



**UNIVERSIDAD
DE GRANADA**

AlF_3 en recubrimientos ópticos para el Ultravioleta Lejano

Memoria presentada en el Programa de Doctorado en Física y Ciencias del
Espacio de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad de Granada por

Nuria Gutiérrez Luna

Directores:

Juan Ignacio Larruquert Goicoechea

Luis Vicente Rodríguez de Marcos

Tutor: Rafael Huertas Aroa

Grupo de Óptica de Láminas Delgadas

Instituto de Óptica Daza de Valdés-CSIC



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



Editor: Universidad de Granada. Tesis Doctorales
Autor: Nuria Gutiérrez Luna
ISBN: 978-84-1195-979-7
URI: <https://hdl.handle.net/10481/110624>

A mis hijas,
Nuria y Lucía

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Juan I. Larruquert, mi jefe y director de tesis, por su buen trato y disposición desde que empecé a formar parte del grupo GOLD. Gracias por haberme enseñado, prácticamente, todo lo que sé sobre láminas delgadas sintonizadas en el UVE y UVL. Siento profunda admiración sobre el empeño que pones a cada cosa que haces. Cada intercambio de ideas, cada crítica constructiva y cada palabra de aliento han contribuido a enriquecer mi investigación. Tu compromiso, tu profesionalidad y amistad han creado un ambiente de trabajo estimulante y enriquecedor, del cual he aprendido enormemente.

Quiero agradecer a Luis Rodríguez, mi codirector de tesis, por su constante disposición y apoyo incondicional, incluso a la distancia desde EEUU. Su disponibilidad y compromiso han sido fundamentales para el desarrollo de esta investigación, permitiendo que nuestro trabajo no se viera afectado por la distancia. Considero que eres un excelente investigador y espero volver a trabajar contigo en el futuro.

Quiero agradecer a José Antonio Méndez y José Antonio Aznárez, los investigadores más veteranos de GOLD, cuya vasta experiencia y conocimiento han sido una fuente inagotable de aprendizaje. Le agradezco especialmente a José Antonio Aznárez, la preparación de los sustratos de 5 nm de C, que me han permitido obtener valiosas medidas experimentales en el UVE y han sido de gran utilidad para el desarrollo de esta investigación.

Quiero agradecer a los Goldies, mis compañeros/as de GOLD, los mejores compañeros/as que se puede tener y con los que guardo una grata amistad. Lucía, Álvaro y Manolo, vuestra compañía, han hecho que este camino sea mucho más llevadero. Gracias por estar ahí. Quiero agradecer especialmente a mi compañero y amigo Carlos toda la ayuda que me has brindado en el laboratorio. Gracias por las risas interminables durante las largas sesiones de laboratorio. Ha sido un verdadero placer compartir esta etapa contigo, tanto a nivel profesional como personal. También quiero agradecer a mi compañera y amiga Paloma López por tu comprensión y apoyo incondicional. Siempre has estado ahí con tu buena disposición, tus consejos, tus risas y tu energía positiva.

Quiero agradecer a Joaquín Campos, jefe del grupo GIMRO del instituto de óptica del CSIC, por su buena disposición cuando he requerido medidas de radiación óptica en el UV-visible-IRC. Quiero agradecer a José Luis Bris (GIMRO-CSIC), las medidas de reflectancia realizadas en el UV-Visible- IRC, y a Miguel Gómez del Río (GIMRO-

CSIC), las medidas de transmitancia realizadas en el UV-visible-IRC. Especialmente, quiero destacar su excelente humor y su maravillosa forma de ser. Siempre es un placer compartir tiempo contigo.

Quiero agradecer a Luis Prado (IO-CSIC) por su buen hacer en el taller cada vez que lo he requerido, incluso con piezas desafiantes.

Quiero agradecer a Ignacio Carabias del Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) por la realización de las medidas, que son muchas, de reflectometría de rayos X así como difracción de rayos X que se presentan en este trabajo. Además de su buena disposición resolviendo todas mis dudas acerca del equipo y las medidas.

Quiero agradecer a Raquel Álvaro su buena disposición en la toma de imágenes de SEM y AFM, en el servicio de MiNa del instituto de Micro y Nano tecnología del CSIC.

Quiero agradecer a Lorena González Sauto por las lamelas preparadas para la obtención de imágenes de TEM llevadas a cabo en los servicios centrales de ciencia y tecnología de la Universidad de Cádiz (UCA). Además, quiero agradecer su buena disposición a la hora de ilustrarme sobre el proceso de obtención de las lamelas.

Quiero agradecer a Adrián Gómez Herrero del ICTS-Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), por la toma de las imágenes de TEM que se muestran en este trabajo.

Quiero agradecer a Beatriz Galiana Blanco de la Universidad Carlos III de Madrid por su buena disposición en el asesoramiento e interpretación de las imágenes de TEM.

Quiero agradecer a Gerardo Capobianco, Marco Malvezzi, Angelo Giglia, Nicola Mahne, Stefano Nannarone y Silvano Fineschi por la colaboración mantenida en el desarrollo de polarizadores tipo *Beamsplitter* y por las medidas realizadas en el sincrotrón Elettra.

Quiero agradecer a mis padres la enorme confianza que siempre han depositado en mí. Siempre habéis sido mis pilares, los que me habéis impulsado a seguir adelante en todo momento. Gracias por enseñarme a ser la persona que soy hoy, por vuestro amor y por vuestro ejemplo de fortaleza y dedicación. Todo lo que soy y todo lo que he logrado, os lo debo a vosotros.

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mi familia, mi marido y mis niñas. No podría haber tenido un mejor equipo para acompañarme en esta etapa. Vuestro apoyo incondicional ha sido mi mayor fortaleza, especialmente en los últimos meses de

escritura del manuscrito, que fueron particularmente difíciles. Siempre estuvisteis ahí para recordarme que no estaba sola. Un agradecimiento especial a Jorge, mi marido, por haber asumido con amor y entrega el papel de padre y madre durante este tiempo. A mi hija Nuria quiero agradecer el amor, ternura, y motivación recibida, que tanto me han reconfortado. Gracias a los tres por dar luz y alegría a mi vida.

Quiero agradecer a mis hermanos su constante apoyo y ánimo a lo largo de este camino. En especial, a mi hermana Bea, quien siempre ha sabido cómo levantarme el ánimo en los momentos más difíciles. Eres mi mejor amiga y mi persona vitamina, y no podría haber pedido mejor compañía en esta aventura.

Quiero agradecer a mis amigas de toda la vida, Pati y Vero, por ser mucho más que amigas: confidentes, amigas incondicionales y fuentes inagotables de alegría. Gracias por estar siempre ahí, por cada palabra de aliento, por las risas y por recordarme, incluso en los momentos más difíciles, lo afortunada que soy de teneros en mi vida.



Quiero agradecer la ayuda PTA2021-019935-I, financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y por el FSE+.

Agradecemos la financiación de las subvenciones PID2019-10156GB-I00 y PID2022-142417OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033)



Cofinanciado por la Unión Europea

Resumen

Numerosas especies en su estado fundamental presentan líneas de emisión en el Ultravioleta Extremo, UVE (10-100 nm) y Ultravioleta Lejano, UVL (100-200 nm). Estas regiones espectrales son de gran interés en campos como la física solar, la astrofísica y la física de la atmósfera. En el UVE-UVL los materiales que se encuentran en la naturaleza se vuelven fuertemente absorbentes, incluso el aire absorbe esta radiación. Por este motivo, las observaciones deben realizarse desde el espacio exterior.

Para poder diseñar y desarrollar recubrimientos ópticos en estos intervalos espectrales, es necesario disponer de materiales tanto reflectantes como transparentes en el intervalo de operación. En este trabajo nos centraremos en el intervalo espectral del UVL. De entre los materiales que reflejan el UVL encontramos el Al, uno de los pocos materiales existentes en la naturaleza con alta reflectancia intrínseca en el UVL. En cuanto a materiales transparentes, los fluoruros son los materiales con menor longitud de onda de corte, *cut-off* (longitud de onda a la cual un material deja de ser transparente para volverse opaco). Los fluoruros con menor *cut-off* son: $\text{MgF}_2 \sim 115 \text{ nm}$, $\text{AlF}_3 \sim 108 \text{ nm}$ y $\text{LiF} \sim 102 \text{ nm}$. El fluoruro más usado es el MgF_2 , debido a su alta transparencia y buena estabilidad. Sin embargo, crece poroso cuando se deposita por evaporación térmica, lo que resulta contraproducente, ya que la porosidad de las láminas favorece la contaminación de los recubrimientos y, por tanto, compromete su estabilidad a largo plazo. Por este motivo, parece limitante disponer de un único material para aplicaciones en el UVL, y se pueden dar casos donde el MgF_2 no es la mejor elección bajo ciertas condiciones ambientales de operación.

El LiF es el fluoruro que tiene menor *cut-off*, pero es un material higroscópico, lo que dificulta su empleabilidad en atmósferas húmedas. El AlF_3 es otro fluoruro con *cut-off* cerca del MgF_2 , y que puede ser un buen candidato para sustituir al MgF_2 cuando sea necesario. En este trabajo de investigación se presenta un estudio sobre el AlF_3 en recubrimientos que operan en el UVL. La investigación consta de dos bloques principales, uno dedicado a la obtención de un conjunto congruente de constantes ópticas para el AlF_3 a la temperatura óptima de deposición del AlF_3 ; y el otro en implementar el AlF_3 en recubrimientos en los que se venía utilizando el MgF_2 : espejos de alta reflectancia en el UVL, polarizadores tipo *beamsplitter* (divisor de haz), y filtros de transmitancia.

Abstract

Numerous species in their ground state exhibit emission lines in the Extreme Ultraviolet (EUV, 10-100 nm) and Far Ultraviolet (FUV, 100-200 nm) regions. These spectral regions are of great interest in fields such as solar physics, astrophysics, and atmospheric physics. In the EUV-FUV range, materials found in nature become highly absorbent, and even air absorbs this radiation. For this reason, observations must be conducted above the Earth's atmosphere.

To design and develop optical coatings in these spectral ranges, it is necessary to have both reflective and transparent materials within the operational range. In this work, we will focus on the FUV spectral range. Among the materials that reflect FUV, aluminum (Al) stands out due to its intrinsically high reflectivity. Regarding transparent materials, fluorides have the lowest cut-off (the wavelength at which a material ceases to be transparent and becomes opaque). The fluorides with the lowest cut-off are: $\text{MgF}_2 \sim 115$ nm, $\text{AlF}_3 \sim 108$ nm, and $\text{LiF} \sim 102$ nm. The most widely used fluoride is MgF_2 due to its high transparency and good stability. However, when deposited by thermal evaporation, it grows porous, which is counterproductive since the porosity of the films promotes contamination of the coatings, and it may compromise the long-term stability of the coating.

For this reason, relying on a single material for FUV applications seems limiting, as MgF_2 may be unstable in certain working environments. LiF has the lowest cut-off but is a hygroscopic material, which makes its use challenging in humid atmospheres. AlF_3 is another fluoride with a cut-off close to that of MgF_2 and could be a good candidate to replace MgF_2 when necessary.

This research presents a study on AlF_3 in coatings operating in the FUV range. The study consists of two main parts: one dedicated to obtaining a consistent set of optical constants for AlF_3 at its optimal deposition temperature, and the other focused on implementing AlF_3 in coatings where MgF_2 has traditionally been used. Specifically, it explores its application in high-reflectance mirrors in the FUV range, beamsplitter polarizers, and transmission filters.

Contenido

Capítulo 1: Introducción General	1
1.1 Hipótesis y justificación	1
1.2 Antecedentes	5
1.2.1 Constantes ópticas del AlF_3	5
1.2.2 Espejos de Al protegido con un fluoruro	6
1.2.3 Polarizadores en el UVL	7
1.2.4 Filtros de transmitancia en líneas clave para física de la atmosfera	8
1.3 Objetivos	8
1.4 Estructura de la memoria	10
Capítulo 2: Fundamentos de la propagación de la luz en medios materiales	13
2.1 Constantes ópticas (n , k) de un material	13
2.1.1 El índice de refracción complejo	13
2.1.2 Relaciones de dispersión de Kramers-Kronig	14
2.2 Reflexión y transmisión en una multicapa	15
2.2.1 Ecuación de una onda plana en la frontera de separación entre dos medios	15
2.2.2 Ecuaciones de Fresnel	17
2.2.3 Rugosidad en una película delgada	19
2.2.4 Reflexión y transmisión en multicapas	23
2.2.5 Reflectancia y transmitancia de una multicapa	26
2.2.6 Ley de Beer-Lambert	28
2.3 Fundamentos de la elipsometría	30
2.3.1 Teoría de la polarización	30
2.3.2 Elipsometría	33
Capítulo 3: Equipos experimentales y metodología	37
3.1 Diseño, preparación y deposición de recubrimientos ópticos	37
3.1.1 Diseño del recubrimiento óptico	37
3.1.2 Técnica de deposición de láminas delgadas: evaporación térmica	39
3.1.3 Preparación del sustrato y del equipo de deposición	41

3.1.4 Cámara de deposición de láminas delgadas de GOLD y sus preparativos	45
3.2 Caracterización de recubrimientos ópticos	49
3.2.1 Equipos de caracterización disponibles en GOLD	49
3.2.1.1 Reflectómetro UVL-UVE	49
3.2.1.2 Elipsómetro UVC-Visible-IRC	61
3.2.1.3 Perfilómetro de aguja	63
3.2.1.4 Microscopio óptico	64
3.2.2 Equipos de caracterización de láminas delgadas externos a GOLD	64
3.2.2.1 Espectrofotómetro UV-VISIBLE-IRC	64
3.2.2.2 Reflectómetro y Difractómetro de Rayos-X	65
3.2.2.3 Microscopía de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscope</i> , AFM)	67
3.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (<i>Scanning Electron Microscope</i> , SEM)	68
3.2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (<i>Transmission Electron Microscope</i> , TEM)	69
3.2.2.6 Sincrotrón ELETTRA- Línea BEAR	70
Capítulo 4: Obtención de las constantes ópticas del AlF_3	73
4.1 Introducción	73
4.2 Procedimiento experimental	75
4.2.1 Método experimental de obtención directa de k en el UVL	75
4.2.2 Preparación de muestras	76
4.2.3 Medidas experimentales	77
4.3 Obtención de un conjunto congruente de constantes ópticas para el AlF_3	86
4.4 Evaluación de la congruencia de constantes ópticas	92
4.5 Conclusiones	96
Capítulo 5: Optimización de las variables de deposición de láminas de AlF_3 en espejos de Al de alta reflectancia en el UVL	97
5.1 Introducción	97
5.2 Temperatura óptima de deposición del AlF_3 como protector de espejos de Al	101
5.2.1 Procedimiento experimental	101
5.2.2 Resultados	104
5.2.2.1 Reflectancia en el UVL	104

5.2.2.2 Reflectometría de rayos-X (XRR)	110
5.2.2.3 Difracción de rayos X: medida convencional (XRD).....	113
5.2.2.4 Difracción de rayos X: Medida en incidencia rasante (GIXRD)	114
5.2.2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	116
5.2.3 Conclusiones	119
5.3 Otras variables de deposición del AlF_3 como lámina protectora de espejos de Al.....	120
5.3.1 Procedimiento experimental	120
5.3.2 Resultados experimentales	122
5.3.2.1 Reflectancia en el UVL	122
5.3.2.2 Microestructura: XRR, AFM, SEM, TEM	127
5.3.3 Conclusiones	139
5.4 Espejos Al/AlF_3 a temperatura ambiente (RT).....	140
5.4.1 Espejo a RT con alta velocidad de deposición.....	140
5.4.1.1 Resultados experimentales	141
5.4.1.1.1 Reflectancia en el UVL	141
5.4.1.1.2 Análisis microestructural: XRR, AFM y SEM.....	142
5.4.2 Espejo a RT con semilla de Ti.....	146
5.4.2.1 Procedimiento experimental.....	148
5.4.2.2 Resultados experimentales	149
5.4.2.2.1 Reflectancia en el UVL	149
5.4.2.2.2 Microestructura: XRR, AFM, SEM y TEM	152
5.4.2.3 Conclusiones	159
5.5 Conclusiones generales	159
Capítulo 6: Sustitución de MgF_2 por AlF_3 en recubrimientos para polarizadores y filtros	163
6.1 Introducción.....	163
6.2 Polarizador divisor de haz sintonizado en líneas espectrales clave para física solar	163
6.2.1 Introducción	163
6.2.2 Equipo experimental	166
6.2.3 Resultados	168
6.2.4 Conclusiones	172

6.3 Filtros de transmitancia sintonizados en líneas clave para física de la atmósfera	173
6.2.1 Introducción	173
6.2.2 Requisitos ópticos	174
6.2.3 Preparación de muestras	175
6.2.4 Resultados	176
6.2.5 Conclusiones	179
Capítulo 7: Conclusiones Generales.....	181
7.1 Conclusiones generales	181
7.2 Líneas futuras.....	184

Lista de Acrónimos

AFM - Atomic Force Microscope.

BB - Big Bell.

CEM - Channel Electron Multipliers.

GIMRO - Grupo de Investigación de Medidas de Radiación óptica del Instituto de Óptica del CSIC.

GIXRD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction.

GOLD - Grupo de Óptica de Láminas Delgadas.

GSFC - Goddard Space Flight Center.

HEPA - *High Efficiency Particulate Air*.

HV - High Vacuum.

IR - InfraRojo.

IRC - InfraRojo Cercano.

LBH - Lyman Birge Hopfield.

MLs - Multicapas (de multilayers).

OL - Oscilador de Lorentz

PMT - Photo Multiplier Tube.

PSD - Power Spectral Density.

PVD - Physical Vapor Deposition.

RMS - Root Mean Square.

RT - Room Temperature.

SP - Surface Plasmon.

SEM - Scanning Electron Microscope.

TEM - Transmission Electron Microscope.

UHV - Ultra High Vacuum.

UV - Ultra Violeta.

UVC - Ultra Violeta Cercano.

UVDP - Ultra Violeta de Profundidad

UVE - Ultra Violeta Extremo.

UVL - Ultra Violeta Lejano.

WF - Window Function.

XRR - X-Ray Reflectivity.

XRD - X-Ray Diffraction

Capítulo 1: Introducción General

1.1 Hipótesis y justificación

El desarrollo de instrumentación espacial eficiente viene siendo un gran reto para la comunidad científica desde las últimas décadas. La física solar [1], la astrofísica [2,3,4,5] y la física de la atmósfera demandan diversos tipos de recubrimientos ópticos eficientes que posibiliten observaciones capaces de hacer frente a los diversos retos observacionales de estas disciplinas. Entre los retos que aborda la comunidad científica se encuentran: el estudio de los campos magnéticos de las estrellas, entre ellas la más importante, el Sol, la búsqueda de exoplanetas, la observación/estudio de fenómenos cosmológicos, estudio de cuásares, pulsares, agujeros negros, enanas blancas, galaxias, supernovas, formación estelar e incluso la búsqueda de vida en planetas de estrellas vecinas del sistema solar. Para poder desarrollar estas observaciones y medidas, se requieren sistemas ópticos mejorados que permitan la detección de señales débiles en todas las bandas del espectro [6].

Podemos obtener gran cantidad de información de procesos físicos fundamentales mediante el uso de diversas técnicas de observación ópticas. Así, la fotometría permite medir la intensidad de la emisión de los cuerpos celestes. La espectrometría permite obtener información acerca de las propiedades de las estrellas, galaxias, etc., tales como su composición química y movimiento a través del efecto Doppler. La polarimetría es una potente herramienta para el estudio de los procesos de transferencia energética desde el núcleo del Sol hacia el espacio exterior, así como para el estudio de campos magnéticos [7]. Las imágenes espaciales recogen la información emitida/reflejada por la superficie del objeto observado, permitiéndonos, después de haber sido procesadas, obtener información científica relevante.

Para realizar todo este tipo de observaciones y medidas se desarrollan instrumentos ópticos que pueden incorporar elementos como filtros, espejos, divisores de haz (*beamsplitter*), dicroicos y polarizadores, entre otros. Muchos de estos elementos llevan recubrimientos ópticos diseñados para tener la respuesta óptica deseada en una cierta banda espectral para satisfacer las necesidades de observación/medición de las comunidades científicas que observan objetos astronómicos.

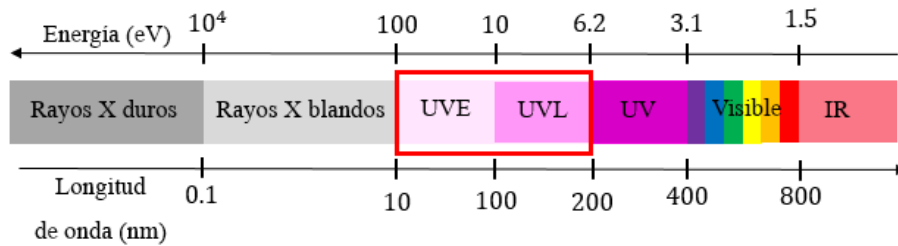


Figura 1.1: Localización del UVE-UVL en el espectro electromagnético en términos tanto de la longitud de onda como de la energía de los fotones.

Los intervalos espectrales correspondientes al ultravioleta extremo, UVE (10-100 nm) y lejano, UVL (100-200 nm), son de especial interés en los campos mencionados. La Fig. 1.1 muestra su localización en el espectro electromagnético. El UVE-UVL es una región que contiene una gran cantidad de líneas espectrales de interés para diferentes aplicaciones en las tres disciplinas mencionadas: astrofísica, física solar y física de la atmósfera. En este intervalo espectral se encuentran las líneas de emisión de numerosos átomos e iones de elementos esenciales del universo tales como: H, C, N, O, Na, Ne, He, Si, etc. Cabe resaltar el doblete del OVI (103.2 y 103.8 nm), el doblete del OI (130.4 y 135.6 nm), la línea del CIV (155 nm) y la serie de Lyman del hidrógeno, donde el límite de la serie se localiza en 91.2 nm, resaltando las líneas Lyman- β en 102.6 nm y Lyman- α en 121.6 nm, cuyas emisiones son valiosas para la observación de, por ejemplo, las atmósferas magnetizadas de las estrellas, la corona solar y el diagnóstico de plasma para gas ionizado en contextos astrofísicos.

Los intervalos espectrales del UVL-UVE presentan un gran inconveniente: la materia en general es fuertemente absorbente de esta radiación, incluido el aire, por lo que, en particular, las observaciones para las tres disciplinas mencionadas deben realizarse desde el espacio exterior [8]. En la naturaleza se encuentran pocos materiales que o bien reflejen eficientemente, o bien transmitan lo suficiente en estos intervalos espectrales. En la mayoría de los casos, los materiales que se usan en recubrimientos ópticos en el visible o ultravioleta cercano (UVC) no son adecuados para el desarrollo de recubrimientos que operen en el UVE-UVL.

El desarrollo de nuevas técnicas de deposición y la disposición de fuentes de radiación intensa, que permiten la medida de radiación de longitudes de onda corta, así como los

avances en la tecnología de vacío, han permitido aumentar el conocimiento de las propiedades ópticas de los materiales que tienen buen comportamiento en el UVE y UVL [9,10,11,12,13,14,15,16,17]. Esto ha contribuido a la mejora de la eficiencia de las ópticas. Aun así, son unos de los intervalos espectrales menos explorados, debido en gran parte a la absorción de esta radiación por el aire, por lo que todavía hay muchos materiales cuyas propiedades ópticas en esta región se desconocen. En este contexto, el Grupo de Óptica de Láminas Delgadas (GOLD) del instituto de óptica del CSIC lleva más de 30 años contribuyendo al diseño y desarrollo de recubrimientos ópticos, principalmente para instrumentación espacial.

