



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE AGUASCALIENTES**

CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA COMPUTACIÓN

**ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA EN
TERAHERTZ PARA EL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS DELGADAS**

TESIS QUE PRESENTA

Gilberto Gutiérrez Tadeo

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

Maestría en Ciencias con Opción a Computación

TUTORES

Dra. Mariana Alfaro Gómez

Dra. Ivonne Bazán Trujillo

INTEGRANTE DEL COMITÉ TUTORAL

Dr. Rogelio Salinas Gutiérrez

© Gilberto Gutiérrez Tadeo, Aguascalientes, México 2023

M. En C. Jorge Martín Alférez Chavez
DECANO DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS
P R E S E N T E

Por medio del presente como **TUTOR** designado del estudiante **GILBERTO GUTIÉRREZ TADEO** con ID 191142 quien realizó la tesis titulado: **ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA EN TERAHERTZ PARA EL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS**, un trabajo propio, innovador, relevante e inédito y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia doy mi consentimiento de que la versión final del documento ha sido revisada y las correcciones se han incorporado apropiadamente, por lo que me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que él pueda proceder a imprimirla, así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a día 15 de Junio de 2023.

Dra. Mariana Alfaro Gómez
Tutor de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaría Técnica del Programa de Posgrado

M. En C. Jorge Martín Alférez Chávez
DECANO (A) DEL CENTRO DE CIENCIAS BÁSICAS

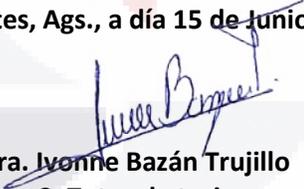
PRESENTE

Por medio del presente como **CoTUTOR** designado del estudiante **GILBERTO GUTIÉRREZ TADEO** con ID 191142 quien realizó la tesis titulado: **ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPIA EN TERAHERTZ PARA EL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS**, un trabajo propio, innovador, relevante e inédito y con fundamento en el Artículo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia doy mi consentimiento de que la versión final del documento ha sido revisada y las correcciones se han incorporado apropiadamente, por lo que me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que él pueda proceder a imprimirla, así como continuar con el procedimiento administrativo para la obtención del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideración y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a día 15 de Junio de 2023.



Dra. Ivonne Bazán Trujillo
CoTutor de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretaría Técnica del Programa de Posgrado

M. En C. Jorge Martín Alf3rez Chavez
DECANO (A) DEL CENTRO DE CIENCIAS B3SICAS

PRESENTE

Por medio del presente como **Asesor** designado del estudiante **GILBERTO GUTI3RREZ TADEO** con ID 191142 quien realiz3 la tesis titulado: **AN3LISIS DE DATOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPI3 EN TERAHERTZ PARA EL DISE3O Y CARACTERIZACI3N DE PEL3CULAS DELGADAS**, un trabajo propio, innovador, relevante e in3dito y con fundamento en el Art3culo 175, Apartado II del Reglamento General de Docencia doy mi consentimiento de que la versi3n final del documento ha sido revisada y las correcciones se han incorporado apropiadamente, por lo que me permito emitir el **VOTO APROBATORIO**, para que 3l pueda proceder a imprimirla, as3 como continuar con el procedimiento administrativo para la obtenci3n del grado.

Pongo lo anterior a su digna consideraci3n y sin otro particular por el momento, me permito enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"Se Lumen Proferre"

Aguascalientes, Ags., a d3a 15 de Junio de 2023.



Dr. Rogelio Salinas Guti3rrez
Asesor de tesis

c.c.p.- Interesado
c.c.p.- Secretar3a T3cnica del Programa de Posgrado

Fecha de dictaminación dd/mm/aaaa: 19/06/2023

NOMBRE: Gilberto Gutiérrez Tadeo ID 191142

PROGRAMA: Maestría en ciencias con opción a computación LGAC (del posgrado): Inteligencia Artificial

TIPO DE TRABAJO: (X) Tesis () Trabajo Práctico

TITULO: ANÁLISIS DE DATOS OBTENIDOS POR ESPECTROSCOPÍA EN TERAHERTZ PARA EL DISEÑO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

IMPACTO SOCIAL (señalar el impacto logrado):

La caracterización de películas delgadas permite evaluar la calidad y las propiedades ópticas de los materiales utilizados en la fabricación de dispositivos semiconductores, puede ayudar a comprender mejor las propiedades ópticas y la estructura de las muestras biológicas, permite mejorar la detección y el análisis de sustancias peligrosas así como analizar la estructura y las propiedades ópticas de pinturas, textiles y otros materiales históricos sin dañarlos

INDICAR SI NO N.A. (NO APLICA) SEGÚN CORRESPONDA:

INDICAR	SI	NO	N.A. (NO APLICA)	SEGÚN CORRESPONDA:
Elementos para la revisión académica del trabajo de tesis o trabajo práctico:				
SI				El trabajo es congruente con las LGAC del programa de posgrado
SI				La problemática fue abordada desde un enfoque multidisciplinario
SI				Existe coherencia, continuidad y orden lógico del tema central con cada apartado
SI				Los resultados del trabajo dan respuesta a las preguntas de investigación o a la problemática que aborda
SI				Los resultados presentados en el trabajo son de gran relevancia científica, tecnológica o profesional según el área
NO				El trabajo demuestra más de una aportación original al conocimiento de su área
NO				Las aportaciones responden a los problemas prioritarios del país
NO				Generó transferencia del conocimiento o tecnológica
SI				Cumple con la ética para la investigación (reporte de la herramienta antiplagio)
El egresado cumple con lo siguiente:				
SI				Cumple con lo señalado por el Reglamento General de Docencia
SI				Cumple con los requisitos señalados en el plan de estudios (créditos curriculares, optativos, actividades complementarias, estancia, predoctoral, etc)
SI				Cuenta con los votos aprobatorios del comité tutorial, en caso de los posgrados profesionales si tiene solo tutor podrá liberar solo el tutor
SI				Cuenta con la carta de satisfacción del Usuario
SI				Coincide con el título y objetivo registrado
SI				Tiene congruencia con cuerpos académicos
SI				Tiene el CVU del Conacyt actualizado
SI				Tiene el artículo aceptado o publicado y cumple con los requisitos institucionales (en caso que proceda)
En caso de Tesis por artículos científicos publicados				
N.A.				Aceptación o Publicación de los artículos según el nivel del programa
N.A.				El estudiante es el primer autor
N.A.				El autor de correspondencia es el Tutor del Núcleo Académico Básico
N.A.				En los artículos se ven reflejados los objetivos de la tesis, ya que son producto de este trabajo de investigación.
N.A.				Los artículos integran los capítulos de la tesis y se presentan en el idioma en que fueron publicados
N.A.				La aceptación o publicación de los artículos en revistas indexadas de alto impacto

Con base a estos criterios, se autoriza se continúen con los trámites de titulación y programación del examen de grado:

Sí X
No

FIRMAS

Elaboró:

* NOMBRE Y FIRMA DEL CONSEJERO SEGÚN LA LGAC DE ADSCRIPCIÓN:

Dr. Hermilo Sánchez Cruz.

NOMBRE Y FIRMA DEL SECRETARIO TÉCNICO:

Dr. Hermilo Sánchez Cruz.

* En caso de conflicto de intereses, firmará un revisor miembro del NAB de la LGAC correspondiente distinto al tutor o miembro del comité tutorial, asignado por el Decano

Revisó:

NOMBRE Y FIRMA DEL SECRETARIO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO:

Dr. Juan Jáuregui Rincón.

Autorizó:

NOMBRE Y FIRMA DEL DECANO:

M. en C. Jorge Martín Alférez Chávez

Nota: procede el trámite para el Depto. de Apoyo al Posgrado

En cumplimiento con el Art. 105C del Reglamento General de Docencia que a la letra señala entre las funciones del Consejo Académico: ... Cuidar la eficiencia terminal del programa de posgrado y el Art. 105F las funciones del Secretario Técnico, llevar el seguimiento de los alumnos.

Director de Tesis: Dra. Mariana Alfaro Gómez
Universidad Autónoma de Aguascalientes -México
Centro de Ciencias Básicas
Departamento de Matemáticas y Física

CoDirector de Tesis: Dra. Ivonne Bazán Trujillo
Universidad Autónoma de Aguascalientes -México
Centro de Ciencias Básicas
Departamento de Ciencias de la Computación

Asesor de Tesis: Dr. Rogelio Salinas Gutiérrez
Universidad Autónoma de Aguascalientes -México
Centro de Ciencias Básicas
Departamento de Estadística

Agradecimientos

A través de estas palabras, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su invaluable apoyo y contribución en la realización de mi tesis. Sin su guía, conocimientos y respaldo, este logro no habría sido posible.

Dra. Mariana Alfaro Gómez, quiero agradecerle especialmente por su dedicación y compromiso en la supervisión de mi trabajo de investigación. Sus consejos expertos, paciencia y disposición para brindarme su tiempo han sido fundamentales en cada etapa del proceso. Gracias a su experiencia y orientación, he podido desarrollar una tesis sólida y enriquecedora.

También quiero expresar mi gratitud al CONACYT por su apoyo financiero durante este período de estudio. Su respaldo ha sido crucial para el desarrollo de mi investigación y ha brindado las oportunidades necesarias para ampliar mis conocimientos y competencias.

Asimismo, deseo extender mi agradecimiento a mis asesores, cuya guía y asesoramiento me han permitido avanzar de manera constante y enfrentar los desafíos que surgieron en el camino. Su dedicación y disponibilidad para responder mis preguntas y brindar retroalimentación constructiva han sido invaluable para mi crecimiento académico y profesional.

A todos ustedes, quiero expresar mi profunda gratitud. Su contribución ha dejado una huella imborrable en mi formación como investigador y me ha brindado la confianza y la motivación necesarias para seguir adelante en mi carrera.

Sin duda, esta tesis es el resultado de un esfuerzo conjunto y no puedo dejar de reconocer el papel fundamental que cada uno de ustedes ha desempeñado en su realización. Gracias por creer en mí, por su apoyo constante y por compartir su experiencia y conocimientos.

Con sincero agradecimiento, Gilberto Gutiérrez Tadeo

Dedicatoria

Hoy, quiero dedicar unas palabras especiales para expresar mi más profundo agradecimiento a mi familia. Su amor, apoyo incondicional y aliento han sido pilares fundamentales en mi camino hacia la culminación de esta maestría.

Andrea, mi amada esposa, no encuentro las palabras adecuadas para describir cuánto significas para mí. Tu constante apoyo, paciencia y comprensión han sido una fuente inagotable de motivación. Gracias por estar a mi lado en cada paso de este viaje, por tu amor incondicional y por ser mi compañera de vida. Tu sacrificio y comprensión en los momentos más difíciles son invaluable. Esta tesis no solo es un logro personal, sino también tuyo.

Queridos papás, Gilberto e Isabel, su apoyo desde el principio ha sido fundamental para mí. Su confianza en mis habilidades y su constante estímulo me han impulsado a superar obstáculos y a perseguir mis sueños. Gracias por estar siempre dispuestos a escucharme, por brindarme sabios consejos y por darme fuerzas cuando más las necesitaba. Su amor y orgullo son mi mayor motivación.

Abuelos Abel y Carolina, su amor y presencia en mi vida han sido un regalo inmenso. Desde mi infancia hasta este momento, siempre han estado allí para brindarme su cariño, sabiduría y apoyo incondicional. Sus palabras de aliento y sus valores transmitidos han moldeado mi camino y me han enseñado la importancia de la perseverancia y el esfuerzo. Gracias por ser mis pilares y por ser ejemplo de amor y dedicación.

A mi primo José Miguel, aunque ya no esté físicamente presente, quiero agradecerle desde lo más profundo de mi corazón. Tu entusiasmo y palabras de aliento fueron el impulso inicial para embarcarme en esta maestría. Aunque tu partida fue dolorosa, siempre llevaré en mi memoria tus palabras inspiradoras y el recuerdo de tu apoyo incondicional. Gracias por creer en mí y por animarme a perseguir mis sueños.

A todos ustedes, mi familia amada, les agradezco de todo corazón por su amor incondicional, por su apoyo constante y por estar presentes en cada etapa de este camino. Su confianza en mí ha sido un motor que me ha impulsado a dar lo mejor de mí y a superar cualquier desafío.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Esta tesis es el resultado de un esfuerzo colectivo, y cada uno de ustedes ha dejado una huella imborrable en mi vida y en mi formación como persona y profesional. Gracias por ser mi soporte emocional y mi inspiración constante.

