiores al resto de vidrios convencionales,
 - d) y por último, el coste de equipos con este tipo de vidrios sería muy superior al nominal sin ellos pues su fabricación y pulido es mucho más costoso.

El modelo desarrollado en esta tesis permite ofrecer una alternativa al uso de estos vidrios dopados al predecir las pérdidas de prestaciones ópticas de la instrumentación óptica en una misión espacial sin necesidad de aumentar costes ni tiempos y con diseños ópticos más sencillos.

5.6 CONCLUSIONES

Los vidrios ópticos utilizados en instrumentación embarcada en satélites pueden verse afectados por el envejecimiento de dichos materiales, por las cargas mecánicas que sufran en el lanzamiento del satélite, por los gradientes de temperatura o por la radiación presente en el ambiente espacial como se ha analizado a lo largo de todo este trabajo.

Este capítulo se ha centrado en la descripción, resultados y análisis del efecto de la radiación gamma sobre los materiales ópticos masivos, vidrios. Para ello se ha expuesto a los vidrios a diferentes dosis totales de radiación gamma (50krad, 200krad, 800krad y 2Mrad) simulando las condiciones de radiación ionizante de cuatro misiones diferentes en tiempo y órbita. A través de la caracterización óptica, que recoge medidas de transmisión espectral, medida de la parte real del índice de refracción y medida elipsométricas antes y después de los diferentes escalones de radiación gamma, se han determinado para el rango espectral de 350nm a 850nm las propiedades ópticas de los vidrios y analizado los cambios de dichas propiedades inducidos por la radiación gamma.

En base a esto, las principales conclusiones son:

1. De todos los materiales ópticos masivos estudiados en este trabajo solo cuatro de ellos, NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram, sufren degradación de sus propiedades ópticas tras la radiación gamma. Las propiedades ópticas de los vidrios sílice fundida y el CaF_2 en el rango espectral de 350nm a 850nm no se ven alteradas por las dosis de radiación gamma a las que han sido expuestos.
2. Los resultados obtenidos de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram muestran que la parte real del índice de refracción de estos vidrios tras ser irradiados no se ve afectada. Se observa, sin embargo, una variación significativa de la parte compleja del índice de refracción. A pesar de que las partes real y compleja del índice de refracción están relacionadas por las relaciones de Kramer-Krönig el cambio en la parte compleja no es lo suficientemente elevada como para observar una variación significativa en la parte real del índice de refracción.

3. La transmitancia, en el rango espectral de 350nm a 850nm, de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram disminuye a medida que la dosis total de radiación gamma aumenta.
4. La transmitancia en el rango espectral analizado (350-850nm) del vidrio SFL57 disminuye a medida que la dosis total de radiación gamma aumenta pero hasta un máximo de dosis de radiación que está entre los 200 y 800krad. Para dosis superiores a estos valores la transmitancia de este vidrio empieza a recuperarse.
5. La variación de la absorción en el rango espectral analizado de los vidrios se debe a la generación de centros de color producidos por la interacción de la radiación ionizante gamma con los materiales ópticos masivos.
6. Los centros de color son bandas de absorción caracterizadas por una energía central, un ancho y una amplitud. La energía central y el ancho dependen de la estructura del material y de la energía de la fuente de radiación, mientras que la amplitud de esas bandas de absorción dependen de la dosis total de radiación gamma.
7. La amplitud de las bandas de absorción de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram aumenta con la dosis total de radiación gamma recibida.
8. Se ha modelizado con éxito, a través de una función exponencial de primer orden, los cambios de absorción de los vidrios analizados por efecto de la radiación gamma.
9. Se ha demostrado que la elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización válida para la determinación de las bandas de absorción inducidas por la radiación (centros de color) y alternativa a la técnica tradicional basada en la medida del espectro de absorción.
10. La amplitud de las bandas de absorción de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram disminuye con el tiempo en condiciones normales de temperatura y humedad. Tras un período de análisis de seis meses del proceso de relajación natural de las amplitudes de las bandas de absorción de los vidrios ninguno de ellos recuperó la transmitancia propia de estos vidrios, es decir, la medida antes de la exposición a la radiación gamma.
11. El decaimiento natural de la amplitud de las bandas de absorción generadas por la radiación ionizante gamma se puede simular con una función exponencial de dos

factores que determinan los dos ritmos de recuperación que siguen las bandas de absorción de los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram.

12. Las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram no son estables en el tiempo, es decir la radiación ionizante gamma induce defectos meta-estables en estos vidrios. La eliminación total o disminución de la concentración de estos centros de color se puede alcanzar exponiéndolos a temperaturas muy altas. El siguiente capítulo desarrollará un estudio en profundidad de este fenómeno sometiendo a dos de los vidrios seleccionados, NBK7 y FK51 a la técnica de termoluminiscencia.
13. La concentración relativa de los centros de color generados por la radiación gamma en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram ha sido determinada en función de la dosis total de radiación.
14. El comportamiento de las bandas de absorción generadas por la radiación gamma en los vidrios NBK7, FK51 y Clearceram puede simularse a través de una función de dos variables, dosis total de radiación gamma y tiempo post-irradiación. Esta función permite predecir las variaciones de las propiedades ópticas de estos vidrios, comúnmente usados en sistemas ópticos embarcados en plataformas espaciales, una vez conocido el entorno de radiación- γ espacial y la duración de la misión.

Tabla 5.14. Cambios medidos en las propiedades ópticas y físicas de los vidrios tras ser expuestos a radiación gamma. Cuando se indica "inapreciable" significa que el cambio es inferior a la precisión del equipo de medida.

	Radiación Gamma
NBK7	
Parámetros elipsométricos	Inapreciables (Cambio k)
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Cambio
Cambios planitud	No realizado
FK51	
Parámetros elipsométricos	Apreciables en Ψ (incertidumbre) (Cambio k)
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Cambio
Cambios planitud	No realizado
SFL57	
Parámetros elipsométricos	Apreciables en Ψ (incertidumbre)
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Cambio
Cambios planitud	No realizado
Sílice Fundida	
Parámetros elipsométricos	Apreciables en Ψ y Δ (incertidumbre)
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Inapreciable
Cambios planitud	No realizado
CaF₂	
Parámetros elipsométricos	Inapreciables
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Inapreciable
Cambios planitud	No realizado
Clearceram	
Parámetros elipsométricos	Apreciables en Ψ (incertidumbre) (Cambio k)
Parte real índice refracción	Inapreciable
Transmitancia	Cambio
Cambios planitud	No realizado

Capítulo 6

TERMOLUMINISCENCIA

En el capítulo anterior vimos que las propiedades ópticas de los vidrios se ven afectadas por la radiación debido a la formación de los centros de color o bandas de absorción que la radiación ionizante gamma induce. Los centros de color se deben a la presencia de defectos/impurezas en la red de un material y a los generados por la radiación. Y en este sentido, una de las técnicas más utilizadas en el análisis de los defectos en la red de un material es la **termoluminiscencia** (TL). Este capítulo muestra una breve explicación teórica de dicha técnica y su aplicación en este trabajo con el fin de establecer una relación entre los defectos de la red y los cambios en las propiedades ópticas de los vidrios inducidos por la radiación y modelados en esta Tesis. Además, esta técnica de **termoluminiscencia** permitirá analizar la recuperación de la degradación inducida por la radiación gamma en las propiedades ópticas de los vidrios.

6.1 INTRODUCCIÓN

En todos los ensayos de simulación de condiciones de ambiente espacial se introdujo, siguiendo el protocolo desarrollado en este trabajo, una muestra de cada tipo de vidrio que pasaba por todos los ensayos. El objetivo era observar el cambio en las propiedades ópticas de los vidrios por acumulación de efectos debido a las condiciones espaciales.

De esta forma en el último ensayo, el de radiación UV, había muestras de vidrios que ya habían pasado el resto de ensayos, incluido el ensayo de radiación gamma (con dosis total de radiación de 800krad y tasa de dosis de 11.5krad/h). Como ya se ha explicado, la radiación gamma genera centros de color en los vidrios, es decir, los vidrios se oscurecen y su transmisión disminuye considerablemente dependiendo de la dosis total de radiación recibida.

Después del ensayo se observó que los vidrios oscurecidos por la radiación gamma al salir del ensayo de radiación UV habían recuperado parte de su transparencia, estaban menos oscurecidos. De hecho, la caracterización óptica de estos vidrios a través de las curvas de transmisión constataba este hecho.

Se puede observar en la Figura 1, la curva negra representa la transmisión del vidrio antes de ser expuesto a ningún tipo de simulación de condición espacial, la curva roja muestra la transmisión del vidrio tras la exposición sólo a radiación UV, la curva azul muestra la transmisión del vidrio tras ser expuesto a 800krad de dosis total de radiación gamma, y la curva verde el efecto de la exposición del mismo vidrio primero a radiación gamma (dosis total 800krad) y después a radiación UV. Se observa claramente una recuperación de la transmitancia tras el ensayo $\gamma + UV$, curva verde, frente al mismo parámetro tras la irradiación gamma, curva azul. Esta recuperación de la transmitancia, casi completa en algunos vidrios, no puede ser explicada simplemente por la relajación natural que experimentan las bandas de absorción inducidas por la radiación debido al tiempo transcurrido desde el ensayo de radiación gamma hasta el ensayo de radiación UV.

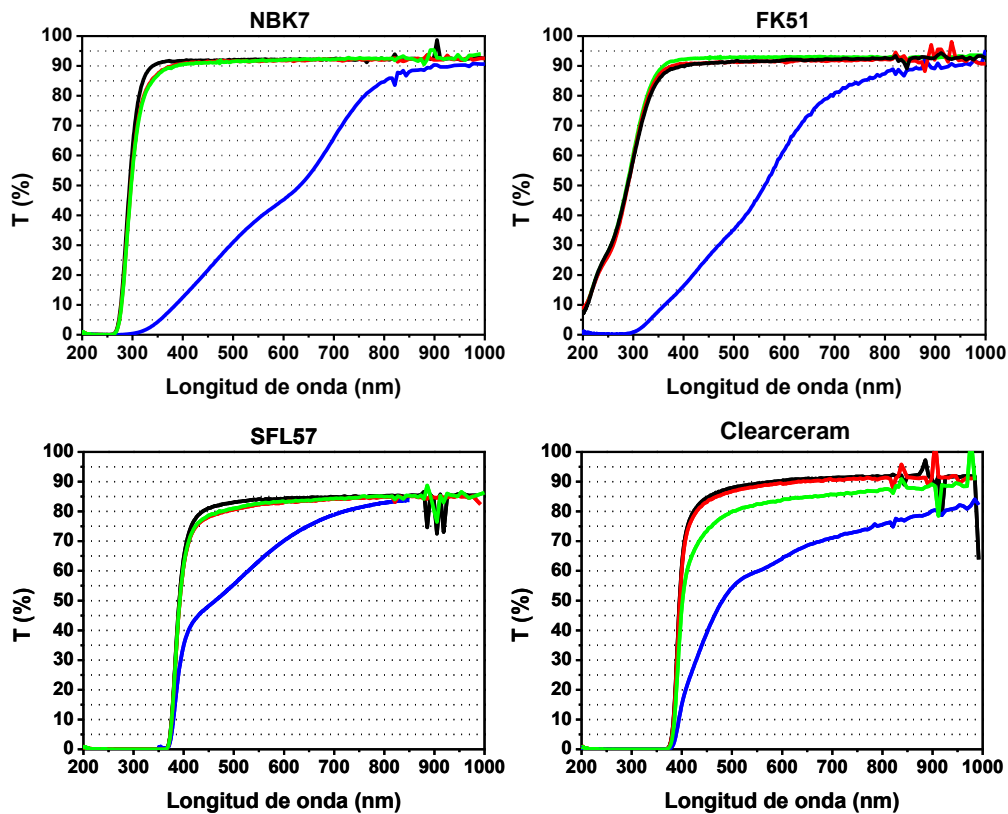


Figura 6.1. Espectros de transmisión de los vidrios estudiados antes de los ensayos UV (línea negra), después de ser expuesto solo a radiación UV (líneas roja), después de ser expuesto a radiación γ (línea azul) y después de ser expuesto a radiaciones γ y UV (línea verde).

Analizando detenidamente las características del ensayo UV nos percatamos de que a pesar de ser un ensayo de radiación UV, las lámparas usadas en el ensayo no tenían filtros que eliminasen el infrarrojo provocando que los vidrios alcanzasen temperaturas muy altas, superiores a 250°C. Esta temperatura fue suficiente para que el vidrio Clearceram irradiado con gamma recuperase parcialmente su transmitancia tras la irradiación UV o que el resto de vidrios, NBK7, FK51 y SFL57, recuperasen completamente la transmitancia que presentaban antes de ser expuestos a la radiación gamma.

El efecto de la temperatura sobre materiales con centros de color inducidos por radiación provoca una desaparición total o parcial de los mismos, dependiendo del tipo de centro de color inducido (Chen et al 1997) y también, de forma muy importante, de la temperatura a la que son expuestos.

Además, revisando históricamente los ensayos realizados hasta entonces en el marco de esta investigación se comprueba que los ensayos de ciclado térmico (-60°C

hasta +100°) realizados con los recubrimientos depositados sobre vidrios de NBK7 también incluyeron muestras que habían pasado previamente el ensayo de radiación gamma (800krad). En este caso las muestras, cuyo sustrato era NBK7, no recuperaron su transmitancia inicial. Esta prueba venía a demostrar que, la temperatura necesaria para “blanquear” los vidrios, es decir descargar las bandas de absorción en el visible inducidas por la radiación gamma, debía ser al menos superior a +100°C.

Todas estas evidencias junto con los resultados de recuperación de las propiedades ópticas de los vidrios al ser sometidos a temperatura nos llevaron a realizar estudios de **termoluminiscencia** (TL). Esta técnica es una de las utilizadas para el análisis de las imperfecciones o defectos en la red de un material. De hecho, es muy sensible a la detección de pequeñas concentraciones de imperfecciones, aunque después el procedimiento a seguir en la identificación de éstas no sea trivial (Chen et al 1997).

En el capítulo anterior se han mostrado los cambios macroscópicos producidos por la radiación en los materiales ópticos. Estos cambios, como ya se ha explicado, están íntimamente ligados a las modificaciones en la estructura interna de los materiales ópticos. La técnica de termoluminiscencia (TL) nos permitirá añadir conocimiento sobre la naturaleza de los cambios microscópicos producidos por la radiación en los vidrios.

Una de las principales aplicaciones de la termoluminiscencia es la detección y medida de la radiación absorbida por un material, es decir, la dosimetría. Proporciona pues una herramienta muy potente en nuestro estudio al relacionar directamente la intensidad TL con la dosis de radiación absorbida.

6.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA TERMOLUMINISCENCIA

Iniciaremos esta sección con una breve revisión teórica de este concepto. Básicamente, la termoluminiscencia es el fenómeno asociado a la emisión de luz durante el calentamiento de un material previamente excitado. La intensidad de la luz emitida en función de la temperatura (termoluminiscencia 2D) y de la longitud de onda (termoluminiscencia 3D) proporciona información sobre los cambios en la estructura de la red de los materiales ópticos.

Las curvas experimentales convencionales de TL (termoluminiscencia 2D) muestran la intensidad de emisión resultante en función de la temperatura. Las diferentes trampas activadas en el material se controlan en modo *temperatura-dispersiva* con cada trampa, originando su propio pico TL. Sin embargo, estas curvas no muestran la longitud de onda de la luz emitida. Mientras que la resolución de temperatura puede separar los diferentes procesos de atrapamiento que ocurren en el material, la medida de la longitud de onda puede resolver los diferentes procesos de recombinación que pueden estar ocurriendo (termoluminiscencia 3D).

Adicionalmente, las medidas espectrales también dan información sobre las distintas naturalezas de los defectos producidos en los procesos de emisión y pueden ayudar a distinguir entre recombinaciones electrón-hueco y hueco-electrón (Chen et al 1997).

La técnica de termoluminiscencia realizada en esta Tesis es 2D (intensidad y temperatura), no siendo posible realizar la termoluminiscencia 3D (intensidad, temperatura y longitud de onda). Las instalaciones para realizar esta técnica se encuentran fuera del país, no disponiendo durante el transcurso de los estudios de termoluminiscencia del tiempo y recursos económicos para su ejecución en el extranjero. Por tanto, el estudio de termoluminiscencia realizado en este trabajo nos dará información de los procesos de atrapamiento que se han originado en los materiales ópticos debido a la radiación gamma, pero no de los procesos de recombinación ni de la naturaleza de los defectos.

Los centros de color, como ya se ha dicho, son nuevas configuraciones electrónicas generadas cuando un átomo o molécula absorbe energía produciéndose una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado. Los electrones pueden acceder a orbitales desocupados de mayor energía y según las diferentes configuraciones posibles se pueden formar diferentes estados excitados. Esta propiedad de excitación de los sólidos está relacionada con las impurezas y los defectos en su red.

En vidrios radiados con gamma, caso que nos ocupa, además de generarse nuevos estados permanentes existen también cargas atrapadas en defectos en un estado *meta-estable*, es decir la carga atrapada puede ser liberada.

Con el proceso de excitación térmica, TL, las cargas se *des-excitan* cruzando la barrera de potencial y cayendo a estados de menor energía y reemitiendo la energía absorbida en forma de fotones. Esta emisión nos permitirá obtener información de los estados trampa asociados a las imperfecciones del material (Chen et al 1997).

La siguiente Figura 2 muestra un esquema de un modelo idealizado de termoluminiscencia (Agulló-López et al 1988).

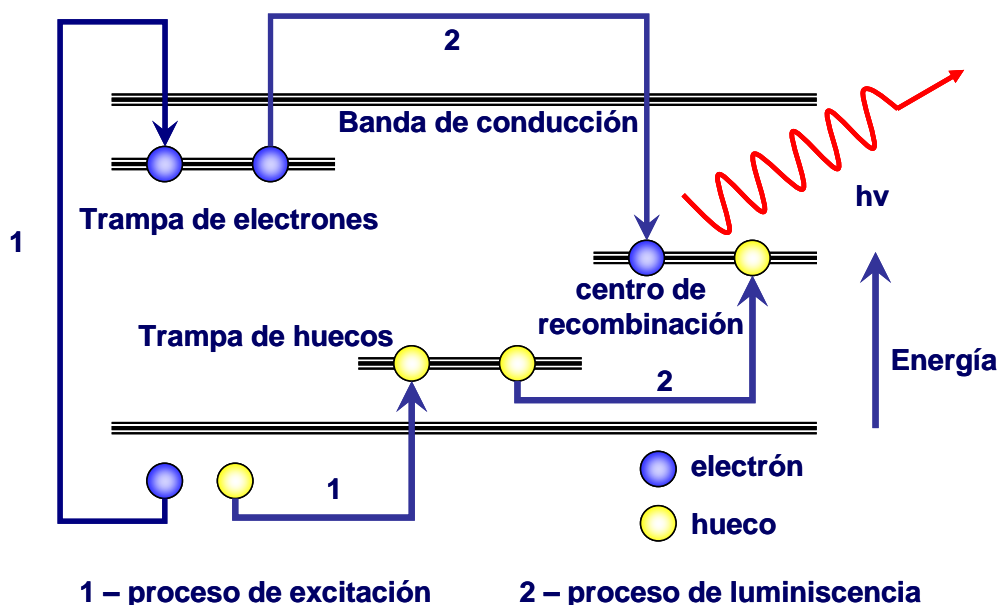


Figura 6.2. Representación gráfica de un modelo de termoluminiscencia.

La energía de las cargas capturadas está relacionada con los estados trampa asociados a las imperfecciones del material. Estos estados son meta-estables y a temperaturas bajas de excitación tienen vidas muy largas. El estado trampa electrón está

próximo a la banda de conducción y el estado trampa hueco está alejado de la banda de valencia.

En este modelo cuando se calienta el material los electrones son térmicamente liberados, normalmente a la banda de conducción, y estos se combinan con los huecos trampa produciendo la emisión de fotones. El estado trampa hueco se denomina *centro de recombinación o luminiscente* y el estado trampa electrón es simplemente la trampa (Chen et al 1997).

La velocidad a la que los electrones abandonan la trampa depende de la frecuencia de vibración de la carga dentro de la trampa, s , y de la altura de la barrera de potencial (energía de activación de la trampa), E , de forma que la velocidad de escape o probabilidad de que un electrón abandone la trampa es proporcional a la siguiente expresión (Agulló et al 1988):

$$v_{escape} \propto s \cdot e^{-E/KT} \quad (6.1)$$

siendo K la constante de Boltzmann, T la temperatura y s , en primera aproximación, independiente de la temperatura y característico de cada trampa.

Los ensayos de termoluminiscencia se analizarán a través de las curvas TL, conocidas también por curvas '*Glow*', donde se representa la intensidad TL en función de la temperatura. La termoluminiscencia permitirá calcular la profundidad de las trampas, su concentración inicial y los factores pre-exponenciales o factores de frecuencia, s .

El aspecto de las curvas "*Glow*" será la de uno o más picos de emisión independientes o incluso solapados. Las características de una curva "*Glow*" tales como su forma, el número de picos y su composición espectral de emisión dependerán, para un material dado, de la naturaleza de la excitación inicial así como de la dosis de radiación recibida, es decir, si se hace TL a un vidrio que previamente ha sido irradiado con UV su curva "*Glow*" será diferente a la del mismo vidrio irradiado previamente con gamma (Chen et al 1997).

Para explicar la existencia de un pico simple TL hay que asumir que al menos existan dos tipos distintos de imperfecciones en el material. Durante la excitación inicial, una de ellas captura electrones y la otra captura huecos; los electrones y huecos

se producen en parejas por la radiación aplicada. Las energías de estas cargas capturadas están relacionadas con los estados atrapados asociados con las impurezas y localizadas en la banda prohibida del material dado (Chen et al 1997).

Una vez que el material se ha excitado (mediante radiación gamma en nuestro caso) a una temperatura suficientemente baja para que las trampas que interesan no pierdan los electrones atrapados por excitación térmica, la forma de obtener las curvas TL es la siguiente:

1. se calienta gradualmente el material, típicamente a una velocidad de calentamiento constante. La curva de TL vendrá dada por la representación de la intensidad emitida en función de la temperatura
2. a medida que se aumenta la temperatura la intensidad TL aumentará hasta un valor para el cual la población de electrones atrapados en los estados *meta-estables* se reduce suficientemente y la intensidad comienza a disminuir.

El resultado es la curva “*Glow*” para la cual la temperatura en el máximo del pico está relacionada con la profundidad de la trampa, E , el factor de frecuencia, s , y la rampa de calentamiento, β .

A lo largo del análisis de termoluminiscencia se utilizó el modelo simple de una trampa/un centro de recombinación, asumiendo neutralidad de carga y la hipótesis de cuasi-equilibrio.

La condición de *neutralidad de carga* asume que la suma de la carga de electrones atrapados y electrones libres en la banda de conducción es igual a la población de huecos, considerando que la concentración inicial de electrones libres en la banda de conducción es prácticamente nula. Dicho de otro modo, durante el proceso de estimulación térmica la carga libre no se acumula en la banda de conducción.

La hipótesis de *cuasi-equilibrio* asume que la velocidad de escape de los electrones libres en la banda de conducción es considerablemente menor que la velocidad de escape de electrones atrapados y de los huecos.

En algunos materiales existen centros de atrapamiento adicionales para los cuales la estabilidad térmica de la carga atrapada es mayor que aquellos para los cuales se está leyendo la señal TL, esto es, existe la probabilidad de trampas profundas que

retienen su población de electrones atrapados durante el vaciado de las trampas superficiales y la lectura de la señal TL. Para estos casos, no podría aplicarse el modelo simple presentado aquí (Chen et al 1997).

El modelo simple utilizado en este trabajo es compatible con dos cinéticas distintas para el proceso de luminiscencia. En este trabajo hemos seguido ambas para estudiar la ecuación de transporte de carga. Se corresponden con el modelo de *Randal & Wilkins* y el modelo de *Garlic & Gibson* (Chen et al 1997).

Modelo de Randal & Wilkins

Este modelo (Agulló et al 1988; Chen, 1969) asume las siguientes aproximaciones:

- No hay transiciones directas de la trampa al centro de recombinación
- El número de trampas es pequeño comparado con el número de centros de recombinación.
- El tiempo de vida de recombinación en la banda de conducción es pequeño, es decir cuando un electrón está en la banda de conducción inmediatamente se recombina con el hueco del centro emitiendo un fotón.

Con estas aproximaciones la velocidad de vaciado (dn/dt) del defecto o trampa se define como:

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot (N_c \cdot S_l \cdot v) \cdot e^{-E/KT} + S_d n_c \cdot (N - n) \quad (6.2)$$

donde, en el primer término, n es la concentración de electrones en el defecto, N_c la densidad de estados en la banda de conducción, S_l la sección eficaz de captura del electrón en la banda de conducción y v la velocidad del electrón. El segundo término contempla una posible reacción de vuelta con S_d como la sección eficaz de captura del electrón del defecto, N la concentración total de las trampas superficiales y n_c la concentración de electrones en la banda de conducción. Si la concentración de trampas es pequeña comparada con la concentración de centros de recombinación se asume que el re-atrapamiento es despreciable, es decir, $S_d = 0$ (Agulló et al, 1988). Teniendo en cuenta esta hipótesis y comparando la velocidad de vaciado (2) con el modelo simple (1) se tiene que la relación del *factor de frecuencia* es la que sigue:

$$s = N_c \cdot S_l \cdot \nu \quad (6.3)$$

Ahora bien, como s depende de parámetros dependientes del tiempo, el factor de frecuencia también exhibe una dependencia con la temperatura. La relación entre la temperatura T y el tiempo t viene dada por la rampa de calentamiento β ($T=\beta \cdot t$).

De aquí la velocidad de vaciado se puede expresar como:

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot s \cdot e^{-E/KT} \quad (6.4)$$

Por tanto, la intensidad de termoluminiscencia o la relación de producción de fotones emitidos $I=\beta \cdot (dn/dT)$, debida al movimiento de electrones de la banda de conducción a niveles más profundos es proporcional a la velocidad de vaciado:

$$I = -c \cdot \frac{dn}{dt} = c \cdot n \cdot s \cdot e^{-E/KT} \quad (6.5)$$

donde c es un factor de proporcionalidad, s es el factor de frecuencia de escape o *factor pre-exponencial* (seg^{-1}), n la concentración de electrones atrapados (cm^{-3}), T la temperatura absoluta, E la energía de activación de la trampa (en eV) y K la constante de Boltzman ($\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$).

Este modelo hace referencia a una **cinética de primer orden** donde se asume que el re-atrapamiento es despreciable (Chen, 1969; Agulló et al 1988). Es decir, el electrón liberado (en número proporcional al número de electrones atrapados en la trampa) una vez que está en la banda de conducción se recombina inmediatamente con el hueco en el centro de recombinación emitiendo un fotón y anulando toda posibilidad de que el electrón caiga al estado trampa. (Chen et al 1997).

Modelo de Garlick & Gibson

Este modelo considera como hipótesis principal que las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación son idénticas o en su defecto la primera mayor que la segunda remitiéndonos a una **cinética de segundo orden**. La intensidad de termoluminiscencia emitida se representa mediante la siguiente ecuación (Chen, 1969):

$$I = -\left(\frac{dn}{dt}\right) = s' \cdot n^2 \cdot e^{-E/KT} \quad (6.6)$$

donde s' es una constante con dimensiones de cm^3/s denominada *factor pre-exponencial efectivo*.

Determinación de la intensidad de termoluminiscencia

La solución (5) del movimiento de los electrones desde la banda de conducción a los niveles profundos que proporcionan la luminiscencia es como sigue:

$$n = n_0 \cdot e^{-\int_{T_0}^T \frac{s \cdot e^{-E/KT} \cdot dT}{\beta}} \tag{6.7}$$

donde ' n_0 ' es la concentración inicial de electrones atrapados y ' β ' es la constante que relaciona el tiempo con la temperatura (Agulló et al, 1988). En este caso la rampa de calentamiento usada para la obtención de la curva TL sigue normalmente una función lineal (Chen et al 1997).

Por lo tanto, la intensidad de termoluminiscencia, combinando ecuaciones (2) y (7), para la **cinética de primer orden** es:

$$I = n_0 \cdot s \cdot e^{-E/KT} \cdot e^{-\left(\frac{s}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/KT} \cdot dT} \tag{6.8}$$

considerando, sin perder generalidad (Chen, 1969), el factor de proporcionalidad, c , como 1.

Diferenciando e igualando a 0 la ecuación de intensidad TL (8), es decir buscando la condición de máximo se tiene:

$$\frac{\beta \cdot E}{K \cdot T_m^2} = s \cdot e^{-E/KT_m} \tag{6.9}$$

donde ' T_m ' es la temperatura en el máximo.

Para el caso de una **cinética de segundo orden** donde bien las probabilidades de re-atrapamiento y recombinación son iguales o bien la probabilidad de re-atrapamiento es mayor que la de recombinación, se tiene que la solución a la intensidad TL (6) es (Chen, 1969):

$$I = \frac{n_0^2 \cdot s' \cdot e^{-E/KT}}{\left(1 + \left(\frac{s' \cdot n_0}{\beta}\right) \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} \cdot dT'\right)^2} \quad (6.10)$$

La condición para el máximo en la cinética de segundo orden viene dada por la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\beta \cdot E}{s' \cdot K \cdot T_m^2}\right) e^{-E/KT_m} = n_0 \left(1 + \frac{2 \cdot K \cdot T_m}{E}\right) \quad (6.11)$$

donde T_m es la temperatura en el máximo y β la constante que relaciona el tiempo y la temperatura.

Análisis de las curvas de termoluminiscencia

Experimentalmente, el análisis del fenómeno de la termoluminiscencia realizado a través de las curvas TL “*Glow*” nos permitirá determinar los parámetros físicos relacionados con los estados de atrapamiento responsables de la emisión TL, concretamente la energía de activación de la trampa ‘ E ’, el factor pre-exponencial y el llenado inicial de las cargas atrapadas, ‘ n_0 ’.

Los parámetros anteriores se calculan a través del método conocido como “*Initial Rise*”, a partir de la pendiente de una curva que representa el logaritmo neperiano de la intensidad frente al inverso de la temperatura. Este método proporciona una forma general de calcular la energía de activación de los distintos picos TL basándose exclusivamente en la forma de la curva “*Glow*”, y aunque posee ciertas limitaciones para ser aplicado en cinéticas de otros órdenes, funciona perfectamente para el caso de cinéticas de primer y segundo orden. Solamente algunas teorías y razones experimentales fuera del alcance de este trabajo limitan su uso (Chen, 1969).