Uno de los requisitos fundamentales para el desarrollo de recubrimientos ópticos es la disponibilidad de materiales tanto reflectantes como transparentes en el rango espectral de trabajo. En cuanto a reflectancia se refiere, el aluminio (Al) es el único material estable con alta reflectancia en el UVL. El magnesio tiene alta reflectancia en el UVL, aunque su reactividad hace difícil su uso en la práctica.

Muchos materiales, en particular los dieléctricos, a menudo son transparentes en el visible pero empiezan a absorber la luz en longitudes de onda en el UV. La longitud de onda a la cual la transmitancia de un material se reduce drásticamente se denomina longitud de onda de corte, conocida en inglés como *cut-off*. Por debajo de esta longitud de onda el material cambia súbitamente su comportamiento óptico de transparente a opaco. Existen muchos materiales que son transparentes en la región del visible y UVC. En cambio, solo queda un pequeño grupo de materiales que siguen siendo transparentes en una fracción del UVL; estos son, principalmente: los fluoruros de elementos alcalinotérreos, alcalinos y lantánidos. Algunos ejemplos de materiales con *cut-off* en el UVL son: BaF₂, SrF₂, CaF₂, YbF₃, EuF₃, LuF₃, GdF₃, LaF₃, MgF₂, AlF₃ y LiF [18]. Por debajo de aprox. 102 nm, no existen materiales transparentes estables y por lo tanto no existen dispositivos ópticos con sustrato masivo que operen por transmisión por debajo de esa longitud de onda.

Muchos de los recubrimientos ópticos que operan en el UVL incluyen la combinación de Al con fluoruro de magnesio (MgF₂). El MgF₂ es el material transparente en el UVL más usado debido a su estabilidad y a su bajo *cut-off* en 115 nm. A pesar de la casi exclusividad del uso de MgF₂ como material protector de espejos de Al y también en otros elementos como filtros, el MgF₂ presenta algunas limitaciones. Así, las láminas de MgF₂ preparadas por la técnica habitual de evaporación térmica crecen porosas, lo que

posibilita la contaminación del recubrimiento y condiciona su estabilidad a largo plazo. La rugosidad de las láminas de MgF_2 aumenta con su espesor total, lo que es muy negativo para recubrimientos en el UVL. Por estas razones, resulta conveniente explorar nuevos materiales transparentes en esta región por si fuera necesario sustituir el MgF_2 , por ejemplo, en situaciones en las que el MgF_2 fuera inestable en un cierto ambiente hostil. Así, hay dos fluoruros con un *cut-off* menor que el MgF_2 : el fluoruro de aluminio, AlF_3 (108 nm), y el fluoruro de litio, LiF (102 nm), que en principio podrían ser una opción para reemplazar al MgF_2 . LiF es el fluoruro con menor *cut-off*. Sin embargo, es un material higroscópico, lo que dificulta su empleabilidad en la práctica, ya que obliga a mantener las ópticas recubiertas con LiF en un ambiente de baja humedad constante o purgado con gases inertes, lo que no es sencillo. Este comportamiento limita considerablemente su utilización. El AlF_3 , sin embargo, se considera razonablemente estable y tiene propiedades ópticas similares al MgF_2 , incluyendo un *cut-off* ligeramente más corto, lo que lo convierten en el principal y prácticamente único material candidato a poder sustituir al MgF_2 en recubrimientos para el UVL. Por ese motivo, el AlF_3 se ha elegido como el objeto de estudio de esta tesis. El estudio de un nuevo material transparente en este intervalo espectral resulta prometedor, tanto para proteger el Al en espejos, como para diseños de recubrimientos multicapa, ML.

En esta tesis doctoral se presenta una amplia caracterización del AlF_3 para diferentes recubrimientos ópticos que operan en el UVL. El diseño de recubrimientos ópticos requiere conocer las propiedades ópticas de los materiales, estudiar el número de láminas que compondrán el recubrimiento y los espesores de éstas. Podemos diseñar recubrimientos que operan por transmitancia, reflectancia, o ambos (*beamsplitter*). También se debe tener en cuenta la dependencia angular y/o el estado de polarización.

Un material se caracteriza ópticamente por sus dos constantes ópticas: el índice de refracción, n , y el coeficiente de extinción, k . n y k , describen la función llamada índice de refracción complejo, $N = n + ik$, el cual determina el comportamiento óptico de los materiales.

Empezaremos por medir las constantes ópticas del AlF_3 , lo que nos permitirá diseñar diferentes tipos de recubrimientos que incorporan AlF_3 , así como prepararlos y medir sus propiedades. Posteriormente, prepararemos diversos recubrimientos con un comportamiento óptico nuevo o mejorado con respecto al estado del arte actual, y que tienen el potencial de ser usados en muchas aplicaciones. Los recubrimientos preparados

son espejos de Al protegido con AlF_3 , polarizadores tipo *beamsplitter* y filtros de transmitancia que operan en el UVL.

Resulta pertinente mencionar que las láminas de AlF_3 también son útiles en MLs para el UVL en que el AlF_3 se combina con un segundo fluoruro, tal que MLs basadas en los materiales $\text{AlF}_3/\text{LaF}_3$. En ese sentido, en nuestro grupo GOLD se ha llevado a cabo recientemente la tesis de mi compañera Paloma López Reyes titulada “Narrowband mirrors based on fluorides for far UV space instrumentation”, defendida en la facultad de CC. Físicas de la UCM en abril de 2023 [19].

Esta tesis se centra en diversos tipos de recubrimientos en que el AlF_3 se combina con Al.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Constantes ópticas del AlF_3

El AlF_3 es un material poco explorado y la literatura que se encuentra sobre él es relativamente reciente. No hay estudios precisos y completos sobre las propiedades ópticas del AlF_3 , particularmente en el UVL. Los pocos estudios que se han realizado sobre este material datan de la primera década del siglo XXI. En 2010, Bridou et al. [20] llevaron a cabo un estudio de las constantes ópticas del AlF_3 en un pequeño intervalo comprendido entre el UVE y el UVL. En 2012, Sun et al. [21] estudiaron las constantes del AlF_3 en el UV y parte del visible. En 2016, Hennessy et al. [22] obtuvieron las constantes ópticas de AlF_3 depositado por Atomic Layer Deposition (ALD) en un amplio intervalo. En 2017, Del Hoyo et al. [23] presentaron las constantes ópticas del AlF_3 depositado por evaporación térmica en el UVL-UVC. En 2021, Rodríguez de Marcos et al. [24] presentaron las constantes ópticas del AlF_3 en un amplio intervalo espectral, donde la lámina de AlF_3 creció de forma pasiva al exponer espejos de Al a plasmas con alto contenido en fluoruro.

Los estudios mencionados presentan una información fraccionaria sobre las n , k de láminas de AlF_3 que además están limitadas a un intervalo espectral estrecho. La escasez de datos es mayor aún si nos limitamos a la técnica que hasta el momento ha proporcionado láminas de AlF_3 más transparentes en el UVL: la evaporación térmica. En particular, se echa en falta la disponibilidad de un conjunto n , k congruente obtenido

mediante el análisis de Kramers-Kronig, lo que se suele denominar en inglés un conjunto “self-consistent”.

1.2.2 Espejos de Al protegido con un fluoruro

En la primera mitad del siglo XX se llevaron a cabo las primeras investigaciones sobre recubrimientos ópticos en el UVL. Tras los trabajos exploratorios de Sabine [25] y Banning [26] que proporcionaron las primeras medidas de reflectancia de un amplio conjunto de materiales, como Al, Cu, Ag y otros muchos, depositados por evaporación térmica, lo que abrió la puerta al desarrollo de recubrimientos en el UVL. Los resultados no fueron muy concluyentes, debido a las limitaciones experimentales de la época: baja velocidad de deposición y trabajar con fuentes de descarga a alta presión. Dos décadas más tarde Hass et al. [27] observaron por primera vez la gran reflectancia del Al y la importancia de las variables de deposición en la reflectancia y el envejecimiento de las láminas depositadas [28].

En 1959, Hass y Tousey [29] llegaron a la conclusión de que la disminución de reflectancia en las láminas de Al era debido al crecimiento del óxido nativo tras ser depositado. Para evitarlo, depositaron una lámina protectora de MgF_2 de 25 nm de espesor, lo que preservó la alta reflectancia del Al. Los espejos obtenidos presentaban una reflectancia del 80% en longitudes de onda por encima de ~ 120 nm. Este trabajo es la base del recubrimiento más popular en el UVL hasta nuestros días. Más tarde probaron con el LiF [30-31], pero los resultados no fueron demasiado buenos, quizás por su alta sensibilidad a la humedad. Hace pocos años que se publicaron trabajos basados en espejos de Al/LiF [32,33,34] con resultados mejorados; aun así, es un material inestable y siempre que sea posible se descarta su uso.

Tras el establecimiento de los recubrimientos de Al/ MgF_2 y Al/LiF, la investigación más reciente e innovadora viene dada por el grupo de Manuel Quijada del centro NASA, *Goddard Space Flight Center* (GSFC). Se trata de un método de deposición donde la lámina de MgF_2 se deposita sobre un sustrato caliente, lo que produce un notable aumento de reflectancia en el UVL [35].

Desde que se implantó el MgF_2 como protector de la lámina de aluminio en 1959, no se ha sustituido. Las primeras investigaciones sobre espejos de Al protegidos con AlF_3 son

bastante recientes. En 2016, Hennesy [22] depositó espejos de Al protegidos con AlF_3 , donde el AlF_3 se depositó por Atomic Layer Deposition (ALD). Sin embargo, la reflectancia de estos espejos no era de primer nivel, probablemente porque la protección con AlF_3 se producía tras la exposición al aire de la lámina de Al antes de ser protegida, lo que probablemente conllevaba la oxidación de la lámina de Al.

Al igual que lo mencionado para los espejos de Al/MgF_2 , un gran avance se produjo con la aplicación a los espejos de Al protegido con AlF_3 del método de deposición en caliente propuesto por M. Quijada. En 2017, Del Hoyo et al. [23] fueron los pioneros en la preparación de espejos de Al/AlF_3 a distintas temperaturas, con distintos espesores de fluoruro y a distintas tasas de deposición.

1.2.3 Polarizadores en el UVL

La luz no polarizada vibra en todas las direcciones del espacio perpendiculares a la dirección de propagación. Los polarizadores lineales son dispositivos ópticos que permiten el paso de la luz con una dirección de vibración específica y bloquea todas las demás.

Los polarizadores lineales disponibles en el UVL son principalmente: placas por reflexión en ángulo de Brewster, *pile-of-plates* (pila de placas) por transmisión en ángulo de Brewster y los prismas de Wollaston y Rochon. Otro tipo de polarizadores son los *wire-grid-polarizers* basados en estructuras longitudinales sub-lambda [36,37]. Esta última es una tecnología que todavía no ha llegado al UVL, por las propiedades de los materiales y por la dificultad de miniaturizar para estas longitudes de onda tan pequeñas.

Además de los polarizadores anteriores, también se pueden diseñar polarizadores basados en recubrimientos que operen bien por reflexión o bien por transmisión. Los primeros polarizadores basados en recubrimientos y que operan en el UVL fueron diseñados en la línea Lyman- α del H (121.6 nm). De los trabajos disponibles en la literatura, cabe destacar los de Bridou et al. [38] en 2010 y los de Larruquert et al. [39] en 2014. Nuestro laboratorio tiene una amplia experiencia en el diseño y desarrollo de polarizadores lineales para algunas líneas espectrales de interés en el UVL para la física solar basados en MLs de $(\text{Al/MgF}_2)_n$. En polarimetría, resulta útil que un único elemento óptico pueda separar los haces de dos planos de polarización perpendiculares. Esta es la idea de un

polarizador que opera por división de haz (*beamsplitter*), de forma que selecciona un componente de polarización por reflexión y a la vez el otro por transmisión. Ello nos llevó a investigar sobre la capacidad de las MLs (Al/AlF₃)_n como polarizadores *beamsplitter* para el UVL, incluso extendido hasta una línea en el UVC [40]. Este tipo de polarizadores operan reflejando principalmente una de las componentes de polarización y transmitiendo la otra.

1.2.4 Filtros de transmitancia en líneas clave para física de la atmosfera

Los primeros filtros de transmitancia en el UVL los desarrollaron Bates y Bradley en 1966. Consisten en filtros de tipo Fabry-Perot basados en MLs Al/MgF₂ [41]. Hay una serie de artículos que presentan este tipo de recubrimientos centrados en distintas longitudes de onda del UVL, entre los que cabe destacar por su buena eficiencia los filtros desarrollados por Malherbe [42].

El laboratorio GOLD lleva varios años desarrollando filtros de transmitancia basados en MLs Al/MgF₂ [43]. En este trabajo nos vamos a centrar en unos tipos de filtros que transmiten eficientemente una banda del UVL y rechazan el visible. Se trata de filtros similares a los que portan los satélites meteorológicos Feng-Yun 3E y 3D en los instrumentos *Ionosphere photometer* y *Tri-Angle Ionosphere Photometer*, respectivamente [44], que fueron preparados en GOLD.

La similitud de propiedades en el UVL entre el AlF₃ y el MgF₂ hace nuevamente interesante estudiar la capacidad del AlF₃ de reemplazar al MgF₂ también en filtros de transmitancia.

1.3 Objetivos

Los objetivos de este trabajo se desarrollan en tres bloques principales. Uno de ellos se centra en la caracterización óptica del AlF₃ y los otros dos en la sustitución del MgF₂ por AlF₃ en recubrimientos que operan en el UVL.

❖ **Objetivo 1: Cálculo de un conjunto congruente de constantes ópticas**

El primer objetivo fue obtener un conjunto congruente de constantes ópticas para el AlF_3 a la temperatura óptima obtenida en el estudio del objetivo O2.1, basado en el análisis de Kramers-Kronig, mediante el cual la parte real de n se extrae integrando la parte imaginaria a lo largo de todo el espectro electromagnético. El conocimiento de n y k nos permite diseñar nuevos dispositivos ópticos con la eficiencia espectral deseada en el UVL.

❖ **Objetivo 2: Espejos de Al/AlF_3 con máxima reflectancia en el UVL**

El objetivo perseguido fue optimizar el proceso de deposición para que los espejos Al/AlF_3 tengan las mejores prestaciones: la mayor reflectancia, la mayor densidad, y con la menor rugosidad superficial posible, de manera que puedan resultar competitivos con los espejos de Al/MgF_2 . Este objetivo se divide en tres sub-objetivos:

- O2.1 Optimización de la temperatura del sustrato para la deposición del AlF_3 .
- O2.2 Optimización de las variables de deposición: método seguido en la preparación del recubrimiento, velocidad de deposición del AlF_3 y ritmo de enfriamiento del sustrato.
- O2.3 Optimización de las variables de deposición en espejos depositados a temperatura ambiente (room temperature, RT): velocidad de deposición y uso de una lámina semilla de Ti.

En los casos más interesantes se abordará un estudio microestructural, con particular énfasis en los cambios de densidad, rugosidad de la intercara y de la superficie, así como el ancho de grano. De esta manera obtendremos una amplia caracterización sobre espejos de Al/AlF_3 .

❖ **Objetivo 3: Uso de AlF_3 en polarizadores y filtros**

O3.1 Polarizadores tipo *beamsplitter*

Como se ha dicho, el laboratorio GOLD ha desarrollado polarizadores que operan bien por transmitancia, bien por reflectancia, o por transmitancia y reflectancia simultáneamente (polarizadores *beamsplitter*). Estos polarizadores han sido sintonizados en determinadas líneas del UVL mediante recubrimientos $(\text{Al}/\text{MgF}_2)_n$. Retomando esa experiencia, el objetivo perseguido fue diseñar y fabricar polarizadores basados en Al/AlF_3 . El trabajo se centró en el desarrollo de un polarizador de tipo *beamsplitter*

sintonizado simultáneamente en las líneas del CIV y el MgII, situadas en 155 y 280 nm, respectivamente, por tratarse de dos líneas de interés para polarimetría para física solar. La complejidad fue doble, por el hecho de sintonizar el polarizador en dos líneas espectrales simultáneamente y por separar un componente de polarización por transmisión y a la vez el otro por reflexión.

O3.2 Filtros de transmitancia

A partir de la experiencia del laboratorio GOLD en la preparación de filtros de transmitancia para física de la atmósfera, el último objetivo perseguido en esta tesis fue diseñar y desarrollar filtros de transmitancia basados en MLs (Al/AlF₃) sintonizados en las mismas bandas de operación que los desarrollados por GOLD para los satélites FY-3D y FY-3E, que estaban basados en MLs de (Al/MgF₂). Concretamente, uno de ellos opera en la banda del OI ~135.6 nm y el otro en la banda de Lyman-Birge-Hopfield ~140-180 nm; además, en ambos casos, fueron diseñados para rechazar eficientemente la radiación visible.

1.4 Estructura de la memoria

La memoria está estructurada de la siguiente manera. En el capítulo 2 se exponen los fundamentos de propagación de la luz que juegan un papel importante en el desarrollo de esta tesis.

El capítulo 3, está dedicado a los equipos experimentales usados y la metodología seguida a lo largo de este trabajo de investigación. En cuanto a la metodología, hemos incluido en este capítulo el conjunto de procedimientos comunes en el desarrollo de muestras, que incluyen la selección del sustrato y el diseño del recubrimiento, su preparación, su medida en el UVE/UVL, su optimización mediante ingeniería inversa, las medidas de envejecimiento y el uso de otras técnicas de caracterización. La secuencia de procesos experimentales coincide con el orden de aparición en la estructura del capítulo.

El capítulo 4, presenta un estudio de las propiedades ópticas del AlF₃, es decir, la obtención de sus constantes ópticas a la temperatura óptima obtenida en el apartado 5.2. Esta investigación incluye las medidas ópticas, la aplicación del análisis de Kramers-Kronig y la evaluación de la congruencia de las constantes obtenidas.

El capítulo 5, presenta un amplio estudio sobre la capacidad del AlF_3 como protector del Al en espejos de alta reflectancia en el UVL, que incluye la optimización de los parámetros de deposición. Esta investigación incorpora, además de las medidas ópticas en el UVL, el uso de otras técnicas de caracterización estructural como reflectometría de rayos-X (XRR), difracción de rayos-X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El capítulo 6, presenta dos tipos de recubrimientos ópticos, ambos basados en MLs (Al/MgF_2), en los que se reemplazan las láminas de MgF_2 como material espaciador por láminas de AlF_3 .

El capítulo 7, presenta las conclusiones generales obtenidas en el estudio de las láminas de AlF_3 como sustituto del MgF_2 en recubrimientos que operan en el UVL, es decir, en espejos, polarizadores tipo *beamsplitter* y filtros de transmitancia. Además, se incorpora una serie de líneas futuras como posible continuación de esta investigación.

Capítulo 2: Fundamentos de la propagación de la luz en medios materiales

En este capítulo se abordan los fundamentos de la propagación de la luz, que tienen un papel importante en este trabajo. El epígrafe 1 está dedicado a las propiedades ópticas de los materiales: el índice de refracción complejo y su obtención a través de las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig. El epígrafe 2 está dedicado a las propiedades ópticas de la propagación de las ondas electromagnéticas cuando atraviesan la frontera de separación entre dos medios. El epígrafe 3, está dedicado a la teoría de polarización de la luz y su aplicación en la elipsometría, una técnica basada en la medida del cambio de polarización que sufre un haz tras reflejarse en la superficie de una muestra.

2.1 Constantes ópticas (n, k) de un material

2.1.1 El índice de refracción complejo

El índice de refracción n , es una magnitud adimensional fruto del cociente entre las velocidades de fase de un haz (en una longitud de onda concreta) propagándose en el vacío y dentro del medio para el que se obtiene n . Este parámetro está íntimamente relacionado con los cambios de dirección del haz cuando atraviesa dicho medio. Sin embargo, en el caso de los metales y de los materiales absorbentes de la luz en general, es más complejo. Sabemos que las ondas electromagnéticas tienen capacidad limitada para penetrar en los metales. Esto se debe a que los metales tienen portadores de carga libre, concretamente electrones, que pueden oscilar como respuesta a un campo electromagnético externo. La interacción entre las ondas electromagnéticas y el material está gobernada por el índice de refracción complejo, N , y se expresa matemáticamente como:

$$N = n + ik \quad (2.1)$$

donde la parte real de N es el índice de refracción n tal como se ha definido en el párrafo anterior y la parte imaginaria k es el coeficiente de extinción, que está relacionado con la

amortiguación/atenuación de la amplitud de la onda a medida que penetra en el medio. Por motivos históricos, se suele denominar índice de refracción tanto a la magnitud real n , como a su extensión a los números complejos N . Los parámetros n y k se denominan constantes ópticas y, a pesar de su nombre, dependen de la longitud de onda.

2.1.2 Relaciones de dispersión de Kramers-Kronig

Para medir las constantes ópticas n y k de un material tenemos dos opciones básicas: medir los dos parámetros en cada longitud de onda o bien medir uno de ellos en un amplio intervalo espectral y obtener el otro mediante las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig [45,46]. Este segundo método tiene la ventaja de que, en principio con la obtención de un único parámetro en cada longitud de onda se obtienen los valores de n y k congruentes entre sí (utilizaremos el término congruente como traducción del término inglés “*self-consistent*”); como veremos a continuación, este procedimiento tiene el inconveniente de que hay que disponer de medidas en un amplio intervalo espectral, idealmente en todo el espectro electromagnético. Este método es el que se ha adoptado en este trabajo.

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{E' k(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2.2)$$

$$k(E) = - \frac{2E}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{n(E') - 1}{E'^2 - E^2} dE' \quad (2.3)$$

Donde $E=hc/\lambda$ es la energía de los fotones incidentes y $\mathcal{P}$ denota el valor principal de Cauchy. Las relaciones de Kramers-Kronig son expresiones matemáticas bidireccionales que relacionan las partes real e imaginaria de una función compleja [47], como muestran las ecs. 2.2 y 2.3. Aunque se pueden expresar estas integrales en función de λ , es más habitual expresarlas en función de la energía de los fotones, E .

Las relaciones de Kramers-Kronig relacionan n y k . Análogamente, existen unas expresiones similares que relacionan las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica. Cabe destacar que, para obtener n en un valor de energía de los fotones a través de las relaciones de Kramers-Kronig, es necesario conocer k en todo el espectro electromagnético. Como esto no es posible en la práctica, existe la necesidad de combinar

medidas experimentales con bases de datos de la literatura y con la extrapolación de datos. El capítulo 4 está dedicado a la obtención de las constantes ópticas del AlF_3 , donde usaremos dos relaciones de Kramers-Kronig de forma iterativa para obtener un conjunto congruente de constantes ópticas para dicho material.

La congruencia de las constantes obtenidas se puede evaluar mediante las llamadas reglas de suma [48]. Se han encontrado dos reglas de suma para n y k , que se deducen mediante el teorema de superconvergencia [49].

$$\int_0^\infty E' k(E') dE' = \frac{\pi \hbar^2 \omega_p^2}{4} \quad (2.4)$$

$$\int_0^\infty [n(E') - 1] dE' = 0 \quad (2.5)$$

Se las suele denominar regla de suma estándar o regla de suma f (ec. 2.4) y regla de suma inercial (ec. 2.5). Estas ecuaciones son válidas tanto para materiales dieléctricos como para metales.

2.2 Reflexión y transmisión en una multicapa

En este trabajo nos encontramos continuamente con la reflectancia y la transmitancia de un recubrimiento. En este epígrafe se resumen los elementos básicos que intervienen en el cálculo de estas funciones.