Con amor y gratitud eternos, Gilberto Gutiérrez Tadeo

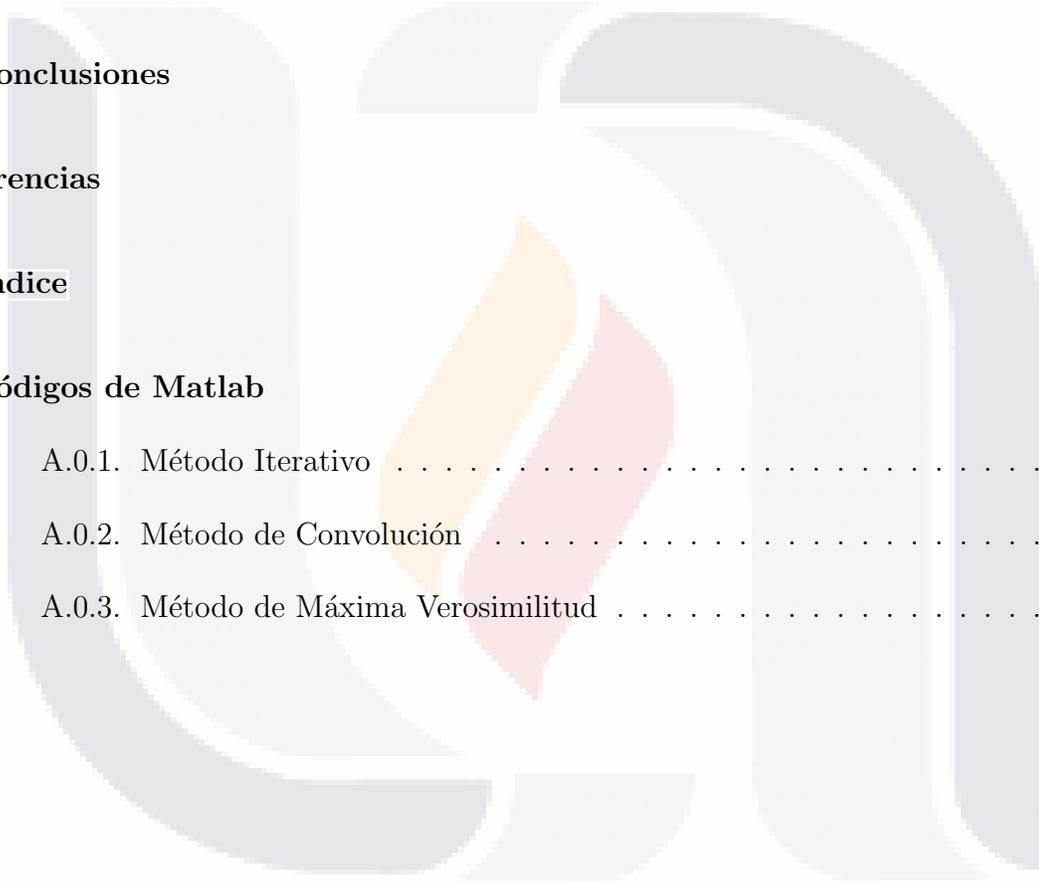


TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Índice General

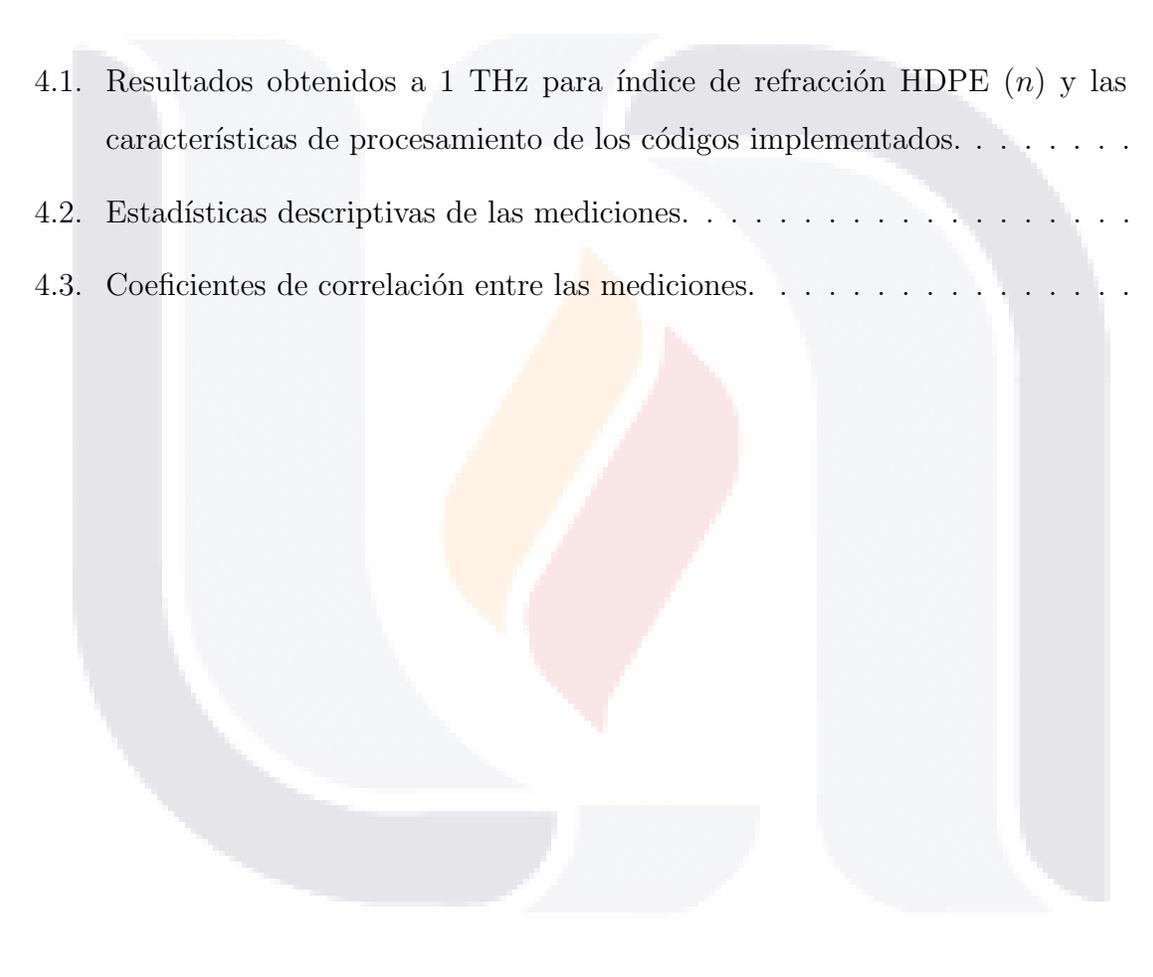
Lista de Tablas	3
Lista de Figuras	4
1. Introducción	8
1.1. Antecedentes	9
1.2. Justificación	10
1.3. Problemática	13
1.4. Objetivos	14
2. Marco Teórico	15
2.1. El espectrómetro en el dominio del tiempo en la banda de terahertz	15
3. Metodología	21
3.1. Materiales	21
3.1.1. Método iterativo	23
3.1.2. Método de convolución	24
3.1.3. Método de máxima verosimilitud	26

4. Resultados	28
4.1. Transmisión compleja y teoría de Fresnel	29
4.2. Método iterativo	29
4.3. Método de convolución	31
4.4. Método de máxima verosimilitud	31
4.5. Comparativas entre los métodos	32
5. Conclusiones	38
Referencias	41
Apéndice	46
A. Códigos de Matlab	47
A.0.1. Método Iterativo	47
A.0.2. Método de Convolución	55
A.0.3. Método de Máxima Verosimilitud	59



Lista de Tablas

4.1. Resultados obtenidos a 1 THz para índice de refracción HDPE (n) y las características de procesamiento de los códigos implementados.	32
4.2. Estadísticas descriptivas de las mediciones.	36
4.3. Coeficientes de correlación entre las mediciones.	37



LISTA DE FIGURAS

1.1. Ubicación de la radiación THz en el espectro electromagnético	9
1.2. Ejemplo del pulso principal y sus ecos subsecuentes.	13
2.1. Espectrómetro THz en el dominio del tiempo en configuración de transmisión. 16	
2.2. Ilustración de los rayos T atravesando un material en configuración de es- pectroscopía en transmisión.	17
2.3. Pulso y referencia de HDPE.	20
3.1. Arreglo en laboratorio de configuración en transmisión.	23
3.2. Diagrama de flujo del método iterativo donde se muestran en primer lugar el valor aproximado (bruto) del índice de refracción y pasa por el ajuste poli- nomial para despues hacer una optimización por Nelder-Mead y así obtener un valor óptimo.	25
3.3. Señal de THz y representación de los deltas.	26
4.1. Índice de refracción obtenido con teoría de Fresnel.	30
4.2. Índice de refracción obtenido con el método iterativo.	30
4.3. Índice de refracción obtenido con el método de convolución	31
4.4. Índice de refracción obtenido con el método de máxima verosimilitud. . . .	32
4.5. Índice de refracción calculado obtenido con los métodos implementados: Teoría de Fresnel (Sec. 4.1), Iterativo (Sec. 4.2), Convolución (Sec. 4.3) y Máxima verosimilitud (Sec. 4.4).	33

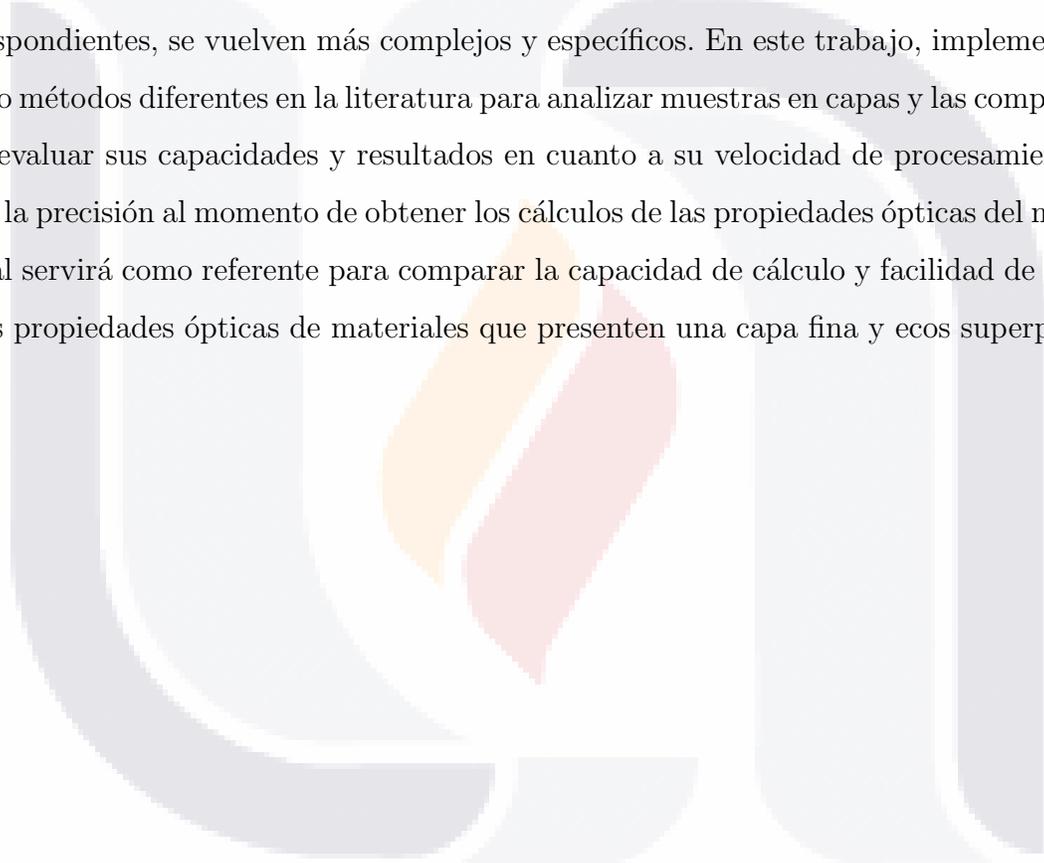
4.6. Transmisión obtenida con los métodos implementados (a) Teoría de Fresnel
(b) Método iterativo (c) Máxima verosimilitud (d) Método de convolución. 34

4.7. Absorción obtenida con los métodos implementados. (a) Teoría de Fresnel
(b) Método iterativo (c) Máxima verosimilitud (d) Método de convolución. 35



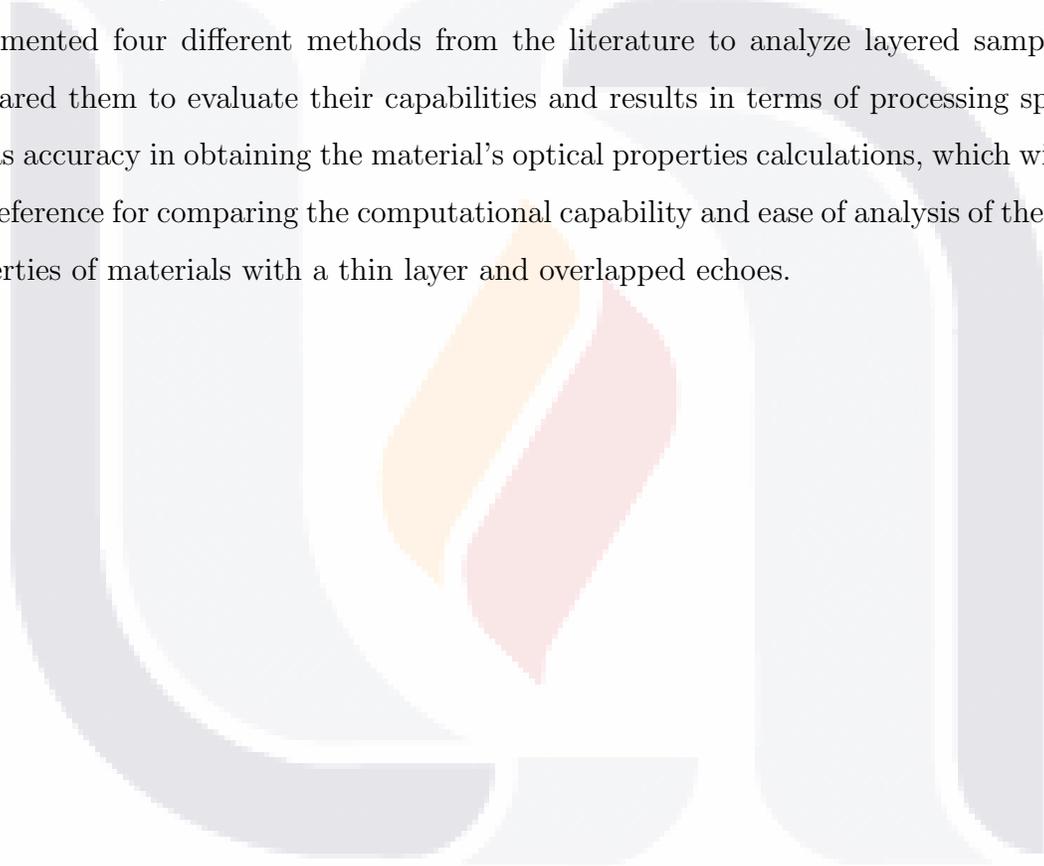
Resumen

La espectroscopia de dominio de tiempo de Terahertz es una poderosa herramienta para la caracterización de las propiedades ópticas de materiales que eran experimentalmente inaccesibles hasta hace “poco”. Para sistemas tales como materiales estratificados, la señal temporal presenta ecos con características relacionados con las propiedades ópticas de cada capa correspondiente. Sin embargo, si las capas son muy finas, los ecos en el dominio del tiempo pueden superponerse y los métodos de análisis para calcular las propiedades ópticas correspondientes, se vuelven más complejos y específicos. En este trabajo, implementamos cuatro métodos diferentes en la literatura para analizar muestras en capas y las comparamos para evaluar sus capacidades y resultados en cuanto a su velocidad de procesamiento, así como la precisión al momento de obtener los cálculos de las propiedades ópticas del material el cual servirá como referente para comparar la capacidad de cálculo y facilidad de análisis de las propiedades ópticas de materiales que presenten una capa fina y ecos superpuestos.



Abstract

Terahertz time domain spectroscopy is a powerful tool for the characterization of the optical properties of materials that was experimentally inaccessible until “recently”. For systems such as stratified materials, the temporal signal exhibits echoes with characteristics related to the optical properties of each corresponding layer. However, if the layers are very thin, the echoes in the time domain can overlap, and the analysis methods to calculate the corresponding optical properties become more complex and specific. In this work, we implemented four different methods from the literature to analyze layered samples and compared them to evaluate their capabilities and results in terms of processing speed, as well as accuracy in obtaining the material’s optical properties calculations, which will serve as a reference for comparing the computational capability and ease of analysis of the optical properties of materials with a thin layer and overlapped echoes.



Capítulo 1

Introducción

La radiación de terahertz (THz) se ubica en el espectro electromagnético entre los 30 GHz y los 30 THz (Fig. 1.1). Durante mucho tiempo, la falta de tecnología disponible para su estudio hizo que la banda de THz fuera considerada una región no explorada en el espectro electromagnético, también conocida como "brecha de terahertz" [36].

Sin embargo, en las últimas dos décadas, ha habido un creciente interés en el estudio de la radiación de terahertz[9], y la tecnología THz se encuentra actualmente en un período de transición. Los avances en tecnologías como las fuentes ópticas pulsadas en el régimen de femtosegundos y las antenas fotoconductoras han permitido una mayor exploración de esta banda del espectro[41].

En particular, la espectroscopía en el dominio del tiempo se ha convertido en una técnica poderosa para el reconocimiento de diversos materiales que presentan huellas de absorción características en la banda de THz. A diferencia de otras técnicas que miden únicamente la intensidad de la radiación, la espectroscopía en el dominio del tiempo puede medir tanto la amplitud como la fase de la radiación del campo electromagnético al mismo tiempo, esto nos es de utilidad porque estas dos características se ven afectadas por la interacción con los materiales. Medir ambos parámetros permite caracterizar las propiedades de los materiales, como la refractividad, la permitividad y la absorción en función de la frecuencia. Todo ello sin necesidad de herramientas de modelado adicionales [40].

El estudio de la radiación de terahertz tiene muchas aplicaciones prácticas, incluyendo la

comunicación de alta velocidad, la espectroscopía molecular, las imágenes de seguridad y el diagnóstico médico, entre otras [34] [43][8]. A medida que se desarrollan nuevas tecnologías y se descubren nuevas aplicaciones, es probable que el interés en la radiación de terahertz continúe creciendo.

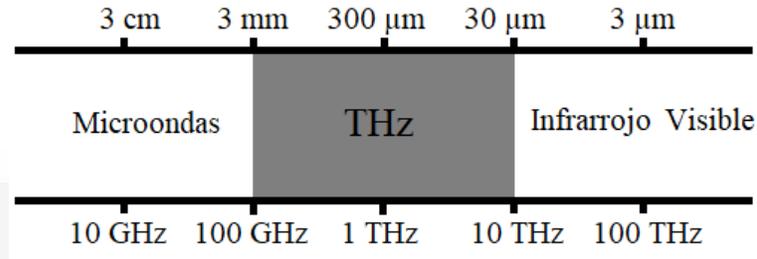


Figura 1.1: Ubicación de la radiación THz en el espectro electromagnético.