La esencia de este método consiste en considerar la siguiente aproximación: el factor exponencial dentro de la integral de la ecuación (8), correspondiente a cinética de primer orden, y el factor entre corchetes de la ecuación (10), cinética de segundo orden, varían ligeramente cuando las temperaturas, ‘ T ’, son bajas comparadas con la temperatura máxima, ‘ T_m ’, es decir se pueden considerar constantes (Chen, 1969).

Por tanto, la intensidad de TL será proporcional a $\exp\left(\frac{-E}{K \cdot T}\right)$. Tomando logaritmos neperianos en las ecuaciones (8) y (10) se obtiene que la energía de activación para ambas cinéticas es:

$$E = -m \cdot K \quad (6.12)$$

siendo m la pendiente de la curva que representa el logaritmo neperiano de la intensidad frente al inverso de la temperatura.

Y los factores de frecuencia son para la cinética de primer orden:

$$s = \frac{e^b}{n_o} \quad (6.13)$$

y para la cinética de segundo orden:

$$s' = \frac{e^b}{n_o^2} \quad (6.14)$$

siendo b la ordenada en el origen de la recta.

En conclusión, una vez conocida la intensidad TL en función de la temperatura, curva “*Glow*”, a la que se exponen los materiales irradiados con gamma, se podrá determinar la energía de activación y los factores pre-exponencial de los picos TL.

6.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ENSAYO DE TERMOLUMINISCENCIA

No todos los vidrios expuestos a radiación gamma sufrieron cambio en sus propiedades ópticas y dentro de aquellos que sí vieron alteradas sus propiedades ópticas se decidió seleccionar **DOS** de ellos para analizarlos mediante la técnica de termoluminiscencia.

Los seleccionados fueron dos vidrios tipo “*Crown*”, el NBK7 y el FK51, por ser aquellos que mostraron mayor pérdida en sus prestaciones ópticas con la irradiación.

Las muestras de estos vidrios fueron pulidas como láminas plano-paralelas de 8mm de diámetro y 2mm de espesor con el objeto de poder ser adaptadas a los portamuestras típicos de los sistemas de TL utilizados en el ensayo.

Los vidrios fueron expuestos a radiación gamma alcanzando unas dosis totales de radiación de 50krad, 200krad y 800krad, a una tasa de dosis de 11krad/h, con el objeto de establecer una correlación de los resultados obtenidos en TL con los presentados en el capítulo anterior sobre vidrios expuestos a radiación gamma.

Los ensayos de radiación gamma se llevaron a cabo en la Unidad de Irradiación NÁYADE del Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), utilizando una fuente de radio-isótopos Co^{60} . Por su parte, la técnica de termoluminiscencia 2D (intensidad y temperatura) fue realizada en las instalaciones del Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica de la Universidad Autónoma de Madrid, con un equipo de alta temperatura RISO, modelo TL.DAT15 System.

Los vidrios fueron caracterizados antes y después de los ensayos de radiación y TL, mediante la medida de los espectros de transmisión y de los parámetros elipsométricos, para determinar los cambios producidos en sus propiedades ópticas por el efecto de la radiación gamma y TL.

Las medidas de transmisión de las muestras fueron realizadas usando el Espectrofotómetro Lambda 850 en el rango espectral de 200nm a 900nm. La variación en el índice de refracción complejo se determinó mediante elipsometría espectroscópica

usando el elipsómetro VASE en el rango espectral de 200nm a 1000nm para dos ángulos de incidencia, $60^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$ y $70^{\circ} \pm 0.01^{\circ}$.

Durante los ensayos de TL los vidrios irradiados fueron sometidos a unas rampas de calentamiento rápido, 1 K/s, hasta una temperatura de +671 K (+398°C) para el NBK7 y de +771 K (+498°C) para el FK51 en condiciones de vacío a presión de 10^{-2} mbar y atmósfera controlada de nitrógeno. La luz emitida por la descarga de las bandas de absorción inducidas por la radiación fue captada por un detector en la banda 250-650nm correspondiente a la banda de detección estándar en los sistemas TL.

El estudio de termoluminiscencia presentado a lo largo de este capítulo consistió, por un lado, en determinar los parámetros TL a partir de los datos experimentales, es decir, de las curvas TL y una vez conocidos estos, deducir a través de los estudios teóricos la cinética que siguen los defectos generados en estos materiales. El estudio que pretendía relacionar los defectos generados por la radiación gamma en función de la dosis total con la *des-excitación* de los centros generados no pudo ser realizado puesto que únicamente se pudo hacer TL (2D) a los vidrios expuestos a una dosis total de radiación gamma de 50krad. Las muestras expuestas a dosis superiores a 200krad saturaban el detector provocando un fallo general en el sistema TL debido a la alta intensidad emitida por las muestras.

6.3.1 Determinación de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma

El primer paso en el análisis consistió en determinar las bandas de absorción o centros de color generados por la radiación gamma en los vidrios antes de ser expuestos a las altas temperaturas de TL.

Los vidrios fueron caracterizados óptica y elipsométricamente antes y después de la exposición a la radiación gamma, midiendo sus espectros de transmisión y siguiendo el mismo procedimiento que se ha expuesto en el capítulo anterior en el apartado de exposición de vidrios a la radiación gamma. Los centros de color se determinaron a través del coeficiente de absorción (Capítulo 5, ecuación 5).

En la siguiente tabla (Tabla 1) aparecen la posición y anchura de las bandas de absorción inducidas por la radiación así como el error del ajuste expresado por “*chi-squared*” (χ^2) y el coeficiente de determinación (R^2), el valor de R^2 más próximo a 1 significa el mejor ajuste (Bevington, 1969).

Tabla 6.1. Posición y anchura de las bandas de absorción de los vidrios expuestos a 50krad de radiación gamma.

Vidrios		Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
NBK7	E (eV)	1.96 ± 0.06	2.8 ± 0.2	4.3 ± 0.4	5.72 ± 0.03	
	ω (eV)	0.25 ± 0.08	0.5 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.54 ± 0.02	
	χ^2	0.008	0.008	0.008	0.008	
	R^2	0.99978	0.99978	0.99978	0.99978	
FK51	E (eV)	2.37 ± 0.01	2.84 ± 0.06	4.25 ± 0.01	4.93 ± 0.01	6.58 ± 0.02
	ω (eV)	0.25 ± 0.01	0.5 ± 0.2	0.7 ± 0.2	0.52 ± 0.07	0.89 ± 0.03
	χ^2	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R^2	0.99997	0.99997	0.99997	0.99997	0.99997

El borde de absorción del vidrio NBK7 está representado por la banda 4. En el vidrio FK51 las bandas 4 y 5 no aparecen con la radiación sino que son dos bandas de absorción que presenta el material en estado natural.

6.3.2 Determinación de las bandas de absorción tras el ensayo de termoluminiscencia

Una vez expuestos los vidrios al ensayo de termoluminiscencia fueron nuevamente caracterizados ópticamente determinando sus constantes ópticas, índice de refracción, coeficiente de absorción, comprobando así el estado de las trampas inducidas por la radiación gamma. La siguiente Figura 3 muestra los espectros de transmisión de los dos vidrios antes de ser expuestos a la radiación gamma, línea negra, después de ser expuestos a una dosis total de radiación gamma de 50krad, línea azul, y después de que las muestras radiadas se expusieran al ensayo de TL, línea roja.

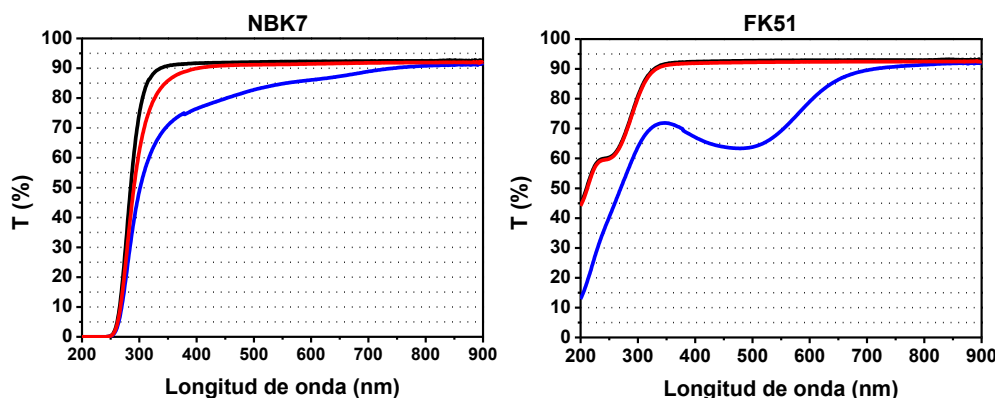


Figura 6.3. Espectros de transmisión de los vidrios NBK7 y FK51 antes de la radiación gamma (línea negra), después de 50krad de dosis total de radiación (línea azul) y después de 50krad de radiación gamma + ensayo de TL (línea roja). En la gráfica de la derecha, las curvas negra y roja aparecen prácticamente superpuestas.

Como se puede observar en los espectros de transmisión de los vidrios (Figura 3), el vidrio NBK7 presentaba un remanente de absorción tras ser sometido a altas temperaturas, fundamentalmente en la región de longitudes de onda cortas. En el caso del FK51, la transmisión se recupera completamente tras la temperatura.

Los resultados del análisis de las bandas de absorción inducidas por radiación gamma y tras la exposición a altas temperaturas en el ensayo de TL se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.2. Bandas de absorción de los vidrios estudiados tras el ensayo de termoluminiscencia

Vidrios		Banda 1	Banda 2	Banda 3	Banda 4	Banda 5
NBK7	E (eV)	desaparece	2.78 ± 0.05	4.29 ± 0.02	5.65 ± 0.04	
	w(eV)		0.61 ± 0.09	0.61 ± 0.08	0.53 ± 0.02	
FK51	E (eV)	desaparece	desaparece	desaparece	4.78 ± 0.06	6.43 ± 0.08
	w(eV)				0.51 ± 0.05	0.74 ± 0.09

Este análisis demuestra que la absorción total del vidrio NBK7 tras el ensayo TL se podía representar por la suma de dos bandas de absorción generadas por la radiación gamma, de menor amplitud que las iniciales, en vez de las tres que presentaba el vidrio tras la radiación gamma, más el borde de absorción. El análisis del coeficiente de absorción del vidrio FK51 pone de manifiesto que los centros de color inducidos por la radiación gamma se habían descargado totalmente. La absorción total de este vidrio queda por tanto representada simplemente por las bandas de absorción presentes en el material en estado natural, es decir antes de ser irradiados. En la Tabla 2 se ve

claramente los centros de color que desaparecieron y los que permanecieron tras el ensayo de termoluminiscencia para ambos vidrios.

Como ya se ha explicado a lo largo del trabajo, es la parte compleja del índice de refracción de los vidrios la más afectada por la radiación gamma. La siguiente figura (Figura 4) muestra el coeficiente de extinción de los vidrios determinado antes de la radiación gamma, después de recibir una dosis total de 50krad y después de someterlos además al ensayo de TL.

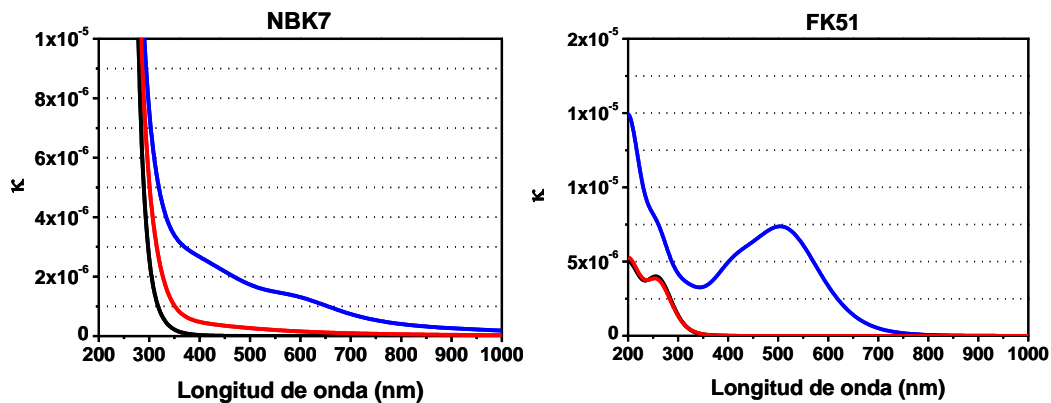


Figura 6.4. Parte compleja del índice de refracción de los vidrios NBK7 y FK51 antes de la radiación gamma (línea negra), después de 50krad de dosis total de radiación gamma (línea azul) y después de ser sometidos a TL tras la irradiación gamma (línea roja). Para el FK51 las líneas roja y negra se encuentran superpuestas.

Las curvas de la Figura 4 obtenidas mediante la elipsometría confirman los resultados explicados anteriormente y obtenidos con las medidas de transmisión. La exposición del vidrio NBK7 radiado a la temperatura hizo que su coeficiente de extinción se recuperase, significando que la absorción de este vidrio era menor que tras ser expuesto a la radiación gamma, aunque las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma no se eliminaron completamente con la temperatura.

Por su parte, la exposición del vidrio FK51 a la temperatura provocó una recuperación completa del coeficiente de extinción, concluyendo que la absorción del vidrio tras la temperatura era la misma que antes de ser expuesto a radiación gamma. Esto significaba que las bandas de absorción generadas por la radiación gamma desaparecieron completamente con la temperatura.

Los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización óptica hacían suponer que en el caso del FK51 los picos resultantes de la deconvolución de la curva

brillante de TL podían responder a un tipo de cinética de primer orden según el modelo propuesto por Randal and Wilkin, mientras que en caso del NBK7, podría estar ocurriendo un re-atrapamiento al mismo tiempo que la recombinación propia resultante de la excitación térmica como consecuencia de que no se había producido un vaciado completo de los estado excitados por la radiación. Esto vendría a indicar que los picos TL podrían seguir una cinética de segundo orden siguiendo el modelo propuesto por Garlick and Gibson. Pero estas suposiciones deberán ser confirmadas con el análisis de los datos obtenidos del ensayo de termoluminiscencia, como veremos a continuación.

6.3.3 Análisis de los datos de termoluminiscencia

A partir de este punto se presenta el análisis de los datos experimentales TL que comienza con el ajuste de las curvas “*Glow*” en sus picos individuales. Está deconvolución de las curvas experimentales TL en sus picos individuales se hace en base a los modelos cinéticos que describen la cinética de excitación y recombinación de las cargas atrapadas e inducidas por la radiación gamma.

Los modelos proponen expresiones analíticas para los picos TL dependientes del orden de cinética correspondiente a un pico y un material particular. Los parámetros físicos, denominados como parámetros de atrapamiento, son la energía de activación, E , y el factor de frecuencia, s , que describen de forma intuitiva la profundidad de la trampa y la probabilidad de escape de la carga atrapada.

De esta forma, un pico TL queda descrito de forma analítica por la expresión de correspondencia a su tipo de cinética y por el valor de E y s .

El número de cargas atrapadas, n , también es necesario para describir adecuadamente no sólo la forma del pico o el perfil, sino también la intensidad del pico.

Una forma habitual de proceder consiste en asumir el orden cinético que siguen los picos TL y determinar los parámetros de atrapamiento con las funciones de ajuste.

Las aproximaciones de primer y segundo orden son bastante buenas para la mayoría de los picos encontrados experimentalmente y casi todos los métodos dados en la literatura se basan en alguna de estas dos aproximaciones (Chen et al 1997).

La deconvolución de las curvas TL de los dos vidrios bajo estudio se realizó utilizando diferentes expresiones generales, seleccionadas en función de la forma de estas curvas.

Para el vidrio NBK7, cuya curva TL tenía forma gaussiana (Figura 5), fue usado un ajuste **Gaussiano**, siguiendo la ecuación (15),

$$I(T) = \sum_j I_{mj} \cdot e^{-\frac{(T-T_{mj})^2}{2 \cdot \omega_j^2}} \quad (6.15)$$

donde ω_j es la anchura del pico e I_m y T_m es la intensidad y temperatura en el máximo del pico, respectivamente.

En la deconvolución de la curva TL del segundo vidrio, FK51, se utilizó una expresión hiperbólica dada por la ecuación (16) (Bos et al 1993) por ser la aproximación que mejor se ajustaba a su forma (Figura 6).

$$I(T) = \sum_j I_{mj} \cdot e^{1 + \frac{E_j}{K \cdot T} \left(\frac{T - T_{mj}}{T_{mj}} \right) - e^{\frac{E_j}{K \cdot T} \frac{(T - T_{mj})}{T_{mj}}}} \quad (6.16)$$

donde T_m representa la temperatura en el máximo del pico, E es la energía de activación de la trampa, I_m es la intensidad en el máximo del pico y K es la constante del Boltzman.

A continuación se muestran los resultados obtenidos tras el análisis de las curvas TL, concretamente, las energías de activación y factores de frecuencias de los picos TL de los dos vidrios estudiados y obtenidos experimentalmente.

La cinética que siguen estos vidrios y que se ha supuesto anteriormente se determinará y comprobará a través de los análisis teóricos. La calidad del ajuste entre los datos experimentales proporcionados por las curvas TL y la función general de ajuste seleccionada viene dada por el valor de χ^2 . La convergencia al mínimo de esta función indica la bondad del ajuste.

Del ajuste de las curvas TL del vidrio NBK7 con gaussianas (15) se obtuvieron los parámetros temperatura central de cada pico (T_m), anchura del pico (ω) e intensidad (I_m), necesarios para determinar la energía de activación y el factor de frecuencia.

En la siguiente Tabla 3 aparecen los parámetros que definen el modelo Gaussiano para los tres picos que ajustan la curva TL del vidrio NBK7.

Tabla 6.3. Resultados del estudio de TL para el vidrio NBK7.

Vidrios		Pico 1	Pico 2	Pico 3
NBK7	$T_m(K)$	460 ± 1	528 ± 5	602 ± 9
	$\omega (K)$	29 ± 1	46 ± 4	49 ± 3
	$I_m(x 10^6)$ (cuentas)	(0.8 ± 0.1)	(2.4 ± 0.4)	(2.2 ± 0.4)
	χ^2	0.0002	0.0002	0.0002
	R^2	0.9998	0.9998	0.9998

El ajuste, línea roja, de la curva TL, línea negra, con los picos gaussianos (líneas azul, magenta y verde) encontrados para el vidrio NBK7 se muestran en la figura siguiente.

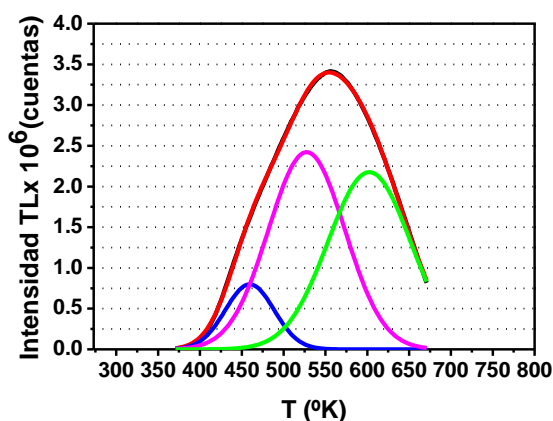


Figura 6.5. Curva TL para el vidrio NBK7 (línea negra, superpuesta con la roja) ajustada siguiendo el modelo gaussiano (línea roja) con tres picos: primero (línea azul), segundo (línea magenta), tercero (línea verde).

Del ajuste de la curva TL del vidrio FK51 a través de la aproximación hiperbólica (16), se obtuvieron los parámetros que definen esta aproximación, temperatura central de cada pico (T_m), energía de activación de la trampa (E) e intensidad en el máximo del pico (I_m), necesarios para el estudio de la cinética que sigue el vidrio. La siguiente Tabla 4 muestra los picos TL encontrados y los parámetros que definen estos picos TL.

Tabla 6.4. Resultados del estudio de TL para el vidrio FK51.

Vidrios		Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
FK51	$T_m(K)$	498 ± 1	531 ± 9	606 ± 9	677 ± 8	722 ± 6
	$E (J)$	$(1.49 \pm 0.08) \cdot 10^{-19}$	$(1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-19}$	$(9.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-20}$	$(1.28 \pm 0.07) \cdot 10^{-19}$	$(1.26 \pm 0.06) \cdot 10^{-19}$
	$I_m(x 10^6)$ (cuentas)	(0.28 ± 0.071)	(0.23 ± 0.07)	(0.50 ± 0.09)	(0.40 ± 0.08)	(0.20 ± 0.07)
	χ^2	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
	R^2	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992	0.9992

El ajuste, línea roja, de la curva TL del vidrio FK51, línea negra, con los picos (líneas azul, verde, amarilla, magenta y naranja) encontrados se muestran en la figura siguiente.

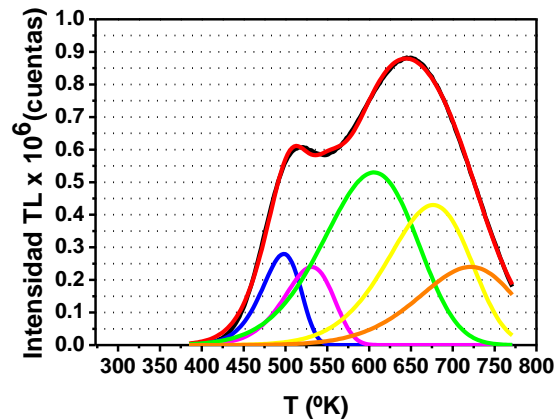


Figura 6.6. Curva TL para el vidrio FK51 (línea negra, superpuesta con la roja) ajustada siguiendo el modelo hiperbólico (línea roja) con cinco picos: primero (línea azul), segundo (línea magenta), tercero (línea verde), cuarto (línea amarilla) y quinto (línea naranja).

Determinación de la cinética seguida por cada vidrio

A partir de la deconvolución de las curvas “*Glow*” TL experimentales se determinan las energías de activación y los factores de frecuencia de los vidrios, parámetros que definirán la cinética seguida por cada vidrio.

Vidrio NBK7

Para el caso del vidrio NBK7, ajustado con el modelo gaussiano, se siguió la aproximación “*Initial Rise*”. Los dos parámetros de atrapamiento, E y s' , son incógnitas, es decir, no se obtienen directamente del ajuste gaussiano.

Por tanto, se representa el logaritmo neperiano de la intensidad de cada pico TL frente a la inversa de la temperatura y a través de las ecuaciones (12 y 14) se determinan los parámetros de atrapamiento E y s' .

La forma de la curva TL de este vidrio, simétrica y ancha, típicamente característica de las curvas “*Glow*” de materiales que siguen una cinética de segundo orden, hacía suponer que el comportamiento del vidrio NBK7 se ajustaba a este tipo de cinética.

Además, una cinética de segundo orden supone que la probabilidad de re-atrapamiento y recombinación es la misma, provocando que la probabilidad de eliminar todas las trampas sea menor. Efectivamente, este es el comportamiento observado: en

este vidrio no se recupera la transmisión que presentaba antes de ser expuesto a la radiación gamma.

Los parámetros necesarios para el cálculo de E y s' los proporcionan directamente los ajustes al modelo gaussiano y están recogidos en el Tabla 3. A esta tabla hay que añadir el parámetro de concentración inicial en el máximo que está relacionado con el área del pico y que también se obtiene del ajuste gaussiano (Tabla 5).

Tabla 6.5. Concentración de cada pico del vidrio NBK7.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
n_0 (x 10^6)	58.2	277.3	272.2

Una vez determinados todos los parámetros de los picos gaussianos del ajuste (Tabla 3) se determinan las energías de activación y los factores de frecuencia para los picos TL del vidrio NBK7 (Tabla 6) a través de los parámetros de la pendiente y origen de la curva de ajuste y las ecuaciones (12) y (14). La Tabla 7 muestra los ajustes a la curva logarítmica siendo m la pendiente de la curva y b el origen.

Tabla 6.6. Factores de frecuencia y energías de activación para los picos TL del vidrio NBK7.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
E_a (eV)	0.97	0.84	1.04
s' (seg ⁻¹)	$4.28 \cdot 10^7$	$2.44 \cdot 10^4$	$1.04 \cdot 10^5$

Tabla 6.7. Parámetros de ajuste según la aproximación “Initial Rise”

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
χ^2	0.0001	0.0001	0.0001
R^2	0.996	0.999	0.998
b	25.7 ± 0.5	21.4 ± 0.1	22.8 ± 0.2
m	$(-1.20 \pm 0.02) \cdot 10^4$	$(-9.76 \pm 0.06) \cdot 10^3$	$(-1.21 \pm 0.01) \cdot 10^4$

Determinadas las energías de activación y los factores pre-exponenciales a través de medidas experimentales tal y como se ha explicado anteriormente, se comprueba si la cinética supuesta para cada vidrio es correcta. Para esto se utilizó uno de los “*métodos de forma del pico*” (Chen et al 1997) donde se evalúan los parámetros de re-atrapamiento y la posible dependencia con la temperatura a través de las medidas

de la temperatura en el máximo de intensidad T_m y de las medidas de las temperaturas correspondientes a la mitad del máximo de intensidad T_1 y T_2 .

Las fórmulas para determinar la energía por este método contienen uno de los siguientes factores:

- a) $\tau = T_m - T_1$, media anchura para el lado del pico de temperaturas bajas,
- b) $\delta = T_2 - T_m$, media anchura hacia la caída del crecimiento del pico, o
- c) $\omega = T_2 - T_1$, la anchura media total.

En el presente estudio de termoluminiscencia se ha usado siempre el método de anchura media, c), por dos razones: primero, porque para vidrios que siguen una cinética de primer orden conocemos con suficiente precisión T_1 y T_2 y, segundo, porque para cinéticas de segundo orden este método proporciona errores muy bajos (Chen, 1969).

Recalculamos a continuación la energía de activación y factor de frecuencia ω pre-exponencial obtenido siguiendo el método propuesto por Chen de anchura media ω , utilizando para ello la formulación propia de este modelo. Recordemos que el ancho de una banda de absorción se relaciona con la anchura a media altura de la banda según la ecuación (10) presentada en el capítulo anterior. Por tanto, la anchura a media altura ($T_2 - T_1$) de cada uno de los picos la obtenemos multiplicando el ancho de cada banda, ω_j , por $2 \cdot (\ln 4)^{1/2}$. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 6.8. Anchura a media altura de los picos del vidrio NBK7.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
$\Delta T_j(\text{K})$	69	108	116

Como hemos supuesto que el NBK7 sigue una cinética de segundo orden (por la forma de las curvas “*Glow*” y por la caracterización óptica del vidrio, esto es, por la absorción remanente tras el ensayo de TL se determinó además si s' mostraba dependencia o no con la temperatura.

Este modelo supone la igualdad del área del pico a la de un triángulo de la misma altura y anchura, por lo que puede establecerse la siguiente relación (Chen, 1969):

$$\frac{\Delta T \cdot I_{mj}}{\beta \cdot n_{0j}} = C_j \tag{6.17}$$

siendo C_j una constante con un valor ≤ 1 y β la rampa de calentamiento usada para la obtención de la curva TL que en nuestro caso fue 1 K/s.

Tabla 6.9. Constantes calculadas a partir de la ecuación 17.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
C_j	0.93	0.94	0.98

- 1^{er} caso: Cinética de segundo orden, s' independiente de T

Según R. Chen, la energía de activación y el factor de frecuencia pueden calcularse como:

$$E_j = 2 \cdot K \cdot T_{mj} \left[2 \cdot C_j \cdot \frac{T_{mj}}{\Delta T_j} - 1 \right] \tag{6.18}$$

$$s'_j = \frac{\beta \cdot E_j}{K \cdot T_{mj}^2 \cdot n_{0j} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot K \cdot T_{mj}}{E_j} \right)} \cdot e^{\frac{E_j}{K \cdot T_{mj}}} \tag{6.19}$$

Los resultados obtenidos para este caso son:

Tabla 6.10. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio NBK7 siguiendo la cinética de segundo orden con s independiente de la temperatura.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3
E_a (eV)	0.92	0.75	0.95
s' (seg ⁻¹)	$9.46 \cdot 10^6$	$1.37 \cdot 10^3$	$9.47 \cdot 10^3$

- 2^o caso: Cinética de segundo orden, s' dependiente de T ($s' = s'' \cdot T^a$) (donde la potencia a indica la dependencia de la temperatura)

Según R. Chen, la energía de activación y el factor de frecuencia pueden calcularse como:

$$E_j = 2 \cdot K \cdot T_{mj} \left[\frac{2 \cdot C_j \cdot T_{mj}}{\Delta T_j} - 1 \left(1 + \frac{a}{2} \right) \right] \tag{20}$$

$$s_j'' = \frac{\beta \cdot E_j}{K \cdot n_{0j} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot K \cdot T_{mj}}{E_j}\right)} \cdot T_m^{-(a+2)} \cdot e^{\frac{E_j}{K \cdot T_{mj}}} \quad (21)$$

Los resultados obtenidos para este caso y dependiendo del valor de a se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.11. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio NBK7 siguiendo la cinética de segundo orden con 's' dependiente de la temperatura

	a	Pico 2	Pico 3	Pico 3
E_a (eV)	-2	1	0.84	1.06
s' (seg ⁻¹)		$7.64 \cdot 10^7$	$1.15 \cdot 10^4$	$7.84 \cdot 10^4$
E_a (eV)	-1	0.96	0.79	1
s' (seg ⁻¹)		$2.69 \cdot 10^7$	$3.97 \cdot 10^3$	$2.73 \cdot 10^4$
E_a (eV)	0	0.91	0.75	0.95
s' (seg ⁻¹)		$9.46 \cdot 10^6$	$1.37 \cdot 10^3$	$9.47 \cdot 10^3$
E_a (eV)	1	0.87	0.7	0.9
s' (seg ⁻¹)		$3.32 \cdot 10^6$	470	$3.28 \cdot 10^3$
E_a (eV)	2	0.84	0.66	0.85
s' (seg ⁻¹)		$1.16 \cdot 10^6$	160	$1.13 \cdot 10^3$

La constante a puede tomar valores enteros entre -2 y +2. Si comparamos el valor de la energía de activación y factor pre-exponencial obtenido a partir de las curvas TL del vidrio (Tabla 6) con los parámetros de atrapamiento sacados con la teoría de Chen (Tabla 11) se puede observar que los que menos se desvían son los que siguen una **cinética de segundo orden con un factor pre-exponencial dependiente de la temperatura con el valor $a = -2$** . El error asumido en a no supera el 10% (Chen, 1969).