2.2.1 Ecuación de una onda plana en la frontera de separación entre dos medios

Cuando una onda plana incide sobre la superficie de separación entre dos medios, parte de ella se refleja y otra parte se transmite. Como consecuencia de esta división se modifica la amplitud de los campos y su fase. La Fig. 2.1 muestra el esquema de una onda plana incidiendo en la superficie de separación entre dos medios. Utilizando las condiciones de contorno para la propagación de un campo magnético y eléctrico entre dos medios distintos, se puede demostrar la existencia de las ondas reflejada y transmitida [50]. En el texto sucesivo consideramos que ambos medios son homogéneos, isotrópicos y no magnéticos ($\mu_1 = \mu_2 = 1$).

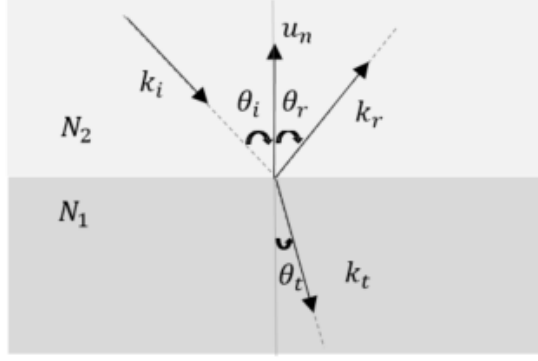


Figura 2.1: Esquema de la incidencia de una onda plana sobre la superficie de separación entre dos medios de distinto índice de refracción.

Como podemos ver en la Fig. 2.1, una onda plana de la forma $\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 \exp -i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ incide sobre la frontera entre dos medios y da lugar a otras dos ondas. Suponiendo que los dos medios son uniformes y que las interfaces son planas, las dos ondas resultantes también serán planas, y podemos expresar cada una de las ondas incidente, reflejada y transmitida de la siguiente manera:

$$\vec{E}_i(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0i} e^{-i(\omega_i t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})} \quad (2.6)$$

$$\vec{E}_r(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0r} e^{-i(\omega_r t - \vec{k}_r \cdot \vec{r})} \quad (2.7)$$

$$\vec{E}_t(\vec{r}, t) = \vec{E}_{0t} e^{-i(\omega_t t - \vec{k}_t \cdot \vec{r})} \quad (2.8)$$

donde E_0 denota la amplitud, ω la frecuencia y k el número de onda. Teniendo en cuenta que en la frontera entre los dos medios las fases del campo reflejado, transmitido e incidente son iguales, se cumple:

$$[\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t]_{y=0} = [\vec{k}_r \cdot \vec{r} - \omega_r t]_{y=0} = [\vec{k}_t \cdot \vec{r} - \omega_t t]_{y=0} \quad (2.9)$$

por tanto, los tres campos deberán tener la misma dependencia funcional en t . Esto implica que las frecuencias de las tres ondas son coincidentes:

$$\omega_i = \omega_r = \omega_t \quad (2.10)$$

Por otro lado, como podemos ver en la Fig. 2.1, los vectores de onda $\vec{k}_i, \vec{k}_r, \vec{k}_t$ y $\hat{u}_n$, son coplanares, por lo que las componentes tangenciales de todas las magnitudes vectoriales son iguales, y se cumple:

$$k_i \sin \theta_i = k_r \sin \theta_r = k_t \sin \theta_t \quad (2.11)$$

De la primera igualdad de la ec. 2.11 se deduce que, al estar las ondas incidente y reflejada en el mismo medio, los módulos de sus vectores de onda serán iguales $k_i = k_r$. De esta manera se obtiene la *Ley de la reflexión*:

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.12)$$

De la otra igualdad de la ec. 2.11, teniendo en cuenta que en medios conductores y no conductores el vector de onda se relaciona con el índice de refracción complejo a través de la expresión:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} N^2 \quad (2.13)$$

y sustituyendo la ec. 2.13 en la ec. 2.11, obtenemos la *Ley de Snell de la refracción*:

$$N_2 \sin \theta_i = N_1 \sin \theta_t \quad (2.14)$$

2.2.2 Ecuaciones de Fresnel

Las ecuaciones de Fresnel relacionan las amplitudes complejas de las ondas reflejada y transmitida, con la amplitud compleja de la onda incidente, el ángulo de incidencia y los índices de refracción complejos de ambos medios. La Fig. 2.2 muestra la configuración de los vectores de ondas incidente, reflejado y transmitido, y la orientación de los campos eléctricos, cuando el campo eléctrico es perpendicular (s) o paralelo (p) al plano de incidencia (plano que contiene los vectores de onda de las tres ondas: incidente, reflejada y transmitida). Vamos a ver que estas componentes del campo eléctrico interaccionan de manera diferente con los medios materiales, lo que da lugar a los diferentes estados de polarización, que estudiaremos en más detalle en el epígrafe (2.3.1).

Los vectores E_{0i}^p , E_{0i}^s , E_{0r}^p , E_{0r}^s , E_{0t}^p y E_{0t}^s denotan las componentes paralelas (p) y perpendiculares (s) de las amplitudes de las ondas incidente, reflejada y transmitida, respectivamente.

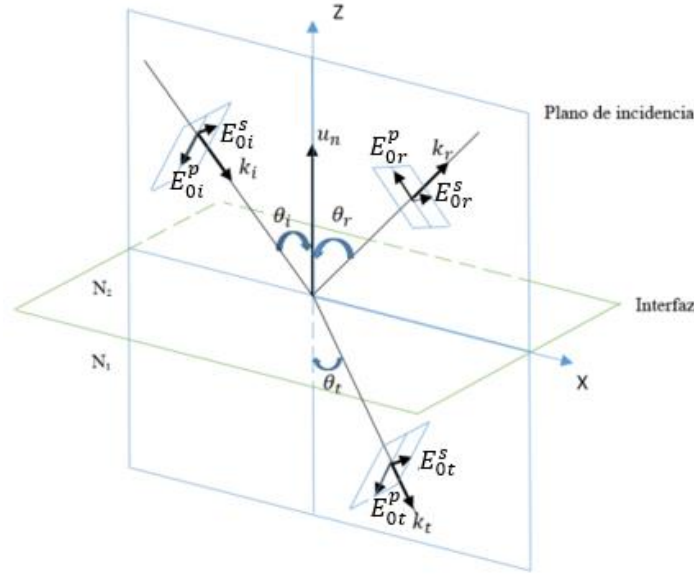


Figura 2.2: Onda plana que incide en la superficie de separación de dos medios con índices de refracción N_2 y N_1 .

Si consideramos que los dos medios son homogéneos, isótropos y no magnéticos, y aplicamos las condiciones de contorno que exigen continuidad en la frontera entre los medios para las componentes de los campos eléctrico $\vec{E}$ y magnético $\vec{H}$, obtenemos las ecuaciones de Fresnel para la reflectancia, ecs. 2.15 y 2.16, y para la transmitancia, ecs. 2.17 y 2.18 [51]:

$$r_{21}^p = \frac{E_{0r}^p}{E_{0i}^p} = \frac{N_1 \cos \theta_i - N_2 \cos \theta_t}{N_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t} \quad (2.15)$$

$$r_{21}^s = \frac{E_{0r}^s}{E_{0i}^s} = \frac{N_2 \cos \theta_i - N_1 \cos \theta_t}{N_2 \cos \theta_i + N_1 \cos \theta_t} \quad (2.16)$$

$$t_{21}^p = \frac{E_{0t}^p}{E_{0i}^p} = \frac{2 N_2 \cos \theta_i}{N_1 \cos \theta_i + N_2 \cos \theta_t} \quad (2.17)$$

$$t_{21}^s = \frac{E_{0t}^s}{E_{0i}^s} = \frac{2 N_2 \cos \theta_i}{N_2 \cos \theta_i + N_1 \cos \theta_t} \quad (2.18)$$

Estas ecuaciones expresan la reflectancia y transmitancia en términos de amplitud para las componentes del campo paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia y se cumplen en la interfaz entre los dos medios. Estas ecuaciones son válidas para cualquier material lineal (dieléctrico, metales, semiconductores).

Cabe destacar que hasta el momento hemos considerado que la interfaz entre los dos medios es completamente lisa. Sin embargo, hay casos en que la rugosidad de la interfaz no puede considerarse despreciable, lo que depende la longitud de onda. Esta cuestión se tratará en el siguiente apartado.

2.2.3 Rugosidad en una película delgada

En la óptica del UVE y UVL (10-200 nm), las pequeñas imperfecciones que se originan en la superficie del recubrimiento, en las intercaras de las láminas o en el propio sustrato se traducen en una disminución de la eficiencia de los recubrimientos con respecto al caso en que la superficie e intercaras son completamente lisas. Estas imperfecciones se conocen como rugosidad y provocan fenómenos de esparcimiento (*scattering*), que añade ruido, además de producir pérdidas de energía.

El efecto de la rugosidad lo podemos dividir en dos tipos: de largo y corto alcance, dependiendo de la distribución espectral de las frecuencias espaciales de la rugosidad. Una frecuencia espacial cuya longitud de onda asociada sea más larga que la longitud de onda de la radiación incidente produce esparcimiento de luz, que denominaremos en inglés como *scattering*, y se puede apreciar cuando el elemento óptico es iluminado con una fuente de luz intensa. La rugosidad con frecuencias espaciales asociadas a longitudes de onda más cortas comparadas con la longitud de onda de la radiación incidente no produce *scattering*, pero produce otros fenómenos que reducen la eficiencia de los recubrimientos ópticos, que son la degradación de la nitidez de las intercaras, y en el caso de los metales, la rugosidad de alta frecuencia espacial está íntimamente relacionada con la excitación de los conocidos como ‘plasmones superficiales’. Este fenómeno se puede describir matemáticamente a través del modelo de electrones libres de Drude [52] y se pone de manifiesto en la reflectancia [53], donde se observa una disminución de la misma en torno a la frecuencia del plasmón superficial, SP. Este fenómeno se abordará más detalladamente en el capítulo 5.

Existen diversos métodos directos o indirectos para obtener un valor de la rugosidad. Algunos de estos métodos son complejos. Veamos los métodos que he utilizado para evaluar la rugosidad de los recubrimientos que se presentan en este trabajo.

La función que mejor define la rugosidad de una superficie es la función llamada Densidad de Espectro de Potencias, que denominaré en inglés como *Power Spectral Density* (PSD). La PSD es la transformada de Fourier del perfil de la rugosidad y se obtiene como el módulo cuadrado de la transformada de Fourier de la topografía de la superficie tomada con respecto al plano medio $h(x,y)$. Según el análisis de Fourier, cualquier señal física se puede descomponer en varias frecuencias discretas o en un espectro de frecuencias en un rango continuo. La PSD, es por tanto una función que caracteriza la distribución de la rugosidad en una superficie o una interfaz en función de las frecuencias espaciales.

$$PSD(f_x, f_y) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L^2} \left| \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-L/2}^{L/2} h(x, y) e^{-2\pi i(f_x x + f_y y)} dx dy \right|^2 \quad (2.19)$$

donde f_x y f_y son las frecuencias espaciales en las direcciones x e y , respectivamente, L es la longitud de muestreo y $h(x, y)$ representa la altura del perfil de la superficie en cada punto de ella; esta altura se suele definir con respecto al plano medio. Cuando no se espera una dirección preferente para el crecimiento del recubrimiento, como será en nuestro caso para recubrimientos preparados por evaporación, se puede utilizar una forma isotrópica 2-D simplificada de la PSD expresándola en coordenadas polares y promediando sobre el ángulo azimutal θ :

$$PSD(f) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} PSD(f, \theta) d\theta \quad (2.20)$$

La PSD se puede obtener experimentalmente utilizando cualquier método que cuantifique perfiles superficiales como, por ejemplo, un microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*, AFM).

Como se ha dicho, el tamaño de la rugosidad cobra importancia en relación con la longitud de onda. Un parámetro básico de la descripción de la rugosidad es la rugosidad cuadrática media, σ , obtenida a partir de la distribución $h(x,y)$ referida al plano medio.

En el UVE/UVL la longitud de onda incidente varía desde alguna decena hasta dos centenas de nanómetros, por lo que, para que la rugosidad no sea muy limitante en términos de aplicaciones, es necesario que σ en general no exceda de uno o pocos nanómetros. Debye [54] y Waller [55], propusieron el modelo más simple que describe el efecto de la rugosidad en funciones como la transmitancia o reflectancia de una superficie con un único parámetro σ , y lo hace modificando los coeficientes de Fresnel:

$$r = r_0 e^{\left(\frac{-8\pi^2 \sigma^2 N_1^2 \cos^2 \theta_1}{\lambda^2}\right)} \quad (2.21)$$

$$t = t_0 e^{\left(\frac{-2\pi^2 \sigma^2 (N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2)^2}{\lambda^2}\right)} \quad (2.22)$$

donde r_0 y t_0 son los coeficientes de Fresnel para los mismos materiales en una intercara perfectamente lisa y el término exponencial expresa la modificación introducida por la presencia de rugosidad.

σ se puede obtener tanto por integración directa de $h(x,y)$ como a través de la PSD-2D [56]:

$$\sigma^2 = 2 \pi \int_0^\infty PSD(f) f df \quad (2.23)$$

Como podemos ver, la integración en la ec. 2.23 se realiza de 0 a ∞ , pero en la práctica estamos limitados a unas frecuencias mínima y máxima debido a las limitaciones experimentales, por lo que la ec. 2.23, se integra en un intervalo de frecuencias $f_{\min}$ y $f_{\max}$, que vienen limitados por el muestreo $L_{\min}$ y la longitud de barrido $L_{\max}$, donde $f_{\min} = \frac{1}{L_{\max}}$ y $f_{\max} = \frac{1}{L_{\min}}$. En algunos casos resulta útil dividir el intervalo de frecuencias espaciales en dos. Esto se basa en que en la literatura se ha encontrado que, dado un sustrato con un recubrimiento, la rugosidad de frecuencias por debajo de un cierto valor la genera principalmente el sustrato, mientras que la de frecuencias más altas la genera principalmente el recubrimiento [56, 57, 58]. A la frecuencia que separa estos dos rangos de frecuencias la llamaremos frecuencia de corte f_c . En el capítulo 5 nos encontramos varios casos en que esta división resulta práctica. De esta manera, la ec. 2.23 se puede descomponer de la siguiente manera:

$$\sigma^2 = 2\pi \int_{f_{min}}^{f_{max}} PSD(f) f df = 2\pi \int_{f_{min}}^{f_c} PSD(f) f df + 2\pi \int_{f_c}^{f_{max}} PSD(f) f df = \sigma_b^2 + \sigma_a^2 \quad (2.24)$$

donde σ_b y σ_a representarían una rugosidad de bajas y de altas frecuencias, respectivamente.

Por otro lado, los valores que se presentan de rugosidad en el capítulo 5 son el resultado de los ajustes de medidas de XRR; para ello, he usado el software IMD [59]. El programa permite tener en cuenta ciertas consideraciones sobre las intercaras del recubrimiento, por ejemplo, si la intercara es completamente rugosa/difusa, o una combinación de ambas (ver Fig. 2.3). Con el término difusa quiero decir que el índice de refracción N no varía bruscamente en la intercara, sino progresivamente a lo largo de una cierta longitud, que denominaré σ_d . En el caso de los rayos X, la intercara difusa produce una caída en la reflectancia análoga a la que se produce por rugosidad, de modo que el término difuso y rugoso se pueden componer de la forma:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_r^2 + \sigma_d^2} \quad (2.25)$$

donde σ_r se refiere a la contribución de rugosidad a través de la propia rugosidad, y σ_d se refiere a la contribución por difusión.

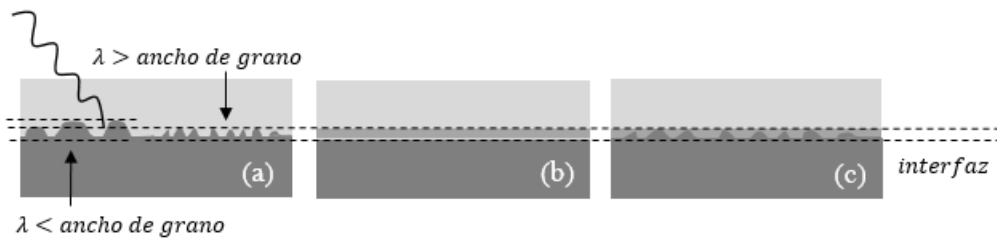


Figura 2.3: Intercara de un recubrimiento (a) completamente rugosa, (b) completamente difusa y (c) una mezcla de ambas.

La rugosidad de la superficie también se puede caracterizar lateralmente mediante la función de autocorrelación $ACF(\tau)$, que se define en el dominio espacial como:

$$ACF(\tau) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} h(r)h(r + \tau)dr \quad (2.26)$$

Esta función es una convolución que compara un conjunto de datos $h(r)$ con una versión trasladada de sí mismo $h(r + \tau)$ [60,61].

La longitud de autocorrelación, T , es la distancia a la que ACF disminuye desde su máximo a una fracción del mismo, tal que $1/e$ si la función tiene un comportamiento exponencial. El significado físico de T está relacionado con la presencia de una frecuencia lateral dominante, como puede ser el ancho medio del grano en una lámina delgada. Para superficies rugosas aleatorias, se utilizan dos funciones comunes para ajustar la función de autocorrelación: la función gaussiana y la función exponencial. Se puede usar una función algo más general, que contiene a las anteriores [62,63]:

$$ACF(\tau) = ACF(0)e^{-\left|\frac{\tau}{T}\right|^{2\alpha}} \quad (2.27)$$

donde α especifica el tipo de distribución estadística de las irregularidades superficiales: $\alpha = 1$ para la distribución Gaussiana y $\alpha = 1/2$ para distribución exponencial.

2.2.4 Reflexión y transmisión en multicapas

Consideremos una lámina de índice N_1 inmersa entre dos medios de índices N_0 y N_2 . La Fig. 2.4 muestra un esquema de las reflexiones múltiples que se producen en el interior de la lámina. Abelès realizó estudios pioneros en el cálculo de la propagación de la luz en multicapas [64].

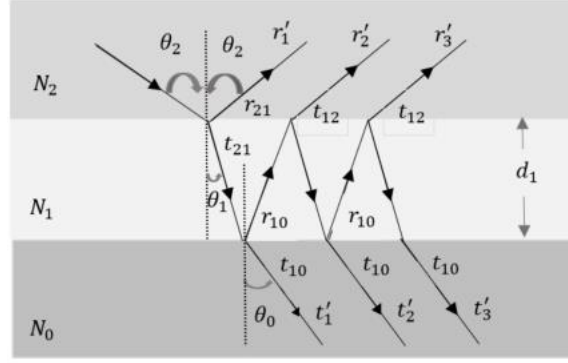


Figura 2.4: Reflexiones múltiples en las intercaras de una lámina de índice N_1 inmersa entre dos medios de índices de refracción N_0 y N_2 . He supuesto por simplicidad que la lámina de índice N_0 es infinitamente gruesa.

Se puede calcular el coeficiente de reflexión efectivo para la amplitud de la lámina de índice de refracción N_1 y espesor d_1 como la suma de las amplitudes de todos los rayos reflejados en las intercaras de la lámina [65]. Por tanto, podemos obtener la resultante en amplitud del haz reflejado como:

$$r_1 = \sum_{N=1}^{\infty} r'_N = r_{21} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{2i\beta_1} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{2i\beta_1}(r_{12}r_{10}e^{2i\beta_1}) + \dots \quad (2.28)$$

donde se ha definido $\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} (N_1 d_1 \cos \theta_1)$ y se ha tenido en cuenta que $r_{12}r_{10}e^{2i\beta_1} = x$, y dado que $|x| < 1$, podemos calcular la suma de la ec. 2.28 como:

$$\sum_{N=0}^{\infty} a x^N = \frac{a}{1-x} \quad (2.29)$$

Aplicando que $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$ y $r_{12} = -r_{21}$, obtenemos el coeficiente de reflexión efectivo para la amplitud de la lámina:

$$r_1 = \frac{r_{21} + r_{10}e^{2i\beta_1}}{1 + r_{10}r_{21}e^{2i\beta_1}} \quad (2.30)$$

De igual manera podemos obtener el coeficiente de transmisión efectivo en amplitud de la lámina como:

$$t_1 = \frac{t_{10}t_{21} e^{i\beta_1}}{1+r_{10}r_{21}e^{2i\beta_1}} \quad (2.31)$$

Si generalizamos las expresiones anteriores al caso de una ML de m láminas, hay que ir calculando los coeficientes de reflexión y transmisión en amplitud para cada una de las láminas que componen la ML, empezando por la lámina más profunda y siguiendo hasta la más externa. De esta forma, obtenemos los coeficientes de reflexión y transmisión en amplitud de una ML, que para el caso de m láminas, la reflectancia y transmitancia equivalentes serán (r_m, t_m) . La Fig. 2.5 muestra el esquema de esta configuración.

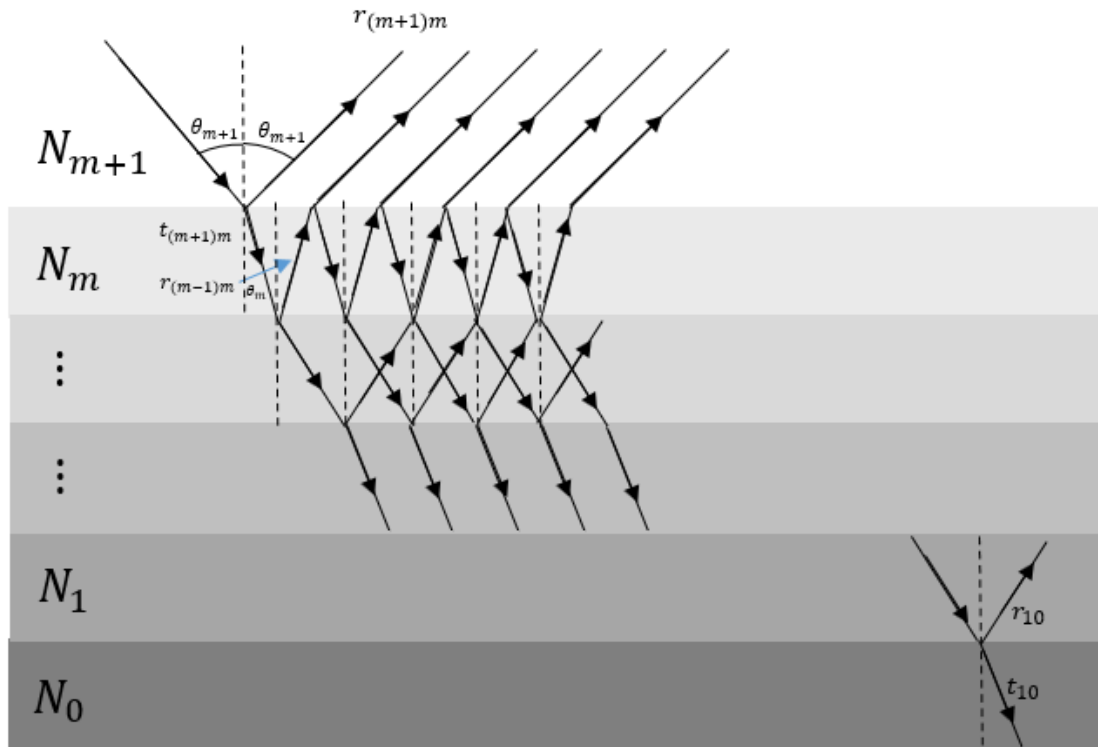


Figura 2.5: Esquema de reflexiones múltiples en una ML de m -láminas inmersa en dos medios de índices N_0 y N_{m+1} .