1.1. Antecedentes

Durante los años 50, la técnica de espectroscopía infrarroja de la transformada de Fourier (FTIR) se utilizaba para mediciones espectroscópicas, esta banda se encuentra entre la luz visible y las microondas en el espectro electromagnético. El rango de frecuencia del infrarrojo abarca desde aproximadamente 300 GHz hasta 400 THz[6]. En la década de los 80, se desarrolló un método de espectroscopía en el dominio del tiempo para esta región en específico, lo que permitió un gran avance en el campo. A fines de la década de los 80, se descubrieron antenas fotoconductoras capaces de crear y detectar radiación de terahertz (THz) en el intervalo de 0.1 a 2 THz [36], lo que abrió una nueva frontera en la espectroscopía THz. En la década de los 90, se obtuvo la primera imagen por espectroscopía pulsada, conocida como rayos T[11].

Los rayos T son inofensivos para los tejidos vivos y los materiales no metálicos [43], por lo que son útiles en situaciones en las que se necesite hacer revisiones de seguridad sin dañar los tejidos vivos o los objetos personales. Por ejemplo, en la industria, se pueden utilizar para evitar la entrada de objetos no autorizados sin tener que invadir el espacio personal. Además, se están desarrollando constantemente para una variedad de aplicaciones, como

el mapeo químico, la seguridad industrial, la aeronáutica, la atmósfera y la caracterización de materiales, lo que las hace una tecnología prometedora para proporcionar información no destructiva.

Existen diversas aplicaciones de la espectroscopía THz en películas delgadas. En primer lugar, se ha utilizado para estudiar películas delgadas semiconductoras, permitiendo la caracterización de sus propiedades de transporte y la evaluación de su calidad cristalina[42]. Además, se ha aplicado para analizar películas delgadas de óxido metálico en dispositivos electrónicos, brindando información sobre su estructura y propiedades dieléctricas[35].

Otra área de aplicación es la investigación de películas delgadas en el campo de la nanotecnología. Se ha empleado la espectroscopía THz para analizar películas delgadas de materiales nano estructurados, como grafeno y nanotubos de carbono, permitiendo la caracterización de su respuesta óptica y electrónica[21]. Además, la espectroscopía THz se ha utilizado para el estudio de películas delgadas en sistemas fotovoltaicos, proporcionando información sobre la eficiencia de la conversión de energía y las propiedades de transporte de los materiales [4].

En el campo del patrimonio cultural, se ha demostrado la eficacia de los rayos T para la revisión de objetos sin destruirlos, como pinturas, manuscritos, pinturas murales, aleaciones metálicas y piedras, lo que permite la caracterización de estos materiales y la obtención de sus propiedades[41].

1.2. Justificación

La espectroscopía de terahertz puede ser utilizada para caracterizar la estructura y dinámica de las capas moleculares adsorbidas (Atraer y retener en su superficie moléculas o iones de otro cuerpo) en superficies de materiales de interés para la industria, como los catalizadores, en los que la capa adsorbida tiene un efecto significativo en la cinética y la selectividad de las reacciones químicas [23][17]. Además, también se utiliza en la caracterización de películas delgadas en la industria textil, para conocer la estructura de fibras poliméricas y evaluar la calidad del tejido [33].

Por lo que la espectroscopía de terahertz se ha convertido en una herramienta valiosa para la caracterización de capas delgadas, proporcionando información sobre la estructura y las propiedades de los materiales, lo que es fundamental para el diseño y optimización de dispositivos electrónicos y para la comprensión de la estructura molecular y la dinámica en capas moleculares adsorbidas en superficies de materiales de interés industrial.

Como hemos explorado previamente, las técnicas de espectroscopia en la banda de terahertz nos proporcionan la capacidad de investigar las propiedades de materiales que anteriormente eran inaccesibles. La espectroscopia terahertz en el dominio del tiempo implica la evaluación de las propiedades de un material utilizando pulsos breves de radiación terahertz. Las técnicas de medición con radiación terahertz ofrecen ventajas significativas, ya que esta forma de radiación es no ionizante [43], y los métodos de medición utilizados son no destructivos, es decir, no alteran la muestra en estudio y son seguros para organismos vivos. La radiación terahertz se genera mediante una antena fotoconductora que se excita con un láser de femtosegundos. Los resultados se obtienen al analizar el pulso terahertz transmitido a través de los materiales, lo que permite determinar el índice de refracción y el coeficiente de absorción, en el caso de la técnica utilizada. Esta metodología posibilita la caracterización de una amplia gama de materiales al exponerlos a radiación terahertz, lo cual tiene numerosas aplicaciones, desde la seguridad hasta el control de calidad.

La justificación de este trabajo se debe a los desafíos que presenta la caracterización de materiales de capa delgada a través de la tecnología Terahertz. Estos desafíos incluyen, entre otros, la complejidad de la información proporcionada por las mediciones terahertz y la falta de conocimiento sobre la relación entre las propiedades de los materiales y los datos terahertz medidos [26]. En primer lugar, la relación entre las propiedades de los materiales y los datos terahertz medidos es compleja debido a la diversidad de materiales y estructuras que se encuentran en aplicaciones prácticas. Diferentes materiales pueden exhibir respuestas terahertz únicas debido a sus propiedades ópticas, eléctricas o magnéticas, lo que dificulta establecer una correlación directa entre los datos terahertz y las propiedades específicas de los materiales. Además, la falta de conocimiento sobre esta relación limita la capacidad de predecir las propiedades de los materiales a partir de los datos terahertz medidos[39]. Esto

impide el desarrollo de modelos y algoritmos precisos para la caracterización y el análisis de materiales mediante espectroscopía terahertz. Además, dependiendo de la aplicación que serán usadas, los procesos de producción de las capas delgadas son muy complejos y, por lo tanto, es difícil obtener una capa uniforme, lo que puede afectar significativamente los resultados de las mediciones terahertz [5].

Las técnicas precisas para la caracterización de materiales de capa delgada a través de la tecnología Terahertz ha sido objeto de varios estudios[3][18]. Aunque existen métodos como el de transmisión, reflexión, y el de tiempo de vuelo, estos métodos presentan desventajas en términos de precisión y eficiencia [11]. Además, la complejidad de la información proporcionada por las mediciones terahertz también ha sido abordada en investigaciones anteriores, donde se propone el uso de técnicas de análisis de datos y algoritmos para el tratamiento y la interpretación de la información obtenida [4][7].

Otro desafío importante es la falta de conocimiento sobre la relación entre las propiedades de los materiales y los datos terahertz medidos. Por lo tanto, es necesario realizar investigaciones para desarrollar modelos que permitan predecir las propiedades de los materiales a partir de los datos terahertz medidos [15]. Además, la comprensión de la física detrás de las mediciones terahertz es importante para el desarrollo de técnicas de caracterización más precisas y eficientes [19].

Sin embargo, estas dificultades pueden ser superadas mediante la utilización de técnicas de análisis de datos y algoritmos, la realización de investigaciones para desarrollar modelos predictivos y la comprensión de la física detrás de las mediciones terahertz.

La espectroscopía de terahertz se ha convertido en una herramienta valiosa para la caracterización de capas delgadas debido a su capacidad para penetrar en la mayoría de los materiales y proporcionar información sobre la estructura y propiedades de los mismos. En particular, la espectroscopía de terahertz se utiliza para determinar las propiedades dieléctricas y la impedancia de materiales de capa delgada, lo que es crucial para el diseño y optimización de dispositivos electrónicos como transistores, células solares y circuitos integrados [2][31].

En conclusión, la caracterización de materiales de capa delgada a través de la tecnología

Terahertz presenta desafíos importantes debido a la falta de métodos de caracterización precisos y fiables, la complejidad de la información proporcionada por las mediciones terahertz y la falta de conocimiento sobre la relación entre las propiedades de los materiales y los datos terahertz medidos.

1.3. Problemática

La espectroscopia de dominio de tiempo de terahertz (THz-TDS) es una técnica que se puede utilizar para caracterizar materiales y obtener sus propiedades ópticas sin ser invasivas. La forma de proceder con THz-TDS es comparando un THz pulso transmitido en el aire con el mismo pulso pasando a través de la muestra bajo análisis[44]. Normalmente, los ecos en la señal temporal son producidos por la interacción del pulso con cada interfaz de la muestra. Si bien es fácil caracterizar muestras de películas gruesas ya que no se traslapan las señales[24], para capas delgadas, los ecos pueden superponerse y la extracción de parámetros ópticos puede ser más difícil (Fig. 1.2)[30]. Además, para múltiples capas delgadas, aparecen muchos más reflejos debido a que se superponen las señales y se vuelve más complicado procesarlos[39]. La caracterización de capas delgadas ha sido estudiada con muchos métodos, cada uno con sus propias ventajas y desventajas.

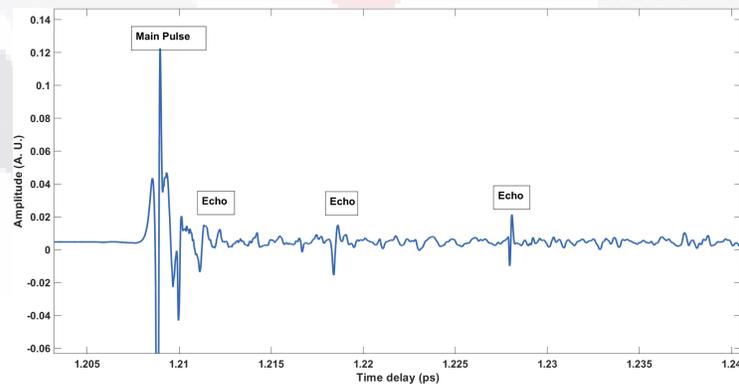
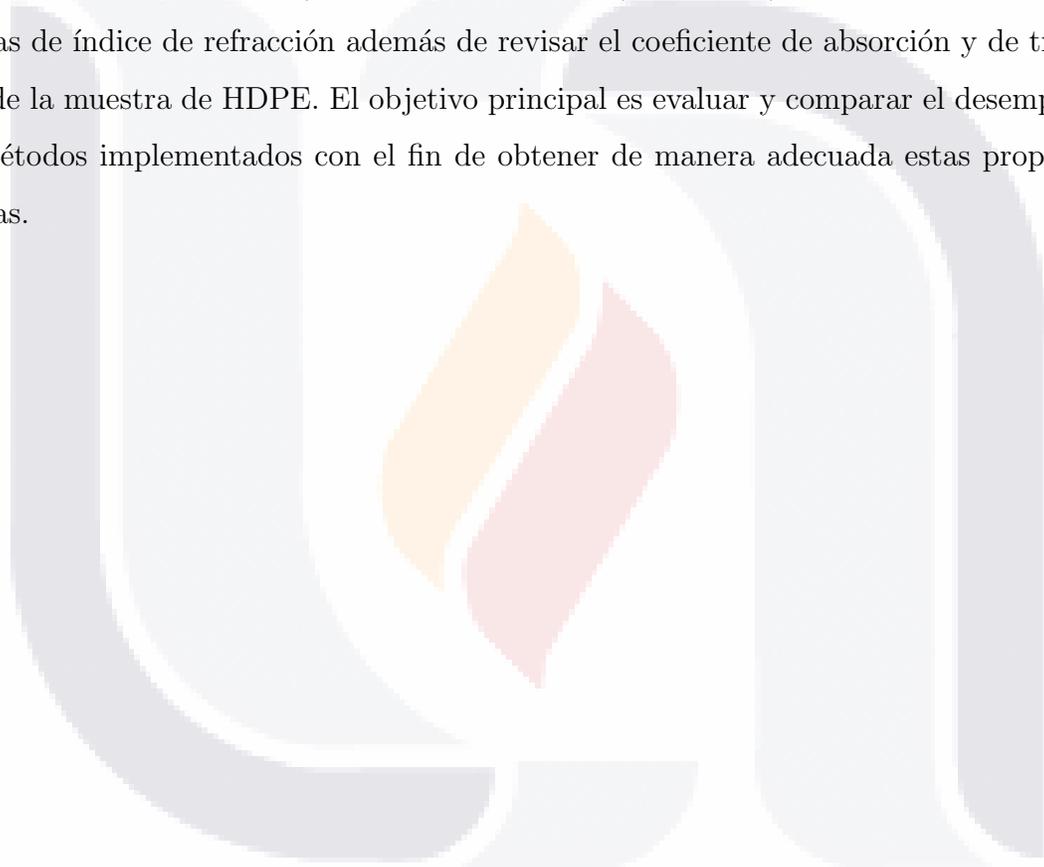


Figura 1.2: Ejemplo del pulso principal y sus ecos subsecuentes.

1.4. Objetivos

El objetivo general de esta tesis es realizar un análisis comparativo de cuatro métodos seleccionados para la caracterización de películas delgadas, evaluando su velocidad, precisión y facilidad de obtención de propiedades ópticas. Se busca confrontar las capacidades de cada método al extraer parámetros ópticos de una muestra de polietileno de alta densidad (HDPE), medida con un espectrómetro de Terahertz en configuración de transmisión en el dominio del tiempo. Los objetivos específicos incluyen medir y comparar las propiedades ópticas de índice de refracción además de revisar el coeficiente de absorción y de transmisión de la muestra de HDPE. El objetivo principal es evaluar y comparar el desempeño de los métodos implementados con el fin de obtener de manera adecuada estas propiedades ópticas.



TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. El espectrómetro en el dominio del tiempo en la banda de terahertz

La técnica de espectroscopia terahertz en el dominio del tiempo utiliza pulsos de radiación terahertz para analizar las propiedades de los materiales. Mediante la generación de radiación electromagnética en la banda de terahertz mediante pulsos láser ultrarrápidos y su detección utilizando un detector sincronizado con el pulso, se ha desarrollado un nuevo método de espectroscopia. Este método permite medir la amplitud y fase de los pulsos que duran varios picosegundos. Estos pulsos contienen múltiples frecuencias en la banda terahertz, las cuales pueden ser analizadas mediante la transformada de Fourier.

El diagrama en la Fig. 2.1 muestra un esquema del espectrómetro de terahertz en el dominio del tiempo en configuración de transmisión. El espectrómetro utiliza una antena fotoconductor excitada por un láser de pulso ultracorto (láser fs) con una permanencia de pulso de femtosegundos. El rayo láser se divide en dos caminos mediante un divisor de haz o un espejo semirreflectante. El 60 por ciento de la luz transmitida excita la radiación terahertz y se emite a través de la antena fotoconductor, mientras que el 40 por ciento restante es dirigido hacia la antena fotoconductor reflectante.

La espectroscopia terahertz en el dominio del tiempo (THz-TDS) se utiliza para medir

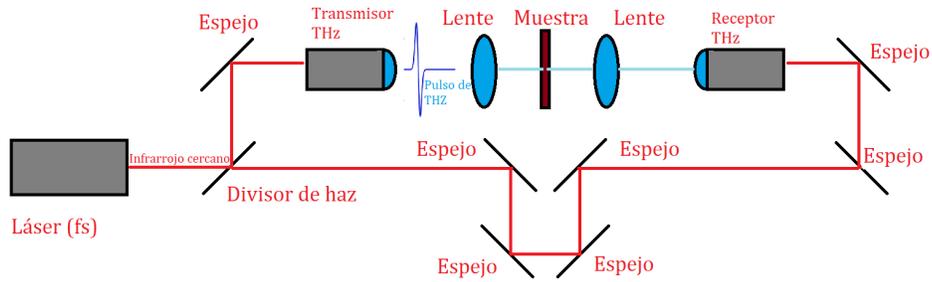


Figura 2.1: Espectrómetro THz en el dominio del tiempo en configuración de transmisión.

la amplitud y fase de un pulso o señal continua de terahertz cuando interactúa con una muestra, y luego se compara con una referencia medida sin la muestra. Esta comparación proporciona datos para caracterizar la muestra y determinar parámetros como el índice de refracción, absorción o transmitancia en función de la frecuencia.