Vidrio FK51

De la deconvolución de la curva TL del vidrio FK51, ajustado con una aproximación hiperbólica, se debería determinar experimentalmente la energía de activación y el factor de frecuencia. Sin embargo, en este caso no se utilizó el método “*Inicial Rise*” pues la energía de activación viene directamente dada en julios por el

ajuste hiperbólico (Tabla 4), convertible en electrón-voltios sin más que dividirla por la carga del electrón $1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$.

El único factor indeterminado era el factor de frecuencia que fue obtenido a través de la ecuación (9) ya que la forma de la curva TL de este vidrio tiene características típicas de curvas de materiales que siguen una cinética de primer orden.

Tabla 6.12. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio FK51 obtenidos del ajuste que sigue el modelo de Aproximación Hiperbólica

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
$E_a(\text{eV})$	0.93	0.83	0.57	0.8	0.78
$s (\text{seg}^{-1})$	$1.08 \cdot 10^8$	$2.50 \cdot 10^6$	951	$1.84 \cdot 10^4$	$5.19 \cdot 10^3$

Una vez determinadas las energías de activación y los factores pre-exponenciales a través de los ajustes de las curvas TL se aplicó el método desarrollado por Chen para comprobar si la cinética supuesta para este vidrio era correcta. Es decir, se aplicó el método de anchura a media altura (ω) para determinar las energías de activación, el factor pre-exponencial y la posible dependencia de este con la temperatura.

La anchura a media altura ($T_2 - T_1$) de cada uno de los picos se calculó a partir de las temperaturas que hacen que la intensidad de los picos TL caiga a la mitad (16). Estas temperaturas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.13. Temperaturas a $I_m/2$ de la curva TL del vidrio FK51 ajustado con el modelo de Aproximación Hiperbólica.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
$T_1 (\text{K})$	467	492	534	612	647
$T_2 (\text{K})$	522	562	666	729	783
$\Delta T (\text{K})$	55	70	132	117	136

Las concentraciones de cada pico en el máximo se calcularon a partir de la curva TL del vidrio puesto que está relacionada con el área de cada pico:

Tabla 6.14. Concentración inicial de cada pico del vidrio FK51 ajustado con el modelo de Aproximación Hiperbólica.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
$n_0 (\times 10^6)$	16.7	18.2	74.8	54	34.8

Determinados los parámetros necesarios para los cálculos, se estudia para el vidrio FK51 la cinética de primer orden para s tanto dependiente como independiente de la temperatura. La hipótesis de esta cinética se deriva de la forma de la curva TL y de los resultados obtenidos en la caracterización óptica del vidrio.

En este caso también se supone la igualdad del área del pico a la de un triángulo de la misma altura y anchura, por lo que se puede utilizar la relación (17) (Chen, 1969). Siendo igualmente C_j una constante con un valor ≤ 1 y β la rampa de calentamiento usada para la obtención de la curva TL, en nuestro caso 1 K/s.

Tabla 6.15. Constantes calculadas a partir de la ecuación 17.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
C_j	0.92	0.91	0.94	0.93	0.95

- 1^{er} caso: Cinética de primer orden, s independiente de T

Según R. Chen, la energía de activación y el factor de frecuencia pueden calcularse como:

$$E_j = 2 \cdot K \cdot T_{mj} \left[\left(\frac{e \cdot C_j}{2} \right) \cdot \frac{T_{mj}}{\Delta T_j} - 1 \right] \tag{6.22}$$

$$s_j = \left(\frac{2 \cdot \beta}{e^2 \cdot T_{mj}} \right) \left(\frac{e \cdot C_j}{2} \cdot \frac{T_{mj}}{\Delta T_j} - 1 \right) \cdot e^{\frac{e \cdot C_j \cdot T_{mj}}{\Delta T_j}} \tag{6.23}$$

Los resultados obtenidos para este caso son:

Tabla 6.16. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio FK51 siguiendo una cinética de primer orden y s independiente de la temperatura.

	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
E_a (eV)	0.89	0.77	0.51	0.73	0.72
s (seg ⁻¹)	$3.76 \cdot 10^7$	$5.75 \cdot 10^5$	279	$5.38 \cdot 10^3$	$1.84 \cdot 10^3$

- 2^o caso: Cinética de primer orden, s dependiente de T ($s = s' T^a$) a través de una función potencial de potencia a , siendo a la constante que indica la dependencia del factor de frecuencia con la temperatura.

Según R. Chen, la energía de activación y el factor de frecuencia pueden calcularse como:

$$E_j = 2 \cdot K \cdot T_{mj} \left[\frac{1/2 \cdot C_j \cdot e \cdot T_{mj}}{\Delta T_j} - \left(1 + \frac{a}{2} \right) \right] \quad (6.24)$$

$$s'_j = \frac{\beta \cdot E_j}{K} \cdot \left(1 + \frac{a \cdot K \cdot T_{mj}}{E_j} \right) \cdot T_m^{-(a+2)} \cdot e^{\frac{E_j}{K \cdot T_{mj}}} \quad (6.25)$$

Los resultados obtenidos para este caso y dependiendo del valor de a se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.17. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio FK51 siguiendo una cinética de primer orden y 's' siendo dependiente de la temperatura.

	a	Pico 2	Pico 3	Pico 3	Pico 4	Pico 5
E_a (eV)	-2	0.97	0.86	0.61	0.85	0.85
s' (seg ⁻¹)		$2.78 \cdot 10^8$	$4.25 \cdot 10^6$	$2.06 \cdot 10^3$	$3.98 \cdot 10^4$	$1.36 \cdot 10^4$
E_a (eV)	-1	0.93	0.81	0.56	0.79	0.79
s' (seg ⁻¹)		$1.02 \cdot 10^8$	$1.56 \cdot 10^6$	759	$1.46 \cdot 10^4$	$5.01 \cdot 10^3$
E_a (eV)	0	0.88	0.77	0.51	0.73	0.72
s' (seg ⁻¹)		$3.76 \cdot 10^7$	$5.75 \cdot 10^5$	279.1	$5.38 \cdot 10^3$	$1.84 \cdot 10^3$
E_a (eV)	1	0.84	0.72	0.46	0.68	0.66
s' (seg ⁻¹)		$1.38 \cdot 10^7$	$2.12 \cdot 10^5$	102.7	$1.98 \cdot 10^3$	678.3
E_a (eV)	2	0.8	0.67	0.41	0.62	0.6
s' (seg ⁻¹)		$5.09 \cdot 10^6$	$7.78 \cdot 10^4$	37.8	728.1	249.5

Los valores de la tabla anterior están dados con la incertidumbre que supone el desconocimiento previo de a , que podría llevar a errores mayores en el cálculo de E y 's'. Sin embargo, aún en ese caso, el error de a no superaría nunca el 10%.

Los valores de los parámetros energía de activación y factor pre-exponencial obtenidos directamente de la curva "Glow" del vidrio (Tabla 12) que más se aproximan a los que se obtienen con la aproximación propuesta por Chen para comprobar la cinética que siguen los picos del vidrio (Tabla 17) indican que éste sigue una cinética de **primer orden con un factor pre-exponencial dependiente de la temperatura y valor $a = -1$** .

En conclusión, los estudios realizados de la curva TL del vidrio NBK7 hacen suponer que su respuesta se ajusta a una cinética de segundo orden: las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma no desaparecen completamente pudiendo producirse re-atrapamientos y recombinaciones simultáneamente.

Según la cinética de segundo orden, el modelo que mejor concuerda con el ajuste de la curva experimental es aquel que considera que el factor de frecuencia es dependiente de la temperatura, tal y como puede observarse en la siguiente tabla (Tabla 18) comparativa donde aparecen las energías de activación y factores pre-exponenciales obtenidos con los datos experimentales de las curvas TL y con el modelo teórico de un vidrio que sigue una cinética de segundo orden con s dependiente de la temperatura.

Tabla 6.18. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio NBK7 obtenidos a través de las curvas experimentales de TL y a través del modelo teórico propuesto por R. Chen.

NBK7	Curva TL	Modelo Teórico $a = -2$
E_1 (eV)	0.97	1
E_2 (eV)	0.84	0.84
E_3 (eV)	1.04	1.06
s_1 (seg ⁻¹)	$4.28 \cdot 10^7$	$7.64 \cdot 10^7$
s_2 (seg ⁻¹)	$3.44 \cdot 10^4$	$1.15 \cdot 10^4$
s_3 (seg ⁻¹)	$1.04 \cdot 10^5$	$7.84 \cdot 10^4$

Por su parte, los estudios realizados de la curva de TL del vidrio FK51 llevaron a la conclusión de que su respuesta se ajustaba a una cinética de primer orden, ya que las bandas de absorción inducidas por radiación gamma desaparecen completamente, no hay re-atrapamiento.

De acuerdo con la cinética de primer orden, el modelo que mejor concuerda con el ajuste de la curva experimental es aquel que considera el factor de frecuencia dependiente de la temperatura como puede observarse en la siguiente tabla comparativa (Tabla 19) donde aparecen las energías de activación y factores pre-exponenciales obtenidos con los datos experimentales de la curva TL y los obtenidos siguiendo un modelo teórico de cinética de primer orden con s dependiente de la temperatura.

Tabla 6.19. Energía de activación y factor pre-exponencial para el vidrio FK51 obtenidos a través de las curvas experimentales de TL y a través del modelo teórico propuesto por R. Chen.

FK51	Ajuste hiperbólico	Modelo Teórico $a = -1$
E_1 (eV)	0.93	0.93
E_2 (eV)	0.83	0.81
E_3 (eV)	0.57	0.56
E_4 (eV)	0.8	0.79
E_5 (eV)	0.78	0.79
s_1 (seg ⁻¹)	$1.08 \cdot 10^8$	$1.02 \cdot 10^8$
s_2 (seg ⁻¹)	$2.50 \cdot 10^6$	$1.56 \cdot 10^6$
s_3 (seg ⁻¹)	951	759
s_4 (seg ⁻¹)	$1.84 \cdot 10^4$	$1.46 \cdot 10^4$
s_5 (seg ⁻¹)	$5.20 \cdot 10^3$	$5.01 \cdot 10^3$

Resumiendo, con estos estudios de termoluminiscencia 2D se ha determinado la cinética de recuperación de los centros de color generados por la radiación gamma y su dependencia con la temperatura ajustándose a los modelos TL teóricos de la literatura.

Desafortunadamente el presente estudio no pudo completarse con medidas de termoluminiscencia 3D (I , T , λ). Estas hubieran proporcionado información sobre la localización de los centros de recombinación a los que caen las cargas en su desexcitación desde la banda de conducción (McKeever, 1985), cargas procedentes de la excitación térmica desde las trampas donde quedaron atrapadas después de que el material fuera irradiado con gamma.

También se ha comprobado que las curvas TL de los vidrios estudiados estaban formadas por una serie de picos TL con el mismo espectro de emisión pero diferentes energías de activación. Esto significa que existe en el material una serie de trampas diferentes y sugiere un tipo simple de centro de recombinación, pero no lo garantiza.

A través de la medida de otros fenómenos que ocurren durante los procesos de termoluminiscencia como TSC, “*Thermally Stimulated Conductivity*” o TSEE, “*Thermally Stimulated Electron Emission*” es posible determinar el tipo de cargas en movimiento. Sin embargo, dos son los problemas principales en la determinación de la naturaleza de los centros de atrapamiento en los materiales TL, uno es la naturaleza de la trampa y el otro es la naturaleza de su carga electrónica si la trampa es tipo electrón o tipo hueco.

En este sentido, la técnica PTTL, “*Phototransfer Thermoluminiscence*”, es muy útil para comprender la naturaleza de la carga electrónica de los centros defecto en los materiales TL (Yazici, 2002).

Concluyendo, podemos decir que tanto en los estudios de TL como en los análisis de los centros de color generados por la radiación gamma, es decir, a través de la determinación de las constantes ópticas del vidrio, se ha obtenido el mismo resultado.

Los centros de color del vidrio NBK7 no se recuperan totalmente tras TL, prueba de que puede haber re-atrapamientos y recombinaciones mientras que en el vidrio FK51 los centros de color generados por la radiación gamma se pueden eliminar sometiendo el material a altas temperaturas, esto es, los electrones atrapados en los defectos del material se recombinan con los huecos en los centros de recombinación pero sin re-atrapamiento de los electrones excitados.

6.4 CONCLUSIONES

La termoluminiscencia, proceso de excitación térmica, nos ha permitido analizar los defectos generados por la radiación gamma en los vidrios ópticos debido a la desexcitación de carga que induce la temperatura y conocer la naturaleza de los procesos cinéticos implicados.

En este capítulo se ha presentado la descripción, resultados y análisis del estudio de termoluminiscencia 2D realizado a los vidrios expuestos a la condición de ambiente espacial como es la radiación gamma. En relación a la ejecución del ensayo podemos concluir que:

1. De los seis tipos de vidrios elegidos en esta tesis para analizar cómo las condiciones de ambiente espacial influían en sus propiedades ópticas, sólo fueron estudiados mediante termoluminiscencia dos de ellos, NBK7 y FK51.
2. El estudio de termoluminiscencia sólo se realizó tras exponer estos dos vidrios a la radiación espacial gamma.
3. Las dosis totales de radiación gamma a las que fueron expuestos estos vidrios fueron 50krad, 200krad y 800krad, pudiendo realizar solo el estudio de termoluminiscencia tras la exposición a 50krad de radiación gamma. Dosis superiores de radiación saturaban el detector del sistema TL, siendo imposible la obtención de las curvas “Glow” para las otras 2 dosis consideradas.
4. Las propiedades ópticas de los vidrios NBK7 y FK51 fueron determinadas antes y después del ensayo de radiación gamma mediante la medida de los espectros de transmisión y de los ángulos elipsométricos.
5. Las bandas de absorción o centros de color generados por la radiación gamma en ambos vidrios fueron las mismas que las estudiadas y analizadas en el capítulo anterior de esta tesis. Esto nos indica, en primera aproximación, que el centrado y anchura de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma son independientes del espesor del material (muestras de 5mm en el capítulo 5 y de

2mm en este estudio) y sólo dependen de la naturaleza (impurezas/defectos) del material en cuestión.

6. Tras someter los vidrios a las temperaturas propias de un ensayo de termoluminiscencia se caracterizaron ópticamente ambos vidrios observando que la transmitancia del vidrio NBK7 aumenta sin llegar a la transmitancia inicial de dicho vidrio e igualmente que el vidrio FK51 recupera su transmitancia inicial, es decir, aquella que presentaba antes de ser expuesto a la radiación gamma.
7. Se realizó el análisis de la intensidad TL en función de la temperatura, curvas “Glow”, de los vidrios NBK7 y FK51, determinando teóricamente a partir de estas curvas la energía de activación, el factor de frecuencia y la cinética que siguen los defectos generados por la radiación gamma en estos materiales.

Todas estas conclusiones pueden resumirse en:

1. Los estudios de termoluminiscencia y de los centros de color generados por la radiación gamma a través del análisis de las propiedades ópticas de los vidrios NBK7 y FK51 muestran el mismo resultado: los defectos generados por la radiación gamma pueden ser permanentes o meta-estables en el tiempo.
2. Los estudios de termoluminiscencia 2D han permitido determinar los diferentes procesos de atrapamiento que ocurren en los materiales NBK7 y FK51, a través de la cinética que sigue la carga, esto es, los electrones provenientes de las trampas asociadas a las impurezas de los materiales. Es necesario mencionar aquí que la termoluminiscencia 3D hubiese permitido resolver además los diferentes procesos de recombinación que pudiesen estar ocurriendo en estos materiales.
3. El vidrio NBK7 sigue una cinética de segundo orden dependiente de la temperatura, es decir los defectos no son eliminados completamente porque la probabilidad de re-atrapamiento y recombinación es la misma. Mientras que el vidrio FK51 sigue una cinética de primer orden dependiente de la temperatura. Esto significa que los defectos generados por la radiación gamma se pueden eliminar completamente con altas temperaturas, hay recombinación de electrones y huecos pero no re-atrapamiento de los electrones excitados.

-
4. Al limitar los ensayos de termoluminiscencia a los vidrios expuestos a una dosis total de radiación gamma de hasta 50krad (dosis superiores saturaban el detector del sistema TL) no se pudo completar el estudio en el que se pretendía relacionar el modelo desarrollado en esta tesis, defectos generados por la radiación gamma en función de la dosis total, con la radiación absorbida por el material (dosimetría).
 5. Los estudios de termoluminiscencia deberán ser realizados al resto de vidrios expuestos a radiación gamma, y además, deben ser ensayos de termoluminiscencia 3D, para obtener la información adicional que proporciona esta técnica. Esta actividad se propondrá como una línea de trabajo de futuro.

Capítulo 7

APLICACIONES EN EL SECTOR AEROESPACIAL

El capítulo séptimo de esta tesis recoge las aplicaciones de este trabajo al sector aeroespacial. La principal contribución es la aplicación de la metodología y el protocolo desarrollado para la caracterización de materiales ópticos utilizados en instrumentación espacial a dos proyectos en desarrollo en las instalaciones del LINES (INTA).

Además, se completará uno de los objetivos establecidos en el capítulo primero consistente en desarrollar una herramienta que permita determinar la pérdida de prestaciones ópticas de los vidrios en ambiente espacial. Presentaremos esta herramienta desarrollada en el entorno de MATLAB (Mathworks Inc.) basada en las ecuaciones desarrolladas en esta investigación y que nos permite predecir las pérdidas de transmitancia óptica de un vidrio en el rango 350nm-850nm una vez conocida las condiciones de radiación gamma de la misión espacial donde vaya a ser utilizado.

7.1 APLICACIONES

Como ya se expuso al comienzo de esta tesis, el comportamiento de los materiales ópticos (cambios en el índice de refracción, pérdida de transmitancia, degradación superficial, coloración...) muestra una fuerte dependencia con las condiciones espaciales en las que se encuentra. El principal objetivo de este trabajo ha sido determinar los cambios en las propiedades ópticas de los materiales ópticos expuestos a condiciones de ambiente espacial. Entre otras aplicaciones este conocimiento facilita a los diseñadores ópticos la selección de materiales que mejor se adapten a los requisitos de vida de la misión puesto que permite predecir y valorar la influencia de las pérdidas de prestaciones ópticas de la instrumentación antes de la puesta en órbita del instrumento.

A continuación se presentan diferentes proyectos donde, por un lado, se pusieron en práctica los conocimientos adquiridos del comportamiento de los materiales ópticos, y por otro, se implantó el protocolo y metodología desarrollado en la caracterización de materiales ópticos en nuevos proyectos con el fin de ampliar, además, la base de datos de materiales ópticos caracterizados para aplicaciones espaciales.

En la primera sección de este capítulo se muestra la aplicación software desarrollada para determinar la pérdida de las propiedades ópticas de vidrios expuestos a la radiación gamma antes de ser utilizados en la instrumentación óptica en una misión espacial conocida la órbita y duración de la misión. Además, se presentan los pasos a seguir en el protocolo desarrollado en este trabajo.

En la segunda sección de este capítulo se recoge la experiencia adquirida en este trabajo en la selección de materiales ópticos en el diseño óptico de un espectrómetro de la misión EXOMARS de la ESA y cómo el protocolo desarrollado se aplicó en la caracterización óptica de los vidrios usados en el diseño y en la caracterización del principal componente óptico del espectrómetro como es la red de difracción.

Como último punto se presenta una *carga útil* característica de un satélite, una cámara visible de la misión OPTOS desarrollada por INTA, donde en su diseño óptico se utilizaron algunos de los vidrios estudiados y presentados en esta tesis. La selección

de los vidrios empleados se realizó de forma que nos permitirá verificar las pérdidas de prestaciones predichas con los modelos desarrollados en esta investigación una vez que el instrumento sea sometido al ambiente espacial.

7.1.1 Programa de predicción de pérdida de propiedades ópticas debido a la radiación gamma

En este apartado se presenta la herramienta software desarrollada para estimar la pérdida de prestaciones de vidrios ópticos sometidos a radiación gamma. El desarrollo de esta herramienta completa uno de los objetivos planteados inicialmente en esta tesis, consistente en modelizar matemáticamente el comportamiento de las propiedades ópticas de los vidrios ópticos con el fin de predecir la pérdida de prestaciones del instrumento durante la fase de diseño del mismo.

La modelización se ha centrado en la pérdida de prestaciones ópticas por efecto de la radiación gamma, concretamente permitirá **determinar las pérdidas de transmitancia que va a experimentar un vidrio expuesto** a unas determinadas dosis de **radiación gamma**.

El modelo propuesto parte de los resultados presentados en los capítulos anteriores y utiliza la formulación descrita en ellos.

Recordemos lo presentado anteriormente; la radiación gamma produce un cambio en las propiedades ópticas de los vidrios, en concreto en la absorción de estos.

La parte compleja del coeficiente dieléctrico (ϵ_2) del vidrio, relacionada con la absorción del material, es ajustada mediante la descomposición en bandas de absorción de forma Gaussiana, que representan los centros de color generados por la radiación gamma y por picos de absorción que ya estaban presentes en los vidrios antes de la exposición a la radiación. Se halló que la dependencia de estos centros de color, amplitud de las bandas de absorción, con la dosis de radiación seguía un comportamiento exponencial creciente (1):

$$A(D) = c_{0j} + c_{1j} \cdot e^{-D/c_{2j}} \quad (7.1)$$

donde D es la dosis de radiación y c_{ij} las constantes del ajuste que dependen del tipo de vidrio.

Estas constantes c_{ij} han sido determinadas en los capítulos anteriores en función del tipo de vidrio (Capítulo 5 Tabla 4) y a partir de ellas se determinan las pérdidas de transmisión del vidrio aplicando la siguiente ecuación que simula la parte compleja del coeficiente dieléctrico del material y que está relacionada con la absorción de un material.

$$\varepsilon_2(E, D) = \sum_j (c_{0j} + c_{1j} \cdot e^{-D/c_{2j}}) \cdot e^{\frac{E-E_{cj}}{2 \cdot \omega_j^2}} \quad (7.2)$$

siendo E_{cj} la energía central de las bandas debidas a los centros de color y ω_j la anchura de dichas bandas.

El modelo propuesto (2) estima los posibles cambios producidos en el coeficiente dieléctrico complejo de los vidrios en función de la dosis de radiación gamma, y de ahí las pérdidas de transmitancia, siempre y cuando se utilicen dosis que no hayan producido la saturación de las bandas de absorción.

Como ejemplo, observamos en la siguiente Figura 1 la comparación entre la representación espectral de la parte compleja del coeficiente dieléctrico del vidrio NBK7 tras ser expuesto a 200krad de radiación gamma obtenido a través de las medidas experimentales (línea roja discontinua) y mediante el modelo teórico propuesto (línea negra) (2). El coeficiente dieléctrico es la suma de las bandas de absorción inducidas por la radiación gamma (líneas azules).

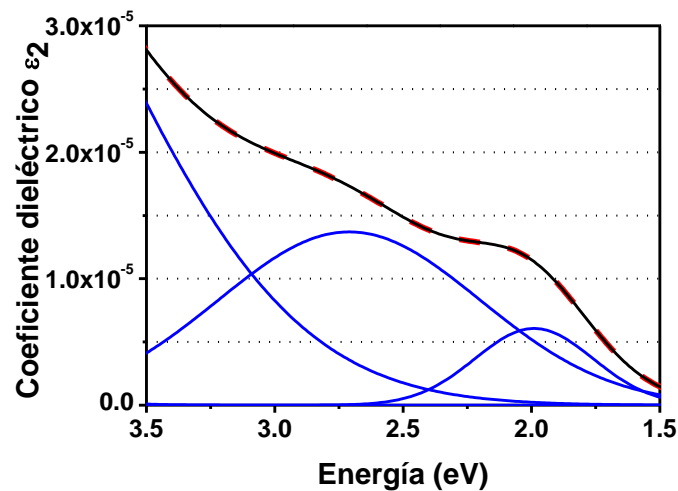


Figura 7.1. Descomposición ϵ_2 del vidrio **NBK7** después de **200krad** en sus bandas Gaussianas y borde de absorción (líneas azules), ϵ_2 del vidrio NBK7 después de 200krad determinado a partir de la medida experimental (línea roja) y ϵ_2 del vidrio NBK7 determinado para 200krad con el modelo propuesto (línea negra). Obsérvese la coincidencia de la curva simulada (negra) y la medida experimentalmente (roja), prácticamente indistinguibles.

Como se ve en la Figura 1, la simulación analítica de la parte compleja del coeficiente dieléctrico coincide totalmente con el coeficiente dieléctrico obtenido de las medidas experimentales.

Por tanto, con la parte compleja de este coeficiente dieléctrico simulado en función de la dosis de radiación y aplicando las ecuaciones que relacionan este coeficiente con el de absorción y la transmitancia de un material (ecuaciones 4-6 del capítulo 5) se puede deducir cuáles serán las pérdidas de transmitancia que experimentará un vidrio por la exposición a la radiación gamma.

Los cambios en la parte real del índice de refracción por radiación gamma se pueden considerar despreciables en todos los vidrios analizados, por tanto utilizaremos el índice de refracción n teórico correspondiente a cada vidrio suministrado por el fabricante, el cual sigue una ecuación de Sellmeier.

El programa de simulación se ha desarrollado en la herramienta MATLAB (Mathworks Inc.). Predice la pérdida de prestaciones de instrumentos ópticos espaciales que contengan elementos refractivos en función de las condiciones orbitales y de la vida de la misión espacial seleccionada. El programa consta de una primera ventana de interfaz donde el usuario introduce los siguientes datos (Figura 2):

- Tipo de vidrio: aparece un desplegable con los tipos de vidrios incluidos en la base de datos.
- Espesor del vidrio
- Dosis total de radiación gamma de la exposición.

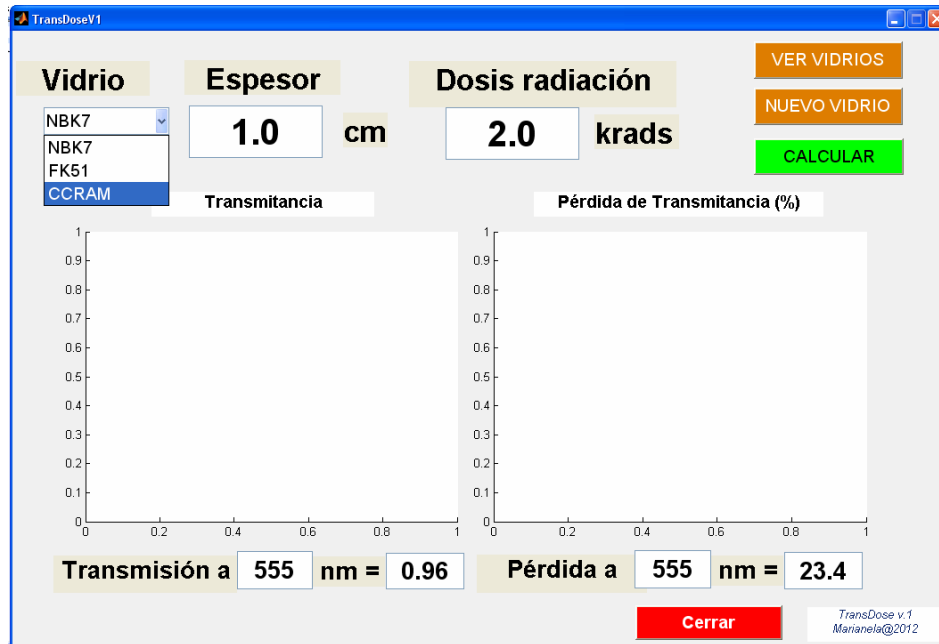


Figura 7.2. Ventana de interfaz del programa que permite calcular la pérdida de transmisión del vidrio seleccionado de la base de datos en función del espesor y dosis de radiación gamma.

Si el vidrio no figura en la base de datos pulsamos sobre la etiqueta “*nuevo vidrio*”. Aparece una segunda pantalla que permite introducir los datos del mismo como se muestra en la siguiente Figura 3.

Figura 7.3. Ventana de interfaz del programa que permite introducir en la base de datos nuevos vidrios.

En la parte superior se introduce el nombre del vidrio. A continuación hay que introducir los parámetros que simulan el borde de absorción del material y/o las bandas de absorción ya existentes en el material antes de ser expuesto a la radiación gamma, es decir anchura, ω_j , centrado, E_{c_j} , y amplitud de la banda A_j . También aparece un desplegable que permite seleccionar el número de bandas existentes.

Seguidamente se introducen las bandas de absorción generadas por la radiación, seleccionando el número de ellas con el desplegable que se encuentra a la derecha. Los parámetros necesarios en este caso son la anchura, ω_j , y centrado, E_{c_j} de las bandas generadas por la radiación.

A continuación se introducen las constantes de la función exponencial (2) que ajusta el crecimiento de la amplitud de estas bandas de absorción con la dosis total de radiación gamma.

Y por último se introducen las constantes de la ecuación del Sellmeier, ecuación que sigue la parte real del índice de refracción de un vidrio, y se carga el fichero, etiqueta '*seleccionar fichero*' que contiene los datos de transmisión espectral del vidrio antes de ser expuesto a la radiación gamma.

Una vez introducidos los parámetros del vidrio pulsa “*cargar vidrio*” para incluirlo en la base de datos.

Si por el contrario el vidrio ya figuraba puede seleccionarse a través del menú desplegable. En la Figura 4 se presenta a modo de ejemplo el vidrio NBK7. En dicha pantalla aparecen todos los parámetros determinados con el modelo teórico presentado en este trabajo. Este vidrio está modelado con una banda que representa el borde de absorción y tres bandas gaussianas que simulan los tres picos de absorción inducidos por la radiación gamma. Esta ventana también permite modificar los parámetros del vidrio, etiqueta “*Modificar Vidrio*”, o bien eliminarlo de la base de datos, etiqueta “*Eliminar Vidrio*”.

Nombre Vidrio : NBK7

Borde de Absorción y/o bandas ya existentes (E centrado y w anchura en eV, A amplitud)

E1 = 5.77 w1 = 0.547 A1 = 0.000478 Número: 1

Bandas inducidas por la radiación (centrado E, anchura w, en eV)

E1 = 1.99 E2 = 2.71 E3 = 4.35 Número: 3
w1 = 2 w2 = 0.51 w3 = 0.72

Constantes Función Exponencial de Ajuste

c01 = 3e-005 c02 = 7e-005 c03 = 0.00021
c11 = -3e-005 c12 = -7e-005 c13 = -0.00021
c21 = 885 c22 = 918 c23 = 772

Índice de refracción (ecuación de Sellmeier)

B1 = 1.0396 B2 = 0.23179 B3 = 1.0105
C1 = 0.0060007 C2 = 0.020018 C3 = 103.5607

Transmitancia antes de la radiación: T(%) versus lambda(nm) **Seleccionar fichero**

Eliminar Vidrio **Modificar Vidrio** **Cerrar**

TransDose v.1
Marianela@2012

Figura 7.4. Ventana de interfaz del programa en la que aparecen todas las constantes que caracterizan al vidrio NBK7.