El cálculo empieza por la lámina más profunda de índice N_1 , inmersa en dos medios de índices N_0 y N_2 , con lo que calculamos los r_1 y t_1 obtenidos anteriormente. Se sigue con una lámina de índice N_2 inmersa entre dos medios de índices N_0 y N_3 , donde los coeficientes r_{21} y t_{21} se sustituyen por los coeficientes obtenidos para la lámina anterior (r_1 y t_1) y se obtiene r_2 y t_2 , etc. De esta forma se puede simplificar la ML a una lámina de índice N_m , inmersa en dos medios de índices N_0 y N_{m+1} donde los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud en la intercara inferior serán r_{m-1} y t_{m-1} . Por tanto, los coeficientes de reflexión y transmisión para la amplitud de cada lámina que incorpora las reflexiones en las láminas más profundas vendrán dados por:

$$r_j = \frac{r_{(j+1)j} + r_{j-1} e^{2i\beta_j}}{1 + r_{j-1} r_{(j+1)j} e^{2i\beta_j}} \quad (2.32)$$

$$t_j = \frac{t_{(j-1)j} t_{(j+1)j} e^{i\beta_j}}{1 + r_{j-1} r_{(j+1)j} e^{2i\beta_j}} \quad (2.33)$$

donde $\beta_j = \frac{2\pi}{\lambda} (N_j d_j \cos \theta_j)$ con $j = 1, \dots, m$. Los ángulos $\theta_1, \dots, \theta_{j+1}, \dots, \theta_{m+1}$ se pueden calcular a partir de la *ley de Snell*:

$$N_0 \sin \theta_0 = N_{j+1} \sin \theta_{j+1} = N_{m+1} \sin \theta_{m+1} \quad (2.34)$$

De hecho, las expresiones 2.32 y 2.33 se pueden generalizar para cada componente de polarización s o p.

2.2.5 Reflectancia y transmitancia de una multicapa

La reflectancia R y transmitancia T son dos magnitudes adimensionales que miden la relación de flujo de energía reflejado J_r y/o transmitido J_t por una ML con respecto al flujo incidente J_i . A menudo, de manera coloquial se suele emplear el término intensidad en lugar de flujo. Matemáticamente se expresan de la forma:

$$R = \frac{J_r}{J_i} = \frac{|E_{0r}|^2}{|E_{0i}|^2} = |r_m|^2 \quad (2.35)$$

$$T = \frac{J_t}{J_i} = \frac{N_0 \cos \theta_0}{N_{m+1} \cos \theta_{m+1}} \frac{|E_{ot}|^2}{|E_{oi}|^2} = \frac{N_0 \cos \theta_0}{N_{m+1} \cos \theta_{m+1}} |t_m|^2 \quad (2.36)$$

donde r_m y t_m corresponden a los coeficientes obtenidos con las ecs. 2.32 y 2.33. Tanto la reflectancia como la transmitancia dependen de la polarización del haz, por lo que es conveniente expresarlas en función de las componentes de polarización p y s al plano de incidencia. Para calcular la reflectancia y la transmitancia conjunta de las dos componentes, necesitamos conocer el grado de polarización de la radiación incidente. El grado de polarización f se define en función de la fracción del flujo o intensidad incidente con la componente del campo eléctrico paralela y perpendicular, I_p y I_s , respectivamente, como:

$$f = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s} \quad (2.37)$$

De esta forma, podemos calcular la reflectancia en función de sus componentes:

$$R = \frac{1+f}{2} R_p + \frac{1-f}{2} R_s \quad (2.38)$$

Análogamente para la transmitancia:

$$T = \frac{1+f}{2} T_p + \frac{1-f}{2} T_s \quad (2.39)$$

Experimentalmente, la reflectancia y la transmitancia se pueden medir directamente como el flujo de energía reflejado y/o transmitido por la muestra con respecto al flujo de energía incidente. En este trabajo, se han medido la reflectancia o transmitancia en todos los recubrimientos que se han preparado.

2.2.6 Ley de Beer-Lambert

La *ley de Beer-Lambert* es una relación empírica que relaciona la absorción de la luz con el coeficiente k del material. A continuación, vamos a abordar un caso sencillo para obtenerla.

Consideremos una onda que atraviesa una lámina de índice N y espesor d , inmersa en vacío (considerando en la Fig. 2.4 que $N_0 = N_2 = 1$). En el caso de incidencia normal ($\theta_i = 0^\circ$) la polarización no influye y por tanto no hay que distinguir entre componentes. Suponiendo que las reflexiones internas son despreciables ($r_{10} = 0$), obtenemos:

$$r_1 = \frac{r_{21} + r_{10}e^{2i\beta_1}}{1 + r_{10}r_{21}e^{2i\beta_1}} \cong r_{21} \rightarrow R = |r_1|^2 \quad (2.40)$$

$$t_1 = \frac{t_{10}t_{21}e^{i\beta_1}}{1 + r_{10}r_{21}e^{2i\beta_1}} \cong t_{10}t_{21}e^{2i\beta_1} \rightarrow T = |t_1|^2 \cong |t_{10}t_{21}|^2 \cdot e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d} \quad (2.41)$$

Considerando que los medios 2 y 0 de la Fig. 2.4 son los mismos (el vacío), y usando las relaciones:

$$t_{10} = t_{12} \rightarrow t_{10}t_{21} = 1 - r_{21}^2 \quad (2.42)$$

Obtenemos, la *Ley de Beer-Lambert*:

$$T \cong (1 - 2\text{Re}(r_{21})^2 + R^2) \cdot e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d} \cong e^{-\frac{4\pi k}{\lambda}d} \quad (2.43)$$

Donde Re , representa la parte real del número complejo $(r_{21})^2$. Esta ley es válida siempre y cuando las reflexiones internas (vacío-película, o película-sustrato) sean despreciables. Cuando la reflectancia no es pequeña, pero es relativamente insensible a variaciones de espesor de la lámina, podemos usar la ec. (2.43) en el cálculo de constantes ópticas, tal como aparece en el epígrafe (4.2.3).

2.2.7 Ángulo de Brewster

En 1812 Brewster descubrió que cuando las direcciones de los haces reflejados y transmitidos formaban un ángulo de 90° , el haz de luz reflejada resultaba polarizado linealmente. A este ángulo se lo denominó de Brewster, θ_B .

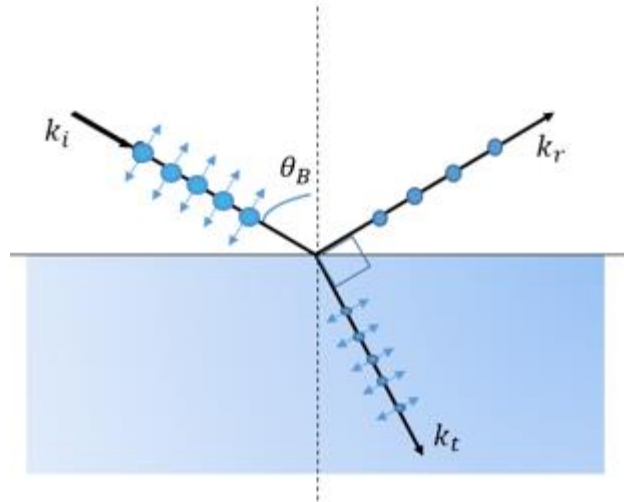


Figura 2.6: Esquema de polarización de la radiación cuando el haz incide con ángulo de Brewster.

Cuando un haz incide sobre la superficie de separación entre dos medios transparentes bajo el ángulo θ_B , la componente paralela del haz reflejado se anula. Como consecuencia de ello, el haz reflejado estará linealmente polarizado en la dirección perpendicular al plano de incidencia y es independiente del tipo de polarización del haz incidente (Véase Fig. 2.6). En el caso particular de un haz incidente linealmente polarizado en la dirección paralela al plano de incidencia, el haz reflejado se anula completamente para θ_B . En este caso, se produce una transmisión total del haz incidente al segundo medio.

En el caso de medios no magnéticos el ángulo de refracción θ_t , es el ángulo complementario al ángulo de polarización θ_t , esto es:

$$\text{sen } \theta_t = \cos \theta_i \quad (2.44)$$

Teniendo esto en cuenta y aplicando la Ley de Snell

$$n_i \sin \theta_i = n_t \cos \theta_i \quad (2.45)$$

Obtenemos la expresión matemática que relaciona el ángulo de Brewster, con los índices de refracción de ambos medios:

$$\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i} \quad (2.46)$$

La capacidad de polarizar la radiación cuando un rayo incide con este ángulo en medios transparentes o muy poco absorbentes se utiliza frecuentemente. En este trabajo será utilizado en el cálculo de constantes ópticas a través de un novedoso método experimental en el que este ángulo juega un papel importante.

2.3 Fundamentos de la elipsometría

2.3.1 Teoría de la polarización

Supongamos una onda electromagnética que se propaga por un medio. Los campos $\vec{E}$ y $\vec{H}$ son perpendiculares entre sí y el producto vectorial de estos nos da el conocido vector de Poynting, cuyo módulo representa el flujo de energía que atraviesa una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda electromagnética, y cuya dirección y sentido corresponden con el de la de propagación de la onda $\hat{S}$, es decir, en medios isótropos, $\vec{E}$, $\vec{H}$ y $\hat{S}$ son perpendiculares. La Fig. 2.7 muestra la propagación de una onda linealmente polarizada con el vector campo eléctrico vibrando en la dirección $\hat{Y}$; en este caso he supuesto que el campo eléctrico no tiene componente x.

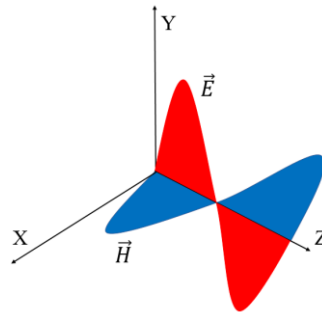


Figura 2.7: Esquema de propagación de una onda plana linealmente polarizada vibrando en la dirección Y.

Si consideramos el caso en que los campos tienen dos componentes, el campo eléctrico total es la suma de las componentes de los campos en las direcciones X e Y [66].

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) \quad (2.47)$$

En general, estas dos componentes pueden tener un desfase fijo entre ellas:

$$E_x(z, t) = E_{0x} \cos(\omega t - kz) \quad (2.48)$$

$$E_y(z, t) = E_{0y} \cos(\omega t - kz + \delta) \quad (2.49)$$

donde δ es el desfase entre las componentes x e y del campo eléctrico, y suele cargarse a una de las componentes, normalmente a y.

La polarización de la luz ocurre como consecuencia de dicho campo eléctrico. El extremo de E va describiendo un lugar geométrico en el espacio, concretamente se propaga como un elipsoide, que en coordenadas cartesianas podemos expresar como [66, 67]:

$$\frac{E_x^2}{E_{0x}^2} + \frac{E_y^2}{E_{0y}^2} - \frac{2E_xE_y}{E_{0x}E_{0y}} \cos \delta = \sin^2 \delta \quad (2.50)$$

Es decir, es la superposición de dos ondas de la misma frecuencia con vectores eléctricos perpendiculares, pero con un desfase δ entre las componentes del campo. Esta superposición de dos ondas determina el estado de polarización de la onda resultante. La Fig. 2.8 muestra los diferentes estados de polarización de la luz según el desfase entre componentes. Se pueden dar los siguientes casos:

Si $\delta = 0$ ó $\pi \rightarrow$ Luz linealmente polarizada

Si $\delta \in (0 - \pi) \rightarrow$ Luz elípticamente polarizada dextrógira

Si $\delta \in (\pi - 2\pi) \rightarrow$ Luz elípticamente polarizada levógira

Si $\delta = \frac{\pi}{2} \rightarrow$ Luz circularmente polarizada dextrógira (caso particular de luz elípticamente polarizada con $E_{0x}=E_{0y}$)

Si $\delta = \frac{3\pi}{2} \rightarrow$ Luz circularmente polarizada dextrógira

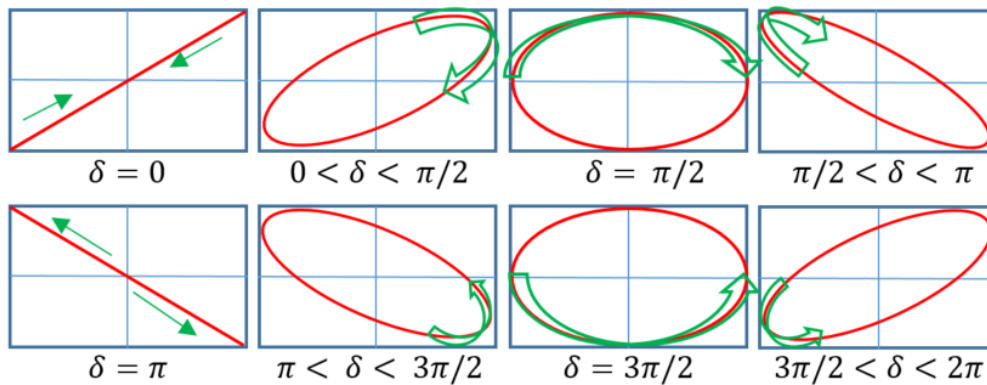


Figura 2.8: Estados de polarización de la luz para diferentes desfases entre componentes del campo eléctrico.

Como podemos ver en la Fig. 2.8, cuando $0 < \delta < \pi$, E gira en sentido horario y se denomina giro dextrógiro. Por el contrario, Si $\pi < \delta < 2\pi$, E gira en sentido anti horario y se denomina giro levógiro.

Una onda plana de luz natural es un conjunto de ondas electromagnéticas que se propagan en una dirección con sus vectores eléctricos orientados al azar, de tal modo que todas las direcciones de vibración son igualmente probables. Existen dos elementos básicos que permiten modificar la polarización de un haz de luz: los polarizadores lineales y los retardadores. Los polarizadores lineales son dispositivos ópticos que permiten seleccionar de todas las ondas orientadas al azar (luz no polarizada), la que vibra en una cierta dirección y así producen luz linealmente polarizada a partir de luz natural. Los retardadores son dispositivos ópticos que introducen un desfase entre las componentes perpendiculares del campo eléctrico.

2.3.2 Elipsometría.

La elipsometría es una técnica basada en el estudio de los cambios de polarización que sufre un haz cuando es reflejado sobre la superficie de una muestra. Esta técnica proporciona información sobre las constantes ópticas n y k de los materiales y sus espesores.

La elipsometría determina la relación de reflectancias en amplitud según la ec. 2.51, es decir, determina la ratio de la amplitud de polarización para los dos estados de polarización:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.51)$$

Las medidas elipsométricas se expresan en función de los parámetros ψ y Δ , definidos por las siguientes relaciones matemáticas:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\varphi_p - \varphi_s)} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (2.52)$$

donde se han empleado las componentes de polarización de la luz reflejada expresadas en forma de módulo y fase:

$$r_p = |r_p| e^{i\varphi_p} \quad (2.53)$$

$$r_s = |r_s| e^{i\varphi_s} \quad (2.54)$$

$\tan \Psi$ es el módulo y Δ la fase de la ratio compleja ρ . Entre Δ y Ψ describen el estado de polarización de la luz para una longitud de onda dada tras reflejarse en la muestra. Como podemos ver en la Fig. 2.9, Ψ corresponde al ángulo de la primera diagonal del rectángulo en el cual está inscrita la elipse de polarización, mientras que, Δ es la diferencia de fase entre las ondas s y p , y $\cos \Delta$ está relacionado con la excentricidad de la elipse.

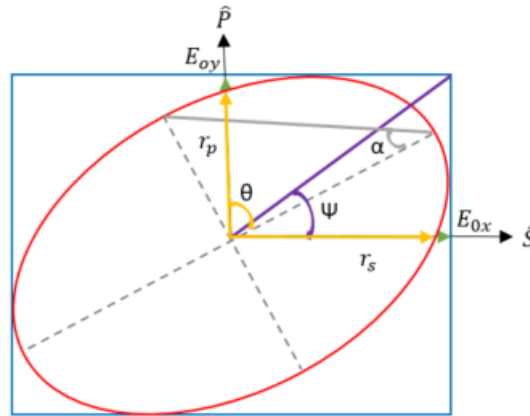


Figura 2.9: Configuración de los ángulos elipsométricos y las componentes de polarización para la luz reflejada.

La Fig. 2.10 muestra un esquema del sistema óptico que compone un elipsómetro. Vamos a considerar el caso de un elipsómetro espectroscópico de polarizador giratorio (RPE, *Rotating Polarizer Ellipsometer*) [68] que coincide con el tipo de elipsómetro del que disponemos en el laboratorio. El elipsómetro consta principalmente de dos brazos: el brazo de polarización y el brazo analizador. El brazo de polarización posee un polarizador lineal giratorio (que usualmente gira a una frecuencia de 6 Hz) del que emerge luz linealmente polarizada. El brazo analizador consta de un polarizador que puede estar en un ángulo fijo o girando; se encarga de analizar la luz reflejada y por tanto el cambio de estados de polarización producido tras la reflexión del haz sobre la lámina problema. Algunos elipsómetros incorporan la posibilidad de utilizar un compensador. Este tipo de dispositivos suelen ser láminas retardadoras tipo $\lambda/4$ y se utilizan para introducir un desfase de 90° entre las ondas s y p con el fin de favorecer que r_p/r_s sea más dependiente en Δ .

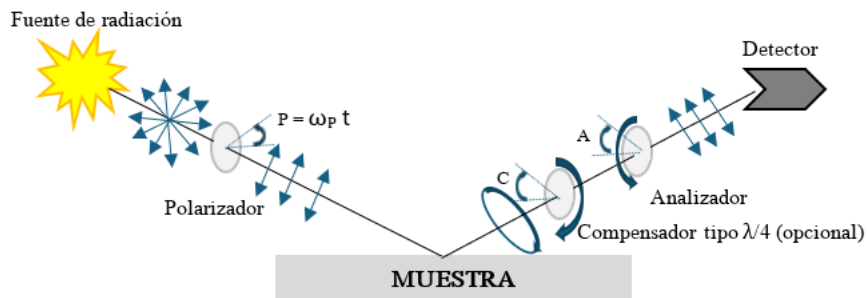


Figura 2.10: Esquema de funcionamiento de un elipsómetro espectroscópico de polarizador giratorio.

El análisis del cambio de estado de polarización que sufre la luz tras reflejarse en una muestra requiere de un formalismo matemático. Los más usuales son el formalismo de Jones [69] y de Stokes [70].

La elipsometría es una técnica no invasiva y nos permite analizar las propiedades de los materiales de un recubrimiento de una manera rápida y concisa.

Capítulo 3: Equipos experimentales y metodología

En este capítulo se presentan los equipos experimentales utilizados y la metodología que he seguido a lo largo del desarrollo de este trabajo de investigación. El primer epígrafe está dedicado a las tareas previas a la deposición del recubrimiento óptico, atendiendo especialmente al diseño, la preparación previa del sustrato y las fuentes de deposición, así como la preparación de la cámara donde se ejecuta la deposición. El epígrafe 2 está dedicado a la caracterización de los recubrimientos, donde se presentan los equipos experimentales que he utilizado. Este epígrafe se divide en dos: uno dedicado a los equipos disponibles en las instalaciones de GOLD y otro dedicado a los equipos experimentales externos utilizados para completar la caracterización de los recubrimientos preparados. La secuencia de procesos experimentales coincide con el orden de aparición en la estructura del capítulo.

3.1 Diseño, preparación y deposición de recubrimientos ópticos

A continuación, se describe la metodología y el equipo utilizado para diseñar y depositar los recubrimientos.

3.1.1 Diseño del recubrimiento óptico

Como se dijo en el capítulo 1, cada aplicación requiere de uno o varios recubrimientos con una cierta respuesta que permitan realizar observaciones válidas en el campo de estudio. Para ello, es necesario crear un modelo o diseño del recubrimiento óptico que satisfaga los requisitos espectrales, angulares y de polarización particulares para cada aplicación, es decir, hay que tener en cuenta factores como: de qué forma va a operar (reflectancia, transmitancia, o ambos), el tipo de sustrato y sus características, la elección de materiales para el recubrimiento con las propiedades ópticas deseadas, la(s) longitud(es) de onda, el (los) ángulo(s) de incidencia y la polarización. En condiciones particulares, puede ser necesario considerar otros aspectos, como los coeficientes de expansión térmica de las láminas y/o sustrato o su compatibilidad en términos de stress con el recubrimiento óptico.

La elección idónea del sustrato es primordial según la aplicación (y el objetivo) del recubrimiento que se vaya a preparar. Además, hay que considerar la rugosidad del sustrato, así como su pulido, y su resistencia a la degradación. Siempre que sea posible, se eligen sustratos estables. Por otro lado, es necesario tener en cuenta tanto la estabilidad como la adherencia de la lámina en contacto con el sustrato. Si el recubrimiento opera por transmitancia se debe elegir un sustrato transparente en el intervalo de trabajo. En la Fig. 3.1 se muestra la imagen de algunos tipos de sustratos que he utilizado en este trabajo: vidrio flotado, oblea de Si, monocristales de MgF_2 y LiF . La imagen del sustrato de vidrio flotado presenta un tono azulado que corresponde con una lámina protectora, que además indica la cara que debe estar en contacto con el recubrimiento.

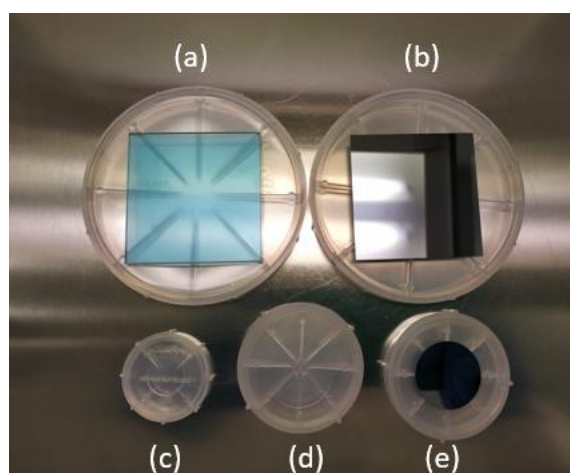


Figura 3.1: Imagen de los tipos de sustratos utilizados en este trabajo de investigación. (a) Vidrio flotado, (b) Si, (c) MgF_2 , (d) LiF y (e) oblea de Si.

Sobre el sustrato se deposita un recubrimiento que satisfaga las necesidades ópticas requeridas para cada aplicación particular. La elección de los materiales para el recubrimiento debe hacerse principalmente atendiendo a las propiedades ópticas de estos, es decir, sus coeficientes n y k . Para elaborar el diseño óptico del recubrimiento, he usado dos programas: OpenFilters [71] e IMD [59]. Se trata de dos paquetes de softwares libres que incorporan las ecuaciones de Fresnel para la reflexión y transmisión y estas mismas ecuaciones con la generalización para incorporar el efecto de la rugosidad [72,73]. Estos softwares también disponen del cálculo iterativo que implica el diseño de las MLs, y un amplio banco de constantes ópticas al que hemos añadido una extensa colección de constantes ópticas obtenidas por el grupo GOLD; además, estos programas disponen de

algoritmos de diseño avanzado, así como algoritmos genéticos para el ajuste de modelos a datos experimentales [74,75]. La Fig. 3.2 muestra una imagen de la interfaz de estos dos softwares.