Existen dos tipos principales de espectroscopia terahertz según la forma en que se transporta la señal del emisor al detector: reflexión y transmisión [20]. En el caso de la reflexión, se utilizan generalmente espejos parabólicos o elípticos construidos con reflectores metálicos. En nuestro caso, el sistema se implementa en modo de transmisión, lo que significa que los rayos terahertz atraviesan la muestra antes de ser detectados y analizados.

Para parámetros ópticos, sean el índice de refracción, coeficiente de extinción o también conocido como la parte imaginaria del índice de refracción, absorción, transmisión. Los cuales podemos definir como

El índice de refracción determina cómo la luz se refracta al pasar de un medio a otro. Cuando la luz atraviesa una interfaz entre dos medios con diferentes índices de refracción, experimenta un cambio en su dirección de propagación, lo que conocemos como refracción. Este fenómeno es responsable de efectos como la desviación de un lápiz cuando se sumerge en agua, la formación de arcoíris o la acción de las lentes en los sistemas ópticos.

La parte imaginaria del índice de refracción, representada por el término " k " en la notación compleja del índice de refracción ($n + ik$), es una medida de la absorción de luz por parte de un material. Indica la cantidad de energía que se pierde o se disipa cuando la luz atraviesa el material.

La absorción se refiere a la capacidad de un material para absorber energía de una radiación electromagnética incidente. La absorción depende de las propiedades del material y de la longitud de onda de la luz incidente. Un material que presenta alta absorción en cierta longitud de onda absorberá una mayor cantidad de energía de la luz en esa región espectral.

La transmisión se refiere a la capacidad de un material para permitir el paso de la luz a través de él sin ser absorbida o dispersada de manera significativa[16].

De estos parámetros su obtención se hace por medio de espectroscopía en transmisión, donde tendremos en cuenta el campo incidente y el transmitido, $\hat{E}_0(\omega)$ y $\hat{E}_t(\omega)$ respectivamente. Aquí se tiene una muestra de espesor D (medio 2) situada entre dos medios (1 y 3) entonces se inciden los rayos T a partir del medio 1 hasta el medio 3 suponiendo que la onda incide perpendicularmente al plano de incidencia Fig. 2.2.

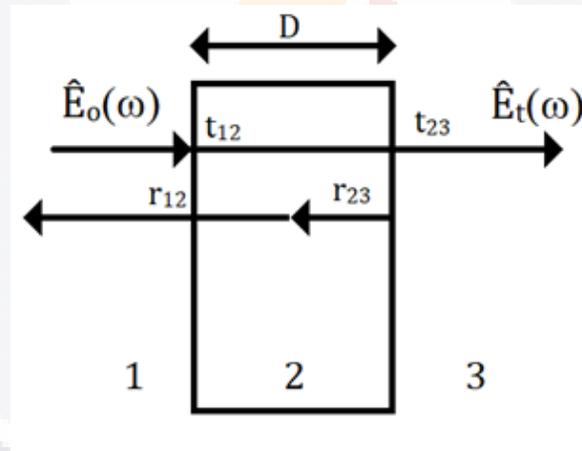


Figura 2.2: Ilustración de los rayos T atravesando un material en configuración de espectroscopía en transmisión.

Una de las metodologías más utilizadas para el cálculo del índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) proviene de la definición y teoría de la transmisión de ondas electromagnéticas dentro de una muestra dieléctrica[12]. La transmisión compleja (\tilde{T}) se define como la relación entre el campo electromagnético que se transmite dentro de la

muestra (\tilde{E}_{sam}) y el que se transmite en el aire (\tilde{E}_{ref}). Esta función se define como:

$$T(\omega) = \frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} \quad (2.1)$$

El campo electromagnético que se transmite en el aire ($E_{ref}(\omega)$) se refiere al campo que llega al sistema óptico desde una fuente externa y se propaga hacia la muestra o dispositivo en estudio. Este campo está compuesto por componentes eléctricos y magnéticos y puede describirse mediante las ecuaciones de Maxwell. El campo incidente puede ser caracterizado por su amplitud, fase y polarización, los cuales determinan cómo interactúa con la muestra.

El campo electromagnético transmitido o de la muestra ($E_{sam}(\omega)$) es el campo resultante después de que el campo incidente interactúa con la muestra. Este campo también está compuesto por componentes eléctricos y magnéticos y puede describirse mediante las ecuaciones de Maxwell[16].

Usando la transformada de Fourier de los campos eléctricos medidos y la teoría de Fresnel, las partes real e imaginaria del índice de refracción se pueden calcular de la siguiente manera:

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} (\phi_{sam}(\omega) - \phi_{ref}(\omega)) \quad (2.2)$$

$$\kappa(\omega) = \frac{c}{2d\omega} \ln \left(\frac{\varepsilon_{sam}(\omega)}{\varepsilon_{ref}(\omega)} \frac{1}{t_{12}t_{21}} \right) \quad (2.3)$$

Donde ϕ y ε son la fase y la amplitud de $\tilde{E}_{sam}(\omega)$ y $\tilde{E}_{ref}(\omega)$. d representa el espesor de la muestra y $t_{12} = \frac{2}{1+n}$, $t_{21} = \frac{2n}{n+1}$ corresponden a los coeficientes de Fresnel para incidencia normal los cuales son parámetros que describen la interacción de la luz con una interfaz entre dos medios con diferentes índices de refracción. Estos coeficientes determinan cómo se refleja y refracta la luz en dicha interfaz. En el caso de la radiación terahertz, los coeficientes de Fresnel son utilizados para describir la reflexión y refracción de ondas terahertz en interfaces entre diferentes materiales. Estos coeficientes dependen del ángulo de incidencia de la onda terahertz y de las propiedades ópticas de los materiales[27]. Aunque este es un método sencillo, puede no ser exacto dependiendo de las características de absorción de la muestra[30] y, además, se debe conocer el espesor. Además, si la muestra tiene varias capas, las ecuaciones deben ajustarse para incluir la transmisión en cada capa

ya que ahora se tienen que proponer un modelo con mas capas con distintos grosores y materiales. En un experimento de transmisión de TDS, el material puede ser caracterizado midiendo la función de transferencia experimental, $H_{exp}\omega$, dada por la relación entre la transformada compleja de Fourier de la señal de muestra y la señal de referencia. La transformada compleja de Fourier es una técnica matemática utilizada para analizar señales en dominio temporal y representarlas en el dominio de la frecuencia. Es una generalización de la transformada de Fourier clásica que permite analizar señales complejas, es decir, señales que contienen información tanto en su amplitud como en su fase. Se define matemáticamente como una integral compleja que relaciona una función en el dominio temporal con su representación en el dominio de la frecuencia. Al aplicar esta transformada, se obtiene una función compleja llamada espectro de frecuencia, que contiene información sobre las diferentes componentes de frecuencia presentes en la señal original[1]. Ahora bien, usando las ecuaciones 2.4 y 2.5:

$$H(\omega) = \frac{E_t(\omega)}{E_i(\omega)} = \tau\tau' \exp\left\{-i[\hat{n}_s(\omega) - n_0]\frac{\omega d}{c}\right\} \cdot FP(\omega) \quad (2.4)$$

Donde $H(\omega)$ es la función de transferencia o relación de amplitud y fase entre el campo eléctrico transmitido, $E_t(\omega)$ y el campo eléctrico incidente $E_i(\omega)$ en una muestra. $E_t(\omega)$ es el campo eléctrico transmitido, $E_i(\omega)$ es el campo eléctrico incidente, τ es la transmitancia, es decir, la fracción de la amplitud del campo eléctrico transmitido en comparación con el campo eléctrico incidente, τ' es el coeficiente de absorción, que indica la atenuación o pérdida de amplitud del campo eléctrico mientras atraviesa la muestra, $\hat{n}_s(\omega)$ es el índice de refracción complejo de la muestra a una determinada frecuencia angular ω , n_0 es el índice de refracción del medio de referencia, d es el espesor de la muestra, c es la velocidad de la luz en el vacío y $FP(\omega)$ es la función de fase de Fabry-Perot, que modula la fase del campo eléctrico transmitido

$$FP(\omega) = \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \rho_2' \exp\left[-2i\hat{n}_s(\omega)\frac{\omega d}{c}\right] \right\}^m \quad (2.5)$$

En esta ecuación ec. 2.5, ρ_2' es el coeficiente de reflectividad complejo de la interfaz entre la muestra y el medio de referencia. $\hat{n}_s(\omega)$ es el índice de refracción complejo de la

muestra a una frecuencia angular ω . d es el espesor de la muestra y c es la velocidad de la luz en el vacío. Donde $FP(\omega)$ es conocida como el efecto Fabry-Perot y se incluye precisamente por las reflexiones en la película. El efecto Fabry-Perot es un fenómeno óptico que ocurre cuando la luz se refleja múltiples veces entre dos superficies paralelas, creando un patrón de interferencia. Este efecto se puede observar en cavidades ópticas formadas por espejos paralelos, como una película delgada o un espacio entre dos placas. La interferencia constructiva y destructiva de las ondas reflejadas produce un patrón de franjas de interferencia que depende del ángulo de incidencia, la longitud de onda y el espesor de la película. Esto permite el análisis de la transmisión y reflexión de la luz en función de estos parámetros[16].

El índice de refracción, $n_s(\omega)$, el coeficiente de absorción, $\alpha_s(\omega) = 2\omega \frac{k_s \omega}{c}$ y el espesor podría ser en principio extraído. Sin embargo, una solución analítica completa de la ecuación 2.4 y 2.5 no existe, por lo que la extracción de los parámetros de la muestra debe conseguirse siguiendo métodos alternativos. Esto depende de la naturaleza de la señal THz medida. A continuación, presentaremos los diferentes métodos realizados en transmisión. La señal en el dominio del tiempo se muestra en la Fig. 2.3.

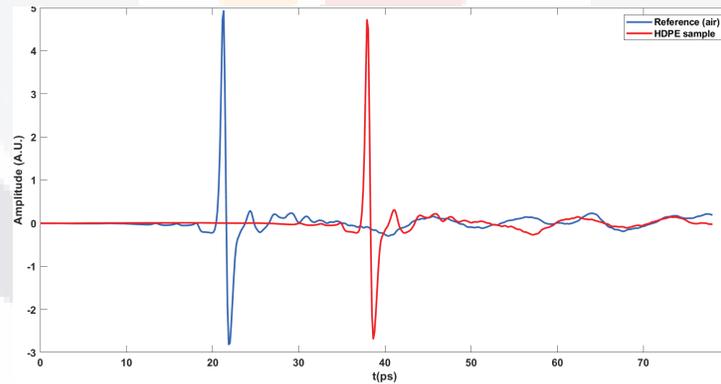


Figura 2.3: Pulso y referencia de HDPE.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Capítulo 3

Metodología

3.1. Materiales

El polietileno de alta densidad (HDPE) es un material ampliamente utilizado en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas, como su alta resistencia mecánica, baja absorción de agua, estabilidad química y eléctrica, y su bajo costo. Estas características hacen que el HDPE sea un candidato ideal para su estudio utilizando radiación de Terahertz[10].

La radiación de Terahertz tiene la capacidad de penetrar en materiales no conductores, como el HDPE, y proporcionar información detallada sobre sus propiedades estructurales y dinámicas. Al utilizar la espectroscopía de Terahertz, es posible analizar las vibraciones moleculares, la orientación molecular y las propiedades dieléctricas del HDPE, lo que proporciona una visión profunda de su estructura y comportamiento en el rango de Terahertz.

El estudio de las propiedades del HDPE con radiación de Terahertz tiene importantes aplicaciones en diversos campos. Por ejemplo, en la industria del embalaje, se puede utilizar para evaluar la calidad y la integridad de los envases de HDPE en términos de posibles defectos, como grietas o inclusiones. En la industria médica, la capacidad de penetración de Terahertz permite el análisis de dispositivos médicos de HDPE, como implantes o prótesis, para garantizar su calidad y seguridad[13].

Debido a las propiedades únicas del polietileno de alta densidad (HDPE), como su alta resistencia mecánica, estabilidad química y baja absorción de agua, así como su amplia aplicación en diversas industrias, se seleccionó el HDPE como material de estudio en el presente trabajo. La elección de HDPE como objeto de medición se basa en su idoneidad para analizar las propiedades estructurales y dieléctricas utilizando radiación de Terahertz, lo que permite obtener una comprensión más profunda de sus características y comportamiento en este rango de frecuencia.

En el laboratorio, se llevó a cabo la configuración de transmisión de terahertz para realizar mediciones en una muestra de HDPE (polietileno de alta densidad)Fig. 3.1. El primer paso consistió en preparar la muestra, la cual fue una película delgada de HDPE de tamaño adecuado para colocarla en el camino del haz de radiación terahertz.

Una vez que la muestra estuvo lista, se procedió a montar el sistema de medición. Se utilizó una fuente de radiación terahertz junto con un detector de terahertz para generar y recoger la radiación transmitida a través de la muestra. La muestra se colocó en una posición adecuada entre la fuente y el detector, asegurándose de que estuviera alineada correctamente.

Se fijó como mínimo realizar 20 mediciones de la película de HDPE para obtener datos consistentes y precisos. Para cada medición, se registró el tiempo de adquisición, que representaba el tiempo necesario para recoger suficientes datos terahertz.

Después de cada medición, se registraron los datos obtenidos del detector, que representaban la intensidad de la radiación terahertz transmitida a través de la muestra. Estos datos se guardaron en un archivo para su posterior análisis.

Al finalizar todas las mediciones, se tuvo un conjunto de datos completo que representaba la transmisión terahertz a través de la película de HDPE. Estos datos fueron utilizados posteriormente para realizar análisis estadísticos y extraer información sobre las propiedades del HDPE, como el índice de refracción, que es nuestro objeto de comparación en los métodos, o la absorción terahertz.

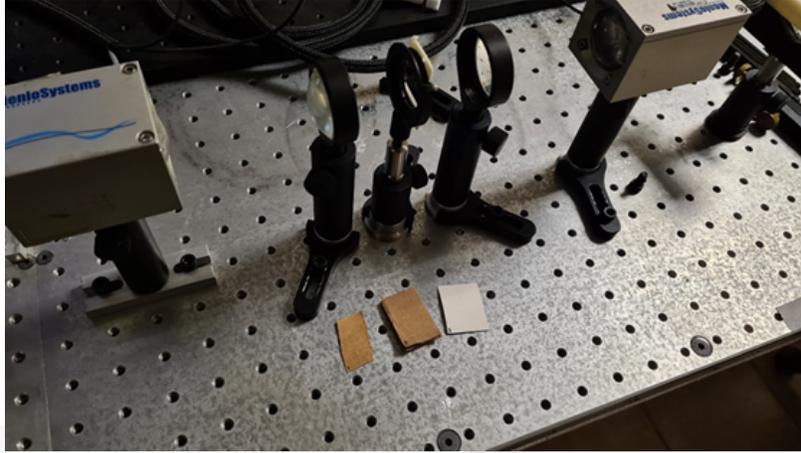


Figura 3.1: Arreglo en laboratorio de configuración en transmisión.

3.1.1. Método iterativo

El primer método estudiado consiste en un ciclo iterativo. Un método iterativo consiste en realizar una serie de cálculos repetitivos y refinamientos sucesivos para acercarse cada vez más a una solución deseada. Este método fue informado por Taschin, et al[39]. Para su implementación se debe calcular la función de transferencia (Ec. 2.4) la cual es una descripción matemática que representa la respuesta de un sistema o material a una señal terahertz incidente. Esta función proporciona información sobre cómo la señal terahertz se modifica o se transmite a través del sistema o material en estudio. La función de transferencia relacionada con Terahertz se utiliza para caracterizar la respuesta de un sistema o material en términos de su amplitud y fase en función de la frecuencia terahertz[39]. Proporciona información sobre cómo la señal terahertz se atenúa, se refleja, se transmite o se dispersa a medida que interactúa con el sistema o material en cuestión. Para así y dar valores iniciales de índice de refracción $n_0(\omega)$, y espesor d . Las múltiples reflexiones en el interior de la muestra se tienen en cuenta por el efecto Fabry-Pérot definido por la función $FP(\omega)$. Entonces las expresiones analíticas para los parámetros ópticos $n_s(\omega)$ y $k_s(\omega)$ (Ecs. (2.2) y (2.3)) se calculan[45].