La Figura 5 muestra la transmitancia del vidrio NBK7 de 5mm de espesor antes de ser expuesto a la radiación gamma (línea negra) y la transmitancia simulada con el modelo propuesto (línea roja discontinua) y medida (línea azul continua) tras ser expuesto a una dosis de radiación gamma de 200krad. Para este vidrio la desviación entre la transmitancia simulada y la medida oscila desde valores menores al 1%, hasta un máximo del 6% dependiendo de la dosis de radiación gamma. Para el caso presentado en la gráfica la dosis total simulada fue 200krad y la máxima desviación es

del 3% en el rango espectral 390-480nm. Obsérvese la coincidencia entre la transmitancia simulada y la medida experimentalmente.

El error estimado en la determinación de la transmitancia depende del tipo de vidrio, de la zona del rango espectral y de la dosis de radiación. Para el vidrio NBK7 cuanto mayor es la dosis total de radiación menor es el error en la estimación de la transmitancia.

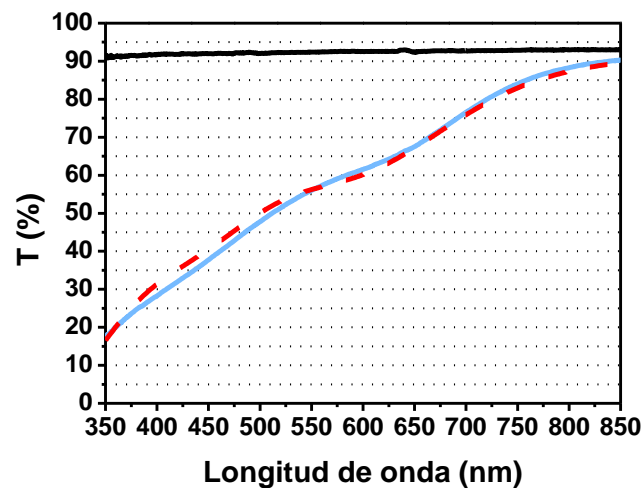


Figura 7.5. Transmitancia del vidrio NBK7 antes de la radiación gamma (línea continua negra). Transmitancia medida experimentalmente del vidrio NBK7 después de haber sido expuesto a **200krad** de radiación (línea azul continua). Simulación de la transmitancia del NBK7 para una exposición de 200krad (línea roja discontinua) de radiación gamma usando el modelo propuesto. La coincidencia entre estas dos últimas curvas es muy alta.

Veamos otros ejemplos, las Figuras 6 y 7 muestran la transmitancia simulada del vidrio FK51 y Clearceram de 5mm de espesor para dosis de 50krad y 800krad, respectivamente.

La desviación entre la transmitancia simulada y la medida para el vidrio FK51 oscila entre un 2% y un 6% dependiendo de la dosis de radiación siendo la desviación máxima entre la transmitancia estimada y la medida para una dosis de 50krad de un 2% en la zona del rango espectral de 375-475nm (Figura 6). Por su lado, para el vidrio Clearceram la desviación entre la transmitancia simulada y la medida va desde valores menores al 4% hasta el 8% dependiendo de la dosis total de radiación gamma. La máxima desviación de la transmitancia mostrada en la Figura 7 es de un 5% en la zona del rango espectral que va desde 485-525nm. Para el vidrio Clearceram el error en la estimación de la transmitancia es menor cuanto menor es la dosis de radiación gamma.

Se observa, como en el caso anterior, que la transmitancia simulada coincide en un alto grado con la obtenida experimentalmente. (Nota: la incertidumbre de medida de la transmitancia es ~1- 2%)

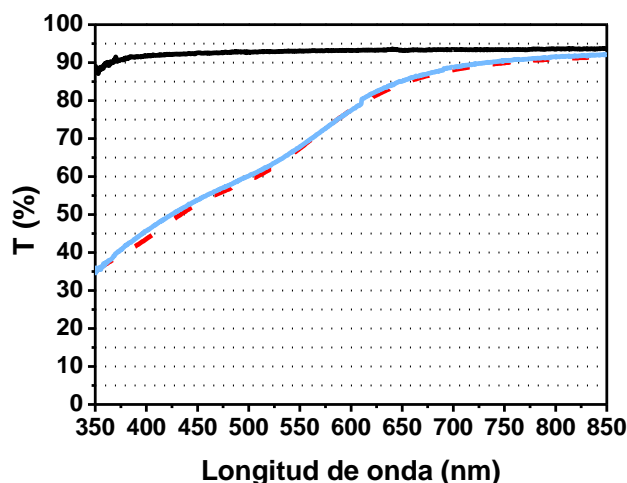


Figura 7.6. Transmitancia del vidrio **FK51** antes de la radiación gamma (línea continua negra). Transmitancia del vidrio FK51 después de haber sido expuesto a **50krad** de radiación gamma (línea continua azul). Simulación de la transmitancia del FK51 para una exposición de 50krad (línea roja discontinua) de radiación gamma usando el modelo propuesto.

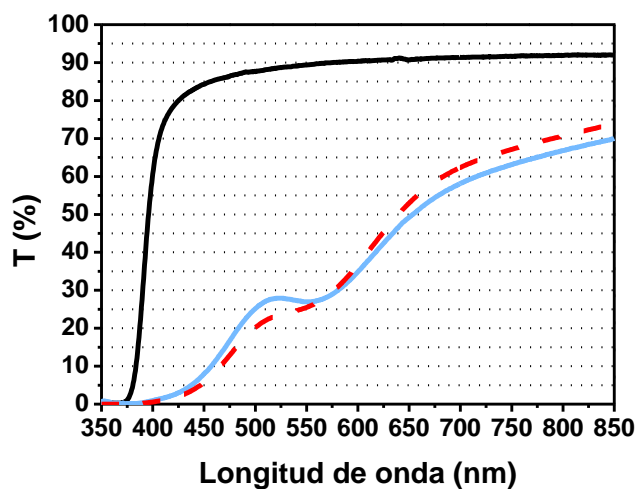


Figura 7.7. Transmitancia del vidrio **Clearceram** antes de la radiación gamma (línea continua negra). Transmitancia del vidrio Clearceram después de haber sido expuesto a **800krad** de radiación gamma (línea continua azul). Simulación de la transmitancia del Clearceram para una exposición de 800krad (línea roja discontinua) de radiación gamma usando el modelo propuesto.

Se concluye por tanto que a partir de las bandas de absorción determinadas en los vidrios estudiados en esta tesis expuestos a la radiación gamma y las constantes de la ecuación de ajuste del comportamiento del crecimiento de estas bandas con la radiación gamma se ha desarrollado una aplicación que nos permite predecir la pérdida de

transmisión de estos vidrios en el rango espectral visible en función de la dosis de radiación gamma que van a recibir en una misión espacial determinada.

La siguiente Tabla 1 muestra las pérdidas de transmisión de los diferentes vidrios de la base de datos en función de la longitud de onda y dosis de radiación, en tanto por ciento, predicha con el modelo teórico propuesto.

Tabla 7.1. Pérdidas de la transmitancia en función de los vidrios, dosis de radiación gamma y para distintas longitudes de onda.

VIDRIO	λ (nm)	T_{inicial} (%)	Dosis radiación γ (krad)	Pérdida T (%)	Espesor muestra (mm)
NBK7	400	92	525	91 ± 2	5
NBK7	550	92	12	4 ± 1	5
NBK7	700	93	150	14 ± 1	5
FK51	375	91	5	7 ± 1	5
FK51	583	93	615	77 ± 4	5
FK51	735	93	125	8 ± 1	5
Clearceram	385	13	25	18 ± 2	5
Clearceram	533	89	1250	78 ± 3	5
Clearceram	810	92	210	9 ± 3	5

A continuación se muestra un ejemplo de aplicación de esta herramienta sobre el vidrio NBK7 para una muestra de espesor 5mm y dosis de radiación gamma de 68krad (Figura 8).

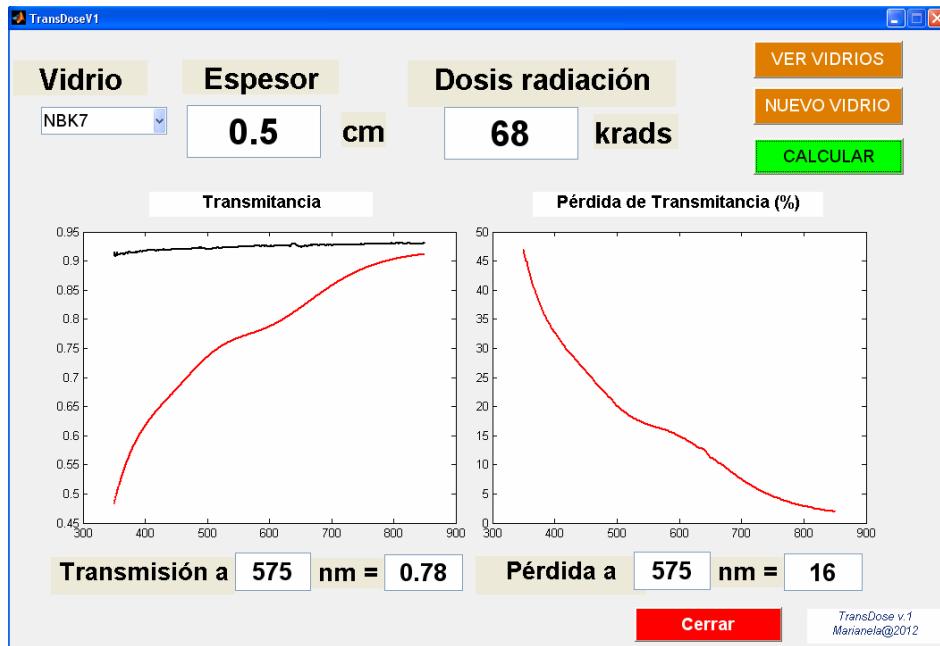


Figura 7.8. Imagen del programa desarrollado para el cálculo de la pérdida de transmisión debido a la radiación gamma.

La zona central de la pantalla muestra en el lado izquierdo, el espectro de transmisión en tanto por uno del vidrio seleccionado antes y después de ser simulado a la exposición de la dosis total de radiación gamma de interés. Mientras que en el lado derecho se muestra la pérdida de transmisión en tanto por ciento del vidrio para dicha dosis de radiación.

En la parte inferior de la pantalla aparecen cuadros de texto donde se muestran los datos numéricos, transmitancia y pérdida de transmisión, en función de la longitud de onda, extraídos de las gráficas centrales de la pantalla.

En conclusión, el desarrollo de la aplicación de simulación de la pérdida de transmitancia de un vidrio sometido a una dosis determinada de radiación gamma se presenta como una herramienta muy útil tanto para el diseñador óptico que pretenda conocer el comportamiento de los vidrios seleccionados en su diseño como para el investigador que persiga conocer el efecto de la radiación gamma sobre los vidrios y cuantificar la pérdida de transmitancia con la dosis total de radiación.

A continuación se presenta el protocolo desarrollado en esta investigación para la determinación de pérdidas de prestaciones ópticas de materiales ópticos utilizados en instrumentación espacial. Los pasos a seguir se pueden resumirse en:

1. Selección de las propiedades ópticas de los materiales de interés que van a ser evaluadas en condiciones de ambiente espacial. Estas propiedades dependerán de la función final del instrumento desarrollado (espectrómetro, sistema formador de imagen, fotómetro, etc...) que obligará a la selección de los materiales ópticos apropiados en el instrumento embarcado en un satélite.
2. Determinación de las condiciones de ambiente espacial a simular. Estas condiciones dependerán de la misión del satélite, órbita y tiempo de la misión.
3. Inclusión de un mínimo de tres muestras de cada material óptico a analizar en cada ensayo de simulación de condición de ambiente espacial para poder descartar procesos de degradación esporádicos ajenos al lote de fabricación.
4. Caracterización óptica de los materiales para la determinación de sus propiedades ópticas antes de ser expuestos a las condiciones de ambiente espacial.
5. Simulación de las condiciones de ambiente espacial en tierra y exposición de los materiales a dichas condiciones.
6. Caracterización óptica de los materiales para la determinación de sus propiedades ópticas después de ser expuestos a las condiciones de ambiente espacial. El tiempo transcurrido entre la exposición a las condiciones de ambiente espacial y la caracterización debe ser el mínimo posible.
7. Análisis de los cambios en las propiedades ópticas.

7.1.2 Desarrollo de un espectrómetro para la exploración de Marte

El instrumento '*Raman Laser Spectrometer*' (RLS) es una de las cargas útiles incluidas en el *rover* (Figura 9) del programa "*Pasteur*" dentro de la misión **ExoMars** para la exploración de Marte de la Agencia Espacial Europea (ESA). Los principales

objetivos de esta misión se pueden resumir en los siguientes puntos (Rull et al, 2010; Díaz et al, 2012):

- Caracterizar el ambiente geoquímico/agua del terreno de Marte en función de la profundidad en el subsuelo.
- Estudiar el ambiente superficial de Marte e identificar peligros para futuras misiones humanas.
- Investigar el subsuelo y superficie del planeta para entender mejor la evolución y habitabilidad de Marte.



Figura 7.9. Elementos del programa ExoMars de la ESA. Segmento espacial y prototipo del rover.

El instrumento Raman RLS es una de las herramientas necesarias para la consecución de estos objetivos. Sus funciones son:

- Identificar componentes orgánicos y búsqueda de vida
- Identificar productos minerales e indicadores de actividades biológicas
- Caracterizar fases minerales producidas por procesos relacionados con el agua
- Caracterizar minerales ‘*igneous*’² y sus productos alterados
- Caracterizar el ambiente geoquímico del terreno de Marte en función de la profundidad en el subsuelo.

² Los tres tipos principales de rocas son: sedimentarias, metamórficas e ígneas, estas últimas se forman con el enfriamiento y solidificación del magma o lava.

Este instrumento está compuesto por diferentes unidades ópticas, siendo una de las principales un espectrómetro diseñado para trabajar en el rango espectral de 533nm a 676nm y resolver entre 0.1nm y 0.3nm dependiendo de la zona del rango espectral. La técnica seleccionada para alcanzar los objetivos exo-biológicos y geoquímicos descritos anteriormente es la espectroscopía Raman (Raman et al, 1928), técnica no destructiva basada en el análisis de los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas de interés (Dubessy et al, 2012).

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo su identificación. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente (Ruiz-Moreno et al, 1995).

Se trata de una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar sin requerir ningún tipo de preparación especial de la muestra y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no destructiva y se puede realizar sobre cualquier tipo de muestra sólida, líquida o gaseosa (Smith et al, 2005).

La siguiente Figura 10 muestra la capacidad de detección de diferentes grupos funcionales y elementos a través de la espectroscopia Raman.

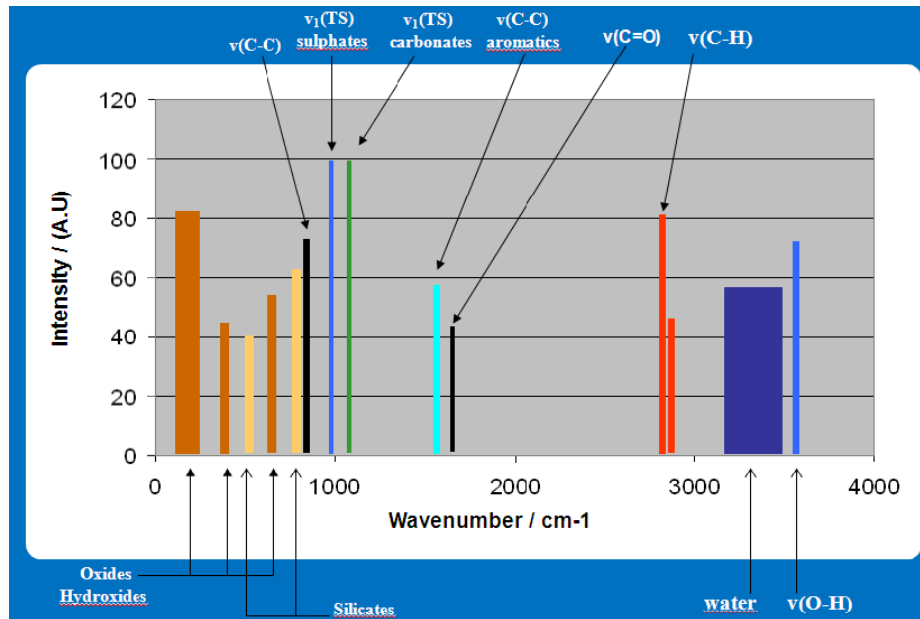


Figura 7.10. Desplazamientos espectrales Raman para blancos exo-biológicos y geoquímicos de interés.

El instrumento Raman RLS está compuesto por diferentes sistemas, la mayoría de ellos ópticos (Rull et al, 2011):

- Un láser de excitación Raman ($\lambda=532\text{nm}$).
- Un cabezal encargado de focalizar la luz monocromática del láser en la muestra a analizar.
- Fibras y conectores ópticos
- Un **espectrómetro** que analiza la luz emitida por los materiales tras la excitación Raman.
- Una unidad de excitación y de control del láser y del detector (CCD), el procesador del instrumento, el control eléctrico y el módulo de potencia.

La siguiente Figura 11 muestra un diagrama de bloques que representa el instrumento Raman RLS.

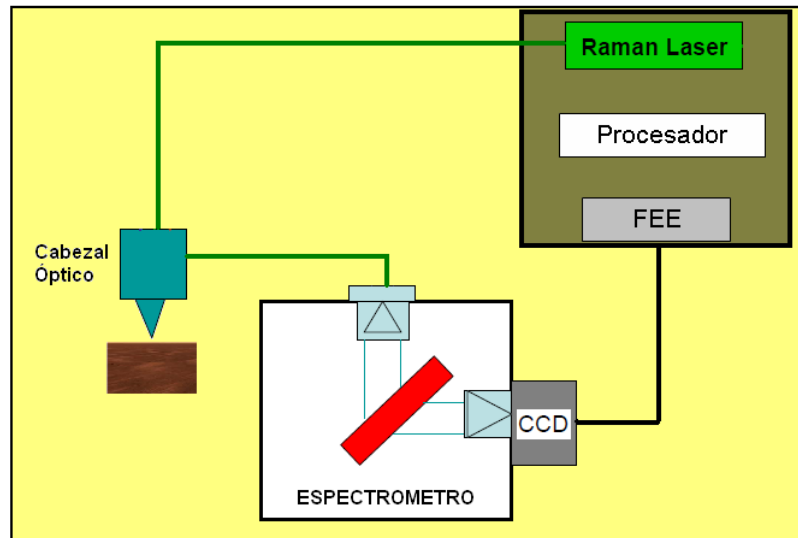


Figura 7.11. Esquema del instrumento RLS [CCD “Charge Coupled Device”; FFE “Front End Electronics”].

El sistema que nos ocupa en esta sección es el espectrómetro del instrumento RLS puesto que todos los materiales ópticos componentes de dicho instrumento fueron sometidos al protocolo y metodología de caracterización de materiales ópticos expuestos a condiciones de ambiente espacial desarrollado en este trabajo de investigación.

El diseño óptico del espectrómetro del instrumento RLS fue realizado en el área de instrumentación espacial (LINES) del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA). Tal diseño debía lograr el cumplimiento de los requisitos científicos de resolución espectral (0.1-0.3nm) dentro del rango espectral 533nm-676nm bajo unas estrictas condiciones de dimensiones y masa (<850gr) y mantener estas especificaciones en un amplio rango de temperatura de trabajo, desde -40°C a 0°C.

Dicho diseño óptico (Figura 12) está basado en una red holográfica de transmisión diseñada especialmente para actuar como elemento dispersor y separar las líneas espectrales en una fila del detector. La selección de los vidrios también fue de gran importancia para asegurar el comportamiento del sistema en el rango de temperaturas operativo.

El espectrómetro está compuesto por un **sistema colimador**, formado por dos dobletes, encargado de coleccionar la energía suministrada por la fibra óptica y colimar esa luz para llevarla al elemento dispersor. Este elemento dispersor es una red holográfica de volumen basada en gelatina dicromatada que trabaja a un ángulo de incidencia y de

difracción de 32.84° y una eficiencia mayor del 75% en todo el rango espectral especificado (533-676nm).

El **sistema colector**, compuesto por cuatro lentes, se encarga de llevar la energía dispersada por la red y focalizarla en el detector.

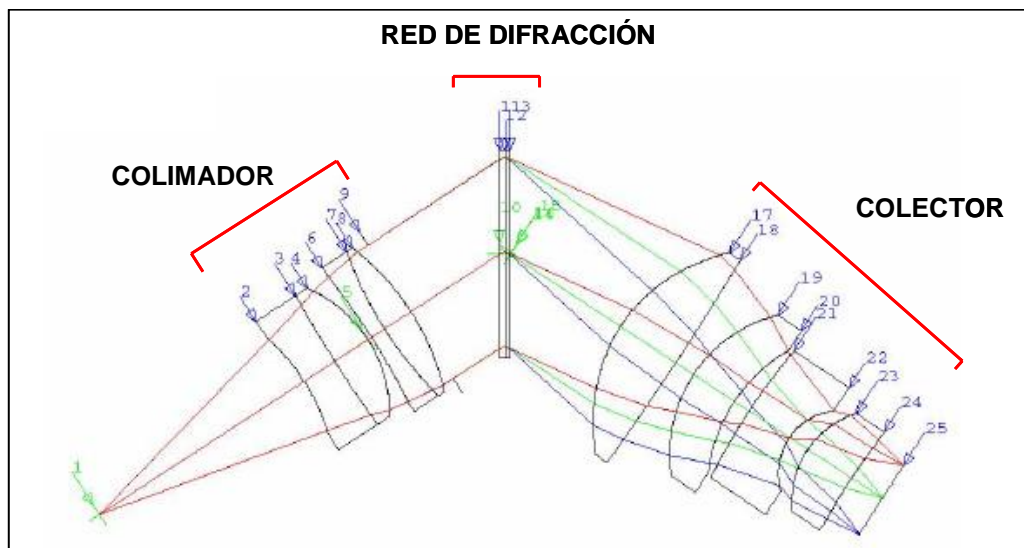


Figura 7.12. Diseño óptico del espectrómetro Raman.

En la tecnología espacial es necesario que toda aquella instrumentación que vaya a ser embarcada supere unos niveles de madurez tecnológica (TRL de sus siglas en inglés “*Technological Readiness Level*”) que describen el estado de madurez en el proceso de desarrollo y que abarcan desde la observación de los principios básicos hasta la operación del producto final. El criterio de éxito se alcanza cuando se demuestran satisfactoriamente los principios, conceptos, aplicaciones y prestaciones en un ambiente relevante. Los niveles se clasifican desde nivel TRL1, poco maduro, hasta TRL7, muy maduro. El objetivo de la caracterización óptica realizada fue alcanzar el nivel TRL5 de todos los componentes (TRL5 significa la validación de un componente y/o prototipo en ambiente relevante).

Un ambiente relevante es un conjunto de entornos operacionales con un impacto potencial en las prestaciones (“*RLS SPU TRL5 Assessment Report*”, RLS-INT-RP-031.1.1). Siguiendo las normas de la ESA los componentes del espectrómetro que mayor riesgo tecnológico presentaban en el ambiente espacial de la misión eran los materiales ópticos, red de difracción y lentes, y el elemento detector CCD.

Es por ello que el CCD, la red de difracción y las lentes del espectrómetro deben demostrar su capacidad de soportar las condiciones de ambiente espacial, o bien conocer la degradación de sus prestaciones para estimar la implicación de éstas en la funcionalidad del espectrómetro durante el tiempo que dure la misión. El conocimiento y protocolo de caracterización desarrollado en esta tesis fueron aplicados para el estudio de viabilidad de todos los materiales ópticos presentes en el espectrómetro RLS.

En los siguientes apartados se van a presentar los resultados obtenidos del comportamiento de la red de difracción y vidrios del espectrómetro a las condiciones ambientales espaciales.

Red de difracción

La red de difracción seleccionada para el espectrómetro de transmisión fue una red holográfica de volumen y fase basada en gelatina dicromatada desarrollada por la compañía americana “Wasatch Photonics Inc.” (Figura 14). Este tipo de redes de difracción son comúnmente usadas en espectrómetros de visible porque permiten alcanzar eficiencias de difracción cercanas a la máxima eficiencia permitida por la condición de Bragg (Blais- Ouellette, 2004),

$$m \cdot f \cdot \lambda = 2 \cdot n \cdot \sin(\alpha) \quad (7.3)$$

donde m es el orden de difracción, f la frecuencia espacial grabada, n el índice de refracción del medio y α el ángulo de incidencia.

Este tipo de redes operan en el *régimen de Bragg*, aquel caracterizado por la aparición de un solo orden difractado que emerge de la red junto con el haz incidente en ángulos de difracción diferentes (Kogelnik, 1969). La siguiente Figura 13 muestra la estructura de una red de volumen.

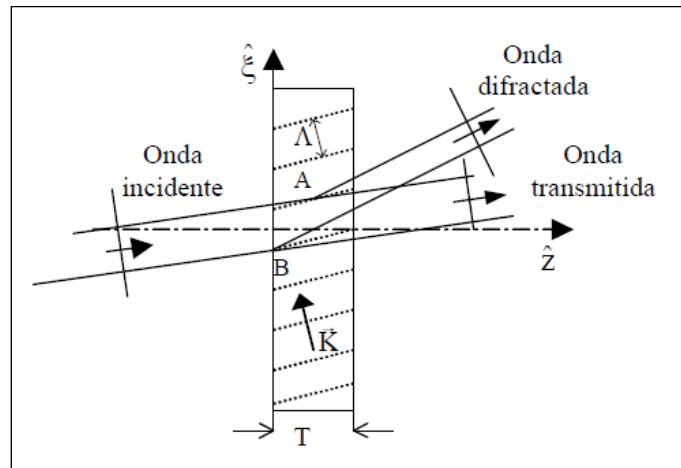


Figura 7.13. Vista Luz difractada por una red holográfica de volumen.

Los hologramas de volumen presentan una elevada sensibilidad a la longitud de onda o selectividad espectral de forma que la eficiencia del haz difractado es extremadamente dependiente de la longitud de onda incidente. La existencia de un único orden difractado que puede presentar una elevada eficiencia junto con la selectividad angular y espectral son las características más representativas de los hologramas de volumen (López A. M. et al 2001).

La red holográfica de volumen utilizada en el diseño del espectrómetro está grabada sobre gelatina dicromatada y colocada entre dos piezas de vidrio recubiertas por una capa antirreflejante y pegados con un adhesivo NOA61.

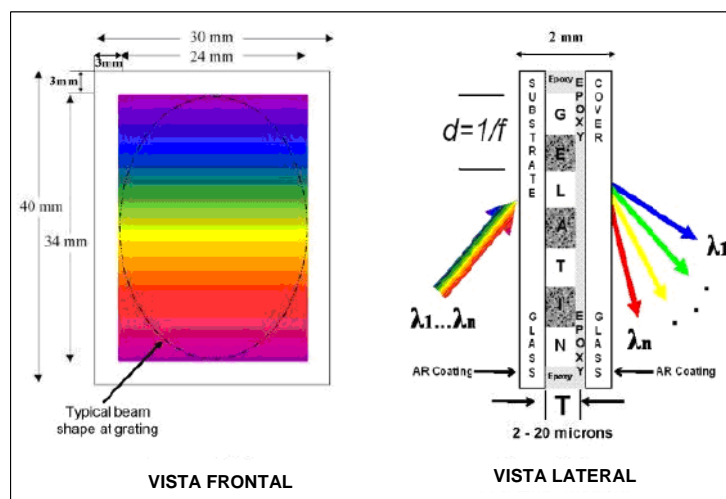


Figura 7.14. Vista frontal y lateral de la red de difracción del espectrómetro RLS. (Imagen procedente de Wasatch).

La red de difracción es de 1800l/mm y la longitud de onda central del espectro es de 603nm. La eficiencia de esta red es mayor del 75% en el rango espectral de trabajo del espectrómetro, 533-676nm. El ángulo de incidencia al que trabaja es de 32.84° siendo el ángulo de difracción del mismo valor.

Los vidrios proporcionados por el fabricante para embeber la gelatina en ellos podían ser o bien NBK7 o sílice fundida. Debido al **conocimiento adquirido en los estudios previos** del comportamiento de estos vidrios en ambiente espacial fue seleccionada la sílice fundida (sus propiedades ópticas en visible no se ven afectas).

La selección del pegamento se hizo en base a criterios de compatibilidad espacial, es decir con baja tasa de desgasificación, y aquel cuya transmitancia fuese máxima en el rango espectral de trabajo del espectrómetro (533-676nm).

La información proporcionada por el fabricante sobre el comportamiento óptico de las redes en ambiente espacial se limitó al rango espectral del ultravioleta. Las propiedades ópticas de los materiales componentes de la red prácticamente no se ven afectadas por la radiación gamma, protones y UV en dicha zona espectral [*Science and Engineering Services, Inc. Under subcontract agreement No. 2608-06-032 with Science Systems and Applications, Inc., under NASA contract no. NNG-06HX18C*]. La escasa información proporcionada por el suministrador de las redes sobre su comportamiento obligó a efectuar el plan de validación de este dispositivo en el rango espectral de trabajo del espectrómetro (533-676nm).

Por otro lado conocíamos, gracias a esta investigación, que el **vidrio de sílice fundida con un recubrimiento antirreflejante no se ve afectado por el ambiente espacial en el rango espectral visible** por lo que el empleo de este vidrio debería proteger al medio de registro de la red, que es de apenas 20 micras de espesor.

Pero esto no asegura que el dispositivo esté exento de riesgos atendiendo a los duros criterios que impone el sector espacial. En definitiva, es necesario conocer el comportamiento completo del elemento dispersivo, es decir, del conjunto compuesto por: vidrio de protección, gelatina dicromatada y pegamento bajo todas las condiciones de ambiente espacial. Esta tarea se realizó siguiendo el protocolo y la metodología de caracterización de materiales ópticos desarrollada en esta tesis.