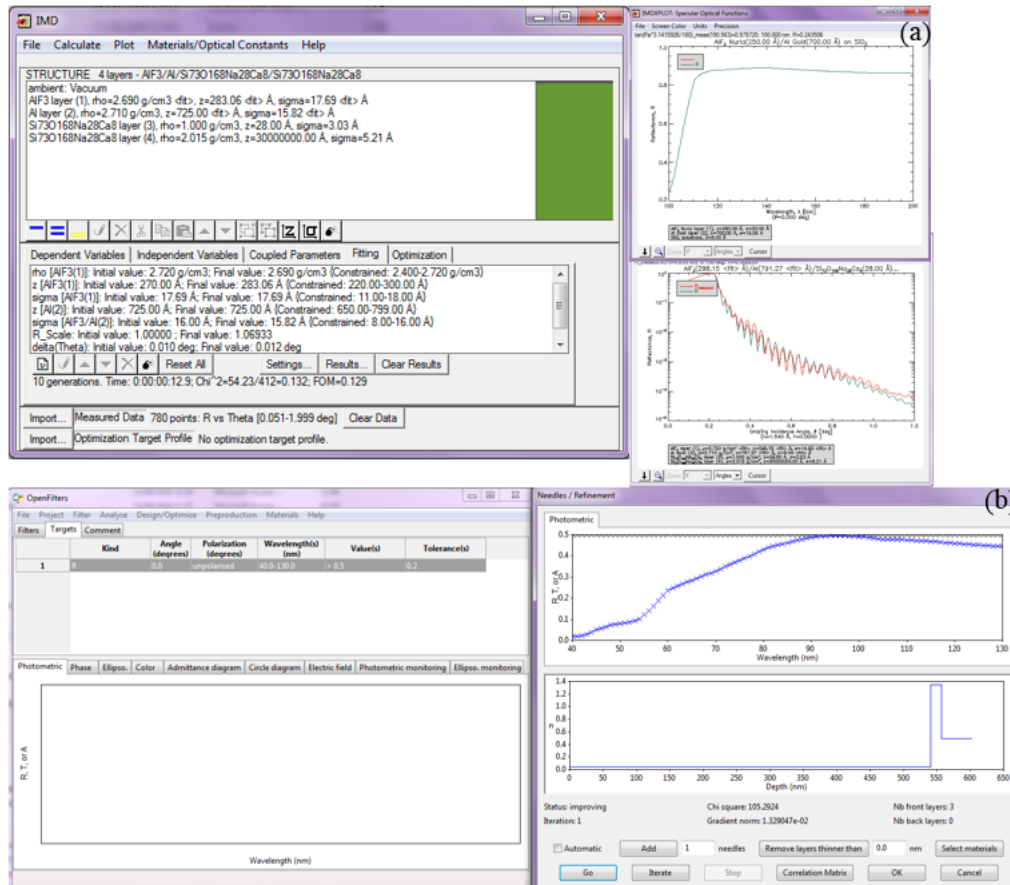


Figura 3.2: Interfaz de los softwares utilizados para el diseño y los ajustes de las medidas experimentales (a) IMD y (b) OpenFilters.

3.1.2 Técnica de deposición de láminas delgadas: evaporación térmica

Existen diversas técnicas para depositar materiales en forma de láminas delgadas. En este trabajo he usado la deposición física en fase vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD), concretamente, deposición por evaporación térmica convencional. Esta técnica consiste en calentar un elemento resistivo por efecto Joule, que a su vez calienta el material sólido que queremos depositar. Cada material en fase sólida o líquida tiende a estar en equilibrio con un vapor del mismo material, que se manifiesta en una presión llamada presión de vapor. Esta presión de vapor depende de la temperatura, y aumenta con ella. Dependiendo de la naturaleza de los materiales, estos pueden sublimar ($T_{\text{fusión}} > T_{\text{evap}}$); esto es, alcanzan

una presión de vapor suficiente antes de que se produzca su fusión, o evaporar ($T_{\text{evap}} > T_{\text{fusión}}$), la presión de vapor necesaria se adquiere una vez fundido el material, donde $T_{\text{fusión}}$ representa la temperatura de fusión del material, que es fija y está tabulada, mientras que T_{evap} representa la temperatura a la que el material se evapora o sublima al ritmo adecuado para la deposición de una lámina. La Fig. 3.3 muestra un gráfico de la presión de vapor en función de la temperatura para el Al y el AlF_3 [76]. Los elementos resistivos suelen ser metales de elevado punto de fusión, que se suelen llamar metales refractarios. Entre los principales se encuentran: el wolframio o tungsteno, W, el molibdeno, Mo, y el tántalo, Ta, con temperaturas de fusión por encima de 2600 K. En este trabajo de investigación he usado como elementos resistivos o fuentes de evaporación: cestillas de W para AlF_3 y fuentes de filamentos de W diseñadas y fabricadas en GOLD para el Al [77]. Cuando los materiales a depositar pasan a estado gaseoso crean una pluma de vapor centrada en la normal de la fuente que alcanza el sustrato y se condensa sobre él formando una lámina delgada. Los átomos y/o moléculas del flujo de vapor alcanzan el sustrato con energías típicas del orden de una fracción de eV. La Fig. 3.4 muestra un esquema de esta técnica de deposición y una imagen de los elementos resistivos utilizados como fuentes.

En los procesos de deposición por evaporación térmica se pueden necesitar temperaturas muy altas para sublimar/evaporar los materiales, a la que la mayoría de estos se oxidarían si estuviesen en contacto con el oxígeno u otros gases del aire, como, por ejemplo, el vapor de agua. Por esta razón, los procesos de deposición por PVD se realizan en vacío. Además, el vacío permite que los átomos y moléculas recorran el trayecto desde la fuente al sustrato sin experimentar ningún choque en comparación de si se realizase en atmósfera ambiente, de manera que los/las átomos/moléculas alcanzan el sustrato sin perder energía y la deposición es direccional.

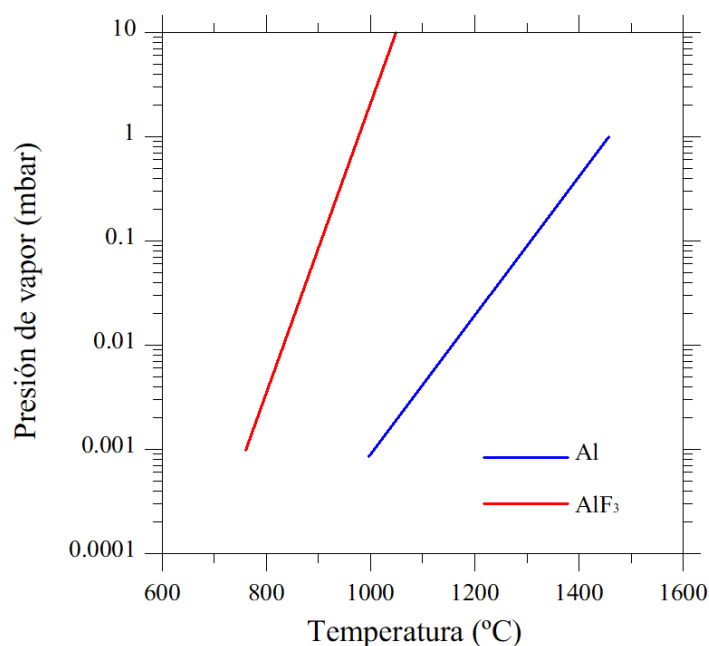


Figura 3.3: Presión de vapor frente a temperatura del Al y AlF_3 .

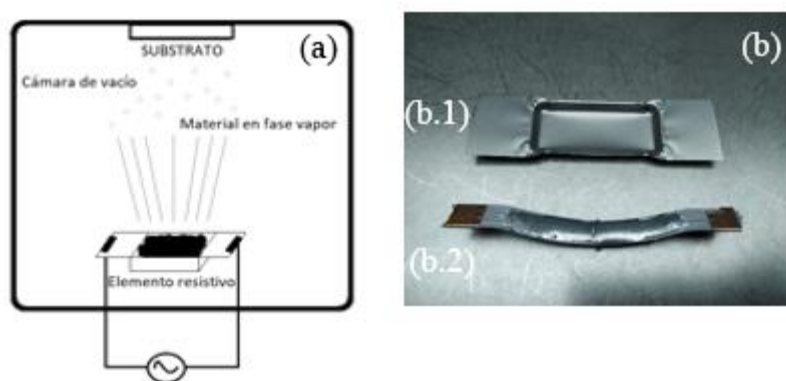


Figura 3.4: (a) esquema de deposición por evaporación térmica. El elemento resistivo es una cajita de un metal refractario. (b) imagen de los elementos resistentes utilizados para evaporar: (b.1) cestilla de W para el AlF_3 y (b.2) fuente de filamentos de W para el Al, ya impregnada.

3.1.3 Preparación del sustrato y del equipo de deposición

Antes de comenzar este epígrafe, me referiré a la condición de salas limpias en las que realicé los trabajos experimentales en las instalaciones del grupo. El polvo y demás partículas del ambiente son muy destructivas para los instrumentos ópticos, en particular para los recubrimientos, aún más cuando estas partículas se depositan sobre el sustrato antes de la deposición del recubrimiento. Un dato muy importante es que el tamaño de las partículas de polvo (diámetros de μm o mayores) suele ser órdenes de magnitud

superior a la longitud de onda incidente. Por ello, los trabajos de limpieza, observación, deposición y caracterización en el UVL de las muestras que se presentan en este trabajo se llevaron a cabo en salas limpias. En estas salas, para conseguir una atmósfera con una cantidad reducida de partículas, se hace pasar el aire entrante por unos filtros que eliminan las partículas mayores de un cierto tamaño. Los más habituales son los filtros HEPA (*High Efficiency Particulate Air*), que son los que se utilizan en los laboratorios GOLD y son eficientes en bloquear partículas de diámetro superior a 0.3 μm . Por otro lado, el operario de sala limpia también debe cumplir una serie de requisitos en su indumentaria para no contaminar la sala con el polvo y partículas presentes en la ropa, pelo, etc, para lo que se cubrirá con material específico para salas limpias. Las salas limpias se clasifican según el número de partículas de polvo y su tamaño, lo que se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Estándares de salas limpias FED STD 209E de EEUU

Partículas máximas/ft ³						
Clase	$\geq 0.1\mu\text{m}$	$\geq 0.2\mu\text{m}$	$\geq 0.3\mu\text{m}$	$\geq 0.5\mu\text{m}$	$\geq 5\mu\text{m}$	Equivalencia Norma ISO
1	35	7	3	1		ISO3
10	350	75	30	10		ISO4
100				100		ISO5
1000				1000	7	ISO6
10000				10000	70	ISO7
100000				100000	700	ISO8

El grupo GOLD dispone de dos salas limpias: una de norma ISO-6 y otra de norma ISO-8. La limpieza del sustrato, la observación de este y la deposición se realizaron en la sala limpia de norma ISO-6, mientras que la medida de la reflectancia o transmitancia en el UVL y UVE de las muestras se llevó a cabo en la sala limpia de norma ISO-8.

Sigamos con el proceso experimental; una vez que se dispone de un diseño óptico, procedemos a la preparación del recubrimiento. Comenzamos con la limpieza del sustrato, que es una tarea esencial, ya que las motas de polvo, fibras o los residuos que puedan quedar en el sustrato tras la limpieza introducen irregularidades superficiales que crean rugosidades locales adicionales a las del propio recubrimiento, y puedan causar a largo plazo una degradación acelerada o fallo estructural del recubrimiento. Estas irregularidades localizadas en la muestra inducen *scattering*, generando pérdidas de

radiación y luz esparcida. Esta es una de las principales razones por la que es recomendable operar en sala limpia. La Fig. 3.5 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, SEM, donde se muestra una irregularidad en la lámina más superficial debida, probablemente, a alguna mancha de secado en el sustrato previa deposición. En caso de ser una partícula de polvo, es más pequeña que las partículas filtradas por los filtros HEPA.

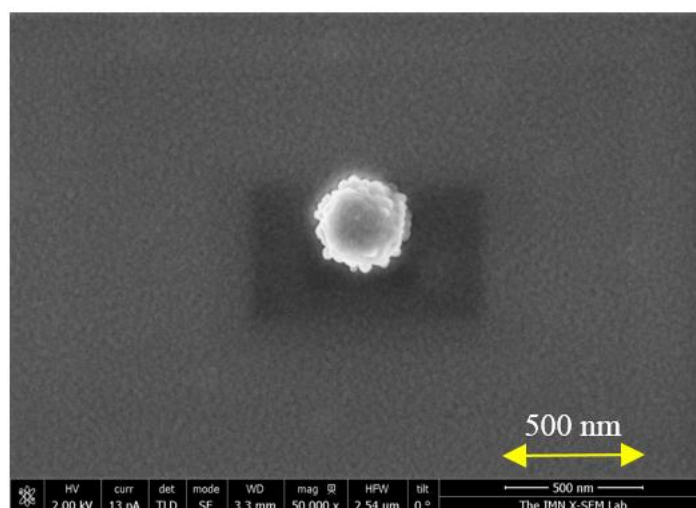


Figura 3.5: Imagen de SEM de una irregularidad en el recubrimiento, debido probablemente a un resto del secado del disolvente orgánico utilizado en la limpieza.

Previamente a la limpieza del sustrato, con el microscopio óptico en configuración de reflexión en campo oscuro hacemos una inspección preliminar de los posibles contaminantes, imperfecciones y/o líneas de pulido que pueden contener los sustratos. Como resultado se obtiene una imagen brillante de las imperfecciones de la muestra sobre un fondo oscuro. En el caso de que el sustrato presente daños de fábrica, se descarta inmediatamente. La limpieza se lleva a cabo mediante la inmersión del sustrato en disolventes orgánicos de alta pureza (metanol, acetona y/o alcohol isopropílico). La elección del disolvente depende del sustrato y de los desperfectos o residuos que el disolvente pueda dejar tras los lavados [78]. El lavado consiste en la inmersión del sustrato en el disolvente elegido dentro de un recipiente que, en algunos casos, porta un sistema de sujeción para los sustratos, el conjunto se introduce en una cubeta de ultrasonidos, ver Fig. 3.6. Se practican típicamente tres lavados de este tipo durante tres minutos cada uno de ellos; entre lavados, y tras la completa evaporación del disolvente, se inspecciona la evolución de la limpieza con ayuda del microscopio óptico. Después

del tercer lavado, y si la observación muestra un sustrato suficientemente limpio, se procede a cargar el sustrato en la cámara de deposición.



Figura 3.6: Cubeta de ultrasonidos con el sistema de limpieza de muestras.

Otra de las tareas es la de preparar las fuentes de deposición. Los materiales utilizados requieren de una preparación previa para favorecer la sublimación óptima o la fusión homogénea y evitar, en la medida de lo posible, la migración del material fuera de la cestilla cuando está caliente. En el caso del AlF_3 , así como para el MgF_2 , que se adquieren en un formato que incluye cristales de un tamaño que típicamente tiene varios milímetros de diámetro, es conveniente reducirlos a partículas de menor tamaño. Para ello, se utiliza un mortero de ágata hasta convertirlo en polvo fino, con el objeto de que esas partículas tengan un contacto térmico mejor con el fondo de la cestilla.

En el caso del Al, se utiliza una fuente de hilos de W que fue desarrollada y patentada por el grupo GOLD [77]. Esta fuente consiste en un cierto número de hilos de W colocados en paralelo y sujetos por los extremos con una fina chapa de Cu. Con ayuda de un utensilio especialmente diseñado para ese fin, se les da forma curva a los hilos, lo que permite mayor carga y aprovechamiento de material. Finalmente, una etapa previa a la evaporación del Al consiste en mojar los filamentos de W con Al. Para ello, se introduce en vacío la fuente con el aluminio sólido en forma de varilla hecha un cierto ovillo y se realiza una desgasificación lenta hasta llegar a la fusión del Al sin llegar a evaporar. Esta tarea se realiza habitualmente antes de cargar la fuente para su uso en una deposición. La Fig. 3.7 muestra imágenes de los materiales utilizados para depositar por evaporación térmica.



Figura 3.7: Imagen de los materiales utilizados en este trabajo de investigación. (a) Fuente de filamentos de W con Al fundido, (b) AlF_3 en grano y mortero de ágata, (c) AlF_3 en polvo fino listo para cargar la fuente.

3.1.4 Cámara de deposición de láminas delgadas de GOLD y sus preparativos

Las muestras preparadas en este trabajo se llevaron a cabo en la cámara de deposición que denominamos *Big-Bell*, BB. Se trata de una cámara cilíndrica de 0.75 m de diámetro y 1 m de altura. La cámara de deposición opera en condiciones de ultra alto vacío (*Ultra High-Vacuum*, UHV), para evitar en la medida de lo posible la oxidación y contaminación de los materiales, en especial el Al. Para ello, un sistema de bombas de vacío trabaja en cadena hasta alcanzar una presión base de 10^{-6} Pa. La cámara BB cumple los requisitos para la preparación de recubrimientos en el UVL para el espacio: baja concentración de polvo, por estar situada en una sala ISO-6, y sistema de bombeo libre de aceite. Este sistema consta de dos bombas previas, una de diafragma y una turbomolecular, que se utilizan sucesivamente en la evacuación desde presión atmosférica, y de una bomba criogénica de la marca *HSR (Balzers)* modelo Velco 252A, CF, que se hace entrar cuando la presión alcanza un valor del orden de 10^{-1} Pa, momento en que se apagan las bombas previas. La Fig. 3.8 muestra una vista de la cámara de deposición.



Figura 3.8: Cámara de deposición de láminas delgadas Big-Bell que opera en condiciones de UHV.

Esta cámara dispone de un sistema de evaporación térmica y otro de pulverización catódica de iones (*Ion Beam Sputtering, IBS*). En este trabajo he usado únicamente la técnica de deposición por evaporación térmica. La Fig. 3.9 muestra la disposición de las fuentes de evaporación dentro de la cámara de deposición.

En este trabajo he usado extensamente un fluoruro de metal, AlF_3 , como material óptico. Los fluoruros tienden a que algunas de sus partículas salten de la cestilla cuando se calientan para evaporar, especialmente a altas velocidades de evaporación. Para evitar los saltos del material he usado bien una tapa de Mo con agujeros o bien una malla de W rodeando la cestilla. Estos elementos permiten reducir la cantidad de material que sale despedido, principalmente en situaciones en las que se requieren altas velocidades de deposición.

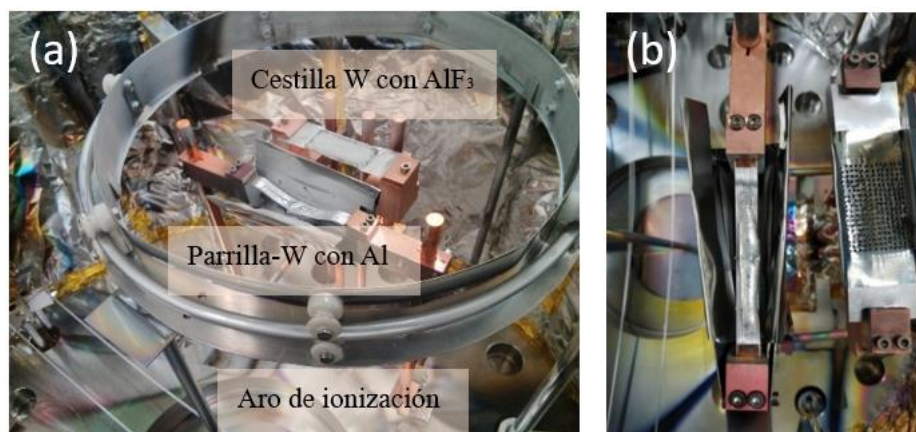


Figura 3.9: Disposición de las fuentes dentro de la cámara de deposición: (a) fuente-GOLD parrilla de filamentos de W con Al y cestilla de W con AlF_3 , (b) Fuente de filamentos para el Al (izquierda) y cestilla con tapa de Mo para deposiciones de AlF_3 a alta velocidad (derecha).

Veamos el proceso de un ciclo de vacío para depositar un recubrimiento. Se realiza un vacío preliminar. Una bomba de diafragma bombea el sistema hasta alcanzar unos 500 Pa. Luego, con apoyo de la bomba de diafragma se pone en funcionamiento la bomba turbomolecular, hasta alcanzar (0.3-0.1) Pa. Antes de continuar con la disminución de la presión en la cámara se realiza una limpieza iónica sobre el sustrato.

La limpieza iónica consiste en generar un plasma y usar el oxígeno del plasma y la radiación ultravioleta emitida por ese plasma para romper las cadenas de hidrocarburos no volátiles en la superficie del sustrato y convertirlos en compuestos volátiles. Para llevar a cabo esta limpieza iónica se introduce un pequeño flujo de aire (por tanto, la mayoría de los iones generados son de oxígeno y nitrógeno) mediante una válvula de aguja hasta conseguir una presión constante de ~ 2.2 Pa. La cámara cuenta con un electrodo circular de Al (se puede observar en la Fig. 3.9(a)) que se somete a alta tensión negativa que se fija en 1.6 kV e ioniza el gas entrante produciendo un plasma. En las condiciones de presión y tensión referidas, la duración del lavado iónico se estableció en 10 minutos.

Una vez acabado el lavado iónico, se elimina el flujo de aire y se continúa la evacuación de la cámara de deposición con una bomba de vacío criogénica. Estas bombas son limpias (no introducen contaminantes, en particular, carecen de aceites) y son especialmente eficientes atrapando gases como vapor de agua y oxígeno, con los que el Al es altamente reactivo, además de nitrógeno y de la mayoría de los gases excepto los de muy bajo punto

de ebullición. Con el fin de acelerar el proceso de bombeo y alcanzar rápidamente presiones bajas de UHV, se practica un horneado en la cámara de deposición. Este horneado sirve para promover la desorción de gases adsorbidos en las superficies del sistema, y por tanto reducir la presión parcial de estos gases, en particular de vapor de agua, una vez que la campana se restituye a temperatura ambiente. El horneado se suele realizar aumentando la temperatura de forma gradual hasta un valor de 150°C. Una vez alcanzada la temperatura deseada se deja la cámara a esa temperatura durante aproximadamente 30 minutos.

Una vez que la cámara de deposición está preparada y ha alcanzado una presión suficientemente baja, se sigue una serie de pautas con el fin de desgasificar todas las partes del sistema que entran en juego en la preparación de los recubrimientos. Por tanto, la siguiente tarea es desgasificar el sistema de calefacción y el sustrato. Como sistema de calefacción del sustrato he usado uno de tipo cerámico de la marca Boraletric. En la desgasificación, aumentamos la temperatura del sustrato hasta unos 50°C por encima de la temperatura a la que se vaya a trabajar en la deposición. De esa manera reducimos la desgasificación que producirán el sustrato y calefactor cuando se deposite posteriormente el recubrimiento.

Finalmente, se desgasifican las fuentes de los materiales que se vayan a depositar. Para ello, se practica un calentamiento lento de las fuentes hasta llegar a evaporar, como mínimo, una pequeña cantidad del material, que se deposita sobre un obturador.

La cámara de deposición también está equipada con un analizador de gas residual basado en un cuadrupolo de masas de la marca *Pfeiffer Vacuum* modelo QME 200, con el que podemos conocer la presión parcial de los gases presentes en la cámara de deposición antes, durante y después de la deposición. Este instrumento es útil para detectar posibles contaminantes en la cámara y para ver cómo los materiales desgasifican cuando se calientan durante el proceso de evaporación, así como para detectar fugas.