El valor inicial de d que es el grosor de la película, se mide con un micrómetro y la función de transmisión, H , es el valor experimental H_{exp} . Con estas ecuaciones, obtenemos

la primera dependencia de frecuencia aproximada de n_s ; ya que hemos despreciado los efectos FP del material los parámetros muestran oscilaciones falsas. Estas oscilaciones son inicialmente suavizadas en estos parámetros realizando un ajuste polinomial de su dependencia de la frecuencia para iterar sobre los valores dados y, finalmente, Podemos calcular la expresión teórica completa para $H(\omega)$, (Ec. 2.4) junto con la Ec. (2), con la suma de la FP limitada al número de reflexiones que aparecen en el tiempo medido. Entonces podemos comparar el resultado con el experimental. uno para inferir nuevos mejores valores para n_s y d . Así, el segundo paso es minimizar la función

$$\Delta H = \sum_{\omega} |H(\omega) - H_{exp}(\omega)| \quad (3.1)$$

para después implementar un algoritmo de Nelder-Mead[32] y buscar el valor óptimo del ajuste polinomial usando los escalares ξ y ψ en las Ecs.:

$$n_{s,nuevo}(\omega) = \xi[n_{s,anterior}(\omega) - 1] + 1 \quad (3.2)$$

$$k_{s,nuevo}(\omega) = \psi k_{s,anterior}(\omega) \quad (3.3)$$

Después de esto se puede repetir el ciclo de ser necesario hasta tener un valor aproximado deseable (ver diagrama de flujo de la Fig. 3.2).

3.1.2. Método de convolución

Otro método muy utilizado conocido como método de convolución, es una operación matemática que combina dos funciones para obtener una tercera función que describe cómo una de ellas afecta a la otra. Consiste en aislar las señales de interés para la extracción de los parámetros del material[30]. La forma de onda principal se usa y se replica como una suma de funciones delta $\delta(t_i)$ con amplitud a_i . La principal ventaja de esta técnica sobre otros métodos numéricos es su sencillez y facilidad de aplicación. Otra utilidad de la técnica es que no reduce la resolución de frecuencia, por lo que no afecta a los picos ni a otras características del espectro.

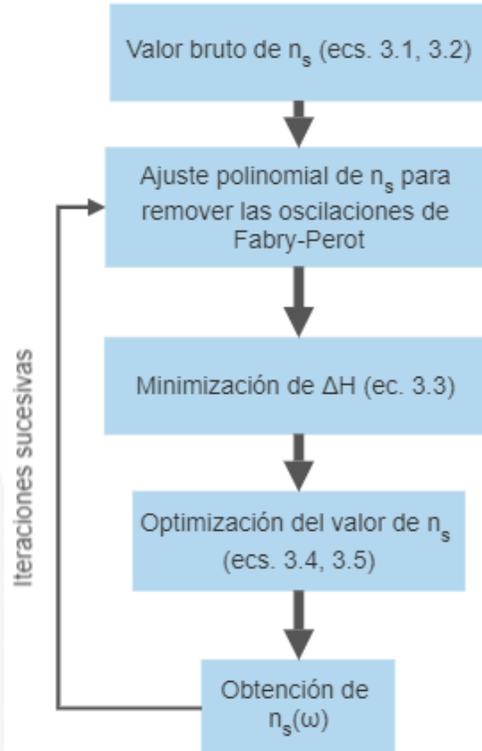


Figura 3.2: Diagrama de flujo del método iterativo donde se muestran en primer lugar el valor aproximado (bruto) del índice de refracción y pasa por el ajuste polinomial para despues hacer una optimización por Nelder-Mead y así obtener un valor óptimo.

El algoritmo se sobrepone a datos en el dominio del tiempo que se originan en muestras que producen picos con reflexiones secundarias, pero que son lo suficientemente gruesas como para que estas no se superpongan con el pico principal. Una limitación del algoritmo es que no es adecuado para muestras que son altamente absorbentes y/o fuertemente dispersivas. El modelo se representa

$$A(t) = A_0(t) \times \sum_{i=0}^{\infty} a_i \delta(t_i) \tag{3.4}$$

Luego, la teoría de la convolución se usa para normalizar y separar la señal principal de los ecos en el espacio de frecuencia

$$E_0(f) = E(f) \times \frac{N}{F(\sum_i a_i \delta(t_i))} \tag{3.5}$$

Este método reconstruye la señal y, para obtener su índice de refracción, usamos la Ec. (2.2). En la fig. 3.3 se presenta la señal principal en THz junto con la representación de los deltas.

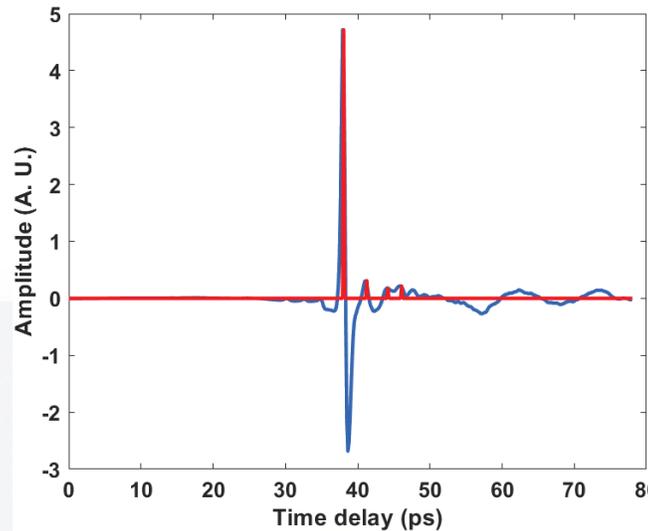


Figura 3.3: Señal de THz y representación de los deltas.

3.1.3. Método de máxima verosimilitud

El método de máxima verosimilitud es una técnica estadística utilizada en el análisis de datos terahertz para estimar los parámetros desconocidos de un modelo estadístico. El objetivo de este método es encontrar los valores de los parámetros que maximizan la probabilidad de observar los datos que se obtienen experimentalmente[29].

En el contexto de la terahertz, este método se utiliza para ajustar modelos matemáticos a las mediciones realizadas con dispositivos terahertz. Estos modelos pueden describir diversas propiedades de los materiales, como su índice de refracción, coeficientes de absorción o dispersión, entre otros.

El proceso de aplicar el método de máxima verosimilitud en terahertz implica formular un modelo matemático que se ajuste a los datos experimentales y definir una función de verosimilitud que cuantifique la probabilidad de observar los datos dados los parámetros del modelo. Luego, se busca encontrar los valores de los parámetros que maximizan esta función de verosimilitud. Para encontrar los valores óptimos de los parámetros, se utilizan

técnicas de optimización numérica, como el algoritmo de Newton-Raphson o el método de descenso de gradiente[14]. Estas técnicas iterativas ajustan gradualmente los valores de los parámetros hasta converger a los valores que maximizan la verosimilitud[28].

El método de máxima verosimilitud tiene varias ventajas en el análisis de datos terahertz. En primer lugar, es un enfoque estadístico sólido que permite obtener estimaciones precisas de los parámetros desconocidos. Además, proporciona una medida de incertidumbre asociada a las estimaciones, lo que permite evaluar la confiabilidad de los resultados. El método de máxima verosimilitud se utiliza para aproximar y replicar el modelo de señal temporal lo más cerca posible de lo que se ha obtenido experimentalmente[28]. La descripción matemática del método es la siguiente:

$$G_{ML}(\sigma_{\alpha}, \sigma_{\beta}, \sigma_{\tau}, \mu, A, \eta; X) = \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{M-1} \ln[\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\beta}^2 Z_{kl}^2 + \sigma_{\tau}^2 (\mathbf{DZ})_{kl}^2] + \frac{(X_{kl} - Z_{kl})^2}{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\beta}^2 Z_{kl}^2 + \sigma_{\tau}^2 (\mathbf{DZ})_{kl}^2} \quad (3.6)$$

A través de los parámetros de ruido σ_{α} que es el término de ruido aditivo, el término de ruido multiplicativo σ_{β} y σ_{τ} que es un término de ruido derivado, podemos tener la amplitud teórica del ruido. En segundo lugar extraemos la señal muestreada μ , su amplitud relativa A y su retardo η . Todo junto con los parámetros de ruido, a través de un conjunto de señales (X) muestreadas N-veces, obtuvimos la salida de la señal más parecida a la μ original.

En estudios previos, se han utilizado métodos de máxima verosimilitud para la medición de parámetros ópticos en distintos materiales [22][46]. Además, en un estudio reciente se ha demostrado la eficacia de la máxima verosimilitud en la caracterización de materiales dieléctricos utilizando técnicas de espectroscopía de terahertz [38].

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos a través de la aplicación de cuatro métodos de caracterización en la medición por transmisión de Terahertz del polietileno de alta densidad (HDPE). Estos métodos permiten analizar y evaluar las propiedades y comportamiento del HDPE en el rango de frecuencia de Terahertz. El análisis comparativo de estos métodos permite identificar las ventajas y limitaciones de cada enfoque y obtener una comprensión más completa de las propiedades de distintos materiales partiendo del HDPE en el rango de Terahertz.

El primero de estos métodos, descrito en el capítulo 2, es el de "transmisión compleja y teoría de Fresnel". Este método se basa en el cálculo del índice de refracción complejo del HDPE, utilizando la teoría de Fresnel para la reflexión y la transmisión de la onda Terahertz en la muestra.

El segundo método es el "método iterativo", que utiliza un algoritmo de iteración para estimar los valores de la transmitancia y la fase de la muestra. Este método puede ser muy efectivo para reducir el ruido y mejorar la precisión de la medición.

El tercer método es el "método de convolución", que se basa en la convolución de la función de respuesta de la muestra con la señal de entrada. Este método puede ser útil para reducir el efecto de la dispersión y mejorar la calidad de la medición.

Por último, se encuentra el "método de máxima verosimilitud", que utiliza una función

de verosimilitud para estimar los valores de la transmitancia y la fase de la muestra. Este método puede ser muy efectivo para reducir el ruido y mejorar la precisión de la medición, especialmente en muestras con alta atenuación.

En resumen, los cuatro métodos de caracterización presentados en este capítulo son herramientas valiosas para la medición por transmisión de Terahertz del HDPE. Cada uno de ellos tiene sus propias ventajas y desventajas, por lo que es importante evaluarlos cuidadosamente en función del tipo de muestra y la precisión requerida para cada aplicación específica.

4.1. Transmisión compleja y teoría de Fresnel

El experimento de medición en Terahertz que se realizó para obtener el índice de refracción del HDPE arrojó los siguientes resultados (Fig. 4.1). El índice de refracción obtenido fue de 1.4998, lo que representa un error de 0.6577%. Además, el tiempo empleado para realizar el experimento fue de 0.3715 segundos.

El objetivo principal del trabajo era acercarse al valor correcto del índice de refracción del HDPE, que se sabe es de 1.49.

El hecho de haber obtenido un índice de refracción de 1.4998, que se encuentra muy próximo al valor correcto de 1.49[13] es muy bueno. Esto nos da pauta de que el método es confiable y sirve como base para comparar otros métodos

4.2. Método iterativo

Se aplicó el método iterativo para obtener el índice de refracción del material en cuestión, en este caso, el HDPE. Los resultados obtenidos indican que se logró un índice de refracción de 1.5, con un error del 0.6711% y un tiempo de medición de 434.9876 segundos.

El valor obtenido se acerca al valor correcto de índice de refracción de 1.49, que se busca en este tipo de material caracterizado. Es importante destacar que el método iterativo

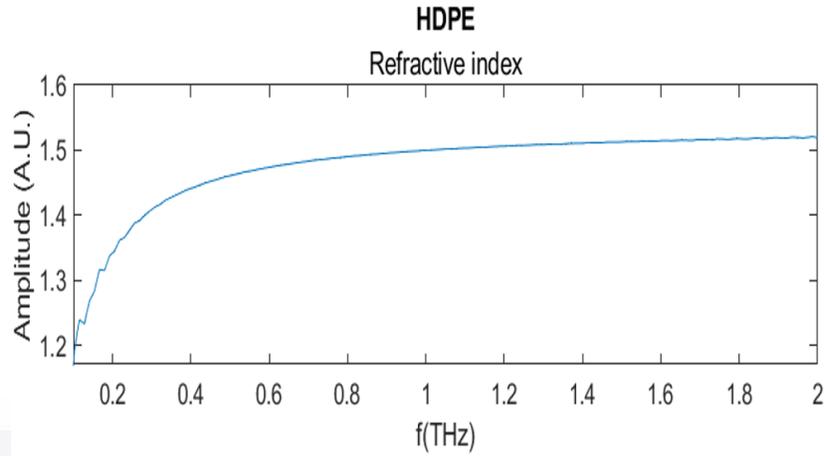


Figura 4.1: Índice de refracción obtenido con teoría de Fresnel.

puede ser muy efectivo para reducir el ruido y mejorar la precisión de la medición. Sin embargo, su tiempo de medición puede ser más prolongado que otros métodos de caracterización, como se puede observar en este método. En la Fig. 4.2 Observamos al índice de refracción del material HDPE (línea roja) comparado con lo obtenido por el método iterativo (línea azul).

En resumen, los resultados obtenidos a través del método iterativo indican que se ha logrado una medición cercana al valor correcto de índice de refracción del HDPE.

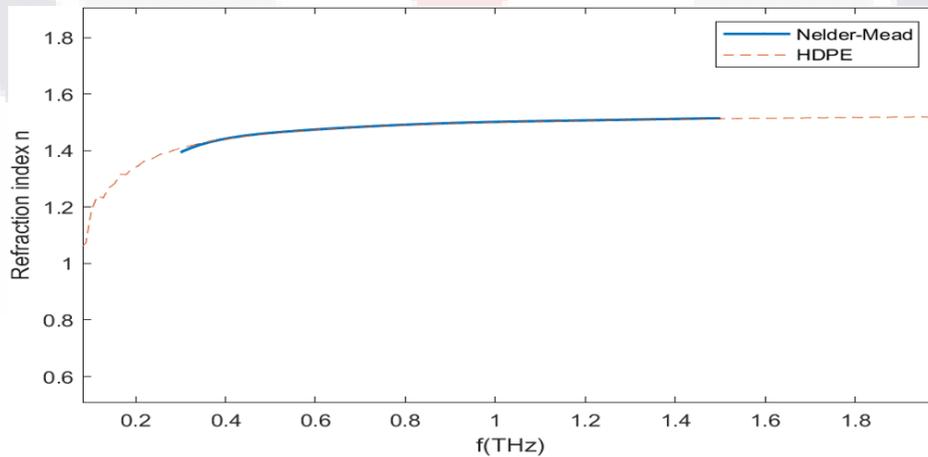


Figura 4.2: Índice de refracción obtenido con el método iterativo.

4.3. Método de convolución

En este experimento de medición, se utilizó el método de convolución[30] para obtener el índice de refracción del material en cuestión, el HDPE. Los resultados obtenidos indican que se logró un índice de refracción de 1.499, con un error del 0.6040 % y un tiempo de medición de 0.2435 segundos.

El valor obtenido se acerca al valor correcto de índice de refracción de 1.49, que es la meta. Además, el tiempo de medición de este método es significativamente más corto que los anteriores, lo que lo hace una opción atractiva para medición de alta velocidad [34]. En la Fig. 4.3 observamos que la línea azul es el material HDPE confrontado con el método de convolución que es la línea roja.