Plan de validación de la redes

Las redes de difracción fueron expuestas a las condiciones de ambiente espacial caracterizando sus propiedades ópticas. Las condiciones de ambiente espacial simuladas (“*RLS SPU Transmission grating validation plan*”, RLS-INT-PL-013.1.0) se ajustan a las condiciones ambientales de la misión ExoMars, añadiendo un ensayo más, la radiación UV (ensayo incluido en el protocolo desarrollado en este trabajo).

Además de las redes de difracción también fueron caracterizadas y expuestas a las mismas condiciones unas muestras de referencia, de aquí en adelante muestras de gelatina, exactamente igual que las redes de difracción pero con la diferencia de que la gelatina dicromatada no estaba grabada. El cambio en la transmitancia o el índice de refracción de estas muestras, si se produce, es más sencillo de determinar que cuando la red de difracción ha sido grabada y aporta datos relativos a la eficiencia, ya que una ausencia de variación de índice asegura que la eficiencia se mantenga constante. Un cambio en las propiedades ópticas de la gelatina dicromatada puede significar un cambio en las prestaciones ópticas de la red de difracción.

En cada ensayo de simulación en tierra de las condiciones espaciales se introdujeron tres redes de difracción y dos muestras.

La caracterización óptica de las redes de difracción consistió en determinar su eficiencia de difracción espectral y la dispersión angular antes y después de cada ensayo. Cualquier cambio de una de estas características tras ser expuesta a las condiciones de ambiente espacial seleccionadas se traduce en una pérdida de prestaciones ópticas del dispositivo.

La caracterización óptica de las muestras de gelatina consistió en la medida de su transmitancia y de los ángulos elipsométricos (índice de refracción complejo) de la gelatina antes y después de los ensayos que se detallan más adelante.

Las condiciones de ambiente espacial a las que fueron expuestas las redes de difracción vienen determinadas por las Especificaciones de Requisitos de la misión ExoMars (“*Pasteur Payload Experiment Interface Requirements Document*”, EXM-PL-IRD-ESA-00001.7.0). Los ensayos de simulación en tierra de las condiciones de ambiente espacial fueron:

- vacío y ciclado térmico
- radiación gamma
- radiación de protones
- radiación UV (en esta misión no existe requisito de radiación UV aunque este ensayo fue incluido en el análisis de las redes de difracción siguiendo el protocolo desarrollado en este trabajo)

El ensayo de vacío y ciclado térmico consistió en exponer las redes de difracción a las condiciones de alto vacío (10^{-5} mbar) y temperatura no operativa de la misión (de -70°C a $+70^{\circ}\text{C}$), es decir a las temperaturas de la fase de crucero del *rover*, dentro de las cuales se incluyen las temperaturas operativas del espectrómetro RLS en ambiente marciano (de -40°C a 0°C).

La simulación de vacío y ciclado térmico se realizó en las instalaciones del Departamento de Ambientales del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA). La Figura 15 muestra estas instalaciones y el interior de la cámara donde se realizó el ensayo de ciclado térmico.

El ensayo consistió en 8 ciclos de temperatura con una desviación de la temperatura no superior a $\pm 2^{\circ}\text{C}$ durante dos horas. Durante los ciclos las temperaturas de las muestras y redes fueron monitorizadas mediante sensores de temperatura.



Figura 7.15. Instalaciones de cámaras de vacío y térmicas del INTA e interior de la cámara de vacío (esquina inferior izquierda).

El ensayo de radiación gamma se realizó en las instalaciones de la Unidad de Irradiación NAYADE del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT). Consistió en exponer las muestras y redes de difracción a una dosis de radiación total de 20krad (Si)³. La tasa de dosis de radiación fue de 3.22Krad/h con una no uniformidad de radiación menor del 10%.

El ensayo de radiación de protones consistió en irradiar con una energía de protones de 50MeV usando un flujo de partículas de $1 \cdot 10^7$ p+/cm²·s. La fluencia alcanzada fue de $8.8 \cdot 10^{10}$ p+/cm² que equivale a una dosis total de radiación de 20krad. El proceso de irradiación se hizo en las instalaciones de *Efectos de Radiación de la Universidad de Jyväskylä* (RADEF) en Finlandia en condiciones ambientales (Figura 16).

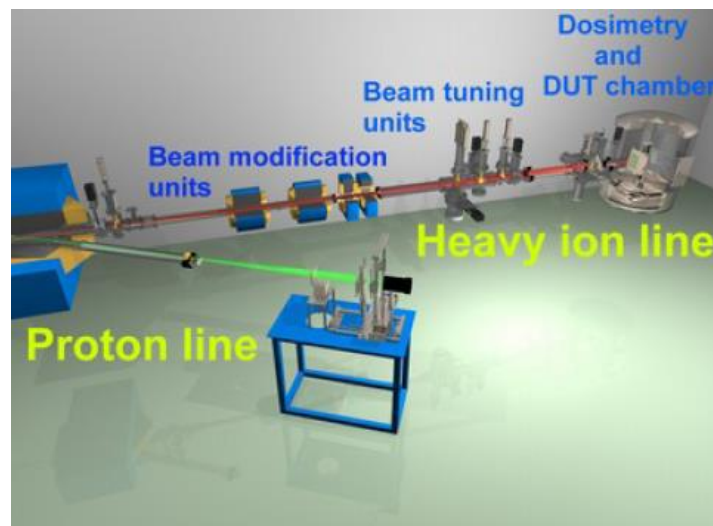


Figura 7.16. Vista de la línea de haz de las instalaciones del RADEF.

Tal y como se dice anteriormente, a pesar de no tener ningún requisito en la misión ExoMars para la radiación UV se decidió realizar estos análisis para disponer de un estudio completo del comportamiento de las redes de difracción en un ambiente espacial siguiendo el protocolo desarrollado en esta tesis. El factor de aceleración aplicado en el ensayo fue de 2, factor que relaciona el tiempo real con la exposición equivalente solar en el espectro AM0⁴. La exposición final al espectro solar simulado a

³ Dosis de radiación gamma medida en silíceo. La equivalencia de la dosis de radiación medida en silíceo es inferior a la medida en agua en un factor de escala de 0.891.

⁴ AM0 espectro de referencia en el sector aeroespacial. La irradiancia espectral integrada cumple con los valores de la constante solar equivalente a 1366.1 W/m².

través de lámparas de Hg y Fe dopado fue de 236 ESH, '*Equivalent Solar Hours*', (1 ESH equivale a 94.6W/m^2 en el rango espectral del UV).

El ensayo de simulación de radiación ultravioleta se llevó a cabo en el laboratorio SPASOLAB del INTA.

La determinación de las propiedades ópticas afectadas por las condiciones de ambiente espacial se determinaron por comparación de las propiedades ópticas de las redes/muestras medidas antes y después de cada simulación en tierra del ambiente espacial (vacío y ciclado térmico, radiación gamma, protones y UV). El cambio en las propiedades ópticas de cualquiera de los materiales componentes de la red significa un cambio en las prestaciones de la red de difracción.

Resultados de la caracterización de las muestras de gelatina expuestas a las condiciones de ambiente espacial

Las muestras con la gelatina dicromatada no grabada se caracterizaron mediante elipsometría espectroscópica utilizando el instrumento VASE y a través de los espectros de transmisión medidos con el espectrofotómetro Pelkin-Elmer, Lambda 850. Ambos instrumentos han sido descritos en capítulos anteriores. Los rangos espectrales de medida fueron desde 200nm a 800nm, aunque el interés residía en la zona espectral de trabajo del espectrómetro de 533nm a 676nm como ya se ha comentado.

Como resultado de los ensayos realizados podemos concluir que los espectros de transmisión y parámetros elipsométricos medidos antes y después de los ensayos de ambiente espacial no se vieron afectados por estas condiciones. Las variaciones de los parámetros medidos pueden considerarse despreciables por encontrarse dentro de la incertidumbre en la medida. Por tanto, las propiedades ópticas de la gelatina dicromatada no se degradan bajo simulación en tierra de condiciones espaciales. En las siguientes curvas se presentan las medidas de transmisión y de los parámetros elipsométricos de las muestras de gelatina antes y después de la exposición a condiciones de ambiente espacial.

En la Figura 17 se puede observar que la transmitancia de la muestra de gelatina (vidrios de sílice fundida recubiertos con anti-reflejantes y gelatina dicromatada

embebida) no se ve afectada tras ser sometida a una fluencia de protones de $8.8 \cdot 10^{10} \text{p}^+/\text{cm}^2$.

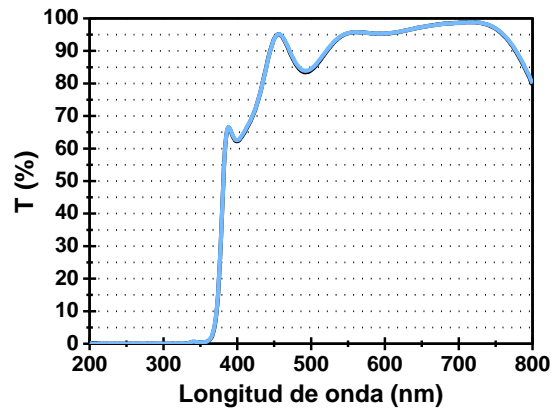


Figura 7.17. Espectro de transmisión de la **muestra de gelatina** antes (línea negra) y después de la exposición a **radiación de protones** (línea azul). No se observan cambios, ambas líneas se encuentran superpuestas.

Las siguientes figuras muestran los ángulos elipsométricos de la muestra compuesta por dos vidrios de sílice fundida con recubrimientos anti-reflejantes embebiendo gelatina dicromatada antes y después de ser expuesta a una dosis total de radiación gamma de 20krad.

El índice de refracción complejo de esta muestra se determina a través de los ángulos elipsométricos, tal y como se ha explicado a lo largo de este trabajo. Por tanto, si los parámetros elipsométricos no varían tras la radiación significa que las propiedades ópticas de la muestra tampoco se ven afectadas.

Como puede observarse en la siguiente Figura 18 las variaciones en los ángulos elipsométricos antes y después de la radiación gamma son despreciables.

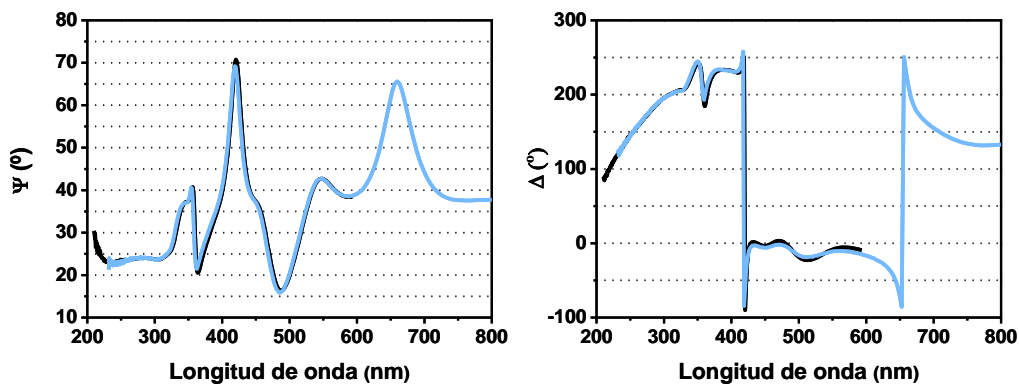


Figura 7.18. Ángulos elipsométricos de la **muestra de gelatina** antes (línea negra) y después de 20krad de dosis de **radiación gamma** (línea azul). No se observan cambios, ambas líneas se encuentran superpuestas.

El siguiente ensayo de condición de ambiente espacial a la que fue expuesta la muestra de gelatina fue el ciclado térmico. La siguiente Figura 19 muestra el espectro de transmisión de la muestra antes y después de esta exposición a un amplio rango de temperaturas en condiciones de vacío.

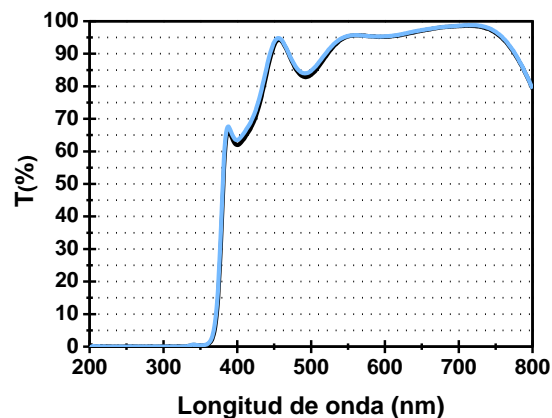


Figura 7.19. Espectro de transmisión de la **muestra de gelatina** antes (línea negra) y después del **ciclado térmico** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

Como puede observarse la transmitancia de la muestra de gelatina antes y después del ensayo de ciclado térmico es la misma, las variaciones de transmisión se encuentran dentro de la incertidumbre de la medida.

Por último se muestran los parámetros elipsométricos de la muestra de gelatina antes y después de ser expuesto a la radiación UV.

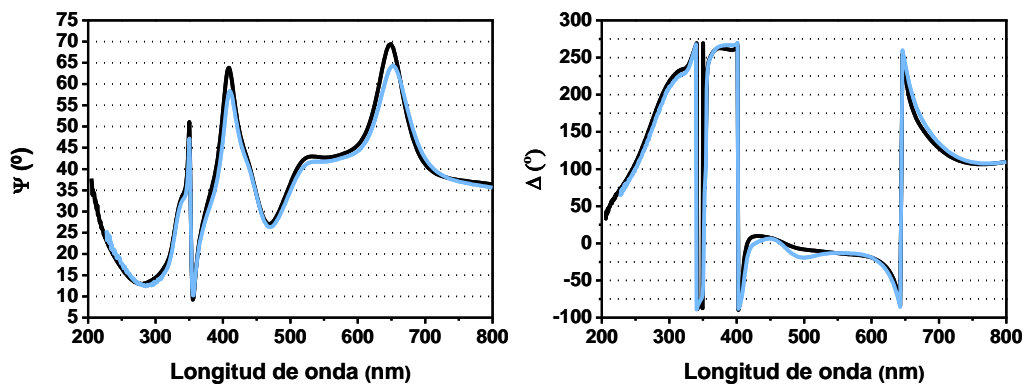


Figura 7.20. Ángulos elipsométricos de la **muestra de gelatina** antes (línea negra) y después de la **radiación UV** (línea azul).

Las variaciones de los ángulos elipsométricos de las muestras de gelatina expuestas a radiación ultravioleta (UV) pueden considerarse despreciables.

Tras estos análisis se puede concluir que **las propiedades ópticas de las muestras de gelatina no se ven afectadas por las condiciones de ambiente espacial.**

Resultados de la caracterización de las redes de difracción expuestas a las condiciones de ambiente espacial

La caracterización óptica realizada a las redes de difracción consistió en medir su **eficiencia de difracción espectral** y su **dispersión angular**. La caracterización se realizó usando el espectrofotómetro Pelkin-Elmer y el Analizador de Espectros Ópticos OSA 320 de Instrument Systems descritos en capítulos anteriores.

La eficiencia de difracción de una red debe ser lo más alta posible para permitir la medida de líneas de transmisión débiles en el espectro óptico. Deben mostrar además, una alta transmitancia (Palmer et al, 2005). Una modificación de la eficiencia de la red de difracción debido a las condiciones de ambiente espacial implica una caída del ‘*throughput*’ (transmitancia) total del espectrómetro produciendo menor relación señal ruido, SNR, y por tanto una merma de las prestaciones finales del espectrómetro. (La señal Raman es por naturaleza muy débil).

El ‘*throughput*’ del espectrómetro está determinado por la eficiencia de difracción de la red y la transmitancia de las lentes. En la siguiente sección discutiremos el efecto de las condiciones de ambiente espacial sobre las lentes del espectrómetro. Centrémonos ahora en la dispersión angular.

Ésta se calculó a través de la medida de la posición del centrado de la longitud de onda dispersada por la red en función del ángulo de difracción para un ángulo de incidencia determinado. Si hay un desplazamiento de este centrado de las longitudes de onda dispersadas tras los ensayos de ambiente espacial querrá decir que la red se ha visto afectada por las condiciones espaciales, es decir, su dispersión angular cambia y en consecuencia las prestaciones ópticas.

Una variación de la dispersión angular impacta directamente en el poder resolutivo del espectrómetro, principal función para distinguir los picos Raman e identificar el material que se está analizando.

La **eficiencia de difracción** absoluta se define como la relación entre el flujo en cada orden difractado con el flujo total incidente. Al calcular esta eficiencia se obtiene la cantidad de energía incidente que se consigue difractar realmente en una dirección concreta, teniendo en cuenta todos los procesos que se producen en el holograma.

Las características más importantes de una red de difracción son la eficiencia, y su variación con la longitud de onda, y el orden. La ecuación de la red es la siguiente:

$$m\lambda = d(\operatorname{sen}\alpha + \operatorname{sen}\beta) \quad (7.4)$$

donde gobierna la localización angular de la máxima intensidad cuando la luz de una longitud de onda λ es difractada por un red de densidad espacial d , m es un entero que indica el orden de difracción (u orden espectral), α el ángulo de incidencia y β el ángulo de difracción. La densidad espacial es el inverso de la frecuencia espacial de la red, que en nuestro caso es $f = 18001/\text{mm}$, y los ángulos de difracción y de incidencia son idénticos y, de valor 32.84° .

A continuación se presentan los resultados de exponer las redes de difracción a las condiciones de ambiente espacial. Cambios en alguna de estas dos propiedades seleccionadas, eficiencia y/o dispersión angular, implicarán un deterioro de la funcionalidad del espectrómetro, principalmente su efecto en la capacidad de resolver los picos Raman.

Las siguientes curvas muestran (Figuras 21-24) la eficiencia de difracción de las redes en el rango espectral de trabajo del espectrómetro (533nm-676nm) tras ser expuestas a las diferentes condiciones de ambiente espacial, protones, gamma,

temperatura y vacío y radiación UV. Como queda de manifiesto la eficiencia de difracción de la red no se ve afectada por dichas condiciones. Las ligeras variaciones de eficiencia observadas en algunas de las redes para longitudes de onda cercanas a 675nm (Figuras 23 y 24) se encuentran dentro del error de incertidumbre de la medida (incertidumbre en la medida 3%).

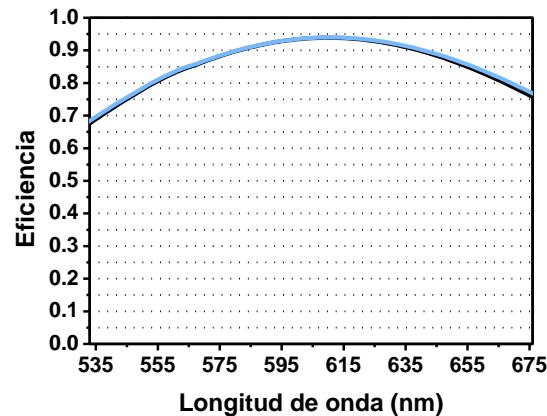


Figura 7.21. Eficiencia espectral de la **red de difracción** antes (línea negra) y después (línea azul) del **ciclado térmico y vacío**. No se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

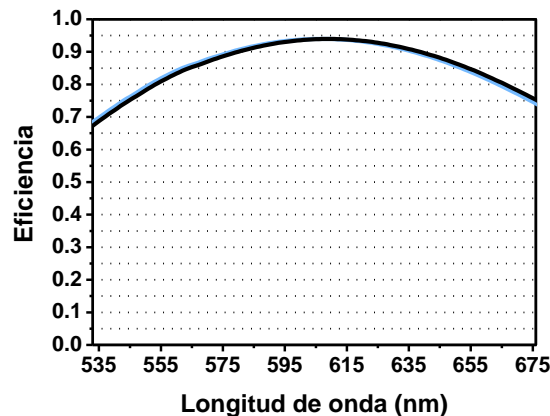


Figura 7.22. Eficiencia espectral de la **red de difracción** antes (línea negra) y después (línea azul) de irradiar con una energía de protones de 50 MeV recibiendo una **fluencia de protones de $8.8 \cdot 10^{10} \text{ p+}/\text{cm}^2$** . No se observan cambios, ambas curvas se encuentran superpuestas.

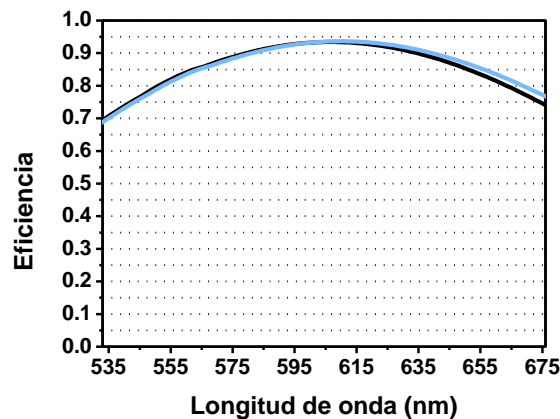


Figura 7.23. Eficiencia espectral de la **red de difracción** antes (línea negra) y después (línea azul) de una dosis total de **radiación gamma** de **20krad**.

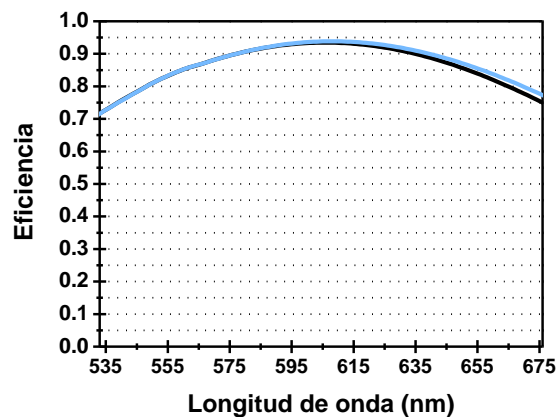


Figura 7.24. Eficiencia espectral de la **red de difracción** antes (línea negra) y después (línea azul) de 236 ESH de **radiación UV**.

La **dispersión angular** de las redes se determinó midiendo la energía difractada en función de la longitud de onda seleccionando varios ángulos difractados (AOD) para un mismo ángulo de incidencia. Una variación de la distribución del flujo de energía por longitud de onda de una red de difracción significa una modificación de la forma de la densidad de líneas de la red (Strutt et all, 1874).

Las siguientes curvas (Figuras 25-28) muestran la energía difractada correspondiente a las longitudes de onda difractadas en función del ángulo de difracción. Las líneas continuas representan las medidas realizadas antes de ser expuestas a las condiciones de ambiente espacial simuladas en tierra y las líneas discontinuas las medidas realizadas tras la exposición a las condiciones de ambiente espacial.

Las variaciones de las longitudes de onda dispersadas y la energía difractada son despreciables por quedar dentro del error de medida de los equipos (goniómetro y espectrorradiómetro).

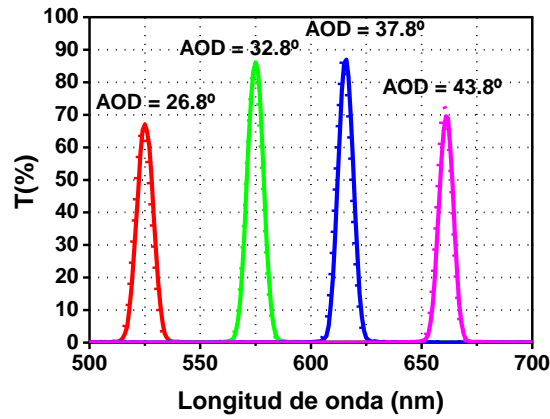


Figura 7.25. Centrado de los picos para cuatro ángulos difractados diferentes a un mismo ángulo de incidencia: antes (líneas continuas) y después del **ciclado térmico y vacío** (líneas discontinuas). No se observan cambios, las curvas antes y después del ciclado se encuentran superpuestas.

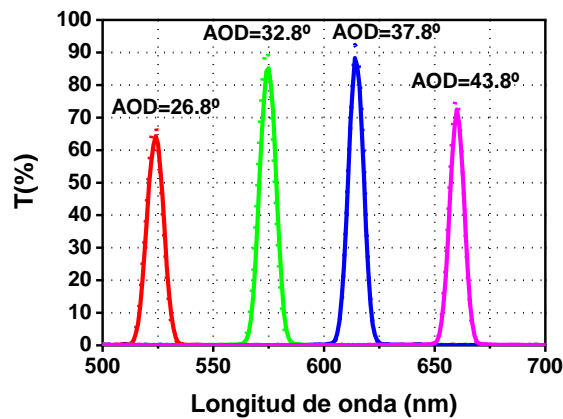


Figura 7. 26. Centrado de los picos para cuatro ángulos difractados diferentes a un mismo ángulo de incidencia: antes (líneas continuas) y después de irradiar (líneas discontinuas) con una energía de protones de 50MeV recibiendo una **fluencia de protones de $8.8 \cdot 10^{10} \text{ p}^+/\text{cm}^2$** . No se observan cambios, las curvas antes y después de protones se encuentran superpuestas.

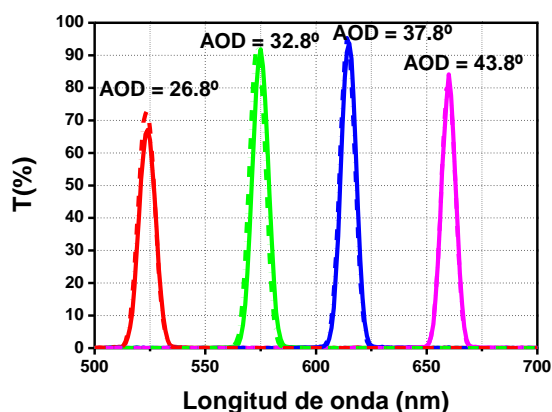


Figura 7.27. Centrado de los picos para cuatro ángulos difractados diferentes a un mismo ángulo de incidencia antes: (líneas continuas) y después una dosis total de **radiación gamma** de **20krad** (líneas discontinuas). No se observan cambios, las curvas antes y después de la radiación gamma se encuentran superpuestas.

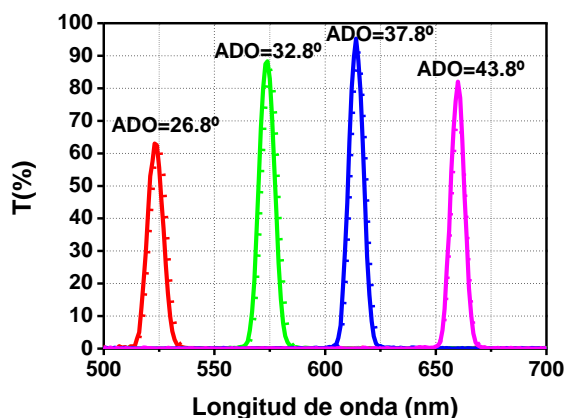


Figura 7.28. Centrado de los picos para cuatro ángulos difractados diferentes a un mismo ángulo de incidencia: antes (líneas continuas) y después 236 ESH de **radiación UV** (líneas discontinuas). No se observan cambios, las curvas antes y después de UV se encuentran superpuestas.

A partir de estas medidas se determinó la dispersión angular propia de nuestra red de difracción.

La ecuación de la red (4) permite evaluar la dispersión angular de una red como

$$\frac{\partial \theta}{\partial \lambda} = \frac{1/d}{\cos \theta_i} = \frac{f}{\cos \theta_i} \tag{7.5}$$

donde d es la separación entre líneas, θ es el ángulo de incidencia, $\partial \theta$ es la separación angular entre dos longitudes de onda en radianes y $\partial \lambda$ es la separación entre dos longitudes de onda difractadas para esos ángulos de difracción en nanómetros. La dispersión angular ha sido calculada para dos zonas dentro del rango espectral de trabajo del espectrómetro, longitudes onda cortas, 530nm, y longitudes de onda largas, 675nm.

Aplicando la ecuación de la red a nuestra red de difracción, tenemos que la dispersión angular teórica es de $\sim 2.14 \cdot 10^{-3}$ rad/nm.

Comparando este valor de difracción angular con los determinados experimentalmente antes y después de la exposición a la radiación, temperatura y vacío (Tabla 2), se puede concluir que la dispersión angular de la red no se ve afectada por las condiciones de ambiente espacial.

Tabla 7.2. Dispersión angular de las redes de difracción antes y después de cada ensayo de simulación de ambiente espacial.

Condiciones ambiente espacial	Dispersión Angular $\lambda \sim 530\text{nm}$ (rad/nm)	Dispersión Angular $\lambda \sim 675\text{nm}$ (rad/nm)
Antes Ciclado Térmico	$(2.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(2.31 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Después Ciclado Térmico	$(2.06 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.28 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Antes Radiación Gamma	$(2.07 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.33 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Después Radiación Gamma	$(2.08 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.31 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Antes Radiación Protones	$(2.06 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.28 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Después Radiación Protones	$(2.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(2.30 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Antes Radiación UV	$(2.06 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(2.30 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Después Radiación UV	$(2.08 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(2.30 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$

Vidrios y recubrimientos del espectrómetro

Al igual que la red de difracción, las lentes componentes del colimador y colector del espectrómetro Raman fueron igualmente calificadas para espacio con el fin de determinar la idoneidad de su uso en el instrumento.

Como ya se comentó anteriormente la Agencia espacial Europea (ESA) exige el estudio de riesgo tecnológico de los materiales ópticos. Además, el conocimiento adquirido en este trabajo de investigación (Capítulos 4, y 5) apuntaba la posible degradación de las propiedades ópticas de los vidrios bajo condiciones espaciales. En concreto, los estudios realizados hasta ahora indicaban que los vidrios sufren principalmente una disminución en su transmitancia que influye de forma directa en la capacidad de coleccionar energía del espectrómetro.

Esto llevó a diseñar un plan de calificación de los materiales ópticos seleccionados en el diseño del espectrómetro (Belenguer et al., 2010) siguiendo el protocolo desarrollado en esta tesis.

El diseño del espectrómetro estaba formado por cinco tipos distintos de vidrios, todos ellos provenientes del fabricante de vidrios SCHOTT, que no estaban incluidos en la lista de vidrios estudiados en este trabajo de investigación y que no habían sido caracterizados para espacio previamente.

Los vidrios seleccionados para el diseño fueron aquellos que permitían cumplir con los requisitos impuestos al espectrómetro: NLAF2, SF4, NFK5, NBALF4 y NLAK22. La letra ‘N’ delante de cada nombre significa que son vidrios libres de plomo o arsénico.