Una vez que el sustrato y el sistema de deposición están desgasificados y la presión base de la cámara se ha recuperado, el sistema está preparado para la deposición del recubrimiento óptico. Los diseños (espesores de cada una de las láminas que componen los recubrimientos) se ajustan de forma que se adaptan a la geometría de la cámara de deposición (distancia fuente-sustrato y sustrato-microbalanza de cuarzo); antes de preparar el recubrimiento deseado se depositan láminas individuales de cada material y

se calibran los espesores de antemano usando un perfilómetro. Tras la calibración, se introducen los espesores deseados para el recubrimiento en un controlador de espesores, de la marca *INFICON* modelo SQC-310C. La velocidad de deposición y el espesor de las láminas delgadas se monitorizan en tiempo real con una microbalanza de cuarzo [79]. El cristal de cuarzo es un material piezoeléctrico que oscila a una frecuencia determinada, la cual disminuye al aumentar la masa depositada sobre su superficie. Por lo tanto, a partir de la medida de la disminución de la frecuencia de oscilación debida a la deposición de una lámina y conociendo la geometría y la densidad de la lámina que se deposita en el cuarzo, el instrumento determina el espesor de la lámina depositada.

3.2 Caracterización de recubrimientos ópticos

3.2.1 Equipos de caracterización disponibles en GOLD

3.2.1.1 Reflectómetro UVL-UVE

El grupo GOLD dispone de un reflectómetro que opera en el intervalo UVE-UVL. Se trata de un instrumento que se desarrolló en la década de 1990 a partir de un diseño hecho en el laboratorio. El propio reflectómetro está compuesto por varias cámaras: lámpara, monocromador, cámara del polarizador y cámara de reflectometría (CR). Por otro lado, el reflectómetro está conectado a varias cámaras que se encuentran en vacío y en las que se pueden depositar recubrimientos ópticos mediante *sputtering* y evaporación térmica. Esto permite depositar y caracterizar muestras in situ, es decir, sin exponerlas a la atmósfera. La Fig. 3.10 muestra una imagen y esquema del equipo experimental. Las cámaras están conectadas en serie de la siguiente forma: cámara de introducción de muestras CIM, cámara de *sputtering* CS, cámara de evaporación CE y CR. Entre las cámaras sucesivas hay válvulas de vacío para poder aislar cada una de ellas. El sustrato para recubrir o bien la muestra preparada en otra cámara cuya reflectancia se quiere medir se monta en un carrillo porta-muestras, ver Fig. 3.11, y se engancha a un sistema de bayonetas desde la CIM, se cierra la brida de entrada y se hace alto vacío; a partir de ese momento, se va transfiriendo el sustrato o muestra a lo largo de las sucesivas cámaras. La tabla 3.2 muestra el sistema de bombeo de cada una de las cámaras y la presión base que se alcanza en cada una de ellas. El vacío previo en todas las cámaras se realiza con una bomba rotatoria y una turbomolecular.

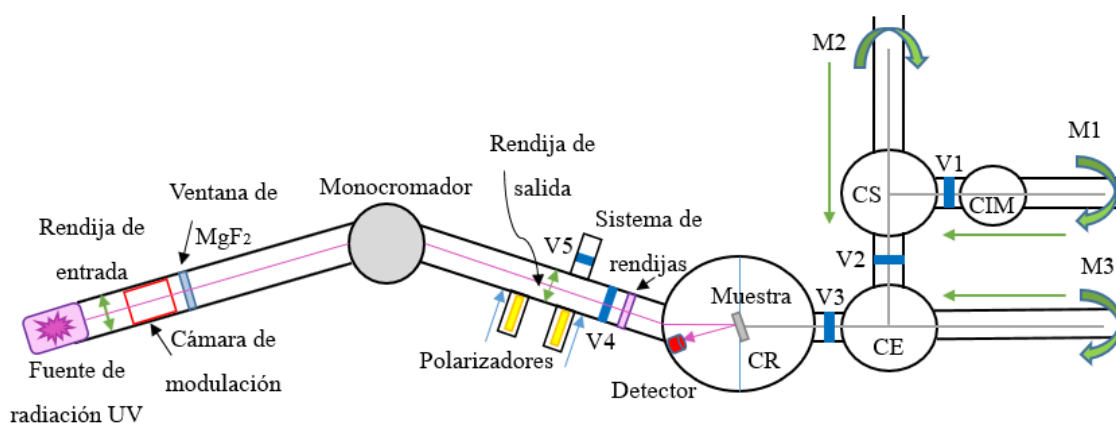
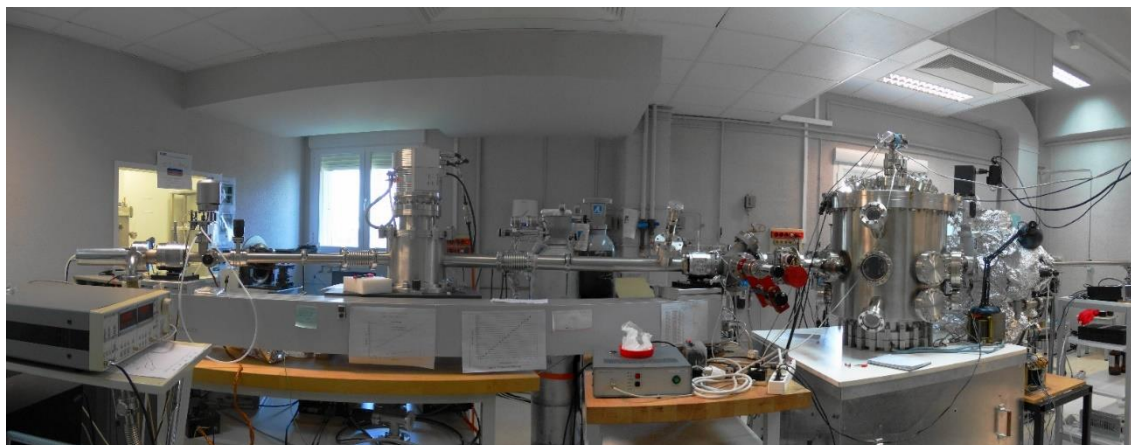


Figura 3.10: Arriba: Imagen del reflectómetro UVL-UVE. Abajo: Esquema en planta del reflectómetro.

Tabla 3.2: Bombas de vacío utilizadas y presión base alcanzada en cada una de las cámaras.

Cámara	Bombas de Vacío	Presión base (Pa)
CIM	Rotatoria-Turbomolecular	2×10^{-5}
Sputtering (CS)	Criogénica	4×10^{-7}
Evaporación (CE)	Iónica	8×10^{-8}
Reflectometría (CR)	Iónica	9×10^{-8}
Monocromador	Rotatoria-Turbomolecular	2×10^{-5}
Polarizadores	Rotatoria-Turbomolecular	2×10^{-5}
Big-Bell	Criogénica	1×10^{-6}



Figura 3.11: Carrillo porta-muestras utilizado para el transporte de la muestra hasta el reflectómetro (a) Vista trasera, con el sistema de sujeción de los manipuladores de doble bayoneta, (b) Vista frontal sin muestra, (c) Vista frontal con muestra.

A continuación, se describe cada una de las partes del reflectómetro.

- Cámaras:

El sistema de cámaras desde la lámpara hasta la CR se diseñó originalmente para compaginar que la lámpara de flujo continuo de gas pudiera estar a una presión de ~ 10 Pa y la CR pudiera estar simultáneamente en UHV, sin ninguna barrera física posible entre ambas cuando se quiere transmitir luz de longitud de onda inferior a ~ 100 nm, dado que no hay ningún material transparente. Para ello fue necesario el diseño y la instalación de un sistema de vacíos diferenciales. Esto consiste en un sistema de cámaras de vacío, cada una con su bombeo, y conectadas sucesivamente mediante tubos de baja conductancia, que permiten el paso de la luz a la vez que reducen el flujo de gas de una cámara a la siguiente. En nuestro reflectómetro, la lámpara de flujo continuo, el monocromador, la cámara de polarizadores y la CR dispone de sistemas de vacío independientes. Cuando trabajamos con radiación de longitud de onda superior a ~ 150 nm, podemos cerrar la válvula V4, situada a la entrada de la CR desde la cámara del polarizador, dado que V4 dispone de una ventana de zafiro.

Para el transporte de las muestras entre cámaras sin romper el vacío se utiliza un sistema de manipuladores magnéticos: M1, M2 y M3 (véase Fig. 3.10). Este tipo de sistemas permiten la rotación y traslación de las muestras a través de las distintas cámaras de vacío que componen el reflectómetro. Un sistema de bayoneta permite enganchar y liberar el porta-muestras de cada manipulador.

CIM: es la cámara que utilizamos para insertar la muestra en la cámara de reflectometría, o para insertar el sustrato que será recubierto en una de las dos cámaras de deposición, sin necesidad de romper el vacío de esas cámaras. Además, en el caso de recubrir el sustrato en las cámaras contiguas, la CIM es la cámara donde se realiza el lavado iónico del sustrato. Para abrir la válvula V1, que conecta la CIM con la CS, esperamos que la CIM alcance una presión de 4×10^{-5} Pa.

CS: esta cámara está equipada con un sistema de deposición de sputtering por haz de iones, y cuenta con un sistema porta-muestras giratorio. La válvula V2 conecta esta cámara con la CE.

CE: esta cámara permite la deposición de láminas por evaporación térmica. Permite la carga de hasta tres fuentes de evaporación distintas. El porta-muestras es el propio carrillo (porta-muestras) colocado en el manipulador. La cámara cuenta con un sistema de calefacción para la deposición sobre sustrato caliente. El sistema de calefacción es una resistencia de hilo de W enrollado en un núcleo cerámico. El calentamiento de las muestras se produce por radiación. La válvula V3 conecta esta cámara con la cámara de reflectometría.

CR: en esta cámara se lleva a cabo la caracterización óptica de los recubrimientos. La Fig. 3.12 muestra una imagen de esta cámara. Está equipada con dos detectores de radiación UV que giran en sendos planos perpendiculares, de forma que cada uno de ellos puede medir en ángulos de incidencia entre $\sim 5-85^\circ$ en su respectivo plano. Esta configuración permite medir las componentes de polarización cuando trabajamos en configuración de luz polarizada. Más adelante se darán más especificaciones sobre los tipos de detectores utilizados en este trabajo.

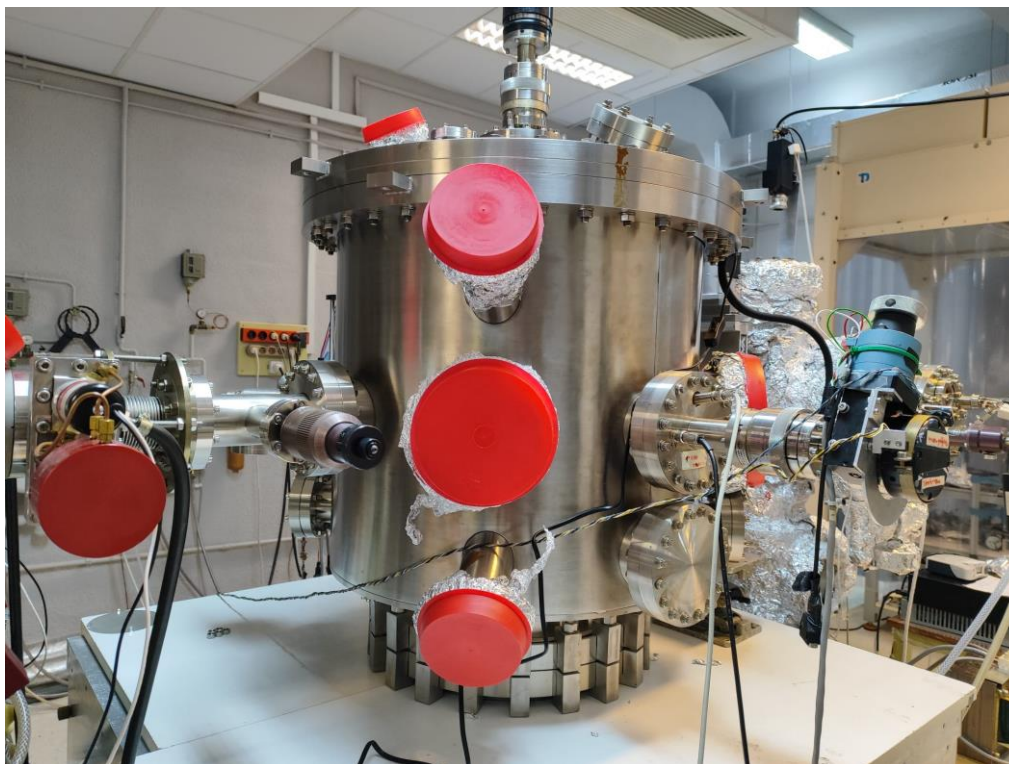


Figura 3.12: Cámara de reflectometría de los laboratorios GOLD.

A continuación, presento el equipo de medida en sentido de propagación de la radiación.

- **Fuentes de radiación UV:**

- 1) Lámpara de deuterio de la marca *Hamamatsu* modelo L13301 con ventana de MgF_2 para las medidas en el UVL (115-200 nm). La potencia de la lámpara es 200 W.
- 2) Lámpara de descarga capilar y cátodo hueco de la casa *Acton Research Corp.* que trabaja con flujo continuo de gas; la usamos principalmente para la radiación de longitud de onda más corta que ~ 120 nm. La potencia máxima de la lámpara es 500 W. La lámpara de gas funciona con flujo continuo de gas, al no existir ninguna ventana transparente para longitudes de onda inferiores a 100 nm. La lámpara dispone de una bomba rotatoria para disminuir el flujo de gas hacia el monocromador. Una trampa de aceite situada entre la bomba rotatoria y la lámpara impide el reflujo de vapor de aceite hacia la lámpara. La emisión de radiación corresponde a la excitación de las líneas espectrales del gas o mezcla de gases que fluye en el interior de la lámpara. En nuestro caso utilizamos una mezcla de gases con el fin de obtener el mayor número posible de líneas para cubrir el

intervalo 30-200 nm. La mezcla de gases está compuesta por: Ar, Ne, N₂ y He. La presión de gas de trabajo en la lámpara suele ser 1-10 Pa. Para medidas de longitudes de onda mayores que 120 nm se utiliza una válvula con ventana de MgF₂ para evitar la entrada de gases al monocromador, si bien en este intervalo solemos usar la lámpara de deuterio.

- **Cámara de modulación:**

Es una pequeña cámara que se encuentra situada en el brazo de entrada al monocromador y después de la rendija de entrada, tiene como función modular la radiación a través del giro sincronizado de dos cruces coaxiales que giran en paralelo. El objetivo de la modulación es reducir la señal proveniente de la luz de fondo, que puede enmascarar la señal de medida. Una de las cruces está situada en el exterior de la cámara de modulación, e interrumpe periódicamente el paso del haz emitido por un led, que se detecta a través de un fotodiodo. Esta señal sirve de referencia para la señal que llega al reflectómetro, que es modulada por la otra cruz coaxial situada dentro de la cámara de modulación, que gira sincronizadamente con la cruz exterior.

- **Monocromador:**

El reflectómetro dispone de un monocromador de la casa *Horiba Jobin Yvon* modelo TGM 1200, que cubre el rango espectral 12.5-200 nm con dos redes de difracción recubiertas de platino (Pt) que operan en dos subrangos espectrales: uno largo, 50-200 nm, (250 l/mm) y uno corto, 12.5-50 nm, (950 l/mm). La Fig. 3.13 muestra una imagen del monocromador utilizado. El monocromador opera en incidencia rasante, en que el haz incidente y difractado forman un ángulo de 146° y cuenta con un sistema de rendijas conjugadas que nos permiten seleccionar la resolución espectral del haz.

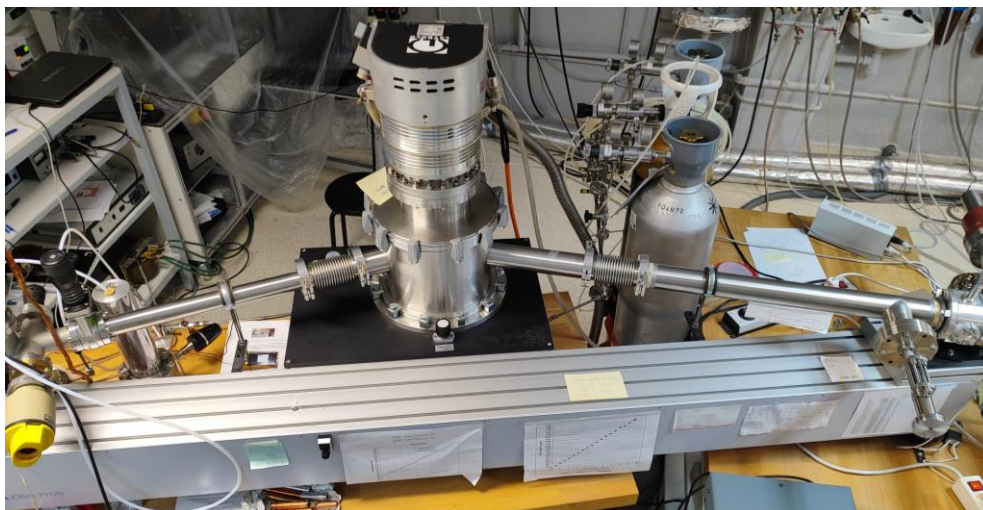


Figura 3.13: Monocromador de la casa Horiba Jobin Yvon.

1) Rendijas conjugadas: las rendijas conjugadas nos permiten controlar la pureza espectral del haz incidente. Cuanto más cerradas estén estas rendijas, mayor será la pureza espectral con la que trabajaremos. A cambio, tendremos menos intensidad de radiación.

La rendija de entrada se encuentra a la salida de la fuente de radiación y a la entrada de la cámara de modulación. La rendija de salida se encuentra a la salida del monocromador y a la entrada de la cámara de polarizadores.

La anchura de las rendijas de entrada y salida se puede variar entre $21\ \mu\text{m}$ y $1.8\ \text{mm}$. La resolución espectral en función de la apertura de las rendijas es de $2.1\ \text{nm/mm}$ y $0.76\ \text{nm/mm}$ para la red de 250 líneas/mm y de 950 líneas/mm, respectivamente.

2) Sistema de rendijas de entrada al reflectómetro: se trata de una chapa con varias rendijas separadas que podemos trasladar y rotar para reducir y dar forma al haz. Las rendijas disponibles son cuatro: tres verticales con anchuras de 2, 1 y $0.5\ \text{mm}$, y una horizontal de $2\ \text{mm}$ de alto. Estas rendijas nos permiten, por ejemplo, medir en áreas reducidas de la muestra. También permiten medir con un ángulo de incidencia muy rasante.

- Cámara de Polarizadores:

El equipo incluye dos polarizadores: un polarizador ML que se encuentra antes de la rendija conjugada de salida y un polarizador de Rochon que se encuentra tras la rendija conjugada de salida. No existen en el mercado polarizadores de tipo Rochon o Wollaston para longitudes de onda por debajo de $130\ \text{nm}$. Sin embargo, sí que pueden hacerse

mediante un sistema de triple reflexión, pero son difíciles de orientar con precisión y no disponemos de ellos en el laboratorio. La Fig. 3.14 muestra una imagen del sistema de polarizadores y rendija disponible en el equipo experimental.

- *Polarizador GOLD*: este polarizador opera en el intervalo espectral ~ 113 - 135 nm. Fue desarrollado en el propio laboratorio y permite obtener luz linealmente polarizada en este intervalo en que no existen en el mercado polarizadores basados en materiales transparentes. Consiste en una hexacapa de Al/MgF_2 diseñada para operar a 78° . Podemos seleccionar la dirección de polarización rotando el brazo que sostiene el polarizador.

- *Polarizador Rochon*: este polarizador opera por encima de 130 nm; se trata de un polarizador comercial que consta de dos prismas de cristal de MgF_2 con sus bases en contacto.

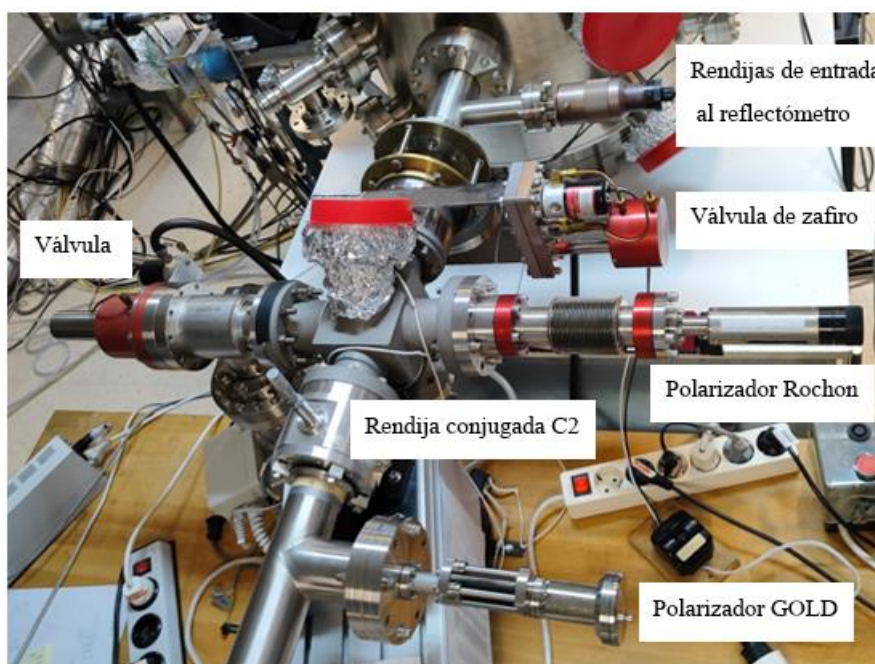


Figura 3.14: Sistema de polarizadores y rendijas del reflectómetro UVL-UVE de los laboratorios GOLD.

- **Detectores:**

Como ya se ha dicho, los detectores se encuentran dentro de la CR y giran en sendos planos perpendiculares entre sí. El desarrollo de esta tesis ha coincidido con un periodo

de transición/evolución en el tipo de detectores utilizados para la detección de radiación UVL. En la Fig. 3.15 se muestra una imagen de los detectores utilizados para las medidas de las muestras que se presentan en esta memoria.

1) *Multiplicadores de electrones de canal:*

Los primeros detectores utilizados en este trabajo son multiplicadores de electrones de canal (*channel electron multipliers, CEM*). Estos detectores constan de un fotocátodo, un tubo de multiplicación de electrones y un colector de electrones. El fotocátodo puede ser de vidrio o metal y, en nuestro caso, está recubierto con una lámina de CsI de unos 300 nm de espesor, que depositamos en el propio laboratorio. Este recubrimiento permite extender la detección del CEM por encima de 120 nm hasta ~200 nm.

Estos detectores tienen la gran ventaja de ser horneables a 470 K y presentar bajo ruido en comparación con otro tipo de detectores. También son insensibles a la radiación visible e infrarroja, lo cual es una ventaja. Cuando el haz de luz incide sobre el recubrimiento de CsI, por efecto fotoeléctrico se genera un haz de electrones que se multiplican por la alta tensión en el tubo del CEM, lo que genera una cascada creciente de electrones. Esos electrones se aceleran en dirección al colector mediante un campo eléctrico.

1.1) El primer detector que utilicé fue un CEM de la casa *Galileo Electro-Optics Corporation* modelo 4800. Este detector consta de un fotocátodo de vidrio de cabeza cónica (véase Fig. 3.15 (a)). Este detector presentaba una característica negativa consistente en una caída de la corriente en la señal conforme recibía la luz. Además, la forma cónica del fotocátodo con un agujero en el centro daba lugar a una extremada sensibilidad a la variación espacial de la luz.