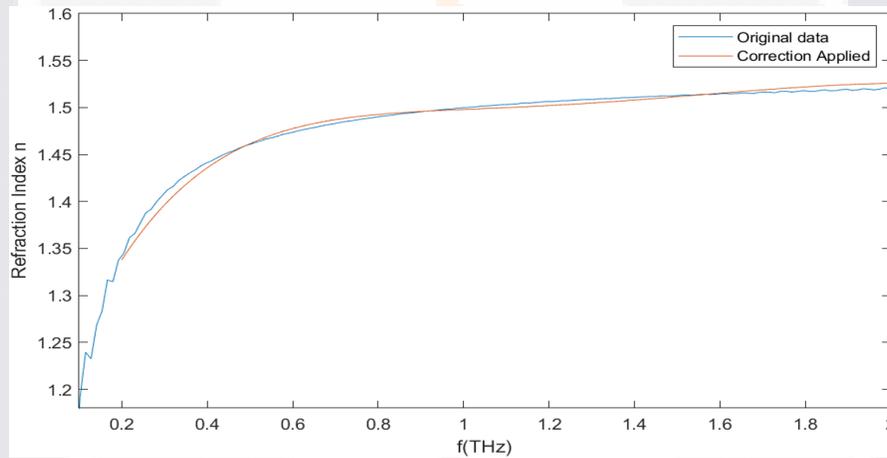


Figura 4.3: Índice de refracción obtenido con el método de convolución.

4.4. Método de máxima verosimilitud

La medición del índice de refracción en el material HDPE mediante el método de máxima verosimilitud arrojó un resultado de 1.498, con un error de 0.5369 % y un tiempo de medición de 161.2586 segundos (Fig. 4.4). Aunque este método fue capaz de acercarse al valor deseado de 1.49, el error de medición aún es mayor al deseado para una caracterización precisa y confiable del material.

En este sentido, se considera que el método de máxima verosimilitud tiene un gran potencial para la medición precisa de parámetros ópticos en materiales dieléctricos, incluyendo el HDPE.

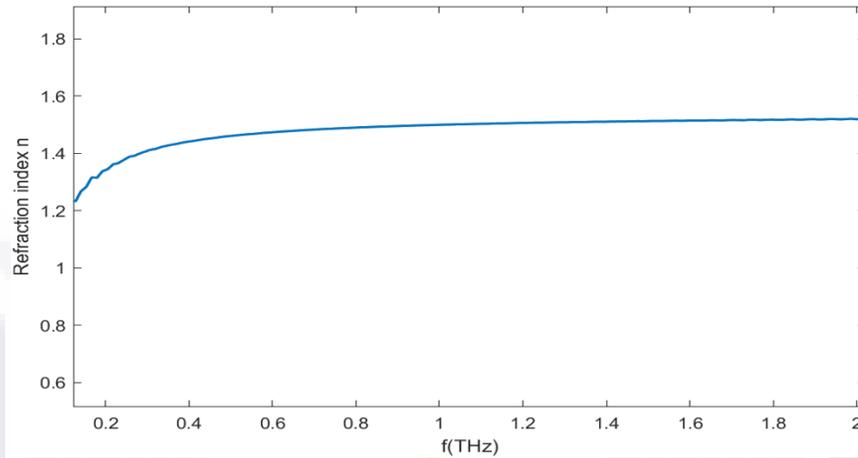


Figura 4.4: Índice de refracción obtenido con el método de máxima verosimilitud.

4.5. Comparativas entre los métodos

La Fig. 4.5 muestra la dispersión y el índice de refracción y la Tabla 4.1 presenta los resultados numéricos. El error se obtiene como la diferencia percentil con el índice de refracción informado de HDPE.

Tabla 4.1: Resultados obtenidos a 1 THz para índice de refracción HDPE (n) y las características de procesamiento de los códigos implementados.

Método	n	Error (%)	tiempo (s)
Transmisión compleja y teoría de fresnel	1.4998	0.6577	0.3715
Método iterativo	1.5	0.6711	434.9876
Método de convolución	1.499	0.6040	0.2435
Método Máxima Verosimilitud	1.498	0.5369	161.2586

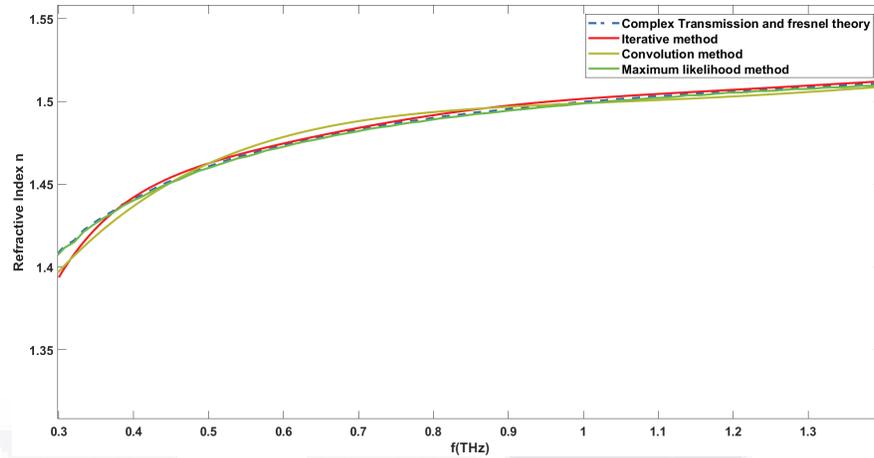


Figura 4.5: Índice de refracción calculado obtenido con los métodos implementados: Teoría de Fresnel (Sec. 4.1), Iterativo (Sec.4.2), Convolución (Sec.4.3) y Máxima verosimilitud (Sec. 4.4).

Usando las Ecs. (1) y (2) es sencillo. La implementación es muy rápida y los resultados se presentan en 0.3715 s. Como era de esperar, el método iterativo no fue tan rápido, dando resultados en 434.9876 segundos, casi 7 minutos. Aunque el método de convolución es más rápido que los demás, es posible que algunos materiales no se analicen con precisión. Como afirman los autores, las muestras deben tener baja absorción y dispersión para ser estudiadas con este método[30]. Este último método y también el método de máxima verosimilitud se utilizan cuando la información a buscar se puede extraer del dominio del tiempo, por lo que la reconstrucción sería del pulso y el índice de refracción se tiene que calcular por separado de algún otro método. Por eso, además de buscar el mínimo óptimo, el método de máxima verosimilitud tardó 161,2586 segundos en procesarse. Sin embargo, este método es útil para procesar las señales en el dominio del tiempo.

Incluyo también las gráficas obtenidas, obtenidas a partir de cada uno de los métodos empleados, tanto para la transmisión (Fig. 4.6) como para la absorción (Fig. 4.7). Así nos puede servir también como punto de comparación para los métodos. Para la absorción se puede notar que son muy parecidos los valores para 1 Thz los cuales son cercanos a 2 cm^{-1} [37]. Así también la transmisión del HDPE se puede ver que para los distintos métodos sus valores son parecidos y cercanos a 0.9 ó 90 % [47].

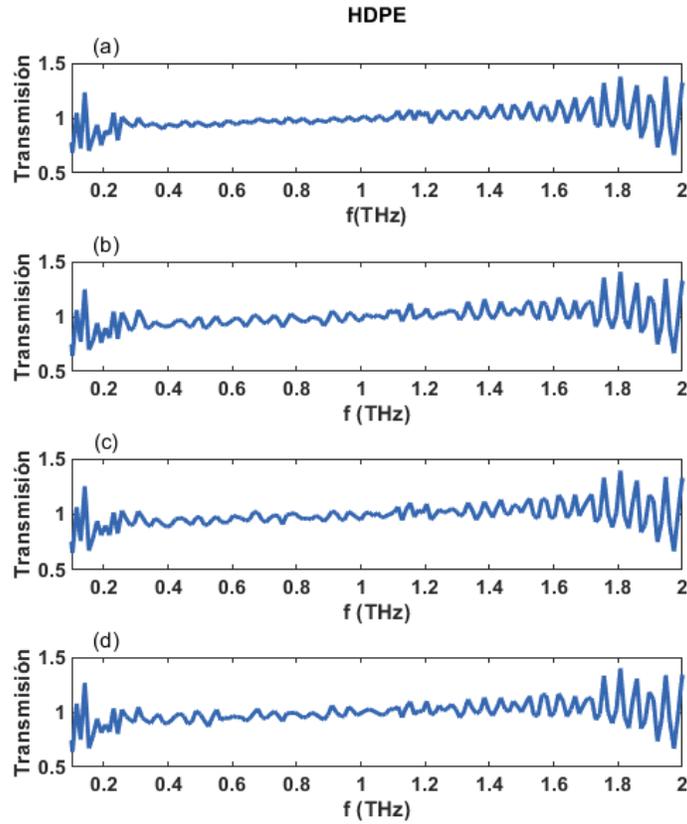


Figura 4.6: Transmisión obtenida con los métodos implementados (a) Teoría de Fresnel (b) Método iterativo (c) Máxima verosimilitud (d) Método de convolución.

En cualquier proceso de medición es importante asegurarse de que los resultados obtenidos sean confiables y precisos. Una manera de evaluar la calidad de las mediciones es a través del análisis de estadísticas descriptivas, como la media, mediana y desviación estándar. Otra herramienta útil es el análisis de correlación entre variables, que nos permite entender la relación que existe entre las mediciones. El análisis de correlación de variables es una técnica estadística que permite evaluar la relación o asociación entre dos o más variables. Se utiliza para determinar si existe una dependencia lineal entre las variables y en qué medida se mueven juntas. La correlación se expresa mediante un coeficiente de correlación que varía entre -1 y 1. Un coeficiente de correlación positivo indica una relación directa, mientras que un coeficiente negativo indica una relación inversa. Un coeficiente

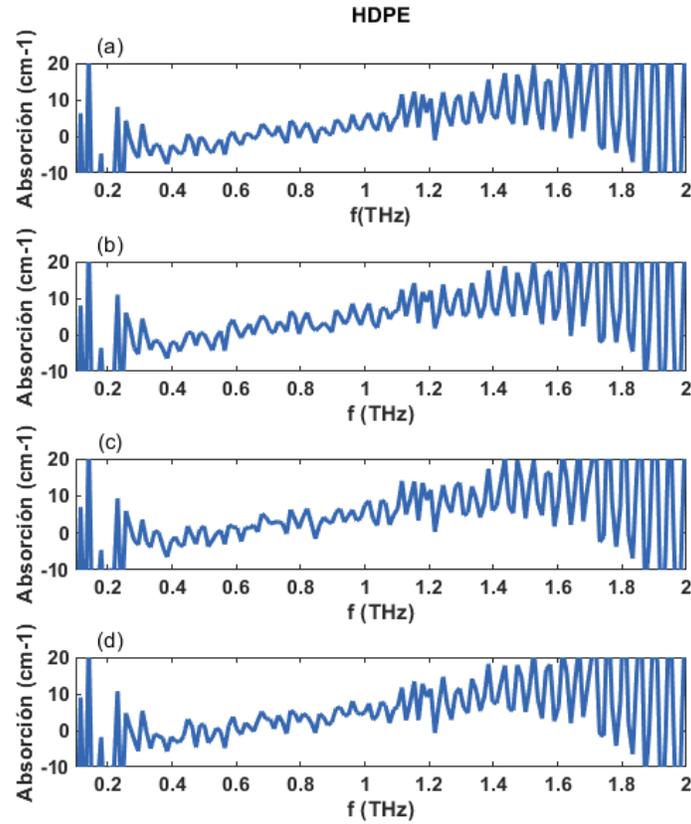


Figura 4.7: Absorción obtenida con los métodos implementados. (a) Teoría de Fresnel (b) Método iterativo (c) Máxima verosimilitud (d) Método de convolución.

cercano a cero indica una falta de correlación.

La mediana es una medida de posición central que representa el valor que se encuentra en el centro de un conjunto de datos ordenados de manera ascendente. Es el valor que hace que la distribución sea dividida en dos partes iguales. A diferencia de la media, la mediana no se ve afectada por valores atípicos o extremos, lo que la convierte en una medida adecuada para conjuntos de datos con desviaciones o valores inusuales.

La media, también conocida como promedio, es otra medida de posición central que se obtiene sumando todos los valores de un conjunto de datos y dividiéndolos por la cantidad de elementos. Sin embargo, la media es más susceptible a la influencia de valores extremos y atípicos, lo que puede distorsionar su valor.

La desviación estándar es una medida de dispersión que indica cuánto se alejan los valores individuales de la media. Es una medida de la variabilidad o dispersión de los datos. Una desviación estándar elevada indica una mayor variabilidad o dispersión de los datos, lo cual implica que los valores se alejan más de la media. Por otro lado, una desviación estándar baja indica una menor variabilidad o dispersión, lo que sugiere que los valores se encuentran más cercanos a la media y hay una mayor concentración de datos en torno a este valor central.[25].

En este contexto, se realizaron mediciones de índice de refracción de una muestra utilizando cuatro diferentes métodos. Cada método tiene su propia técnica y su propia fuente de error, por lo que es importante comparar los resultados obtenidos para determinar la precisión de cada método. En este trabajo, se presentan las estadísticas descriptivas y los coeficientes de correlación entre las mediciones obtenidas con cada método. Esto nos permitirá entender la precisión de cada método y su grado de correlación con los demás.

La tabla presentada 4.2 muestra las estadísticas descriptivas de los resultados obtenidos a partir de diferentes métodos de medición para el índice de refracción de un material. Los métodos de medición incluyen transmisión compleja y teoría de Fresnel, método iterativo, método de convolución y máxima verosimilitud.

Tabla 4.2: Estadísticas descriptivas de las mediciones.

Variable	Media	Mediana	Desviación estándar
Error porcentual	0.61743	0.63085	0.061013
Tiempo de medición (s)	149.2153	80.815	205.0674
Índice de refracción	1.4992	1.4994	0.00090921

En general, la tabla muestra que los resultados obtenidos con estos diferentes métodos de medición son muy similares. La media del índice de refracción es 1.4992, y la desviación estándar es bastante baja, 0.00090921. Además, el error porcentual en todas las mediciones es muy bajo, en torno al 0.61743%. Esto sugiere una alta precisión en todas las mediciones y una consistencia en los resultados obtenidos con los diferentes métodos.

Sin embargo, hay algunas diferencias significativas entre los métodos de medición. En

particular, el tiempo de medición varía ampliamente, desde tan solo 0.2435 segundos para el método de convolución hasta 434.9876 segundos para el método iterativo. Esto puede ser importante para los investigadores que necesiten realizar mediciones rápidas y eficientes. Por lo tanto, se proporciona una visión general útil de las diferencias y similitudes entre los métodos de medición utilizados para el índice de refracción de un material. Los resultados sugieren que todos los métodos proporcionan resultados precisos, pero que el tiempo de medición varía ampliamente y puede ser un factor importante a considerar al elegir un método para su uso.

Tabla 4.3: Coeficientes de correlación entre las mediciones.

	Error porcentual	Índice de refracción	Tiempo de medición
Error porcentual	1.0000	1.0000	0.2764
Índice de refracción	1.0000	1.0000	0.2765
Tiempo de medición	0.2764	0.2765	1.0000

La matriz de coeficientes de correlación 4.3 muestra los coeficientes de correlación entre los valores de las mediciones para cada par de variables. Los valores en la diagonal principal son siempre 1 ya que representan la correlación de una variable consigo misma.

Los coeficientes de correlación fuera de la diagonal principal indican el grado de correlación entre dos variables. En este caso, se puede observar que el tiempo de medición tiene una correlación baja con los valores del índice de refracción y del error porcentual, ya que los coeficientes son cercanos a cero (0.2765 y 0.2764 respectivamente), lo que indica que no hay una relación fuerte o significativa entre estas variables, esto implica que el tiempo de medición no influye significativamente en los valores del índice de refracción y el error porcentual. En otras palabras, los cambios en el tiempo de medición no se reflejan en cambios importantes en los valores del índice de refracción y el error porcentual.