La Tabla 3 muestra las principales características de cada uno de estos vidrios. En la segunda y tercera columna se muestra el índice de refracción y el número de Abbe del material para la línea ‘d’, respectivamente. La cuarta columna muestra la relación del índice de refracción con la temperatura, la quinta columna recoge el coeficiente de expansión térmico (CTE o α), y la última muestra la transmitancia interna del vidrio en función de la longitud de onda y el espesor del vidrio.

Tabla 7.3. Principales características de los vidrios componentes del espectrómetro Raman.

MATERIAL	n_d	V_d	dn/dT ($10^{-6}/K$)	α ($10^{-6}/K$)	t_i (580nm/10mm)
NFK5	1,48749	70,41	-2,3	9,2	0,996
SF4	1,75520	27,58	7,7	8	0,998
NLAF2	1,74397	44,85	-0,5	8,1	0,997
NLAK22	1,65113	55,89	1,7	6,6	0,997
NBALF4	1,57956	53,87	3,7	6,5	0,998

Todas las lentes del espectrómetro están recubiertas con una capa antirreflejante igualmente susceptible de ser expuesto a las condiciones de ambiente espacial.

Con el conocimiento adquirido tras este trabajo de investigación era sabido que los vidrios iban a sufrir cierta degradación de sus propiedades ópticas por el ambiente espacial, sobre todo debido a la radiación. Esto no era así en los recubrimientos antirreflejantes (Capítulo 3). Sin embargo, al ser una antirreflejante diferente e ir depositado sobre distintos tipos de sustratos también fue necesario someterlo a los planes de calificación impuestos por la ESA.

El plan de calificación de estos vidrios y de los recubrimientos se desarrolló siguiendo el protocolo definido en este capítulo con el fin de cuantificar las pérdidas de

prestaciones ópticas de estos materiales. Además, estos vidrios pasan a formar parte de la base de datos creada con los resultados de esta tesis.

Las condiciones de ambiente espacial (“*RLS SPU Optical Glasses Characterization Plan for Exomars Conditions*”, RLS-INT-PL-020.1.0) a las que fueron expuestos estos vidrios y que vienen definidas por los requisitos de la misión EXOMars fueron:

- vacío y ciclado térmico
- radiación gamma
- radiación de protones

Los ensayos de simulación de ambiente espacial fueron realizados en las mismas instalaciones donde se realizaron los ensayos de las redes de difracción descritas al comienzo de este capítulo.

El ensayo de vacío y ciclado térmico fue igual al correspondiente al plan de validación de las redes (página 275).

El ensayo de radiación gamma fue dividido en 4 escalones (5krad en cada escalón) recibiendo los vidrios y el recubrimiento antirreflejante una dosis total de 20krad (Si) con una tasas de dosis de radiación en cada uno de los escalones de 3.6krad/h y una uniformidad de radiación mayor del 90% (“*RLS SPU Optical Glasses TID Irradiation Test Procedure*”, RLS-INT-PR-028.1.0).

El ensayo de radiación de protones consistió en irradiar con una energía de protones de 50MeV usando un flujo de partículas de $1 \cdot 10^7$ p⁺/cm²·s. El ensayo se dividió en cinco escalones partiendo de una fluencia de protones de $1 \cdot 10^9$ p⁺/cm² hasta una fluencia de $1.1 \cdot 10^{11}$ p⁺/cm² (dosis total acumulada que equivale a una dosis total de 20krad) (“*RLS Optical Items and Laser Proton Radiation Test Procedure*”, RLS-INT-TR-036.1.0).

La caracterización óptica realizada a los vidrios consistió en la medida de su espectro de transmisión y de los ángulos elipsométricos (índice de refracción complejo) en función de la longitud de onda. La instrumentación utilizada fue el espectrómetro Pelkir-Elmer y el elipsómetro VASE ya descritos a lo largo de todo este trabajo. Aunque la caracterización se realizó en el rango espectral 200nm-1000nm, para este estudio nos centramos en los cambios de las propiedades ópticas de los vidrios en el rango espectral de trabajo del espectrómetro Raman, 533nm-676nm.

Resultados de la caracterización óptica de los vidrios y recubrimiento antirreflejante expuestos a las condiciones de ambiente espacial

Ensayo de ciclado térmico

Como era de prever, las propiedades ópticas de los vidrios y del recubrimiento antirreflejante (Capítulo 3) no se ven afectadas por ser expuestos combinadamente a un amplio rango de temperaturas y vacío.

Esta suposición se demuestra válida observando los espectros de transmisión y ángulos elipsométricos de los vidrios recubiertos con AR que se presentan en las siguientes gráficas (Figura 29-33).

Los parámetros elipsométricos fueron medidos para dos ángulos de incidencia diferentes, $55^{\circ} \pm 0.01$ (líneas continuas) y $60^{\circ} \pm 0.01$ (líneas discontinuas), en el rango espectral de 200nm a 1000nm. Los espectros de transmisión fueron tomados en el rango espectral de 200nm a 900nm, siendo la zona espectral de interés en este estudio el rango espectral de trabajo del espectrómetro 533nm-676nm.

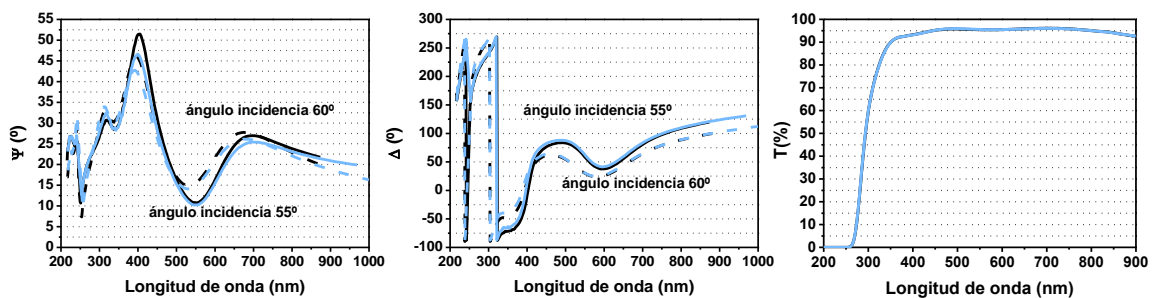


Figura 7.29. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio **NFK5 recubierto con AR** antes (línea negra) y después del ensayo de **vacío y ciclado térmico** (línea azul). En la gráfica central y de la derecha ambas curvas están superpuestas.

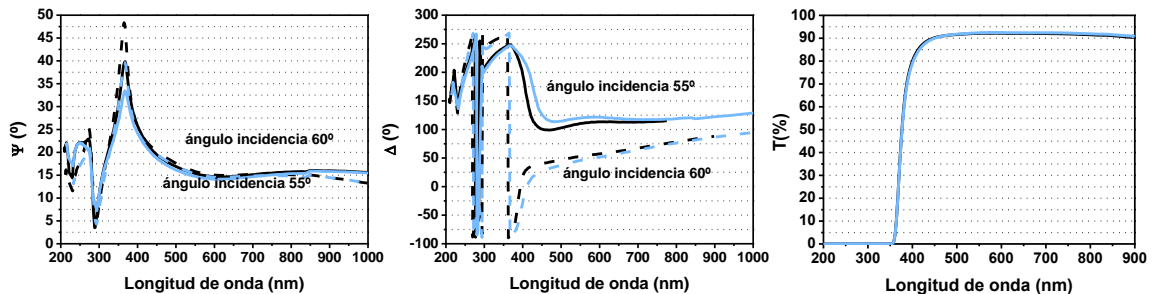


Figura 7.30. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión de vidrio **SF4 recubierto con AR** antes (línea negra) y después del ensayo de **vacío y ciclado térmico** (línea azul). En la gráfica de la derecha ambas curvas están superpuestas.

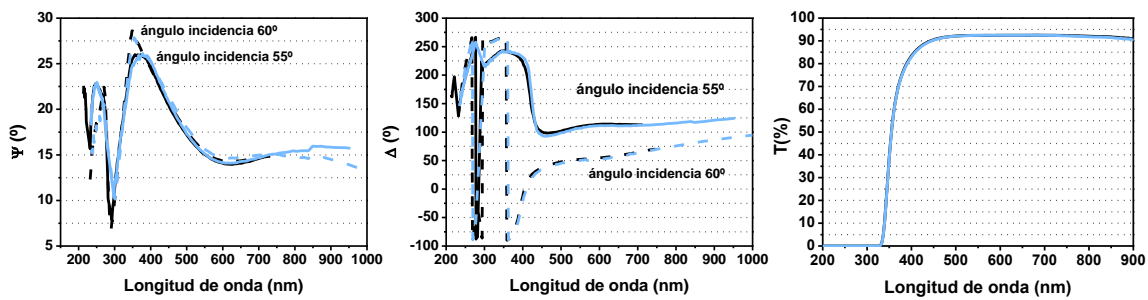


Figura 7.31. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio **NLAf2 recubierto con AR** antes (línea negra) y después del ensayo de **vacío y ciclado térmico** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

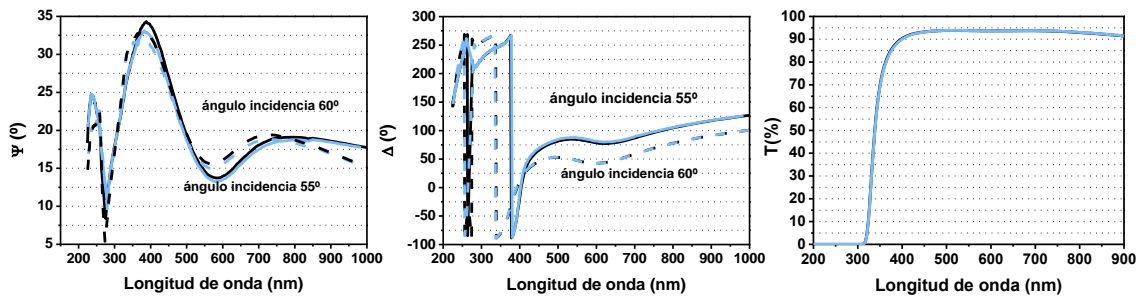


Figura 7.32. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión de vidrio **NLAk22 recubierto con AR** antes (línea negra) y después del ensayo de **vacío y ciclado térmico** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

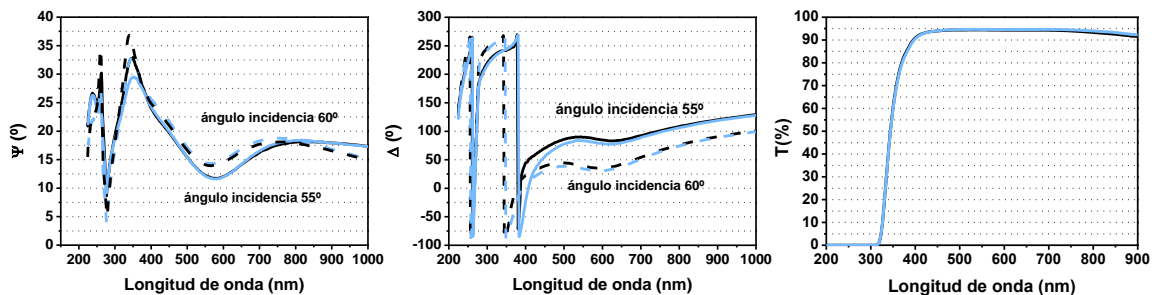


Figura 7.33. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio **NBALF4 recubierta con AR** antes (línea negra) y después del ensayo de **vacío y ciclado térmico** (línea azul). No se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

La transmitancia espectral de los vidrios no muestra cambios tras el ciclado térmico mientras que las variaciones de los ángulos elipsométricos tras dicho ensayo solo pueden atribuirse a la incertidumbre en la medida.

La Tabla 4 muestra la pérdida de transmisión de los vidrios y de los vidrios recubiertos con antirreflejante después del vacío y ciclado térmico para tres longitudes de onda dentro del rango espectral de trabajo del espectrómetro Raman (“*RLS SPU Optical Glasses Test Report for non Operative Thermal Cycling*”, RLS-INT-RP-041.1.0). La incertidumbre en la medida de la pérdida de transmisión es de ± 0.8 .

Tabla 7.4. Pérdida de transmisión, ΔT , de los vidrios y sus recubrimientos debido al ciclado térmico dependiendo de la longitud de onda.

Material	NFK5 ΔT (%)		SF4 ΔT (%)		NLAF2 ΔT (%)		NLAK22 ΔT (%)		NBALF4 ΔT (%)	
	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR
λ (nm)										
535	0.2	0.3	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.2	0.1
605	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1
675	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0	0.1	0.1	0.2	0.1

Las curvas de los parámetros elipsométricos y la transmitancia de los vidrios y recubrimientos, así como los resultados de variación de transmitancia presentados en la Tabla 4 muestran que los cambios producidos son despreciables tras la exposición a diferentes temperaturas y vacío. Lo que nos permite concluir que las constantes ópticas, **índice de refracción complejo y absorción, de estos materiales no se ven afectadas por la temperatura**, como era de esperar.

Ensayo de radiación gamma

En este caso, tal y como se preveía, los vidrios recubiertos con antirreflejante y expuestos a radiación gamma sufren degradación en sus propiedades ópticas, lo cual se deduce de las variaciones en los espectros de transmisión y en los parámetros elipsométricos. Las Figuras 34 a 38 muestran las medidas para los diferentes tipos de vidrios recubiertos con antirreflejante antes y después de ser expuestos a distintas dosis de radiación gamma.

Los ángulos elipsométricos se midieron para dos ángulos de incidencia diferentes, $55^\circ \pm 0.01$ (líneas continuas) y $60^\circ \pm 0.01$ (líneas discontinuas) en el rango espectral de 200nm a 1000nm. La transmitancia fue medida en el rango espectral de 200nm a 900nm, siendo la zona espectral de interés en este estudio el rango espectral de trabajo del espectrómetro: 533nm-676nm.

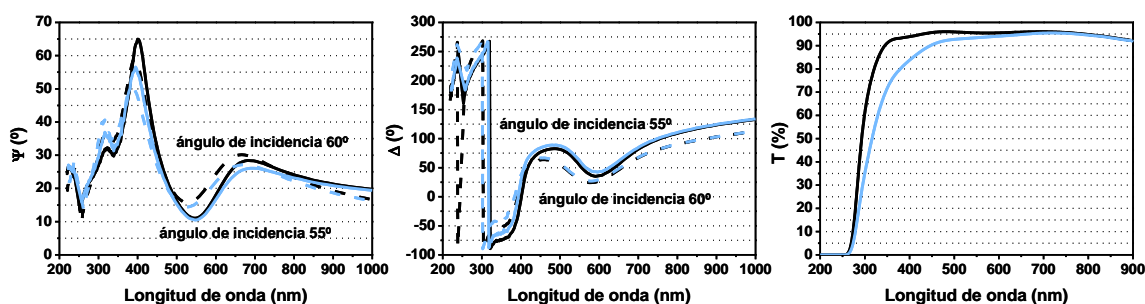


Figura 7.34. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio NFK5 recubierto con AR antes (línea negra) y después de 20krad de dosis total de radiación gamma (línea azul).

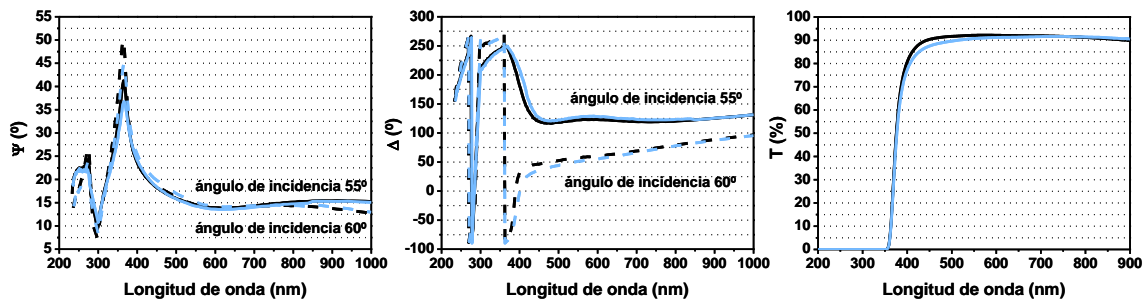


Figura 7. 35. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio SF4 recubierto con AR antes (línea negra) y después de 5krad de dosis total de radiación gamma (línea azul).

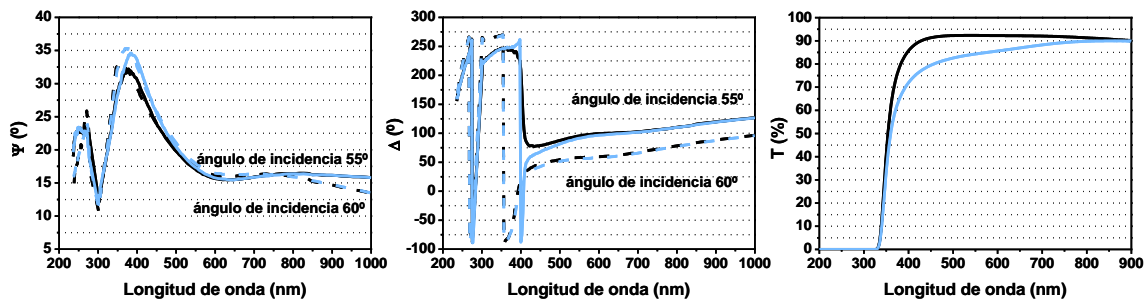


Figura 7.36. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio NLAf2 recubierto con AR antes (línea negra) y después de 10krad de dosis total de radiación gamma (línea azul).

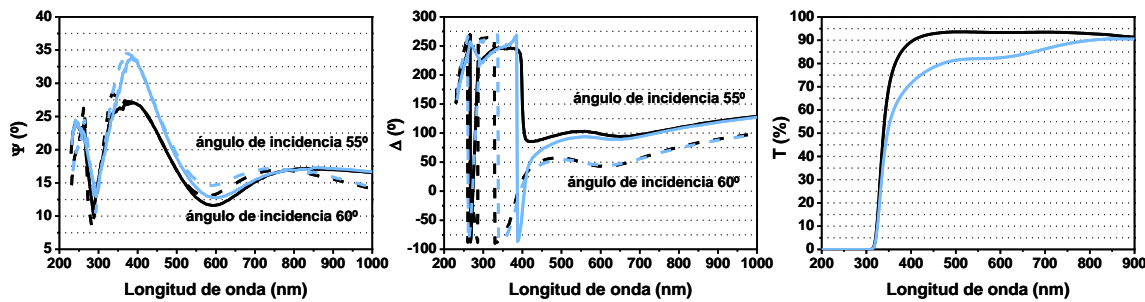


Figura 7.37. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio NLAk22 recubierto con AR antes (línea negra) y después de 15krad de dosis total de radiación gamma (línea azul).

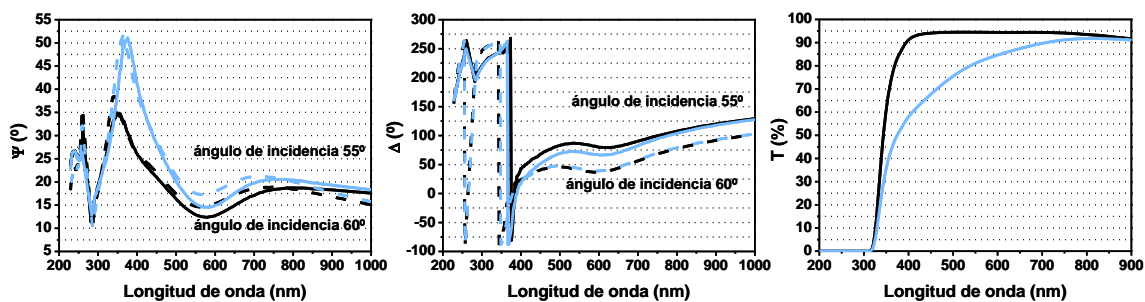


Figura 7.38. Parámetros elipsométricos y espectro de transmisión del vidrio NBALF4 recubierto con AR antes (línea negra) y después de 20krad de dosis total de radiación gamma (línea azul).

En estas gráficas sólo se muestran los cambios producidos en las propiedades ópticas del conjunto vidrio con recubrimiento antirreflejante debido a la radiación gamma. Para discriminar si los cambios se producen en los vidrios o en los recubrimientos es necesario un estudio por separado de los vidrios sin recubrir bajo

radiación gamma. Sin embargo, como se presentará más adelante, los resultados de un primer análisis muestran que son las propiedades ópticas de los vidrios lo que se ven afectados por la radiación.

El objetivo principal del estudio del comportamiento de los vidrios seleccionados para el diseño del espectrómetro Raman era cuantificar las pérdidas de las propiedades ópticas, principalmente transmitancia, de estos vidrios recubiertos con antirreflejante con el fin de incorporar estos análisis a la degradación de las prestaciones del espectrómetro Raman a lo largo de su vida útil en la misión. En este sentido, se cuantificó la pérdida de la transmitancia de estos.

La siguiente Tabla 4 muestra la pérdida de transmisión de los vidrios y vidrios recubrimientos con antirreflejante después de la exposición de dichos materiales ópticos a una dosis total de radiación gamma de 20krad. Las pérdidas de transmisión se presentan para tres longitudes de onda dentro del rango espectral de trabajo del espectrómetro Raman (“*RLS SPU Optical Glasses TID Test Report (1ª Batch)*”, RLS-INT-RP-038.1.0).

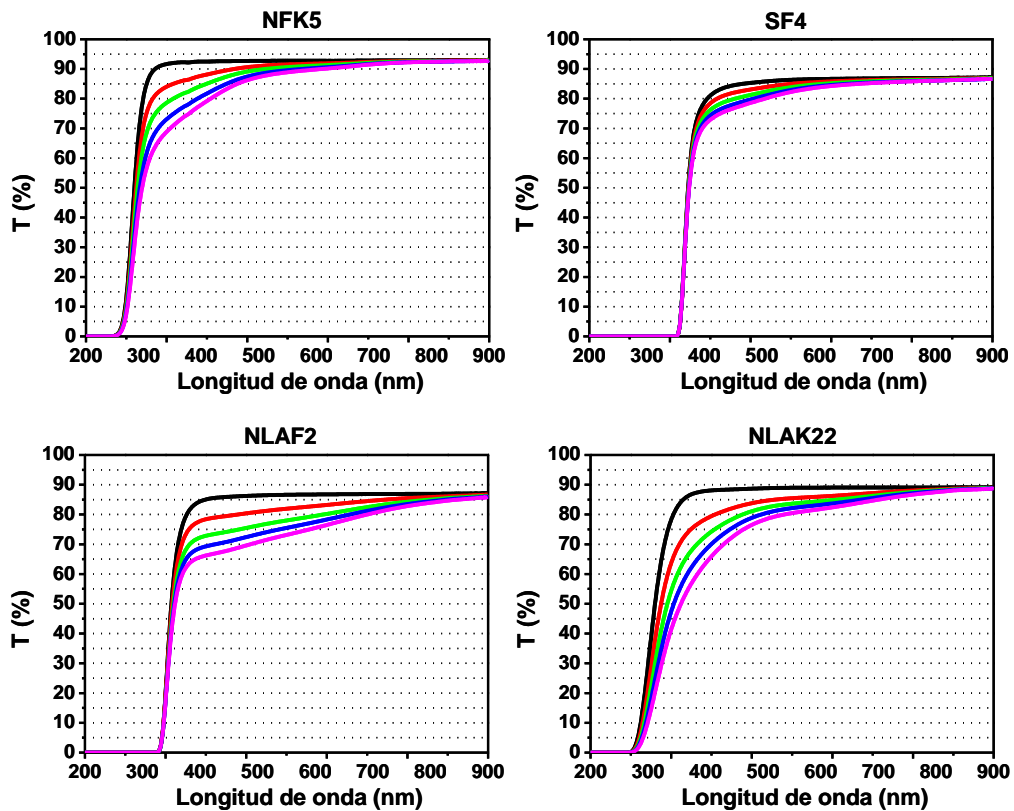
La Tabla 5 muestra que las pérdidas de transmisión de los vidrios sin recubrir y recubiertos con AR presentan las mismas pérdidas. La incertidumbre en la medida de la pérdida de transmisión es de ± 0.8 . Se observa que no hay cambios significativos en la pérdida de transmitancia cuando se comparan muestras del mismo tipo de vidrio sin recubrimiento antirreflejante (Sin AR) y con recubrimiento antirreflejante (Con AR). No disponemos de datos para el vidrio NLAK22 recubierto con AR ya que, por error, el recubrimiento AR no se realizó sobre muestras del mismo vidrio comparables. Teniendo en cuenta los resultados de esta Tabla 4, junto con los conocimientos adquiridos a lo largo de todo este trabajo, nos lleva a concluir que son los vidrios los que realmente se han visto afectados por la radiación gamma.

Tabla 7.5. Pérdida de transmisión de los vidrios, ΔT , y sus recubrimientos debido a la radiación gamma dependiendo de la longitud de onda.

Material	NFK5 ΔT (%)		SF4 ΔT (%)		NLAF2 ΔT (%)		NLAK22 ΔT (%)		NBALF4 ΔT (%)	
	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR
λ (nm)										
535	4.2	2.4	4.6	4.2	14.2	13.5	9	No datos	14.8	14.9
605	2.9	1.4	2.7	2.4	11	10.4	7	No datos	9.4	9.4
675	1.6	0.8	1.7	1.6	7.5	7.3	4.9	No datos	5.9	5.9

Por otro lado, el estudio permitirá ampliar la lista de materiales ópticos de la base de datos creada con el desarrollo de este trabajo. Para incluir estos vidrios de forma

definitiva en la base de datos habrá que desarrollar los modelos teóricos que nos proporcionen los centros de absorción inducidos por la radiación y las constantes de las ecuaciones exponenciales desarrolladas en este trabajo, esta es una tarea pendiente que se identificará como trabajo futuro aunque por las medidas experimentales realizadas, elipsometría y transmisión, ya observamos que siguen el comportamiento esperado, esto es, disminución de la transmitancia a medida que la dosis de radiación total de radiación gamma aumenta. Esta disminución de la transmitancia con la dosis de radiación también se produce en los vidrios recubiertos con antirreflejante aunque en las figuras anteriores (34-38) solo se muestran los espectros de transmisión de cada vidrio tras un escalón de radiación gamma.



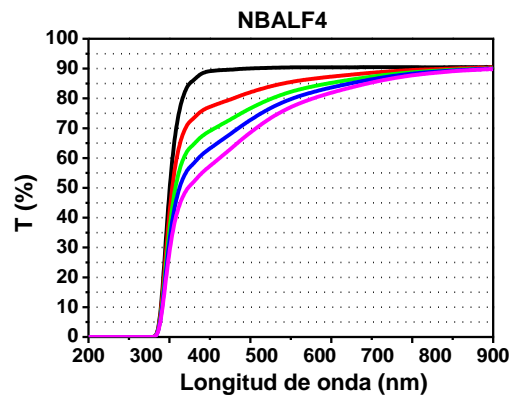


Figura 7.39. Espectro de transmisión de los vidrios sin recubrir antes (línea negra) y después de **5krad** (línea roja), de **10krad** (línea verde), de **15krad** (línea azul) y de **20krad** (línea magenta) de **radiación gamma**.

Las siguientes gráficas muestran las medidas de los ángulos elipsométricos de los vidrios sin recubrir del espectrómetro Raman antes y después de la radiación gamma.

Las siguientes curvas muestran la transmitancia de los vidrios sin recubrir, componentes de las lentes del espectrómetro antes y después de cada uno de los cuatro escalones de radiación gamma.

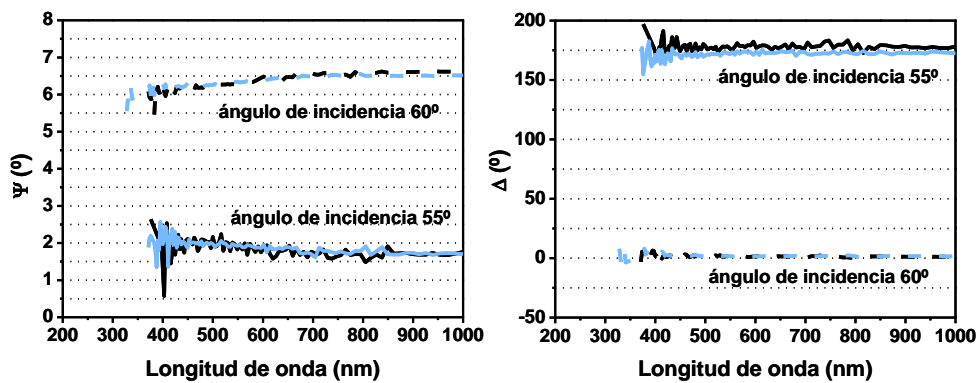


Figura 7.40. Parámetros elipsométricos del vidrio **NFK5** antes (línea negra) y después (línea azul) de **15krad** de dosis total de **radiación gamma**.

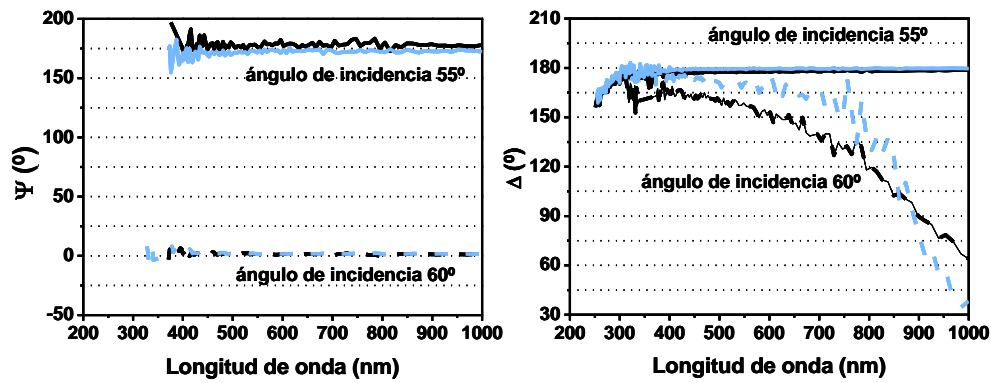


Figura 7.41. Parámetros elipsométricos del vidrio SF4 antes (línea negra) y después (línea azul) de 20krad de dosis total de radiación gamma.