1.2) Para evitar los problemas descritos en el punto anterior, diseñamos un detector que incluía un CEM modelo 4830 de la misma casa *Galileo Electro-Optics Corporation* en el que separamos el fotocátodo del propio CEM, tanto espacial como eléctricamente. El nuevo detector consiste en un paralelepípedo con apertura circular en una de sus caras (la que apunta hacia el haz); en la cara paralela a ésta se encuentra el fotocátodo, que consiste en una chapa metálica con el recubrimiento de CsI (véase Fig. 3.15 (b)). El colector de electrones está perpendicular al paralelepípedo, que se encuentra a 0 V: es la salida del CEM. El fotocátodo se dispone a una tensión negativa algo mayor que la tensión de entrada al CEM. Este detector eliminó el problema referido de la caída de

corriente del CEM 4800; sin embargo, presentaba inestabilidades cuando llevaba funcionando varias horas.

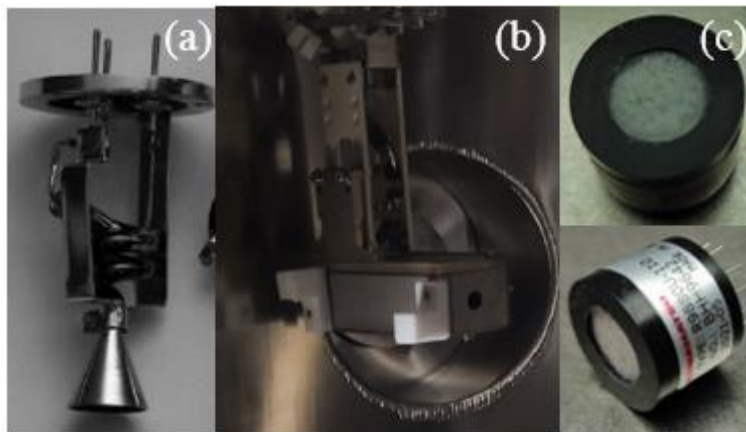


Figura 3.15: Detectores utilizados en las medidas de la radiación UVL/UVE en el reflectómetro GOLD: (a) Multiplicador de electrones de canal de la casa *Galileo Electro-Optics Corporation* modelo 4800, (b) multiplicador de electrones de canal con un diseño propio (a partir de un CEM de la casa *Galileo Electro-Optics Corporation* modelo 4830) (c) fotomultiplicador con la superficie de entrada recubierta con salicilato de sodio.

2) Fotomultiplicador:

Debido a la inestabilidad mencionada del segundo CEM, en la fase final de este trabajo he usado un detector tipo fotomultiplicador, (*Photo Multiplier Tube*, PMT). Este tipo de detectores están compuestos de un fotocátodo, que emite electrones cuando sobre él inciden fotones de energía adecuada. Un campo eléctrico acelera estos electrones y los multiplica y dirige hacia un ánodo, o colector de electrones. Los fotocátodos de estos detectores no suelen ser directamente sensibles al UVL-UVE, de manera que es necesario usar un material centellador para que convierta esos fotones en otros de longitud de onda mayor a los que es sensible el PMT. En la literatura se ha documentado la preparación de láminas de salicilato de sodio ($C_7H_5NaO_3$), como material centellador [80], que centellea en todo el UVL y UVE y cuya banda de reemisión es 350-550 nm, con pico en 420 nm [81]. Por ello se eligió un fotomultiplicador con buena sensibilidad en ese intervalo. La técnica más habitual para depositar la lámina de salicilato de sodio, que es la que hemos utilizado, consiste en el uso de un spray que contiene este material disuelto en un disolvente orgánico, tal que metanol o etanol [82]. El disolvente se evapora y

permanece una lámina de salicilato de sodio. En nuestro caso, depositamos el salicilato de sodio sobre la ventana del PMT para minimizar las pérdidas en elementos añadidos. Depositamos una lámina de aprox. 1.8 g/cm^2 , dado que nos daba una cobertura de la superficie algo mayor que el espesor mencionado en la literatura, de $\sim 1.2 \text{ g/cm}^2$.

A continuación, se presentan las ventajas e inconvenientes de este tipo de detectores con respecto a los channeltron.

Ventajas:

- Respuesta espacialmente uniforme
- Respuesta estable ante iluminación constante
- Superficie de detección mayor que en el caso de los CEM.
- Bajo ruido.
- La tensión de alimentación del PMT es inferior al caso del CEM, ver tabla 3.3.

Tabla 3.3: Tipos de detectores UV utilizados y tensión de alimentación.

Detector	Tensión de alimentación (V)
CEM– Galileo	-2300
CEM– GOLD	-1000 Entrada CEM /-1500 fotocátodo
PMT	-575

Inconvenientes:

- Los PMT no son horneables, por lo que la cámara de reflectometría, que originalmente era una cámara de UHV, ya no puede ser horneada y, por tanto, su presión será unos dos órdenes de magnitud mayor que antes.
- Son sensibles a la radiación visible. Por este motivo, las ventanas disponibles en la cámara de reflectometría tienen que estar bien tapadas.

- **Amplificación de la señal de medida:**

Debido a la poca intensidad de luz a la salida del detector, es necesario amplificarla; por ello, la señal del detector se lleva a un preamplificador de transresistencia. En este trabajo he utilizado un preamplificador de ganancia regulable de hasta 10^9V/A que fue fabricado en el instituto de física aplicada del CSIC. La Fig. 3.16 muestra una imagen de este preamplificador.

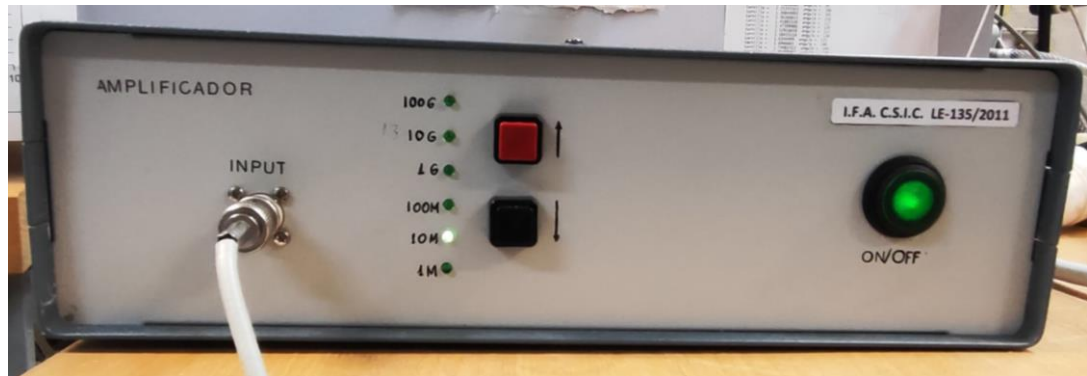


Figura 3.16: Amplificador de ganancia regulable fabricado en el CSIC.

La tensión resultante se lleva a un amplificador lock-in. Este instrumento permite obtener la componente de la señal que tenga la misma frecuencia de modulación que la señal de referencia (emitida desde la cámara de modulación) y de esa forma se reduce el ruido del resto de frecuencias de la luz de fondo. La Fig. 3.17 muestra una imagen del amplificador lock-in que he utilizado en este trabajo.

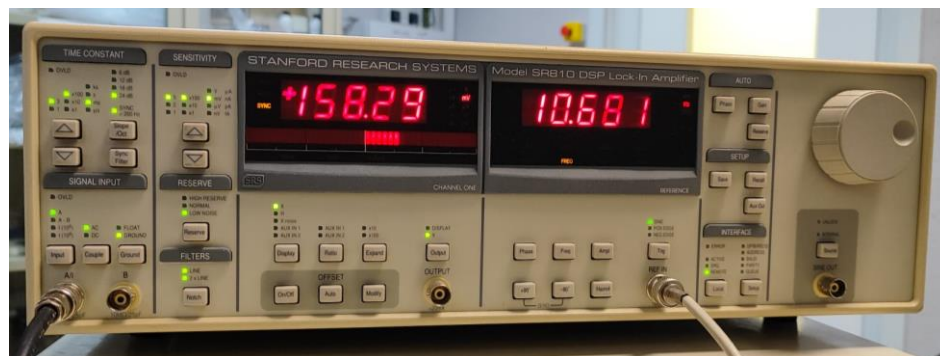


Figura 3.17: Amplificador lock-in de la casa *Stanford research systems*.

Hasta aquí la descripción del instrumento, ahora veamos cómo se realizan las medidas de reflectancia y transmitancia. La muestra se coloca con el carrillo porta-muestras en un manipulador dentro de la CR que permite la traslación de la muestra en los tres ejes espaciales y que permite orientar la muestra según el interés de cada medida o del detector que vayamos a usar. Para obtener la reflectancia o la transmitancia de una muestra, alternamos medidas de radiación incidente con medidas de radiación reflejada o transmitida. La Fig. 3.18 muestra un esquema con las distintas configuraciones de medida. Se realizan varias medidas de forma que podamos comprobar la repetitividad de estas.

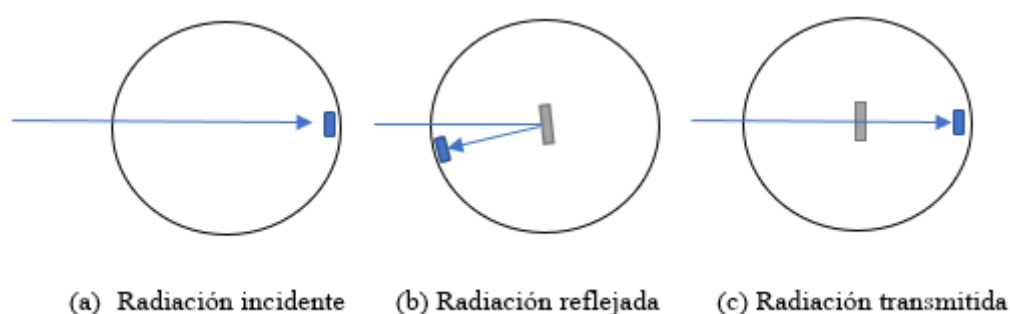


Figura 3.18: Configuración de las posiciones de la muestra y el detector en el reflectómetro para medir la radiación incidente y la reflejada o transmitida.

Una vez que las muestras han sido preparadas y medidas se almacenan en un desecador con una humedad relativa menor al 20%.

3.2.1.2 Elipsómetro UVC-Visible-IRC

La elipsometría es una técnica óptica de medida que nos permite obtener información sobre los espesores y las constantes ópticas de los recubrimientos ópticos en un cierto intervalo espectral, como se ha mencionado en el epígrafe (2.3.2). El grupo GOLD dispone de un elipsómetro espectroscópico *SOPRA 55* que permite realizar medidas de elipsometría multi-ángulo en el intervalo espectral 190-900 nm. La configuración del instrumento es la siguiente. En el brazo del polarizador hay una fuente de radiación de Xenón con una potencia de 75 W y un polarizador que rota a una frecuencia típica de 6 Hz, que produce un haz de luz polarizado linealmente en una dirección que rota con esa frecuencia. Dispone de dos atenuadores que permiten limitar la cantidad de radiación

incidente para evitar la saturación del detector. La luz polarizada linealmente viaja hasta el porta-muestras, que es regulable en posición en las tres direcciones del espacio para situar el haz sobre la muestra. La muestra refleja la luz incidente y cambia el estado de polarización del haz en función del recubrimiento óptico existente. La luz que emerge de la muestra entra en el brazo del analizador, que contiene un polarizador que analiza el haz reflejado, y lo polariza linealmente en una dirección dada. El ángulo del analizador se establece habitualmente a 45° . El sistema permite introducir un compensador en el brazo del analizador con el fin de obtener unas medidas más exactas y precisas, sobre todo en aquellos casos en los que el material presenta unas características complejas (birrefringencia o anisotropía) o si se trata de capas muy delgadas. Este tipo de dispositivos suelen ser láminas retardadoras $\lambda/4$ que introducen un desfase de 90° para ajustar la fase entre las componentes de la luz polarizada, aumentar la precisión y mejorar la sensibilidad. La señal del analizador se envía a través de una fibra óptica al detector, mediante un espectrógrafo rápido (*Fast Spectograph*) con detección CCD. Además, el elipsómetro permite extender la detección hasta el UVDP (UV profundo). Para ello usa un espectrómetro de barrido de alta resolución combinado con un tubo fotomultiplicador (PMT) que amplía el intervalo espectral hasta 160 nm. En la Fig. 3.19 se muestra una imagen del equipo. La obtención de las medidas se hace a través del software WINSE, mientras que el análisis de las medidas se realiza con el software WINELLI, ambos de la casa SOPRA.



Figura 3.19: Elipsómetro SOPRA 5S de la casa Sopralab.

3.2.1.3 Perfilómetro de aguja

Calibrar el espesor de las láminas depositadas es primordial para ejecutar una deposición ajustada al diseño. Para ello solemos depositar una monocapa sobre un sustrato, típicamente de Si, y colocamos una cuchilla que tapa parcialmente el sustrato, de forma que la separación entre la zona cubierta por la lámina delgada y la que no lo está sea lo más abrupta posible. La Fig. 3.20 muestra la imagen de un escalón correspondiente a una lámina de AlF_3 depositada sobre un sustrato de Si. El grupo GOLD dispone de un perfilómetro de contacto *NanoMap 500LS*. El amplio rango vertical del perfilómetro permite medir escalones de espesor desde micras hasta pocos nm. El perfilómetro de contacto mide dicho escalón en la lámina delgada con una punta de diamante que va recorriendo la muestra en dirección paralela a la superficie, y perpendicular a la interfaz que conforma el escalón. La fuerza de contacto normalmente es 0.1 mg. Típicamente, los perfiles topográficos los he realizado en barridos de 5 mm de longitud con velocidades de 50 $\mu\text{m/s}$.

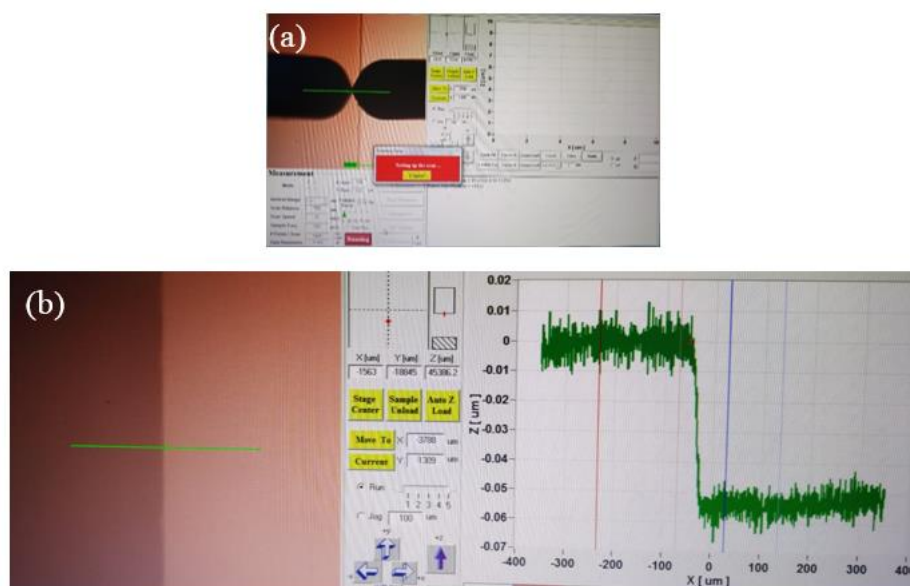


Figura 3.20: Interfaz del software que controla el perfilómetro óptico. (a) Punta de diamante situándose en la interfaz de la muestra, (b) escalón de AlF_3 medido con el perfilómetro de contacto.

3.2.1.4 Microscopio óptico

Para observar la superficie de sustratos y recubrimientos he utilizado un microscopio *Leica* modelo DM 2500 M, que se encuentra instalado en la sala limpia de norma ISO 6. Dispone de dos oculares de 10x/22 y de tres objetivos con aumentos x10, x20 y x50. El microscopio puede operar por luz transmitida o reflejada en configuración de campo claro y campo oscuro [83]. En campo oscuro el microscopio resalta cualquier imperfección de los sustratos o recubrimientos, lo que permite observar con buen contraste partículas de polvo, posibles contaminantes, cercos de secado, etc. La Fig. 3.21 muestra una imagen del microscopio utilizado y la imagen de un sustrato en campo oscuro, donde se observan ciertas imperfecciones.

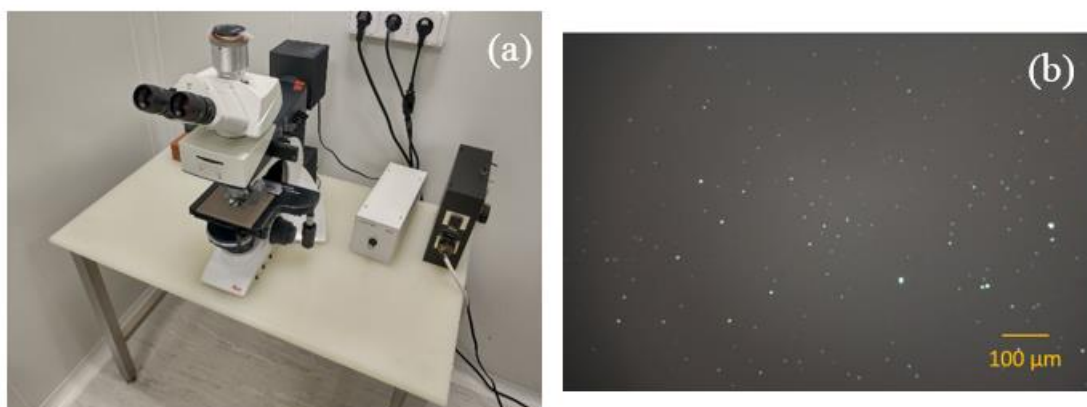


Figura 3.21: (a) Microscopio óptico instalado en la sala limpia de norma ISO6. (b) Imagen de un sustrato en configuración de reflexión en campo oscuro.

3.2.2 Equipos de caracterización de láminas delgadas externos a GOLD

3.2.2.1 Espectrofotómetro UV-VISIBLE-IRC

Las medidas de reflectancia especular y transmitancia en el rango espectral UV-visible-IRC, se han realizado con un espectrofotómetro de doble haz *Perkin-Elmer LAMBDA-900* que pertenece al grupo GIMRO del instituto de óptica del CSIC. La Fig. 3.22 muestra una imagen del equipo. El espectrofotómetro Lambda 900 permite realizar medidas de transmitancia, absorbancia y reflectancia en un amplio intervalo espectral: desde 190 hasta 3500 nm. Se trata de un espectrofotómetro de doble haz que dispone de dos redes

de difracción, una para el intervalo UV/VIS desde 190 hasta 860.8 nm (1440 líneas/mm) y la otra para el IRC, $\lambda > 860.8$ nm (360 líneas/mm). Dispone también de dos lámparas: una de deuterio (190-319.2 nm) y la otra halógena de wolframio ($\lambda > 319.2$ nm). El espectrofotómetro dispone asimismo de dos detectores: un fotomultiplicador (185-860.8 nm) y un detector de PbS ($\lambda > 860.8$ nm), que cambian al mismo tiempo que las redes de difracción. El cambio de red, lámpara y detector es automático. La precisión en la longitud de onda es variable; en este trabajo, generalmente, he usado los siguientes valores de ancho de banda: 0.2 nm en el UV/VIS y 0.8 nm en el IRC.



Figura 3.22: Espectrofotómetro Perkin-Elmer LAMBDA-900.

3.2.2.2 Reflectómetro y Difractómetro de Rayos-X

La rugosidad, el espesor, la densidad y la orientación de los planos cristalinos de láminas o MLs se pueden determinar a partir de medidas de reflectancia de rayos X (*X-Ray Reflectivity, XRR*) y difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction XRD, Grazing Incidence X-Ray Diffraction, GIXRD*) en función del ángulo en incidencia rasante, para una longitud de onda o, equivalentemente, una energía de fotones fija.

Las medidas de XRR y XRD/GIXRD se realizaron en el centro de asistencia a la investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), con un difractómetro *PANalytical X'pert PRO MRD*. La Fig. 3.23 muestra una imagen del equipo [84]. La fuente utilizada ha sido un ánodo de Cu, y la longitud de onda utilizada fue la Cu-K- α que corresponde a 0.154 nm. La plataforma porta-muestras de este equipo es una cuna euleriana con movimientos programables en dos orientaciones Ψ , φ , y en las

tres direcciones del espacio x , y , z . El equipo mide en configuración de haz paralelo a través de un espejo parabólico que elimina la $\text{Cu-K-}\beta$ hasta un nivel por debajo del 0.5% de la K-beta original.



Figura 3.23: Difractómetro Multi-propósito PANalytical X'Pert del Centro de asistencia a la investigación UCM.

En las medidas de XRR, las interferencias entre las luces reflejadas en todas las superficies de separación entre dos medios (intercaras de las láminas, lámina-sustrato, y lámina-ambiente) dan lugar a un diagrama de oscilaciones en función del ángulo de incidencia, conocido como franjas de Kiessig [85], las cuales se pueden ajustar para calcular la rugosidad, densidad y espesor de las láminas. El ángulo para el que ocurre reflexión total nos da información de la densidad de la capa más externa, la frecuencia de las oscilaciones contiene información sobre el espesor de las láminas y la amplitud de las oscilaciones nos da la diferencia de densidades y la rugosidad. Las medidas se realizaron con un paso en θ de 0.0025° . El análisis de estas medidas se ha realizado mediante ajuste con el software IMD [59]. Para realizar estos ajustes es necesario disponer de las constantes ópticas de los materiales que se analizan y la composición química del sustrato y los materiales de cada lámina, lo que implica una incertidumbre no despreciable. Las constantes ópticas que he utilizado pertenecen al banco de constantes ópticas del grupo GOLD, donde las constantes del AlF_3 son las calculadas en este trabajo y se presentan en el capítulo 4; es importante destacar que las constantes

usadas en este trabajo para la longitud de onda de 0.154 nm fueron obtenidas de la base de datos de CXRO [86].

Las medidas de XRD/GIXRD nos permiten obtener información sobre la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la deformación de redes, y orientación cristalina preferente de la muestra. La diferencia entre ambas técnicas es que en XRD la incidencia y difracción se sitúan de manera simétrica a la muestra, mientras que en GIXRD se incide desde un ángulo muy rasante y se barre con el detector el ángulo de difracción. Los rayos X en XRD tienen una profunda penetración en la muestra, lo que nos permite obtener información de todo el recubrimiento, incluido el sustrato. La geometría típica θ - 2θ , conocida como geometría de Bragg-Brentano, nos da información sobre los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra. Los rayos X en GIXRD penetran mucho menos, lo que nos permite obtener información sobre estructuras más superficiales y planos inclinados con respecto a la superficie de la muestra. El difractómetro está equipado con un espejo parabólico que opera en rayos X en el primer haz (incidente) y un colimador paralelo en el haz secundario (haz difractado). El primer espejo se encuentra en un ángulo rasante constante de 0.5° . Las medidas de XRD y GIXRD se realizaron con paso de 0.04° .