Por otro lado, los valores del índice de refracción y del error porcentual están altamente correlacionados entre sí, ya que el coeficiente de correlación entre ellos es cercano a 1 (1.0000). Esto indica que si uno de los métodos proporciona un valor más preciso del índice de refracción, también se espera que proporcione un valor más preciso del error porcentual.

TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS

Capítulo 5

Conclusiones

Los métodos utilizados para la caracterización del índice de refracción del HDPE a través de mediciones por transmisión de terahertz, fueron el método de transmisión compleja y teoría de Fresnel, método iterativo, método de convolución y método de máxima verosimilitud.

El método de transmisión compleja y teoría de Fresnel resultó ser el más rápido de los cuatro métodos, aunque también fue el que presentó mayor error en la medición del índice de refracción. Este método utiliza una serie de fórmulas matemáticas para obtener los valores de la transmisión compleja y los coeficientes de reflexión a partir de la medición experimental de la amplitud y fase de las ondas terahertz que pasan a través del material.

El método iterativo presentó una mayor precisión y menor error en la medición del índice de refracción, aunque su tiempo de ejecución fue más largo que el método de transmisión compleja y teoría de Fresnel. Este método utiliza un proceso iterativo para obtener el índice de refracción a partir de la medición experimental de la amplitud y fase de las ondas terahertz que pasan a través del material.

El método de convolución presentó resultados muy precisos y con un bajo error en la medición del índice de refracción, sin embargo, su tiempo de ejecución fue bastante corto en comparación con los otros dos métodos. Este método utiliza la función de transferencia de un sistema para obtener el índice de refracción a partir de la medición experimental de la amplitud y fase de las ondas terahertz que pasan a través del material.

El método de máxima verosimilitud presentó una precisión media y un error relativamente bajo en la medición del índice de refracción, aunque su tiempo de ejecución fue el más largo de los cuatro métodos. Este método utiliza un modelo estadístico para obtener el índice de refracción a partir de la medición experimental de la amplitud y fase de las ondas terahertz que pasan a través del material.

En general, se puede decir que cada método tiene sus pros y contras en cuanto a la velocidad, precisión y error en la medición del índice de refracción del HDPE a través de mediciones por transmisión de terahertz. El método más efectivo a utilizar dependerá de la precisión y velocidad necesarias para la aplicación específica.

Es importante mencionar que cada método tiene sus limitaciones, como el hecho de que la medición del índice de refracción depende de varios factores, como la temperatura y la densidad del material, y que el uso de modelos teóricos o estadísticos puede introducir errores y limitaciones en la precisión de las mediciones. Por lo tanto, se deben considerar cuidadosamente los pros y contras de cada método antes de seleccionar uno para una aplicación específica.

En cuanto a las desventajas específicas de cada método, el método de transmisión compleja y teoría de Fresnel presenta problemas de precisión en la medición del índice de refracción para materiales con una alta densidad. El método iterativo es más propenso a errores en la medición debido a la selección de los parámetros iniciales para el proceso iterativo. El método de convolución presenta problemas para la medición de materiales con una alta atenuación de las ondas terahertz. El método de máxima verosimilitud puede requerir un tiempo de procesamiento más largo, pero también es el más preciso. Este método es útil para procesar señales en el dominio del tiempo. En conclusión, los cuatro métodos de caracterización utilizados en la medición por transmisión de terahertz del HDPE, tienen sus propias ventajas y desventajas. Si se busca velocidad, el método de convolución es el más adecuado, pero si se busca precisión, el método de máxima verosimilitud es el más efectivo. Sin embargo, en general, es importante seleccionar el método adecuado según las necesidades de la medición y tener en cuenta tanto la velocidad como la precisión para lograr un resultado óptimo. En trabajos futuros, analizaremos muestras más complejas con

los métodos implementados. Este análisis puede ser una guía para elegir el método más adecuado para analizar muestras de diferentes aplicaciones.



Referencias

- [1] R. Bracewell. *The Fourier Transform and its Applications*. McGraw-Hill, 3rd edition, 2000.
- [2] L. J. Chen, Y. W. Shi, W. Withayachumnankul, and T. H. Han. Advances in terahertz communications. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 17(1):104–120, 2011.
- [3] S. J. Clark, J. S. Parker, and C. J. Towlson. Terahertz spectroscopy of thin films. *Thin Solid Films*, 520:845–850, 2011.
- [4] J. Dai, X.-C. Zhang, and D. Grischkowsky. Characterization of thin polymer layers using terahertz time-domain spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 77:4225–4227, 2000.
- [5] J. A. Deibel, D. M. Mittleman, and M. C. Beard. Two-dimensional imaging of a phase front in terahertz pulses from a remote object. *Opt. Lett.*, 27:1311–1313, 2002.
- [6] Ahmed Fadlelmoula, Diana Pinho, Vitor Hugo Carvalho, Susana O. Catarino, and Graça Minas. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy to analyse human blood over the last 20 years: A review towards lab-on-a-chip devices. *Micromachines*, 13, 2022.
- [7] J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars. Thz imaging and sensing for security applications - explosives, weapons and drugs. *Semicond. Sci. Technol.*, 20:S266–S280, 2005.
- [8] Kaori Fukunaga, Yuichi Ogawa, Shin'ichiro Hayashi, and Iwao Hosako. Terahertz spectroscopy for art conservation. *IEICE Electronics Express*, 4, 2007.

- [9] William Ghann and Jamal Uddin. *Terahertz (THz) Spectroscopy: A Cutting-Edge Technology*. 2017.
- [10] IVÁN ERNESTO ROCA GIRÓN. Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (pead). *Vasa*, 2005.
- [11] David Grischkowsky. Terahertz time-domain spectroscopy for ultrafast measurements of materials properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(10):R114, 2003.
- [12] Gilberto Gutiérrez-Tadeo, Rogelio Salinas Gutiérrez, and Mariana Alfaro Gómez. Terahertz data analysis for the design and characterization of thin films. In *Terahertz Emitters, Receivers, and Applications XIII*, volume 12230, pages 96–100. SPIE, 2022.
- [13] Majeed Ali Habeeb and Ahmed Hamza Abbas. Effect of High Density Polyethylene (HDPE) on Structural and Optical Properties of (PP/PMMA) Blends. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 60, 2015.
- [14] Samingun Handoyo, Nandia Pradianti, Waego Hadi Nugroho, and Yusnita Julyarni Akri. A heuristic feature selection in logistic regression modeling with newton raphson and gradient descent algorithm. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, 13, 2022.
- [15] T. Hasegawa, K. Mizutani, and M. Kuwata-Gonokami. Prediction of the dielectric function of metal oxides by terahertz time-domain spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 113, 2013.
- [16] E. Hecht. *Optics*. Pearson, 5th edition, 2017.
- [17] F. A. Hegmann, E. C. Stevens, and A. J. R. Rennie. Dynamics at solid–liquid interfaces studied by time-resolved terahertz spectroscopy. *Chem. Rev.*, 116(9):5116–5135, 2016.
- [18] J. B. Jackson, A. V. Shchegrov, and D. M. Mittleman. Surface plasmon-like behavior of terahertz radiation in subwavelength hole arrays. *Phys. Rev. Lett.*, 89:207401, 2002.
- [19] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch. Terahertz spectroscopy and imaging - modern techniques and applications. *Laser Photonics Rev.*, 5, 2011.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- [20] P. U. Jepsen, D. G. Cooke, and M. Koch. Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications. *Laser and Photonics Reviews*, 5(1):124–166, 2011.
 - [21] Long Ju, Baisong Geng, Jason Horng, Caglar Girit, Michael Martin, Zhao Hao, Hans A. Bechtel, Xiaogan Liang, Alex Zettl, Y. Ron Shen, and Feng Wang. Graphene plasmonics for tunable terahertz metamaterials. *Nature Nanotechnology*, 6, 2011.
 - [22] F Khosravi, R Sadr, and M Mahmoudi. Maximum likelihood estimation of effective refractive index of optical waveguide. *Optik*, 125(5):1402–1405, 2014.
 - [23] T. M. Korter and L. D. Ziegler. Materials characterization using terahertz spectroscopy. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41(1):395–424, 2011.
 - [24] Haishun Liu, Zhenwei Zhang, Cunlin Zhang, and Donghai Han. Comparison for two deconvolution techniques of terahertz signal. 2019.
 - [25] J. T. McClave, P. G. Benson, and T. Sincich. *Statistics for Business and Economics*. Pearson, 2018.
 - [26] D. M. Mittleman. *Sensing with Terahertz Radiation*, volume 171 of *Springer Series in Optical Sciences*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2003.
 - [27] Zahraa Hummam Mohammed. The fresnel coefficient of thin film multilayer using transfer matrix method tmm. volume 518, 2019.
 - [28] Laleh Mohtashemi, Paul Westlund, Derek G. Sahota, Graham B. Lea, Ian Bushfield, Payam Mousavi, and J. Steven Dodge. Maximum-likelihood parameter estimation in terahertz time-domain spectroscopy. *Optics Express*, 29(4), 2021.
 - [29] In Jae Myung. Tutorial on maximum likelihood estimation. *Journal of Mathematical Psychology*, 47, 2003.
 - [30] M. Naftaly and R. E. Miles. A method for removing etalon oscillations from THz time-domain spectra. *Optics Communications*, 280(2), 2007.

- [31] M. Naftaly and R. E. Miles. Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization. *Proc. IEEE*, 95(8):1658–1665, 2007.
- [32] Ali Navid, Shahram Khalilarya, and Mohammad Abbasi. Diesel engine optimization with multi-objective performance characteristics by non-evolutionary nelder-mead algorithm: Sobol sequence and latin hypercube sampling methods comparison in doe process. *Fuel*, 228, 2018.
- [33] S. Patskovsky and M. H. Hong. Terahertz applications in textiles: a review. *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, 33(8):797–828, 2012.
- [34] Daryoosh Saeedkia. *Handbook of Terahertz Technology for Imaging, Sensing and Communications*. 2013.
- [35] Federico Sanjuan, Alexander Bockelt, and Borja Vidal. Determination of refractive index and thickness of a multilayer structure with a single terahertz time domain spectroscopy measurement. *Applied Optics*, 53, 2014.
- [36] Federico E Sanjuan and Jorge O. Tocho. Generación y medición de radiación con frecuencia de Terahertz empleando pulsos de luz ultracortos. *Anales AFA*, 23(1), 2011.
- [37] Maciej Sypek, Jean-Louis Coutaz, Andrzej Kolodziejczyk, Michal Makowski, and Jaroslaw Suszek. Aberrations of the large aperture attenuating thz lenses. volume 8261, 2012.
- [38] J Tang, H Li, H Song, and W Wang. Parameter extraction for dielectric materials using terahertz spectroscopy. In *Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz), 2016 41st International Conference on*, pages 1–2. IEEE, 2016.
- [39] Andrea Taschin, Paolo Bartolini, Jordanka Tasseva, and Renato Torre. THz time-domain spectroscopic investigations of thin films. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 118, 2018.

- TESIS TESIS TESIS TESIS TESIS
- [40] J. Tasseva, A. Taschin, P. Bartolini, J. Striova, R. Fontana, and R. Torre. Thin layered drawing media probed by THz time-domain spectroscopy. *Analyst*, 142(1), 2017.
 - [41] Masayoshi Tonouchi. Cutting-edge terahertz technology, 2007.
 - [42] Mamoru Usami, Toshiyuki Iwamoto, Hiromichi Akahori, Naoki Tsumura, Ryoichi Fukasawa, and Kiyomi Sakai. Characterization of epitaxial semiconductor layers using terahertz time-domain spectroscopy. *Bunseki Kagaku*, 52, 2003.
 - [43] Faustino Wahaia, Irmantas Kašalynas, Linas Minkevičius, Catia D. Carvalho Silva, Andrzej Urbanowicz, and Gintaras Valušis. Terahertz spectroscopy and imaging for gastric cancer diagnosis. *Journal of Spectral Imaging*, 9, 2020.
 - [44] Rafal Wilk, Ioachin Pupeza, Radu Cernat, and Martin Koch. Highly accurate THz time-domain spectroscopy of multilayer structures. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 14(2), 2008.
 - [45] Withawat Withayachumnankul and Mira Naftaly. Fundamentals of measurement in terahertz time-domain spectroscopy, 2014.
 - [46] H Yu, H Song, X Zhang, and X Shen. Statistical estimation of parameters in optical waveguides by maximum likelihood. *Optik*, 125(12):2838–2840, 2014.
 - [47] Kangmin Zhou, Wei Miao, Bowen Fan, Yan Delorme, Michele . Batrunga, Sylvain Carroopen, and Sheng-Cai Shi. Transmittance of high-density polyethylene from 0.1 thz to 15 thz. 2019.

Apéndice



Apéndice A

Códigos de Matlab

A.0.1. Método Iterativo

```
1  %Variables
2  clc
3  clear
4  c=3e8;
5  d_muestra=0.0093;
6  muestra_ref=load('refN1.txt');
7  muestra_sam=load('HDPE_2.txt');
8  freqmin = 0.3;
9  freqmax = 1.5;
10 B=30;
11 C=236;
12 n_poly=6;
13 Xini_1=1.000;
14 Xini_2=1.000;
15 Xini_3=1.000;
16
17 t=muestra_ref(:,1);
```

```

18 Dim=size(t);
19 t1=1:Dim(1);
20 f=t1./(t(end)-t(1));
21 omega=2*pi*f*1e12;
22 m_omega=omega;
23 %campo electrico
24
25 ref=muestra_ref(:,2);
26 muest=muestra_sam(:,2);
27
28 %Transformada de fourier
29
30
31 TF_ref=fft(ref);
32 TF_sam=fft(muest);
33
34
35
36 %Calculo de transmitancia
37
38 T_muestra = TF_sam./TF_ref;
39
40 n0=ones(536,1); %n0 es el indice de refraccion
41
42 ns_w=n0-((c./(omega '*d_muestra)).*phase(T_muestra));
43
44 ks_w=(c./(omega '*d_muestra)).*log((4.*n0.*ns_w)./(abs(
    T_muestra).*((n0+ns_w).^2)));
45
46 alpha_s=2*omega '*ks_w/c;

```

```

47
48 %Grafica del ndice de refracci n y coeficiente de
    extinci n
49 niceplotpapernature
50 figure(1)
51 plot(f,ns_w,'LineWidth',1.5)
52 % title('HDPE','Refracci n y Coef. de extincion');
53 xlabel( 'f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
54 ylabel( 'Refraction index n', 'Interpreter', 'none' );
55 % xlim([freqmin freqmax]);
56 xlim([0.1 2]);
57 ylim([1.2 1.6]);
58
59
60 %%Guardar datos del 0.5 al 1.5 para que se ajuste el polyfit
61 S1=0;
62
63 ns_w_datos=ns_w(B:C,1);
64 ks_w_datos=ks_w(B:C,1);
65 f_1=f(B:C);
66 omega=2*pi*f_1*1e12;
67 niceplotpapernature
68 figure(6)
69 plot(f_1,ns_w_datos,'LineWidth',1.5)
70 % title('HDPE','Refracci n y Coef. de extinci n');
71 xlabel( 'f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
72 ylabel( 'Amplitude (U. Arb)', 'Interpreter', 'none' );
73
74 %%%%%Iteraciones
    -----

```

```

75
76 while(S1<1)
77 % n_poly=n_poly-1;
78 %Aplicando polyfit
79 p1 = polyfit(f_1,ns_w_datos,n_poly);
80 % p2 = polyfit(m_omega,alpha_s,2);
81
82 %Valores en el eje x entre las frecuencias minimas y maximas
83 x1 = linspace(freqmin, freqmax, length(ks_w_datos));
84 y1 = polyval(p1,x1);
85
86
87
88 %Nelder-Mead-----
89 a_n=1;
90 a_k=1;
91 a_d=1;
92 n_opt=1;
93 k_opt=1;
94
95
96 %ns_w_datos es y1
97
98 F=@(v) delta_H2(v(1).*a_n, v(2).*a_k, v(3).*a_d,omega,y1,
99     ks_w_datos,T_muestra);
100
101 %differential evolution
102 x0=[Xini_1 Xini_2 Xini_3];
103 NM=fminsearch(F,x0);