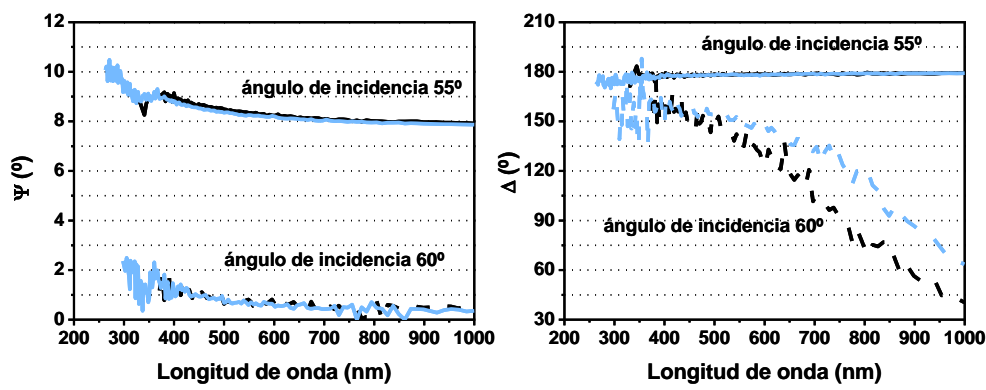


Figura 7.42. Parámetros elipsométricos del vidrio NLAf2 antes (línea negra) y después (línea azul) de 10krad de dosis total de radiación gamma.

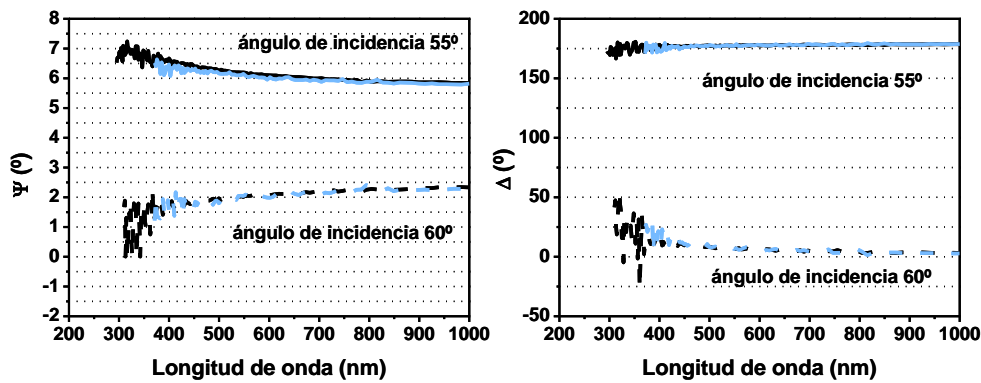


Figura 7.43. Parámetros elipsométricos del vidrio NLAK22 antes (línea negra) y después (línea azul) de 20krad de dosis total de radiación gamma.

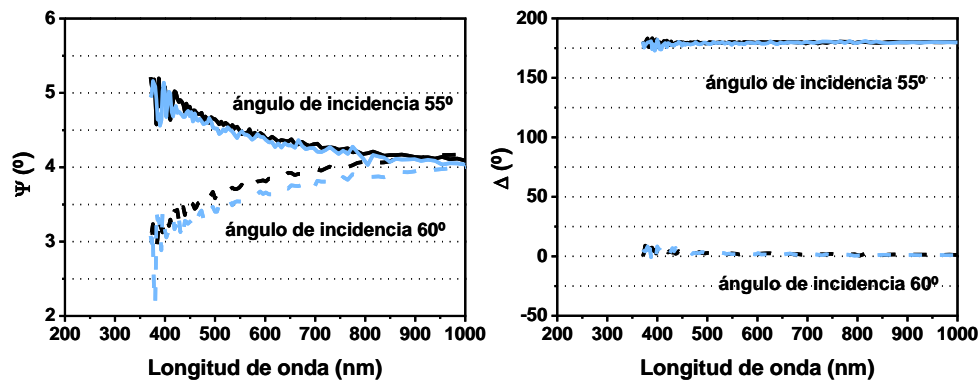


Figura 7.44. Parámetros elipsométricos del vidrio NBALF4 antes (línea negra) y después (línea azul) de **10krad** de dosis total de **radiación gamma**. En la gráfica de la derecha no se observan cambios, ambas curvas están superpuestas.

Observando las curvas de la Figura 39 se puede concluir que la pérdida de transmisión de los vidrios es mayor a medida que aumenta la dosis total de radiación recibida, siguiendo el comportamiento esperado. Las variaciones de los parámetros elipsométricos parecen indicar que los cambios en el índice de refracción complejo de los vidrios son pequeños por estar dentro del margen de error de la medida, pero las pérdidas de transmisión observadas y el conocimiento adquirido (Capítulo 5) nos llevan a pensar en todo lo contrario, es decir, que la absorción de los vidrios se ve afectada por la radiación gamma. Esto pone de manifiesto la necesidad de desarrollar los modelos teóricos de estos vidrios para determinar las variaciones de índice de refracción complejo.

Finalmente, en la Figura 45, mostramos otra de las evidencias que hacen pensar que los vidrios tras la radiación gamma habían sufrido un deterioro de sus propiedades ópticas: la coloración que adquirieron tras dicha radiación.

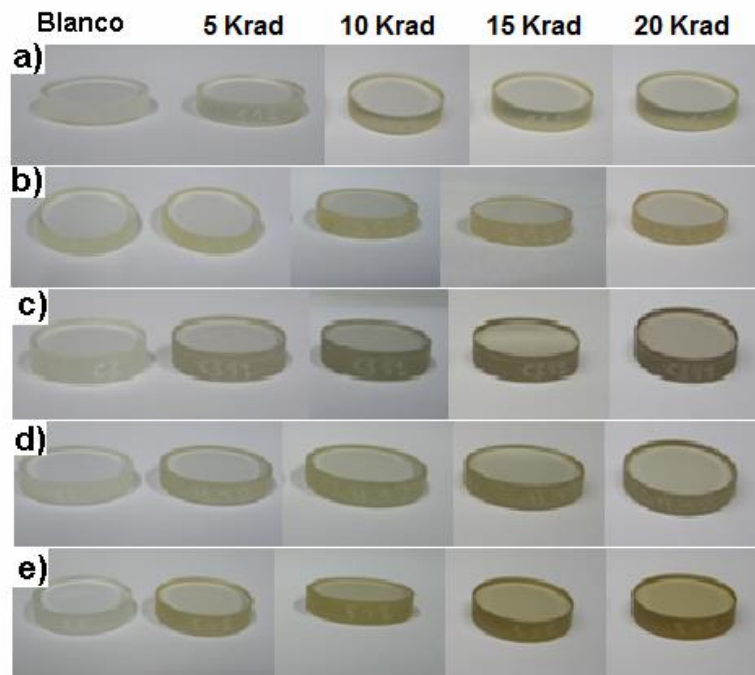


Figura 7.45. Vidrios a) NFK5, b) SF4, c) NLAf2, d) NLAk22 y e) NBALF4 antes y después de los escalones de radiación gamma. Obsérvese el oscurecimiento de las muestras con la radiación.

Ensayo de radiación de protones

En esta sección nos vamos a centrar en presentar exclusivamente los resultados de la pérdida de transmisión de los vidrios recubiertos con antirreflejante del espectrómetro Raman tras la exposición a la irradiación con protones por dos motivos:

- a) este ensayo se realiza para estimar la reducción del flujo colectado por el espectrómetro debido a la pérdida de transmisión que los vidrios recubiertos que componen el instrumento experimentan por la radiación espacial;
- b) la única caracterización óptica que se puede realizar inmediatamente después de la radiación de protones, minimizando el efecto de relajación natural, es la medida de la transmitancia espectral en el rango espectral de 450nm a 800nm con el espectrómetro de alta resolución de OCEAN OPTICS Inc. (el rango de trabajo del espectrómetro, 533nm-676nm, queda dentro de este rango espectral de medida). Tal y como se ha dicho anteriormente, las instalaciones de irradiación con protones se encuentran en Finlandia.

Una semana después de la exposición de los materiales ópticos (vidrios y vidrios con antirreflejante) a la radiación de protones se realizó la caracterización óptica completa de los materiales, es decir, medidas de la transmitancia espectral y de los

parámetros elipsométricos. La transmitancia espectral se realizó en el rango espectral 200nm a 900nm y los ángulos elipsométricos para dos ángulos de incidencia diferentes, $55^\circ \pm 0.01$ y $60^\circ \pm 0.01$ en el rango espectral de 200nm a 1000nm.

La siguiente Figura 46 muestra la transmitancia de cada uno de los vidrios recubiertos con AR tras las diferentes fluencias de radiación de protones.

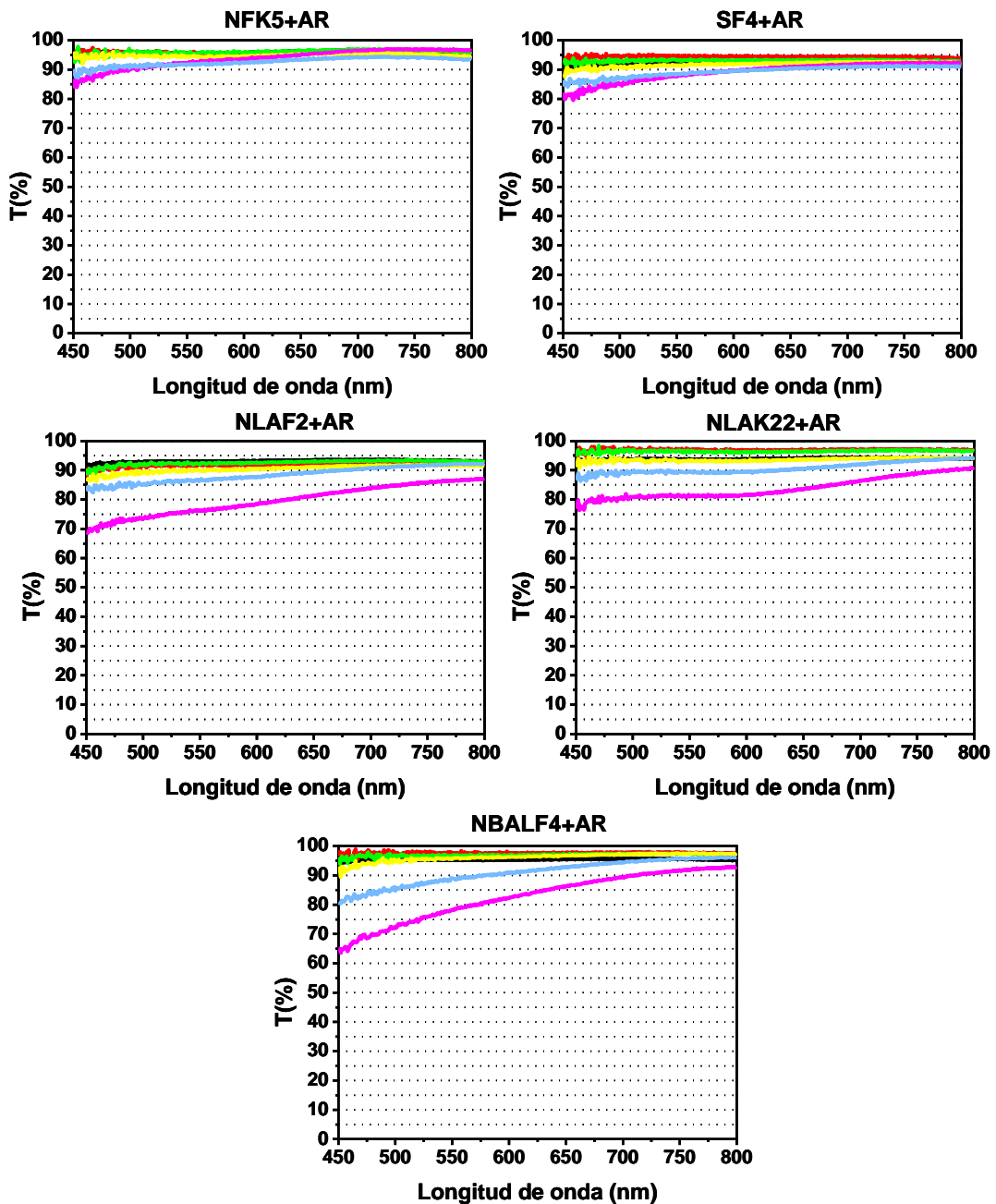


Figura 7.46. Espectro de transmisión de los vidrios recubiertos con AR antes (línea negra) y después de una fluencia de $1 \cdot 10^9 \text{p}^+/\text{cm}^2$ (línea roja), de $5 \cdot 10^9 \text{p}^+/\text{cm}^2$ (línea verde), de $1 \cdot 10^{10} \text{p}^+/\text{cm}^2$ (línea amarilla), de $5 \cdot 10^{10} \text{p}^+/\text{cm}^2$ (línea azul) y de $1.1 \cdot 10^{11} \text{p}^+/\text{cm}^2$ (línea magenta) de radiación de protones. Las curvas antes y después de las tres primeras fluencias de radiación de protones no muestran cambios, todas ellas están superpuestas.

Nótese que solo a partir de una fluencia de radiación de protones superior a $5 \cdot 10^{10} \text{p}^+/\text{cm}^2$ (líneas azules) la transmitancia de los vidrios se ve claramente afectada por la irradiación. Esta fluencia de protones corresponde a una dosis total equivalente de aproximadamente 10krad. Las variaciones de transmitancia para fluencias inferiores a ese valor se encuentran dentro de la incertidumbre de la medida. La pérdida de transmisión depende por tanto de la zona del rango espectral y del tipo de material óptico.

La siguiente Tabla 6 muestra la pérdida de transmisión de los vidrios y vidrios recubiertos con antirreflejante después de la exposición de dichos materiales ópticos a la fluencia máxima de irradiación con protones, $1.1 \cdot 10^{11} \text{p}^+/\text{cm}^2$. Las pérdidas de transmisión se presentan para tres longitudes de onda dentro del rango espectral de trabajo del espectrómetro Raman (“*RLS-SPU Glass Proton Radiation Test Report*”), RLS-INT-RP-006.1.0). La incertidumbre en la medida de la pérdida de transmisión es de ± 4 .

Tabla 7.6. Pérdida de transmisión de los vidrios y sus recubrimientos debido a la radiación de protones dependiendo de la longitud de onda.

Material	NFK5 $\Delta T(\%)$		SF4 $\Delta T(\%)$		NLAF2 $\Delta T(\%)$		NLAK22 $\Delta T(\%)$		NBALF4 $\Delta T(\%)$	
	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR	Sin AR	Con AR
λ (nm)										
533	7	6	8	5	15	18	11	14	19	19
605	4	5	6	3	12	14	9	12	12	12
676	2	2	3	2	7	10	7	9	7	8

Los resultados presentados en la Tabla 6, las pérdida de transmisión de los vidrios y de los vidrios recubiertos son del mismo orden, nos hacen concluir que es el vidrio el que realmente se ve afectado por la radiación de protones, a partir de una fluencia acumulada determinada, siendo la influencia de esta radiación en las propiedades ópticas de los recubrimientos despreciable.

7.1.3 Selección de vidrios de la cámara de OPTOS

El segundo proyecto donde se aplicaron los resultados y conocimientos adquiridos en la investigación desarrollada en esta Tesis fue en el diseño óptico de una cámara pancromática de baja resolución denominada APIS.

La cámara APIS es una de las cuatro cargas útiles embarcadas en el picosatélite español OPTOS (Figura 47). Este proyecto fue puesto en marcha por el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, implicado desde hace años en el aprovechamiento del Espacio. El objetivo del programa espacial es diseñar, fabricar, poner en servicio y explotar un sistema de pequeños satélites (dimensiones 100 x 100 x 300 mm. y peso alrededor de 3 Kg.) que permita un acceso “fácil” al Espacio, ya que se trata de un proyecto de bajo coste y reducido tiempo de desarrollo. El satélite fue puesto en órbita a finales de noviembre del 2013.

OPTOS es un proyecto de investigación y desarrollo basado en un demostrador tecnológico de un Sistema de Picosatélites que demuestra que un satélite de estas dimensiones es capaz de presentar capacidades y características al mismo nivel que los satélites de mayor tamaño, manteniendo las ventajas de tiempo de desarrollo y presupuesto que los satélites de pequeño tamaño proporcionan.

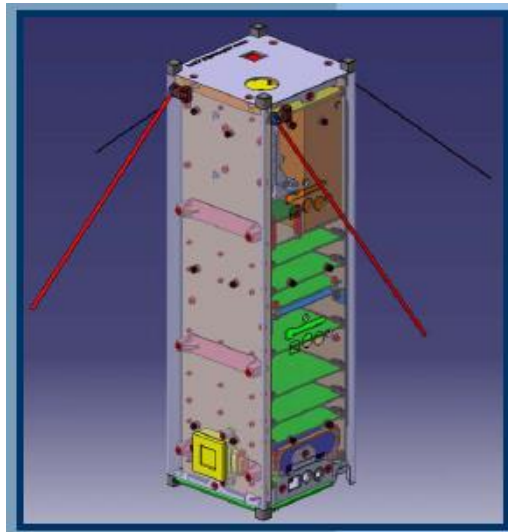


Figura 7.47. Imagen del picosatélite OPTOS.

Dicho satélite embarca diversos experimentos científicos y tecnológicos englobados en los campos del magnetismo, la óptica y la radiación. Adicionalmente, se persigue el objetivo de calificar un diseño robusto que abra una línea de desarrollo de pequeñas plataformas que puedan ser usadas de forma recurrente en misiones futuras y que proporcionen oportunidades de vuelo a la comunidad científica y tecnológica.

Los datos serán adquiridos, analizados y explotados durante el tiempo de misión, estimado inicialmente en un año y extendida actualmente a dos años. Durante todo el

ciclo de vida del proyecto se va a usar como referencia la normativa de la Agencia Espacial Europea (ESA) y las normas ISO, adaptándolas a la especificidad del mismo.

Las cargas útiles embarcadas en este satélite son:

- FIBOS (*'Fibber Bragg Grating for Optical Sensing'*), sensor de temperatura mediante fibra óptica basado en una red de Bragg. Aprovecha el principio de que la longitud de onda de máxima reflectividad (mínima transmisión) depende de la temperatura. El experimento consta de un láser sintonizable, unidades sensoras (redes de Bragg), un fotodiodo receptor y electrónica de procesado.
- GMR (*'Giant Magneto-Resistances'*), magneto-resistencias gigantes para medir campos magnéticos. Esta tecnología no ha sido probada previamente en vuelo y se basa en la miniaturización de multicapas formadas por materiales magnéticos y no magnéticos que proporcionan una sensibilidad muy alta a las variaciones de campo. Comparadas con otros desarrollos de uso más extendido como las magnetorresistencias anisotrópicas (AMR), las GMR presentan una mayor estabilidad en temperatura, tienen menor consumo de potencia y un menor coste.
- ODM (*'OPTOS Dose Monitoring'*) dosímetros basados en componentes comerciales RadFET que permiten una monitorización de la radiación recibida para posteriormente correlar los valores medidos con los datos esperados de acuerdo a los modelos y simulaciones realizados en el laboratorio.
- APIS (*'Athermalized Panchromatic Imaging System'*), cámara pancromática para la obtención de imágenes desde el espacio en el espectro visible. Es un instrumento óptico de baja resolución (alrededor de 200m.) con una longitud focal de 20mm y un campo de visión de 15° que usa un elemento detector CMOS (*'Complementary Metal Oxide Semiconductor'*) de consumo reducido en comparación con los clásicos CCD (*'Charge-Coupled Device'*). Incluye un sistema térmico pasivo para mantener el enfoque y la calidad de imagen en un amplio rango de temperatura ($\pm 20^{\circ}\text{C}$).

Los conocimientos adquiridos en el trabajo de investigación aquí presentado se aplicaron a la hora de diseñar la cámara APIS (Figura 48). Para seleccionar las lentes se tuvieron en cuenta los vidrios de la base de datos desarrollada en este trabajo. Sin embargo, sólo algún vidrio de los caracterizados en condiciones espaciales encajaron en el diseño óptico de la cámara.

Otra aplicación importante de esta cámara será el análisis de la degradación de las lentes debida a la radiación del ambiente espacial, a través del análisis continuo de las imágenes de radiancia, tratando de correlar esta degradación con la determinada utilizando el modelo teórico que predice la degradación de los materiales ópticos bajo condiciones espaciales desarrollado en este trabajo de investigación.

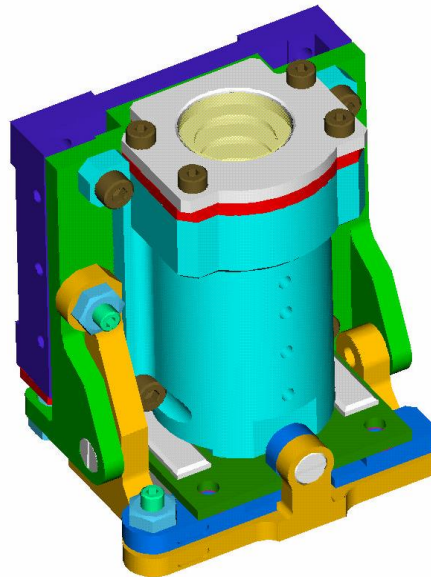


Figura 7.48. Imagen de la cámara pancromática APIS.

El sistema óptico está formado por un objetivo refractivo cuyo diseño (Figura 49) consta de un triplete con una lente cónica y dos lentes meniscos cercanas al plano focal. Esta cámara, además de probar algunos mecanismos de atermalización pasiva para corregir el desenfoque producido por cambios de temperatura, también servirá como ya se ha dicho anteriormente, para verificar la degradación de las prestaciones ópticas de los vidrios incluidos en el diseño óptico debida a la radiación gamma.

Esta degradación fue estimada a partir de la aplicación desarrollada en esta tesis y presentada en la próxima sección ayudando así a la predicción de la vida útil de la cámara.

Se procuró que los vidrios seleccionados para el diseño de esta cámara fueran los estudiados en este trabajo de investigación o al menos de la misma familia, dentro del margen que el diseño óptico permitía. Finalmente, las lentes del sistema óptico procedieron todas de la casa SCHOTT: NFK51A, NLSF41 y NSF57, siendo los

vidrios primero y tercero dos de los materiales ópticos estudiados, analizados y modelados en esta tesis.

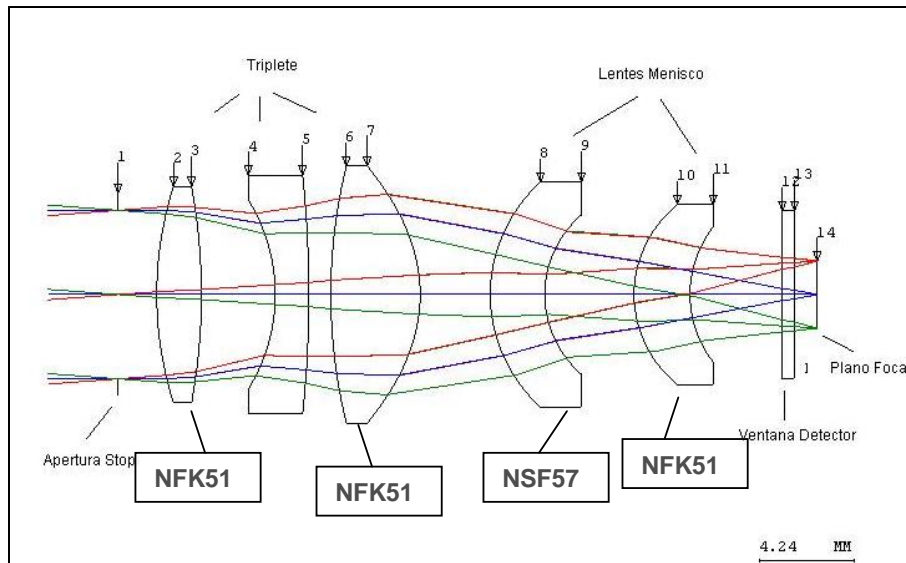


Figura 7.49. Diseño óptico de la cámara APIS.

La órbita de operación de este satélite es la LEO Polar (670km) y la duración de la misión de 2 años. Teniendo en cuenta estos datos se calculó la dosis de radiación que recibirían las cargas útiles del satélite y concretamente la óptica de la cámara APIS.

La dosis total de radiación gamma estimada fue de 15krad, estimando una pérdida de transmitancia de los vidrios componentes de la cámara tal y como se indica en la Figura 50.

Una de las lentes de la cámara está fabricada con el vidrio NFK51 estudiado en esta tesis. Aunque la lente está recubierta con antirreflejante, como ya se ha demostrado a lo largo de toda esta investigación, es únicamente el sustrato del elemento óptico el que se ve afectado por la radiación espacial.

Por tanto, conocido el espesor del material de la lente, su espesor y la dosis total de radiación gamma que recibirá, se puede predecir las pérdidas de transmitancia.

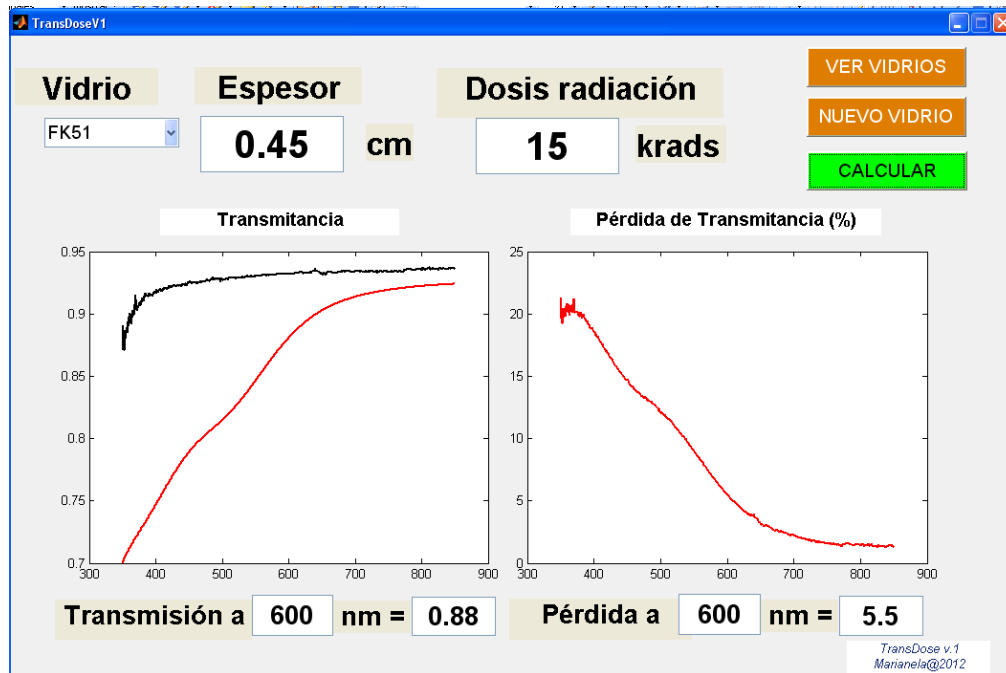


Figura 7.50. Interfaz del programa desarrollado para el cálculo de la pérdida de transmisión debido a la radiación gamma. La pantalla presenta el resultado de la simulación para el vidrio indicado, un espesor de 4.5mm y una dosis total de radiación de 15krad. La pérdida de transmitancia teórica se presenta en las gráficas de la parte inferior.

La gráfica de la izquierda muestra la transmitancia espectral, en tanto por uno, en el rango espectral visible (350nm-850nm) del vidrio NFK51 de 4.5mm de espesor antes (línea negra) y después de ser expuesto a una dosis de radiación gamma de 15krad (línea roja).

La gráfica de la derecha muestra la pérdida de transmitancia espectral, en tanto por ciento, en el rango espectral visible del mismo vidrio debido a la dosis de radiación gamma de 15krad.

En la parte de abajo aparece la transmisión del vidrio radiado (tanto por uno) y la pérdida de transmisión (tanto por ciento) ambas en función de la longitud de onda.

Tras la finalización de la misión del satélite se podrá comprobar que los cálculos de pérdidas de prestaciones ópticas al final de la vida útil de la cámara son los estimados, verificando de esta forma el modelo desarrollado.

Capítulo 8

SUMARIO, CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

El último capítulo de esta tesis se divide en tres apartados. En el primero de ellos se presenta un sumario del trabajo realizado y resultados obtenidos en esta investigación. A continuación se presentan las conclusiones más relevantes del trabajo. Debido a las importantes aplicaciones que se derivan de esta investigación hemos querido dividir éstas en conclusiones científicas y conclusiones tecnológicas. Por último, se incluyen las tareas pendientes del trabajo de investigación presentadas como posibles líneas futuras de trabajo.

8.1 SUMARIO DEL TRABAJO REALIZADO

El objetivo principal de este trabajo se ha centrado en el estudio del efecto de la radiación gamma sobre materiales ópticos, hemos profundizado en el conocimiento de dichos efectos y la generación de bandas de absorción que induce en los vidrios: formación, cinética y evolución temporal. Además, hemos desarrollado un modelo teórico capaz de predecir la pérdida de prestaciones ópticas de los vidrios utilizados en instrumentación espacial debido a la radiación gamma. Podemos resumir el trabajo realizado en los siguientes puntos:

1. Se han simulado las condiciones de ambiente espacial como desgasificación, temperatura, vacío, radiación UV, gamma y con protones en tierra para someter a diferentes materiales ópticos a dichas condiciones, pretendiendo simular diferentes entornos espaciales característicos de misiones espaciales con instrumentación óptica embarcada.
2. Se han determinado las propiedades ópticas en el rango espectral de 350nm a 850nm de distintos materiales (recubrimientos y vidrios) en ambiente espacial. Un total de 6 tipos distintos de recubrimientos (TiO_2 , Sol-Gel y evaporado, SiO_2 , espejo, antirreflejante y filtro interferencial) y 6 tipos distintos de vidrios (NBK7, FK51, SFL57, CaF_2 , sílice fundida y clearceram) han sido estudiados.
3. Las propiedades ópticas analizadas de los vidrios y recubrimientos han sido índice de refracción complejo, transmitancia y planitud/rugosidad superficial, y las técnicas utilizadas la elipsometría espectrocópica, espectrofotometría e interferometría, respectivamente.
4. Primeramente se estudiaron los efectos del ambiente espacial sobre los recubrimientos. Después de una campaña exhaustiva y sistemática de ensayos se comprobó que estos apenas quedaban afectados por el ambiente espacial, es más, se observó que los cambios eran más bien atribuibles al sustrato sobre los que estaban depositados que a los propios recubrimientos. Sin embargo, los cambios hallados en las propiedades ópticas del recubrimiento de TiO_2 bajo radiación UV nos llevaron a la realización de estudios de hidrofiliadad de este recubrimiento buscando una

relación entre los dos fenómenos, cambio de propiedades ópticas e hidrofiliidad, que la radiación UV induce en este tipo de recubrimientos.