```

```

104
105
106     %RECALCULANDO
107     ns_nuevo = NM(1).*(y1 - 1) + 1;
108     ks_w_datos_opt = NM(2).*(ks_w_datos);
109     d_muestra_opt = NM(3)*d_muestra;
110     ns_nuevo=ns_nuevo.';
111     niceplotpaperature
112     %Nueva grafica de prueba
113     figure(4)
114     plot(x1,ns_nuevo,'LineWidth',1.5)
115     % title('HDPE');
116     xlabel( 'f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
117     ylabel( 'Refraction index n', 'Interpreter', 'none' );
118     hold on
119     % plot(x1,y1,'LineWidth',1.5)
120     % xlim([freqmin freqmax]);
121     % hold on
122     xlim([0.1 2]);
123     ylim([1.2 1.6]);
124     plot(f,ns_w,'--')
125     % hold on
126     % plot(x1,ks_w_datos_opt,'LineWidth',1.5)
127     legend('Nelder-Mead','HDPE')
128     hold off
129
130     G=@(g) delta_Hi(g(1).*ns_nuevo,g(2).*ks_w_datos_opt, omega,
131                     d_muestra_opt,T_muestra);
132

```

```

133     y0=[ns_nuevo ,ks_w_datos_opt];
134     NM_2=fminsearch(@(c) norm(G(c)),y0);
135
136
137     niceplotpapernature
138     figure(5)
139     plot(x1,NM_2(:,1),'LineWidth',1.5)
140     % title('HDPE');
141     xlabel('f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
142     ylabel(' ndice de refracci n', 'Interpreter', 'none' );
143     hold on
144     % plot(x1,y1,'LineWidth',1.5)
145     xlim([freqmin freqmax]);
146     ylim([1.2 1.6])
147     % hold on
148     niceplotpapernature
149     plot(f,ns_w,'--')
150     plot(x1,ns_nuevo,'LineWidth',1.5)
151     hold on
152     % hold on
153     % plot(x1,ks_w_datos_opt,'LineWidth',1.5)
154     legend('After frequency adjustment','Polyfit','HDPE','Nelder
        -Mead')
155     hold off
156
157     ns_w_datos=NM_2(:,1);
158     ks_w_datos=NM_2(:,2);
159     S1=S1+1;
160     % n_poly=4;
161     if S1>=3

```

```

162     Xini_1=1.0007;
163     Xini_2=1.0007;
164     Xini_3=1.0007;
165 end
166 end
167 toc
168
169 function errorF = delta_H2(a_n, a_k, a_d, omega, y1,
    ks_w_datos, T_muestra)
170 n0=ones(207,1);
171 c=3e8;
172 d_muestra=0.0093;
173 y1 = a_n.*(y1 - 1) + 1;
174 ks_w_datos = a_k.*(ks_w_datos);
175 d_muestra = a_d*d_muestra;
176 B=30;
177 C=236;
178
179 A=y1.';
180
181 FP=(1-(((n0-(A-(1i.*ks_w_datos)))/(n0+(A-(1i.*ks_w_datos))))
    .^2).*exp(-2.*1i.*((A-(1i.*ks_w_datos)).*(omega'.*
    d_muestra)./c))).^(-1);
182
183 H_teo=(((2./(n0+(A-(1i.*ks_w_datos))))).*((2.*(A-(1i.*
    ks_w_datos)))/(n0+(A-(1i.*ks_w_datos))))).*exp(-1i.*((A
    -(1i.*ks_w_datos))-n0).*((omega'.*d_muestra)./c))).*FP;
184
185
186 %H(w)-Hexp(w) -----

```

```

187
188
189 T_muestra_nuevo= T_muestra(B:C,1);
190 % H_teo_nuevo=H_teo(1:234);
191 delta_H = abs(H_teo-T_muestra_nuevo);
192
193 errorF=sum(delta_H);
194
195 end
196
197 function delta_H_2 = delta_Hi(ns_nuevo , ks_w_datos_opt ,
198     omega , d_muestra_opt , T_muestra)
199     n0=ones(207,1);
200     c=3e8;
201     B=30;
202     C=236;
203     A=ns_nuevo;
204     FP=(1-(((n0-(A-(1i.*ks_w_datos_opt)))/(n0+(A-(1i.*
205         ks_w_datos_opt))))).^2).*exp(-2.*1i.*((A-(1i.*
206         ks_w_datos_opt)).*(omega'.*d_muestra_opt)./c))).^(-1);
207
208     H_teo=(((2./(n0+(A-(1i.*ks_w_datos_opt))))).*((2.*(A-(1i.*
209         ks_w_datos_opt))./(n0+(A-(1i.*ks_w_datos_opt))))).*exp(-1
210         i.*((A-(1i.*ks_w_datos_opt))-n0).*((omega'.*d_muestra_opt)
211         ./c))).*FP;
212
213     T_muestra_n= T_muestra(B:C,1);
214     delta_H_2 = abs(H_teo-T_muestra_n);
215

```

211
212 `end`

A.0.2. Método de Convolución

```

1  c=3e8;
2  tic
3  d_hdpe=0.0093;
4  hdpe_ref=load('refN1.txt');
5  hdpe_sam=load('HDPE_2.txt');
6
7  t=hdpe_sam(:,1);
8  Dim=size(t);
9  t1=1:Dim(1);
10 f=t1./(t(end)-t(1));
11 omega=2*pi*f*1e12;
12 ref=hdpe_ref(:,2);
13
14 H=hdpe_sam(:,2);
15
16 [pks,locs] = findpeaks(H, 'SortStr', 'descend', 'NPeaks', 10);
17
18 [ypks ,xpks]=max(pks);
19
20 idxMin = islocalmin(H);
21 idxMin = find(idxMin);
22 leftCutoff = idxMin(idxMin<locs(1));
23 rightCutoff = idxMin(idxMin>locs(1));
24 H_chida=H(leftCutoff(end):rightCutoff(1));
25

```

```

26 niceplotpapernature
27 figure(1)
28 plot(t,H)
29 xlabel( 'Time delay (ps)', 'Interpreter', 'none' );
30 ylabel( 'Amplitude (A. U.)', 'Interpreter', 'none' );
31 hold on
32
33 delta1 = [zeros(locs(1),1); ones(1,1); zeros(length(H)-locs(1)
        -1,1)];
34 delta2 = [zeros(locs(2),1); ones(1,1); zeros(length(H)-locs(2)
        -1,1)];
35 delta4 = [zeros(locs(3),1); ones(1,1); zeros(length(H)-locs(3)
        -1,1)];
36 delta5 = [zeros(locs(4),1); ones(1,1); zeros(length(H)-locs(4)
        -1,1)];
37 D1=pks(1)*delta1;
38 D2=pks(2)*delta2;
39 D3=pks(3)*delta4;
40 D4=pks(4)*delta5;
41
42 R=D1+D2+D3+D4;
43
44 At=conv(R,H_chida,'same');
45
46 TF_ref_HDPE=fft(ref);
47
48 transformada=fft(H);
49
50 T_HDPE_conv= transformada./TF_ref_HDPE;
51 FFT_delta=fft(R);

```

```

52 FFT_pks=fft(pks(xpks));
53 FFT_conv=fft(At);
54 fac_norm=FFT_delta./norm(FFT_delta);
55 FFT_delta2=fac_norm./FFT_delta;
56 E_true=conv(FFT_conv,(FFT_delta2),'same');
57 FT_senal=transformada./(FFT_delta2); %se al con la muestra
    bermellon
58
59 niceplotpapernature
60 figure(2)
61 semilogy(f,abs(transformada),f,abs(FT_senal),f,abs(FFT_delta2)
    )
62 title('Spectrum')
63 xlabel('f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
64 ylabel('Amplitud (U. Arb)', 'Interpreter', 'none' );
65 legend('FFT of the THz signal','divided by FFT of delta
    functions','FFT of delta functions')
66 xlim([0 1.5]);
67 ylim([0.01 40])
68
69 T_hdpe = transformada./TF_ref_HDPE;
70
71 %Calculo del indice de refracci n
72 n_hdpe = 1 - (c*(phase(T_hdpe))./(omega '*d_hdpe));
73
74 t12_hdpe = (2)./(1+n_hdpe);
75 t21_hdpe = (2*n_hdpe)./(n_hdpe+1);
76 k_hdpe=(c./(2*d_hdpe*omega ')).*log((1./(t12_hdpe.*t21_hdpe))
    .* (abs(T_hdpe)))); %coef. ext
77 alpha_hdpe=2*omega '.*k_hdpe/c;

```

```

78 absorcion=alpha_hdpe;
79 f_1=f;
80 n_hdpe3=n_hdpe;
81 niceplotpapernature
82 figure(3)
83 plot(f,n_hdpe)
84 title('HDPE','Refractive index')
85 xlabel( 'f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
86 ylabel( 'Amplitude (A.U.)', 'Interpreter', 'none' );
87 xlim([0.1 2]);
88 figure(4)
89 plot(f_1,n_hdpe3)
90 xlabel( 'f(THz)', 'Interpreter', 'none' );
91 ylabel( 'Refraction Index n', 'Interpreter', 'none' );
92
93 hold on
94
95 p = polyfit(f_1,n_hdpe3,8);
96 x_1 = linspace(0.2, 2, length(absorcion));
97 y_1 = polyval(p,x_1);
98 niceplotpapernature
99 plot(x_1,y_1);
100 xlim([0.1 2]);
101 ylim([1.18 1.6]);
102 legend('Original data','Correction Applied');
103 FFT_delta2=FFT_delta;
104 FFT_delta2=FFT_delta2.*y_1';
105 transformada2=transformada;
106 FT_senal2=transformada2./(FFT_delta2);
107 toc

```

A.0.3. Método de Máxima Verosimilitud

```

1 disp("Load experimental data")
2 tic;
3 DataExp = dataexp;
4 disp("MLE fit of noise model to experimental data")
5 % tic;
6 CalcNoise = calcnoise(DataExp);
7 toc;
8
9 Valor=CalcNoise
10
11
12 function Calc = calcnoise(varargin)
13 %CALCNOISE estimates noise parameters from air scans
14
15 %% Parse inputs
16 Input = inputParser;
17
18 addOptional(Input, 'Data', struct([]), ...
19     @(x) any([isstruct(x), isempty(x)]));
20
21 parse(Input, varargin{:});
22
23 Data = Input.Results.Data;
24 if isempty(Data)
25     Data = dataexp;
26 end

```

```

27
28 t = Data.AirScans.t(1:1000);
29 X = Data.AirScans.X(1:1000,:);
30
31 % Determine sampling time
32 dt = diff(t);
33 T = mean(dt(:));
34
35 % Compute derivative matrix
36 [N, M] = size(X);
37 fun = @(theta, w) -li*w;
38 D = tdtf(fun, 0, N, T);
39
40 % Initialize parameter structure
41 iFit = 1;
42 P = struct('var', [], 'mu', [], 'A', [], 'eta', [], 'ts', []);
43
44 %% Fit for delay
45 % Assume constant noise, average signal, and constant
amplitude
46
47 Fix = struct('logv', true, 'mu', true, 'A', true, 'eta', false
    );
48 Ignore = struct('A', true, 'eta', false);
49 v0 = mean(var(X, 1, 2))*[1;eps;eps];
50 mu0 = mean(X, 2);
51 Options = ...
52     struct('v0', v0, 'mu0', mu0, 'ts', T, 'Fix', Fix, 'Ignore'
    , Ignore);
53

```

```

54 P(iFit) = tdnoiseit(X, Options);
55 eta0 = P(iFit).eta;
56 iFit = iFit + 1;
57
58 %% Fit for amplitude
59 % Assume constant noise, average signal, and delays from
    previous fit
60
61 Fix = struct('logv', true, 'mu', true, 'A', false, 'eta', true
    );
62 Ignore = struct('A', false, 'eta', true);
63 Options = struct('v0', v0, 'mu0', mu0, 'eta0', eta0, 'ts', T,
    ...
64     'Fix', Fix, 'Ignore', Ignore);
65
66 P(iFit) = tdnoiseit(X, Options);
67 A0 = P(iFit).A;
68 iFit = iFit + 1;
69
70 %% Revise mu0
71
72 Xadjusted = airscancorrect(X, P(end));
73 mu0 = mean(Xadjusted, 2);
74
75 %% Fit for var
76 % Assume constant signal, amplitude, and delays from previous
    fits
77
78 Fix = struct('logv', false, 'mu', true, 'A', true, 'eta', true
    );

```

```

79 Ignore = struct('A', false, 'eta', false);
80 Options = struct('v0', v0, 'mu0', mu0, 'A0', A0, 'eta0', eta0,
    'ts', T, ...
81     'Fix', Fix, 'Ignore', Ignore);
82
83 P(iFit) = tdnoiseit(X, Options);
84 v0 = P(iFit).var;
85 iFit = iFit + 1;
86
87 %% Fit for all parameters
88
89 Fix = struct('logv', false, 'mu', false, 'A', false, 'eta',
    false);
90 Ignore = struct('A', false, 'eta', false);
91 Options = struct('v0', v0, 'mu0', mu0, ...
92     'A0', A0, 'eta0', eta0, 'ts', T, 'Fix', Fix, 'Ignore',
    Ignore);
93
94 [P(iFit), nllmin, Diagnostic] = tdnoiseit(X, Options);
95
96 %% Compare model to measurements
97
98 vEst = P(end).var;
99 muEst = P(end).mu;
100 AEst = P(end).A;
101 etaEst = P(end).eta;
102
103 vErr = Diagnostic.Err.var;
104 muErr = Diagnostic.Err.mu;
105 AErr = Diagnostic.Err.A;

```

```

106 etaErr = Diagnostic.Err.eta;
107
108 zeta = zeros(N, M);
109 S = zeros(N, N, M);
110 for m = 1:M
111     S(:,:,m) = shiftmtx(P(end).eta(m), N, T);
112     zeta(:,m) = P(end).A(m)*S(:,:,m)*P(end).mu;
113 end
114
115 Dmu = D*P(end).mu;
116 valpha = P(end).var(1);
117 vbeta = P(end).var(2)*P(end).mu.^2;
118 vtau = P(end).var(3)*(Dmu).^2;
119 vtot = valpha + vbeta + vtau;
120
121 delta = (X - zeta)./sqrt(vtot);
122
123 valphalow = P(end).var(1) - vErr(1);
124 vbetalow = (P(end).var(2) - vErr(2))*P(end).mu.^2;
125 vtaulow = (P(end).var(3) - vErr(3))*(Dmu).^2;
126 vtotlow = valphalow + vbetalow + vtaulow;
127
128 valphahigh = P(end).var(1) + vErr(1);
129 vbetahigh = (P(end).var(2) + vErr(2))*P(end).mu.^2;
130 vtauhigh = (P(end).var(3) + vErr(3))*(Dmu).^2;
131 vtothigh = valphahigh + vbetahigh + vtauhigh;
132
133 Xadjusted = airscancorrect(X, P(end));
134
135 Calc.P = P;

```

```
136 Calc.nllmin = nllmin;  
137 Calc.vEst = vEst;  
138 Calc.vErr = vErr;  
139 Calc.muEst = muEst;  
140 Calc.muErr = muErr;  
141 Calc.AEst = AEst;  
142 Calc.AErr = AErr;  
143 Calc.etaEst = etaEst;  
144 Calc.etaErr = etaErr;  
145 Calc.t = t;  
146 Calc.X = X;  
147 Calc.zeta = zeta;  
148 Calc.delta = delta;  
149 Calc.vtot = vtot;  
150 Calc.vtotlow = vtotlow;  
151 Calc.vtothigh = vtothigh;  
152 Calc.Xadjusted = Xadjusted;  
153  
154 end
```