5. Posteriormente se realizó un estudio sobre los efectos del entorno espacial sobre los vidrios. Se observó que sólo la radiación espacial (protones y gamma) producía efectos sobre los vidrios en el rango espectral analizado (350-850nm), fundamentalmente pérdida de transmitancia. Con el objeto de discriminar si estos efectos estaban originados por radiación de naturaleza no-ionizante (protones) o ionizante (gamma y protones) se decidió profundizar en el estudio de los efectos de ésta última por ser además la ionización el efecto predominante asociado a la radiación. Este último estudio se convirtió en el tema central de la tesis. Se seleccionaron muestras que previamente habían mostrado sensibilidad a esta radiación y se realizaron ensayos para diferentes dosis de radiación con el objetivo de estudiar y modelizar los efectos. Los resultados fundamentales de esta parte son los que figuran en el capítulo 5 y 6.
6. Se determinó que los principales efectos que induce la radiación gamma sobre los vidrios es la generación de bandas de absorción que reducen su transmitancia (drásticamente en algunos vidrios dependiendo de la dosis total). Se determinaron igualmente la amplitud, centrado y anchura de estas bandas inducidas relacionando estas magnitudes con la dosis total de radiación y se desarrolló un modelo (función de dos variables) capaz de predecir el comportamiento del vidrio para dosis arbitrarias.
7. Además, se profundizó en el estudio teórico sobre la formación de estas bandas inducidas, relacionándolas con la formación de centros de color asociados a defectos, y determinando su concentración relativa en función de la dosis radiada.
8. Completado el estudio anterior y en base a evidencias empíricas observadas en los ensayos de radiación UV que revelaban el "blanqueo" o recuperación de la transmitancia cuando las muestras radiadas eran sometidas a alta temperatura se decidió realizar un estudio de termoluminiscencia tal y como se ha detallado en el capítulo 6. El estudio no solamente permitió comprobar la relajación de los efectos inducidos por la radiación gamma sino que nos permitió determinar y clasificar la cinética de estos procesos.

-
9. Finalmente se decidió aplicar los estudios anteriores sobre materiales ópticos de interés en misiones que actualmente estaban desarrollándose en el centro de trabajo donde se ha realizado este trabajo de investigación. Esta sirvió además para validar el protocolo de caracterización de materiales que habíamos ido depurando durante toda la fase de investigación. Sumamos al estudio elementos ópticos de instrumentos en fase de diseño e incorporamos algunos tan interesantes como una red de difracción holográfica. El trabajo se cerró creando una aplicación informática, llamada TransDose y desarrollada en MATLAB, que permite calcular la pérdida de transmitancia de un vidrio sometido a una dosis arbitraria de radiación gamma dependiente de las características de la misión espacial. Esta aplicación recoge toda la formulación desarrollada durante este trabajo de investigación.
 10. El análisis de estos materiales ha dado lugar a la creación de una base de datos donde queda recogido el comportamiento de las propiedades ópticas de estos materiales en ambiente espacial dando servicio a la comunidad científica y diseñadores ópticos. Esta base de datos está abierta para la incorporación de nuevos materiales ópticos expuestos al ambiente espacial.
 11. Se ha desarrollado un protocolo de caracterización óptica y metodología de ensayos y análisis para poder aplicarla a cualquier componente óptico embarcado en satélites.

8.2 CONCLUSIONES

Se presentan a continuación las principales conclusiones derivadas del trabajo realizado en esta tesis. Hemos considerado, dado el carácter eminentemente práctico de esta investigación y su aplicación directa en el diseño de instrumentación óptica espacial, dividir las conclusiones en dos tipos, tecnológicas y científicas.

Conclusiones tecnológicas

1. Se ha verificado que las propiedades ópticas en el rango espectral de 350nm a 850nm y rugosidad de los recubrimientos no se ven afectadas por las condiciones del ambiente espacial tales como desgasificación, vacío y temperatura.
2. Se ha verificado que las propiedades ópticas de los recubrimientos ópticos con espesores menores a 1 micra no se ven afectadas por la radiación gamma (ionizante) en el rango espectral analizado (350nm-850nm).
3. El estudio realizado sobre los recubrimientos de TiO₂ demuestra que el índice de refracción complejo cambia tras ser expuesto a la radiación UV al igual que su hidrofiliidad, no siendo permanentes estos cambios, recuperando parte de la degradación tras dejar de ser expuesto a esta radiación.
4. El estudio realizado sobre los vidrios NBK7, FK51, SFL57, sílice fundida, CaF₂ y Clearceram, en el rango espectral de 350nm a 850nm demuestra que las propiedades ópticas no se ven alteradas tras los ensayos de simulación espacial, desgasificación, vacío y ciclado térmico y radiación UV. Estos vidrios tampoco sufren cambios de planitud tras los ensayos de desgasificación, vacío y ciclado térmico.
5. La transmitancia de los vidrios NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram, en el rango espectral analizado (350nm-850nm) disminuye tras la exposición a radiación de protones. Se ha verificado que esta pérdida de transmitancia aumenta a medida que aumenta la dosis acumulada de radiación de protones, y también que no permanece constante en el tiempo, observando un fenómeno de relajación en el que la transmitancia tiende a recuperar su valor inicial anterior a la exposición a la irradiación, aunque sin llegar a alcanzarlo. Igualmente se ha verificado que esta

recuperación depende de la dosis total recibida, el tipo de vidrio y la zona del rango espectral. Los ensayos realizados han demostrado que estos vidrios presentan un oscurecimiento significativo tras la irradiación de protones. Sin embargo, los vidrios sílice fundida y CaF_2 no ven afectadas sus propiedades ópticas con la radiación con protones.

6. Debido a esta relajación natural los efectos de la radiación en las propiedades ópticas de los vidrios pueden verse enmascarados o incluso anulados con el tiempo, convirtiéndose en necesaria la caracterización óptica de los materiales inmediatamente después de ser expuestos a las condiciones de ambiente espacial simuladas en tierra.
7. Se ha verificado que la radiación de protones y gamma produce un oscurecimiento de los vidrios NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram.
8. De todos los vidrios analizados solo cuatro de ellos, NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram, sufren degradación de sus propiedades ópticas en el rango espectral de 350nm a 850nm tras la radiación gamma. Se ha podido verificar que las propiedades ópticas de los vidrios sílice fundida y el CaF_2 en el rango espectral analizado no se ven alteradas por las dosis de radiación gamma.

Conclusiones científicas

1. Aunque los recubrimientos no parecen estar afectados por el entorno espacial sí se ha encontrado que en los recubrimientos de TiO_2 expuestos a radiación UV se superponen dos procesos diferentes e independientes, un cambio en la superficie del recubrimiento, indicado por la hidrofiliidad del recubrimiento, y una re-organización e incorporación de oxígeno en el material que conduce a un cambio de su índice de refracción.
2. Se ha encontrado que las propiedades ópticas de los vidrios NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram muestran variaciones debido a la radiación espacial, protones y gamma especialmente.
3. Se ha constatado que la degradación inducida por la radiación gamma en los vidrios se traduce principalmente en una pérdida de transmisión. La variación de la parte real de índice de refracción no es apreciable.

4. Se ha encontrado que la radiación gamma sobre los vidrios genera la formación de centros de color, es decir, bandas de absorción caracterizadas por una energía central, una anchura determinada y una amplitud. La presencia de estas bandas es la causante de la pérdida de transmisión de los vidrios.
5. Se ha demostrado, y este es un hecho novedoso, que la elipsometría espectroscópica es una técnica de caracterización válida para la determinación de las bandas de absorción inducidas por la radiación (centros de color) y alternativa a la técnica tradicional basada en la medida del espectro de absorción. Añade el conocimiento del índice de refracción complejo.
6. Se ha verificado que estas bandas de absorción son propias de cada tipo de vidrio, también que su concentración aumenta con la dosis de radiación gamma y disminuye de forma natural con el tiempo.
7. Se ha encontrado que la pérdida de transmitancia inducida por la radiación de protones y gamma en los vidrios NBK7, FK51, SFL57 y Clearceram no perdura en el tiempo. Las variaciones en las propiedades ópticas inducidas por la radiación muestran un fenómeno de relajación en el que la degradación producida en dichos vidrios tiende a reducirse de forma natural con el tiempo.
8. Se ha encontrado una función de dos variables que describe adecuadamente la transmitancia de un vidrio cualquiera en función del tiempo y la dosis de radiación acumulada. Tal función ha sido utilizada con éxito para la verificación del comportamiento de vidrios cualesquiera en entornos de dosis de radiación arbitrarias.
9. Se ha demostrado mediante ensayos de termoluminiscencia que la temperatura modifica el proceso de relajación natural de vidrios expuestos a radiación gamma.
10. Los defectos generados por la radiación gamma en los vidrios pueden ser permanentes o meta-estables. La aplicación de un factor externo como es la temperatura nos ha llevado a verificar que los defectos inducidos por la radiación en el vidrio NBK7 son permanentes mientras que en el vidrio FK51 son meta-estables, es decir, puede recuperarse la estructura de la red original del vidrio aplicando temperaturas elevadas.

11. Se ha determinado la cinética del proceso de recuperación seguidas por los defectos inducidos por la radiación en los vidrios NBK7 y FK51 y su dependencia con la temperatura.

8.3 TRABAJO FUTURO

A lo largo de este trabajo se han identificado tareas que por su importancia requieren mayor estudio. A continuación se presentan las líneas que han quedado abiertas y que se presentan como trabajo futuro:

1. En relación con los recubrimientos, analizar el efecto de la radiación no-ionizante (desplazamiento atómico) en las propiedades ópticas de los recubrimientos.
2. En relación con los vidrios, analizar el efecto de la radiación no-ionizante (desplazamiento atómico) en las propiedades ópticas de los vidrios.
3. Estudio de termoluminiscencia 3D de todos los vidrios incluidos en la base de datos determinando de esta forma los centros de recombinación y por tanto la naturaleza de cada defecto, es decir, si los centros de color generados son debidos a electrones o a huecos.

Referencias

Agulló-López F. C., R. A. Catlow & P. D. Townsend, (1988). "Point Defects in Materials". New York: Academic.

Akhtar J. S. M, M. Ashraf & S. Hameed Khan (2007). "A study of neutron and gamma radiation effects on transmission of various types of glasses, optical coatings, cemented optics and fiber", *Optical Materials*, Vol. 29; 1595–1603.

Arnold G. W. & J. A. Borders (1984). "Radiation effects in insulators". *Nuclear Instruments and Methods* Vol. B1.

Aspnes D. E. & A. A. Studna, (1975). "High Precision Scanning Ellipsometer", *Applied Optics* 1, Vol. 14; 220-228.

Aspnes D. E. & J. B. Theeten, (1979). "Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry", *Physical review B*, Vol. 20, No. 8; 3292-3302.

Aspnes D. E., (1982). "Optical properties of thin films". *Thin Solid Films*, Vol. 89; 249-262.

Azzam R. M. A. & N. M. Bashara, (1977). "Ellipsometry and polarizad Light", North-Holland, Amsterdam.

Baccaro S., A. Cecilia, G. Chen, Y. Du, M. Montecchi, H. Wang & S. Wang, (2002) "Effects of irradiation on transmittance of cerium doped germinate glasses in the ultraviolet and visible regions". *Nuclear Instrumentation and Methods in Physics Research B* 191, 352-355.

Baccaro S., A. Cecilia, I. Di Sarcina & A. Piegari, (2004). "Optical coatings behavior under γ irradiation for space applications". *SPIE* Vol. 549; 529-535.

Baccaro S., Piegari A., Di Sarcina I. & A.Cecilia, (2005). "Effects of γ irradiation on optical components". *IEEE Transactions on Nuclear Sciences*, Vol. 52, No. 5; 1779-1784.

Banks, B. A. & S. K. Rutledge, (1989). Low earth orbital atomic oxygen simulation for materials durability evaluation. IN: *European Symposium on Spacecraft Materials in Space Environment*, 4th, Toulouse, France, Sept. 6-9, 1988, Proceedings (A89-51101 22-18). Toulouse, France, Cepadues Editions, 1989, p. 371-392.

Banks, B. A., S. K.Rutledge, L. Gebauer & LaMoreaux, C. (1992). SiOx coatings for atomic oxygen protection of polyimide Kapton in low earth orbit. *AIAA paper*, 92-2151.

- Bartusiak M. F. & J. Becher, (1979). "Proton-induced coloring of multicomponent glasses". *Applied Optics*, Vol. 18, No. 19, 3342-3347.
- Baumeister P., R. Hahn & D. Harrison, (1972). "The radiant transmittance of tandem arrays of filters". *Optica Acta*, Vol. 19, No. 10; 853-864.
- Bennett J. M., E. Pelletier, G. Albrand, J. P. Borgogno, B. Lazarides, C. K. Carniglia, R. A. Schmell, T. H. Allen, T. Tuttle-Hart, K. H. Guenther & A. Saxer, (1989). "Comparison of the properties of titanium dioxide films prepared by various techniques" *Applied Optics*, Vol. 28, No. 16; 3303-3317.
- Bevington P. R., (1969). "Data reduction and error analysis for the physical-sciences". McGraw-Hill book Company.
- Bishay A., (1970). "Radiation induced color center in multicomponent glasses". *J. Non-Crystall. Solids* Vol 3; 54-114.
- Blue M. D., (1994). "Investigation of the effects of long duration space exposure on active optical system components". Contract NAS1-146541-82.
- Born M. & E. Wolf, (1993). "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford.
- Borrás A., C. López, V. Rico, F. Gracia, A. R. González-Elipe, G. Battiston, R. Gerbasi, N. McSparran, G. Sauthier, E. György & A. Figueras, (2007). "Effect of Visible and UV Illumination on the Water Contact Angle of TiO₂ Thin Films with Incorporated Nitrogen". *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111; 1801-1808.
- Borrieau J. & M. Romero, (1979). "Effect of space charged particle environment on optical components and materials". *Proc. ESA SP-145*; 275-285.
- Bos A. J., T. M. Pitters, J. M. Gómez Ros & A. Delgado, (1993). "An intercomparison of glow curve analysis computer programs: I. Synthetic glow curves". *Radiation Protection Dosimetry*, Vol. 47, No. 4; 473-477.
- Bouquet, F. L., A. Phillips, & D. A. Russell, (1983). Simulated space radiation effects on dielectrics and coatings. (IEEE, U.S. Defense Nuclear Agency, NASA, et al., Annual Conference on Nuclear and Space Radiation Effects, Gatlinburg, TN, July 18-21, 1983) *IEEE Transactions on Nuclear Science* (ISSN 0018-9499), vol. NS-30, Dec. 1983, p. 4090-4093. NASA-supported research.
- Bradford A. P. & G. Hass, (1963). "Increasing the Far-Ultraviolet Reflectance of Silicon-Oxide-Protected Aluminum Mirrors by Ultraviolet Irradiation". *J. Optical Society American*, Vol. 53; 1096-1000.
- Bradford A. P., G. Hass & M. McFarland, (1965). "Effect of Ultraviolet Irradiation on the Optical Properties of Silicon Oxide Films". *Applied Optics*, Vol. 4, No. 8; 971-976.

Brinker C. J. & G. W. Scherer, (1990). "Sol-Gel science, the physics and chemistry of Sol-Gel". Processing, Academic Press, San Diego.

Casas J., (1983). "Óptica". Edt. Justiniano Casas Peláez.

Chen R., (1969). "On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves". *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, No. 2; 570-585.

Chen R. & S. W. S. McKeever, (1997). "Theory of thermoluminescence and related phenomena". World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.

Chiariglione M. E., M. J. Bittebierre & M. F. Bertin, (1996). "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.

Collett H., (1993). "The Jones Matrix Calculus in Polarized Light, cap 10, pp. 187-218. Marcel Dekker, New York.

Cooke D. W., B. L. Bennett, K. J. McClellan, J. M. Roper & M. T. Whittaker, (2000). "Electron-lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium-doped lutetium oxyorthosilicate". *Physical Review B*, Vol. 61, No.18; 11973-11978.

Czichy R. H., (1994). "Optical design and technologies for space instrumentation". *SPIE*, Vol. 2210; 420-433.

Doyle D. B. & R. H. Czichy, (1994). "Influences of simulated space radiation on optical glasses". *SPIE*, Vol. 2210; 434-448.

Doyle D. B., A. Gusarov & M. Fruit, (2002). "Towards the standardization of testing and evaluation of optical glasses for use in a space radiation environment". *SPIE* 4823;

Fruit M., A. Gusarov, D. Doyle & G. Ulbrich, (1999). "Radiation impact on space borne optics the 'Dose Coefficients' approach". *SPIE* 3872; 60-71.

Fruit A., A. I. Gusarov, D. B. Doyle, G. Ulbrich & A. Hermanne, (2000). "Space radiation sensitivity of glasses: First results towards a comprehensive dose coefficients database". *SPIE* 4134; 261-267.

Fruit M., A. Gusarov & D. Doyle, (2002). "Measuring space radiation impact on the characteristics of optical glasses; Measurement results and recommendations from testing a selected set of materials". *SPIE* 4823; 132-141.

Gavrilyuk A. I., G. M. Gusinskii & T. G. Lanskaya, (1994). "Determination of the oscillator strength of an optical transition for color centers in WO₃ thin films". *Tech. Phys. Lett.* Vol. 20, No. 4; 295-297.

Griscom D. L., (1985). "Nature of defects and defects generation in optical glasses". SPIE, Vol. 541; 38-59.

Griscom D. L., M. E. Gingerich & E. E. J. Friebele, (1993). "Radiation-induced defects in glasses: Origin of power-law dependence of concentration on dose". Physical Review Letters, Vol. 71, No. 7; 1019–1022.

Griscom D. L., (2001). "Fractal kinetics of radiation-induced point defect formation and decay in amorphous insulators: Application to colour centers in silica-based optical fiber". Physical Review Letters, Vol. 64; 17402/1–17402/14.

Grossman, E., & Gouzman, I. (2003). Space environment effects on polymers in low earth orbit. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 208, 48-57.

Gusarov A. I., A. V. Dmitryuk, A. N. Kononov & A. Mashkov, (1990). "Long-term kinetics of the activation spectra of postirradiation relaxation of glasses". Sov. Phys. JETP, Vol. 70, No. 2; 289–297.

Gusarov A. I., (1997). "Assessment of dose-coefficients as a performance parameter for optical glasses in a space radiation environment". Proc. ESA SP-399; 67–76.

Gusarov A. I. & D. B. Doyle, (2002). "Modeling of gamma-radiation impact on transmission characteristics of optical glasses". SPIE, Vol. 4547; 78–85. (a)

Gusarov A., D. B. Doyle, A. Hermanne, F. Bergmans, M. Fruit, G. Ulbrich & M. Blondel, (2002). "Refractive-index changes caused by proton radiation in silicate optical glasses". Applied Optics, Vol. 41, No. 4; 678–684. (b)

Gusarov A., D. B. Doyle, M. Fruit & D. Kinet, (2002). "Prediction of long term radiation kinetics of transmission spectra of commercial optical glasses". SPIE 4823; 142–150. (c)

Gusarov A., D. Doyle, D. Kinet & A. Volchek, (2003). "Testing and qualification of optical glasses for use in space radiation environment; the advantages and pitfalls of using a parametric approach". Proc. ESA SP-540; 633–641.

Gusarov A., D. Doyle, L. Glebov & F. Berghmans, (2005). "Comparison of radiation-induced transmission degradation of borosilicate crown optical glass from four different manufacturers". Proceeding of SPIE, Vol 5897.

Hecht E., (2000). "Óptica". Addison-Wesley Iberoamericana España, S.A.

Herzing H., A. R. Toft & C. M. Jr. Fleetwood, (1993). "Long-duration orbital effects on optical materials". Applied Optics, Vol. 32; 1798-1804.

Holmes-Siedle A. & L. Adams, (2002). "Handbook of radiation effects". New York: Oxford University Press.

Imai H., K. Awazu, M. Yasumori, H. Onuki & H. Hirashima, (1997). "Densification of Sol-Gel Thin Films by Ultraviolet and Vacuum Ultraviolet Irradiations". *J. Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 8; 365-369.

Javed Akhtar S. M., M. Ashraf & S. H. Khan, (2007). "A study of neutron and gamma radiation effects on transmission of various types of glasses, optical coatings, cemented optics and fiber". *Optical Materials*, Vol. 29; 1595-1603.

Johns B., J. A. Woollam, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki & Bungay C. L., (1999). "Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part II: Advanced Applications". *SPIE Proc.* Vol. CR72, 29-58.

Kim S. Y. & K. Vedam, (1986). "Proper choice of the error function in modelling spectrellipsometric data". *Appl. Opt.*, Vol. 25; 2013-2021.

Kreidl N. J. & J. R. Hensler, (1955). "Formation of color centers in glasses exposed to gamma radiation". *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 38, No. 12; 423-432.

Kundu D., A. Patra & D. Ganguli, (2000). "Study of γ -radiation induced defects in fumed silica-alkoxide derived silica glasses". *Journal of Materials Science Letter* 19, 37-39.

Kreidl N. J. & J. R. Hensler, (1957). "Gamma radiation insensitive optical glasses". *J. Opt. Soc. Am.*, Vol. 47, No. 1; 73-75

Levy P. W., (1960). "The kinetics of gamma-ray induced colouring of glass", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 43, No. 8; 389-395.

Levy P. W., (1985). "Overview of nuclear radiation damage processes: phenomenological features of radiation damage in crystal and glasses", *SPI, Radiation Effects In optical Material*, Vol. 541; 2-16.

Liepmann M. J., L. Boehm & Z. Vagish, (1992). "Gamma radiation effects on some optical glasses". *SPIE* 1761; 284-294.

Malitson I. H., M. J. Dodge & M. Gonschery, 1965. "Radiation-Induced instability in refractive properties of some optical glasses". *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 55, No. 11, 1583.

Mashkov V. A., W. R. Austin, L. Zhang, and R. G. Leisure, (1996). "Fundamental role of creation and activation in radiation-induced defect production in high-purity amorphous SiO₂". *Physical Review Letters*, Vol. 76, No. 16; 2926-2929.

Mazzoldi P. & K. Rossler (1982). "Radiation effects in insulators". *Radiation effects* Vols. 54-65.

McKeever S. W. S., (1985). "Thermoluminescence of solids". Cambridge University Press.

Merrow, J. E. (1989). ATOMIC OXYGEN EFFECTS ON MATERIALS. In NASA/SDIO Space Environmental Effects on Materials Workshop (p. 197). National aeronautics and space administration hampton va langley research center.

Mirtich, M. J., S. K. Rutledge, D. M. Swec & Nahra, H. K. (1985). Ion beam sputter-deposited thin film coatings for protection of spacecraft polymers in low earth orbit. National Aeronautics and Space Administration.

Naletto G., A. Boscolo, J. Wyss & A. Quaranta, (2003) "Effects of proton irradiation on glass filter substrate for the Rosetta mission". Applied Optics, Vol. 42, No. 19, 3970-3980.

Nicolleta C. A. & A. G. Eubanks (1972). "Effect of simulated space radiation on selected optical materials". Applied Optics, Vol. 11, No. 6; 1365-1370.

Packirisamy, S., D. Schwam & Litt, M. H. (1995). "Atomic oxygen resistant coatings for low earth orbit space structures". Journal of materials science, Vol. 30, No. 2; 308-320.

Palik E. D., (1996). "Handbook of optical Constants of Solids". Academic Press.

Pellicori S. F., E. E. Russell & L. A. Watts, (1979). "Radiation induced transmission loss in optical materials". Applied Optics, Vol. 18, No.15; 2618-2621.

Press, W. H., B. P. Flannery, S. A. Teukolsky & W. T. Vetterling, (1992). "Numerical recipes in C, the art of scientific computing". Second Edition Cambridge University Press, Cambridge.

Pulker H. K., G. Paesold & E. Ritter, (1976). "Refractive indices of TiO₂ films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases" Applied Optics, Vol. 15, No. 12; 2986-2991.

Rico V., C. López, A. Borrás, J. P. Espinós & A. R. González-Elipé, (2006). "Effect of visible light on the water contact angles on illuminated oxide semiconductors other than TiO₂". Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 90; 2944-2949.

Rogers P. J., (1992). "Optics in hostile environments". SPIE, Vol. 1781; 36-48.

Sashital S. R. & K. Vedam, 1973. "Growth of colour centers and hardening of CaF₂ by heavy dose of γ -irradiation". Phys. Stat. Sol., Vol.19; 625-634.

Serna J., (1998). "Defectos de Sólidos"

Shulman H. & W. S. Ginell, (1970). "Nuclear and Space Radiation Effects on Materials" NASA SP-8053.

Sirbegovic E., M. Cevro & I. Tucak, (1992). "Effect of the uv irradiation on the optical properties of MgF₂ and TiO₂ thin films". *Vacuum*, Vol. 43; 723-725.

Silverglate P. R. & F. Zalewski, (1992). "Proton-induced radiation effects on optical glass". *Proc. Of Society Photo-Optical Instrument SPIE*, Vol.1761; 46-57.

Steel W. H., (1983). "Interferometry". *Cambridge Studies in Modern Optics*, Second Edition.

Stroud J.C., (1962). "Color centers in a cerium-containing silicate glass", *J. Chem. Phys.* Vol. 37; 836-841.

Shurcliff W. A., (1962). "Polarized light production and use". *Harvard University Press*.

Tompkins H. G., (1993). "A User's Guide to Ellipsometry". *Academia Press*, New York.

Tompkins H. G. & W. A. McGahan, (1999). "Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry, a user's guide". *John Wiley and Sons, Inc.*

Tompkins H. G. & E. A. Irene (2006). "Handbook of Ellipsometry (Materials Science and Process Technology)". *William Andrew, Inc.*

Tonon, C., C. Duvignacq, G. Teyssedre & M. Dinguirard, (2001). "Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment". *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 34, No.1; 124.

Torrent Burgués J., (2013). "Medida del ángulo de contacto". *Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de Ingeniería Química*. <<http://hdl.handle.net/2117/17638>>

Vaughn J. A., R.C. Linton, M.M. Fickener & R.R. Kamenetzky (1993), "Space Programs and Technologies Conference and Exhibit". *AAIA 93-4104*, Huntsville, USA.

Wang R., K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chinkuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi & T. Watanabe, (1997). "Ligth-induced amphiphilic surfaces". *Nature*, Vol. 388; 431-432.

Ward L., (1994). "The Optical Constants of Bulk Material and Film". *Second Edition New York: IOP*.

Watanabe T., A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima & K. Hashimoto, (1999). "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass". *Thin Solid Films*, Vol. 351, No. 1-2; 260-263.

White R. H. & G. R. Wirtenson (1993). "Radiation induced darkening of the optical elements in the Startracker Camare". *Report of Lawrence Livermore National Laboratory from University of California*.

Wolff C., (1966). "The effects of the Earth's radiation belts on an optical system". *Applied Optics*, Vol. 5, No.11; 1838-1842.

Woollam J. A., B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki & C. L. Bungay, (1999). "Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications". *SPIE Proc. Vol. CR72*, 3-28 (a).

Woollam J. A., B. Johs, C. M. Herzinger, J. Hilfiker, R. Synowicki & C. L. bungay, (1999). "Overview of variable angle spectroscopis ellipsometry (VASE), Part II: Advanced Applications". *SPIE vol. CR72*; 29-58 (b)

Wooten F., (1972). "Optical Properties of Solids". Academic Press New York and London.

Yazici A. N., (2002). "Defects Structure of Glow Peak 1 in LiF, Mg, Ti". *Turk Journal Phys.* Vol. 26; 473-481.

Zhao X., K. Sakka, N. Kihara, Y. Takata, M. Arita & M. Masuda, (2006). "Hydrophilicity of TiO₂ thin films obtained by RF magnetron sputtering deposition". *Current Applied Physics*, Vol. 6; 931-933

Zubkov T., D. Stahl, T. L. Thompson, D. Panayotov, O. Diwald & J. T. Yates, (2005). "Ultraviolet Light-Induced Hydrophilicity Effect on TiO₂ (110) (1×1). Dominant Role of the Photooxidation of Adsorbed Hydrocarbons Causing Wetting by Water Droplets". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109; 15454-15462

Publicaciones en revistas científicas relacionadas con esta tesis doctoral

M. Fernández-Rodríguez, G. Ramos, F. del Monte, D. Levy, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero, “Ellipsometric analysis of gamma radiation effects on standard optical coatings used in aerospace applications”. *Thin Solid Films* Vol 455 –456, 545–550 (2004).

M. Fernández-Rodríguez, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero, “Modeling of Absorption Induced by Space Radiation on Glass: A Two-Variable Function Depending on Radiation Dose and Post-Irradiation Time”. *IEEE Transactions on nuclear science*, vol. 53 (4), pg.2367-2375, (2006).

M. Fernández-Rodríguez, V. J. Rico, A. R. González-Elipe, A. Álvarez-Herrero, “UV irradiation effects on TiO₂ thin films”. *Physica Statu Solidi (c)* Vol 5 (5), 1164-1167 (2008).

M. Fernández-Rodríguez, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero, “Analysis of optical properties behaviour of clear ceram, fused silica and CaF₂ glasses exposed to simulated space conditions”. *Internacional Conference on Space Optics, ICSO* (2010).

Contribuciones a congresos

M. Fernández-Rodríguez, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero; “Characterization of optical materials for space applications”, I Workshop on Optical Characterization of Materials, Barcelona 2002.
Presentación Mural.

M. Fernández-Rodríguez, G. Ramos, F. del Monte, D. Levy, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero; Ellipsometric analysis of gamma radiation effects on standard optical coatings used in aerospace applications’, 3rd Internacional Conference on Spectroscopic Ellipsometry, ICSE, Viena 2003.
Presentación Mural.

M. Fernández-Rodríguez, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero; “Growth and relaxation time of absorption bands on γ -radiation glasses: a two-variable function”, 4th Workshop Ellipsometry, Berlin 2006.
Presentación Mural.

M. Fernández-Rodríguez, V. J. Rico, A. R. González-Elípe, A. Álvarez-Herrero; “UV irradiation effects on TiO₂ thin films”, 4th Internacional Conference on Spectroscopic Ellipsometry, ICSE, Estocolmo 2007.
Presentación Mural.

M. Fernández-Rodríguez, C.G. Alvarado, A. Núñez, A. Álvarez-Herrero; “Analysis of Optical Properties Behaviour of Clearceram, Fused Silica and CaF₂ Glasses exposed to simulated Space Conditions”, International Conference on Space Optics, ICSO, Rodas 2010,
Presentación Oral.