3.2.2.3 Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope, AFM*)

En algunas muestras se ha llevado a cabo una segunda valoración de la rugosidad superficial (la primera vino dada habitualmente mediante XRR) y el tamaño de grano a partir de medidas de microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope, AFM*). Los datos obtenidos con estas medidas fueron procesados con el software libre WSxM (versión 9.1) [60]. En el procesamiento de los datos, se aplicaron los siguientes filtros: aplanado, filtro plano, y suavizado gaussiano. A lo largo del desarrollo de esta tesis se utilizaron dos servicios de AFM distintos:

AFM-ICP: Las primeras medidas se realizaron con un instrumento *Agilent 5500 Scanning Probe Microscope* en modo contacto que pertenece al servicio de apoyo a la investigación ICP del instituto de catálisis y petroleoquímica del CSIC. Estas medidas se realizaron con una punta de 20 nm de radio, un área típica de barrido de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

AFM-MiNa: el resto de las medidas se realizaron con un instrumento *Bruker* de la casa Veeco que pertenece al servicio de Micro y Nanofabricación (MiNa) del Instituto de Micro y Nanotecnología-IMN del CSIC. Este instrumento permite hacer medidas con ScanAsyst que combina los modos de medida de tipo contacto y tapping; para poder usar el modo ScanAsyst es necesario usar un tipo de puntas especiales de un material parecido al cuarzo (según el fabricante) y que tienen un radio < 10 nm. El área típica de barrido fue de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. La Fig. 3.24 muestra una imagen del instrumento utilizado.

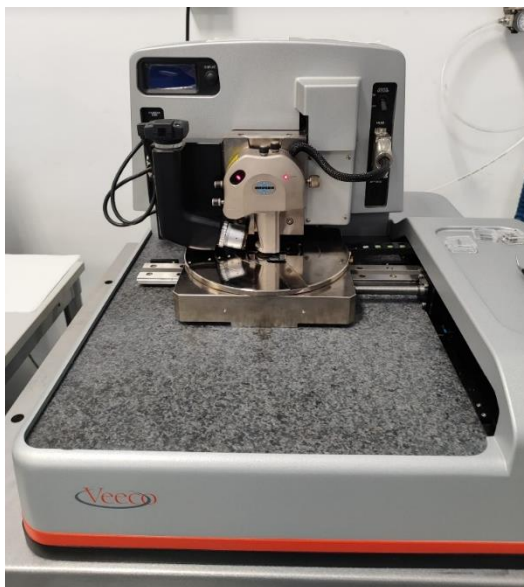


Figura 3.24: Imagen del equipo Bruker utilizado en varias medidas de AFM.

3.2.2.4 Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscope, SEM*)

En algunas muestras representativas, se obtuvieron imágenes de la superficie con microscopía electrónica de barrido (SEM). Las imágenes se realizaron en el servicio de micro y nanofabricación (MiNa) del Instituto de Micro y Nanotecnología del CSIC. El instrumento utilizado es un *FEI VERIOS 460*. Este instrumento tiene dos modos de resolución: 0.6 nm a 2 kV y 0.7 nm a 1kV. La Fig. 3.25 muestra una imagen por dentro y por fuera del equipo utilizado.

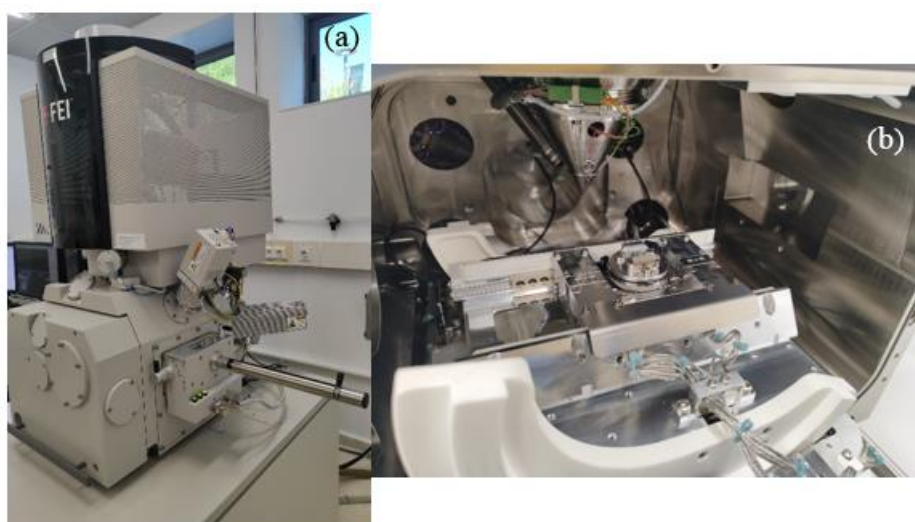


Figura 3.25: Imagen del equipo de Microscopía electrónica de barrido (SEM) (a) del equipo completo y (b) del plato porta muestras.

3.2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscope, TEM*)

En muestras seleccionadas, se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Este tipo de microscopía permite obtener información sobre el tamaño, microestructura, morfología y homogeneidad de la muestra. Para realizar estas imágenes es necesario extraer lamelas de la muestra. Las lamelas se prepararon en los Servicios Centrales de Investigación Científica y Tecnológica (SC-ICYT) de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz (UCA). Las imágenes de TEM se obtuvieron en el Centro de Asistencia a la Investigación (CAI) de la Universidad Complutense de Madrid (UCM). La obtención de las imágenes se hizo a través de una colaboradora de la Universidad Carlos III de Madrid (UC3M). La Fig. 3.26 muestra imágenes del proceso de extracción de la lamela en una de las muestras seleccionadas.

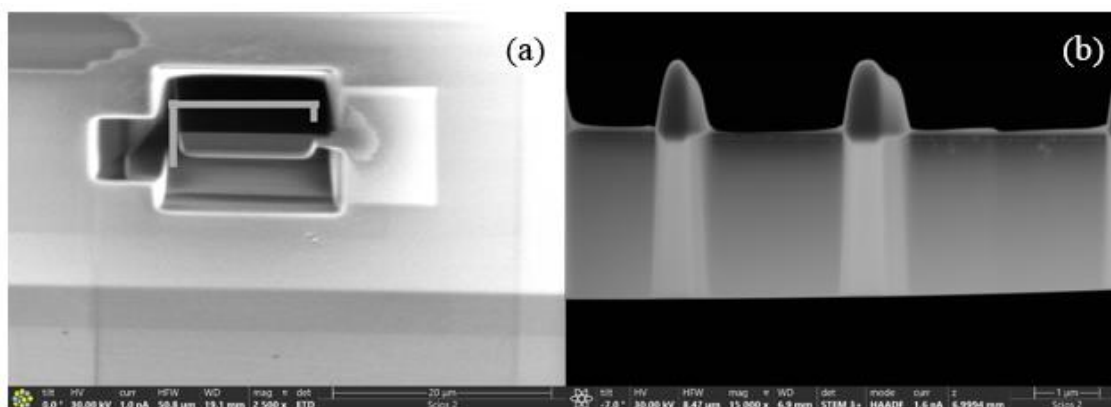


Figura 3.26: Imágenes del proceso de extracción de una lamela para la realización de observaciones de TEM: (a) corte para extracción, (b) lamela final en el porta-muestras típico para este fin.

3.2.2.6 Sincrotrón ELETTRA- Línea BEAR

Las medidas de reflectancia y transmitancia con polarización s y p que se presentan en el epígrafe (6.2) se llevaron a cabo en la línea de haz *BEAR* (*Bending magnet for Emission, Absorption and Reflectivity*) correspondiente al sincrotrón *Elettra* de Trieste (Italia) [87]. El diseño óptico de la línea de haz BEAR se basa en la configuración PMGM (*Plane Mirror Plane Grating*) [88]. Este tipo de configuración permite una dispersión eficiente de la luz, con mayor precisión y resolución espectral. Además, permite una configuración compacta y facilita la alineación del sistema óptico. La fuente de BEAR es el anillo de almacenamiento (*bending magnet*) de Elettra. La radiación emitida desde un anillo de almacenamiento sincrotrón se puede esquematizar como la superposición de dos campos polarizados linealmente y desfasados $\pm 90^\circ$ que oscilan en el plano normal a la dirección de propagación del campo, representado en la Fig. 3.27.

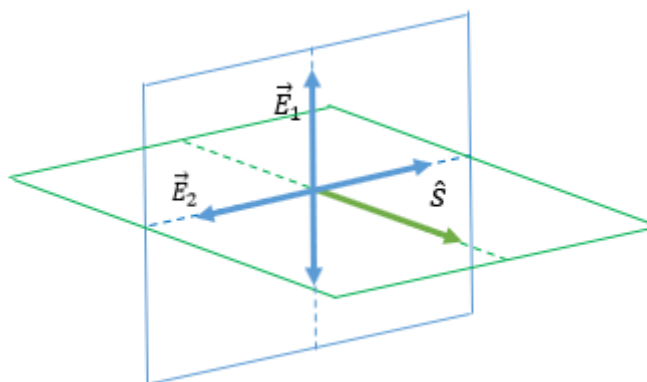


Figura 3.27: Esquema de la radiación emitida desde el anillo de almacenamiento sincrotrón. El vector S representa la dirección de propagación de la luz.

La radiación viene dada por la combinación de los modos longitudinal y perpendicular, el último de los cuáles es nulo en correspondencia con el plano orbital. En consecuencia, la radiación se polariza linealmente en el plano del anillo de almacenamiento y se polariza elípticamente en el exterior (véase Fig. 3.28), y es dextrógira y levógira, encima y debajo del plano de la órbita, respectivamente.

Es posible elegir el estado de polarización de la luz mediante un selector, que consta de un dispositivo de doble rendija que se puede regular para definir la aceptación vertical de la radiación extraída del anillo de almacenamiento. La Fig. 3.28 muestra un esquema del sistema y cómo se selecciona la parte central de emisión del anillo de almacenamiento. Las medidas obtenidas se han realizado en configuración de polarización lineal, es decir, con el selector de polarización centrado verticalmente con respecto al anillo.

El grado de polarización f (ec. 2.36) de la radiación incidente para un ángulo de aceptación dado se determinó experimentalmente utilizando como muestra de referencia un prisma de CaF_2 con la parte posterior inclinada 30° con respecto a la superficie central, para evitar efectos de retro-reflexión, y midiendo la reflectancia en el ángulo de Brewster. El ajuste de los datos de reflectancia en función del ángulo de rotación del porta-muestras permite determinar el grado de polarización lineal (véase Fig. 3.29).

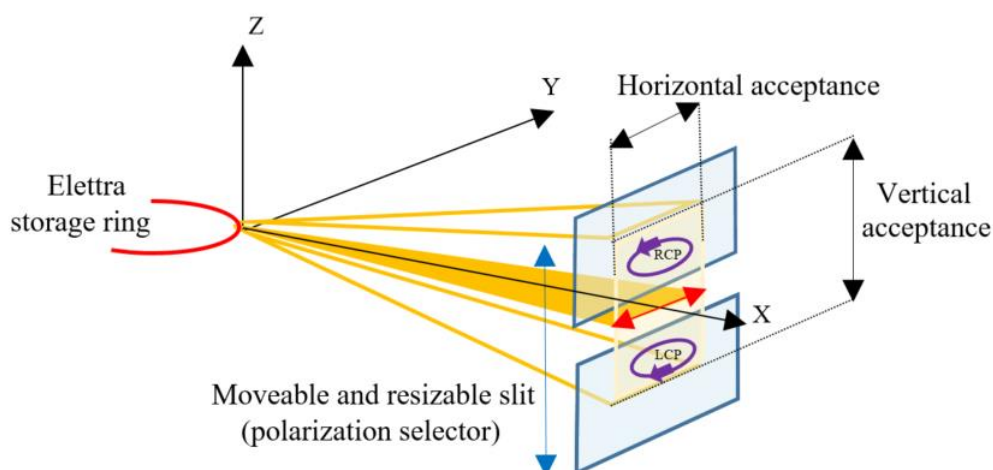


Figura 3.28: Esquema de la fuente del anillo de almacenamiento y el selector de radiación.

Las medidas se realizaron utilizando un sistema rígido detector-muestra, de forma que para pasar de medir una componente de polarización a la otra basta con girar el sistema 90° con respecto al eje del haz de luz y, por tanto, el papel de las polarizaciones s y p se intercambian. La Fig. 3.29 muestra el esquema de la configuración utilizada para medir cada una de las componentes s y p de polarización.

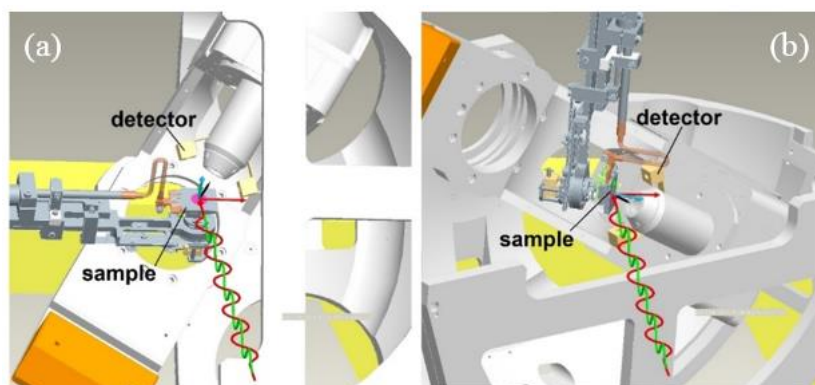


Figura 3.29: Configuración del sistema de medida de las componentes de polarización (a) s y (b) p.

La transmitancia y la reflectancia se obtuvieron promediando en cada longitud de onda un conjunto de medidas de luz y ruido de fondo y restando ambas. Los ángulos de incidencia de la luz reflejada y transmitida se establecieron con una precisión de $\sim 0.1^\circ$. Se utilizó como detector de radiación un diodo de silicio (IRD-AXUV100).

Capítulo 4: Obtención de las constantes ópticas del AlF_3

En este capítulo se presenta un conjunto congruente de constantes ópticas para láminas de AlF_3 depositadas por evaporación térmica a 250°C . El epígrafe 1 expone una introducción sobre las constantes ópticas y el método que emplearemos para obtenerlas y evaluarlas. El epígrafe 2 está dedicado al proceso experimental que he llevado a cabo, donde se exponen (1) un novedoso método ideado por GOLD para hallar baja absorción en materiales, (2) las muestras preparadas para obtener las constantes del AlF_3 y (3) las medidas experimentales realizadas. El epígrafe 3 está dedicado al método iterativo que aplicaremos para obtener un conjunto congruente de constantes ópticas y los resultados obtenidos. Finalmente, en el epígrafe 4 se presenta la evaluación de la congruencia de las constantes obtenidas.

4.1 Introducción

El conocimiento de las constantes ópticas (n, k) de los materiales es esencial para realizar diseños ópticos; además, cuanto más preciso sea este conjunto, los diseños serán más realistas y ajustados. El desarrollo de recubrimientos en el UVE-UVL precisa de materiales de baja absorción. Como comenté en la introducción, los fluoruros son los materiales más usados en el UVL, ya que presentan una alta transparencia en un amplio rango espectral. Los fluoruros con menor *cut-off* en el UVL: LiF ~ 102 nm, AlF_3 ~ 108 nm y MgF_2 ~ 115 nm. El MgF_2 es el más usado y quizás el más estable. El AlF_3 es un material muy interesante en un amplio rango del espectro y puede ser un buen sustituto del MgF_2 cuando sea necesario. Este material ha recibido poca atención hasta hace relativamente pocos años, cuando se empezaron a publicar constantes para el AlF_3 en pequeños intervalos espectrales [20,21,22,23,24]. Sin embargo, aún no se ha caracterizado en todo el espectro.

El sustrato juega un papel importante en las medidas experimentales, ya que dependiendo de la magnitud que vayamos a medir precisaremos un tipo de sustrato e incluso, en algunas ocasiones puede ocurrir que no dispongamos de un sustrato ideal para el tipo de aplicación. En esta línea, durante el desarrollo de este estudio hubo que adoptar distintos

métodos para obtener la absorción del AlF_3 , que veremos en detalle en los apartados 4.2.1 y 4.2.3.

Por otro lado, hay que tener en cuenta los factores que intervienen en cada lámina depositada, ya que existe una fuerte dependencia de la superficie del sustrato con el crecimiento de la lámina. Es decir, la técnica de deposición utilizada, las variables de deposición, incluida la temperatura, las propiedades de los sustratos utilizados, y toda variable de la que dependa el crecimiento de la lámina influirá en sus propiedades ópticas.

Como veremos en el próximo capítulo, el hecho de calentar el sustrato previamente a la deposición de los fluoruros se traduce en una clara mejora en su transparencia cerca de su *cut-off*. Las constantes ópticas que presento en este capítulo se obtuvieron para la temperatura óptima de deposición del AlF_3 como protector de espejos de Al, que resultó ser de $\sim 250^\circ\text{C}$ (5.2).

El grupo GOLD tiene una amplia experiencia en la caracterización de materiales [10,11,12,13,14,15,16,17,89,90,91,92,93,94,95,96,97,98]. Hace pocos años, en el grupo se desarrolló un novedoso método iterativo basado en el doble análisis de Kramers-Kronig para obtener un conjunto de constantes ópticas congruentes [99,100]. Este doble análisis utiliza dos integrales de Kramers-Kronig: una de ellas relaciona la fase de la reflectancia con su módulo y la otra, el índice de refracción con el coeficiente de extinción. La necesidad de utilizar las dos integrales de Kramers-Kronig se debe a la falta de datos útiles para el análisis de Kramers-Kronig en un espectro amplio obtenidos exclusivamente por reflectancia o por transmitancia. Así, las medidas de reflectancia deben corresponder a medidas sobre una lámina opaca, lo que no es factible cuando el material presenta solo una pequeña absorción; en cuanto a las de transmitancia, vienen dificultadas por la inexistencia de materiales transparentes en el UVE para sustratos. Este doble análisis genera en cada iteración el conjunto de datos iniciales para el siguiente análisis. Además, en cada iteración el conjunto de constantes obtenidas es menos dependiente de medidas que no satisfacen plenamente los requisitos del análisis de Kramers-Kronig.

La congruencia de las constantes ópticas obtenidas se evaluará aplicando las llamadas reglas de suma. Las reglas de suma tradicionales proporcionan una evaluación global de todo el conjunto de constantes ópticas de un material, si bien carece de información para conocer la posible localización espectral de datos no congruentes. En esta línea, el grupo GOLD desarrolló un método para evaluar la congruencia de las constantes obtenidas

basado en reglas de suma a través de funciones ventanas, lo que permite evaluar localmente la congruencia de las constantes [48,101].

4.2 Procedimiento experimental

4.2.1 Método experimental de obtención directa de k en el UVL

Medir la transmitancia en el UVL es una tarea compleja. Comenzamos con la muestra que denominaré TLiF (ver tabla 4.1). La muestra consta de un sustrato de LiF, ya que es el fluoruro con menor *cut-off*, y se recubrió de tal forma que una de sus mitades contiene una lámina de AlF₃ y la otra se dejó sin recubrir. En un primer intento de medir la transmitancia en ambas zonas de la muestra y obtener k a través de la ley de Beer-Lambert (2.2.6), tuvimos el inconveniente de que ambas medidas (sustrato y sustrato+lámina) eran casi iguales en un gran intervalo del UVL (125-180 nm), lejos del *cut-off* del AlF₃, lo que resta precisión a la obtención de k a partir de esas medidas.

Para superar esa limitación, en GOLD desarrollamos un nuevo método de medida de k [102]. Está basado en la medida de la diferencia de transmitancia ΔT entre las dos zonas de la muestra, una con y la otra sin lámina (o dos mitades con láminas de espesores distintos [102]). Es especialmente interesante en aquellos casos en los que la absorción del material es pequeña, es decir, $\Delta T \ll T$; bajo esta condición, se cumple [102]:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{4\pi x k}{\lambda \sin \theta_B} \quad (4.1)$$

Donde θ_B , x y k representan el ángulo de Brewster, el espesor y el coeficiente de extinción de la lámina. De la expresión 4.1 se puede deducir k. La incidencia en la lámina debe ser bajo su ángulo de Brewster y con luz polarizada p; de esta manera no habrá rayo reflejado en la intercara externa de la zona de la lámina. En este caso, a efectos prácticos, no necesitamos medir exactamente ΔT y T , sino la relación entre la diferencia de intensidades transmitidas I_{t0} (sustrato) y I_{t1} (sustrato y lámina), de forma que:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{I_{t0} - I_{t1}}{I_{t0}} = \frac{\Delta I_t}{I_{t0}} \quad (4.2)$$

Para llevar a cabo las medidas experimentales que nos permiten obtener ΔI_t es necesario disponer de una muestra con dos zonas: una recubierta con una lámina de espesor x del material que se investiga y la otra sin recubrir. De forma que, para hacer que k sea proporcional a una única medida, ΔI_t , se genera un movimiento lineal oscilatorio de la muestra perpendicular con respecto al haz, de forma que el haz incide alternativamente en la zona con y sin lámina, y se mide esa diferencia de intensidad transmitida entre las dos zonas directamente mediante un amplificador Lock-in. El movimiento oscilatorio se usa como referencia para el amplificador Lock-in. Este procedimiento permite la medición directa de la transmitancia diferencial ΔI_t , y por tanto de k , a través de un haz modulado y sincronizado con el movimiento oscilatorio de la muestra. La Fig. 4.1 (izq) muestra un esquema de la geometría de medida empleada en el reflectómetro GOLD para la aplicación del método, donde hubo que emplear una pieza en forma de cuña para permitir alcanzar el ángulo de Brewster.

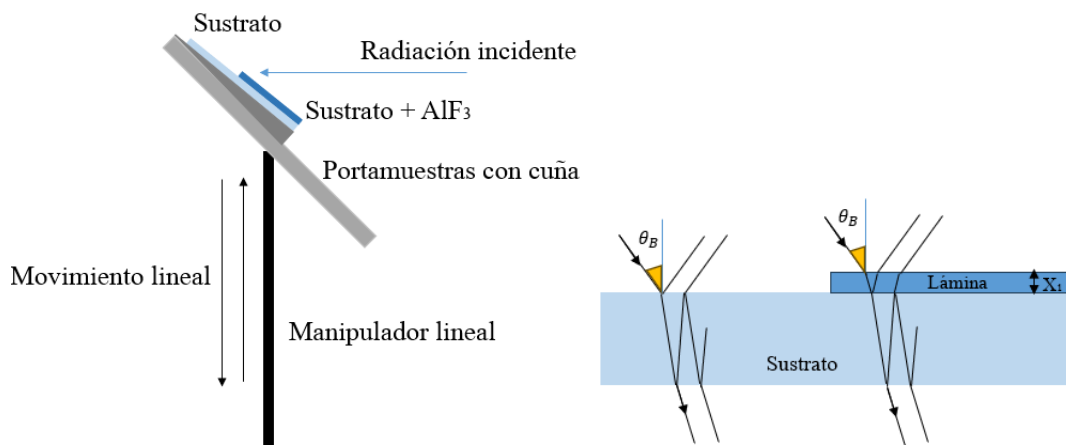


Figura 4.1: Izq: Configuración de medida del método de las transmitancias diferenciales de GOLD. Dcha: Configuración de rayos cuando atraviesan las dos áreas de la muestra.

4.2.2 Preparación de muestras

Caracterizar ópticamente un material en todo el espectro requiere de la preparación de una serie de muestras que nos permitan hallar las propiedades ópticas del material depositado. Para llevar a cabo este estudio he preparado cinco muestras. Las muestras fueron depositadas por evaporación térmica en la cámara BB (3.1.4) y CE (3.2.1.1). La

tabla 4.1 muestra los sustratos empleados, el intervalo espectral de operación y la medida experimental que se obtuvo de cada una de las muestras preparadas para la realización de este estudio. Las láminas de igual espesor se depositaron en el mismo ciclo de vacío. Todas las láminas se depositaron aproximadamente a la misma velocidad de ~ 1 nm/s y temperatura aprox. 250°C .

Tabla 4.1: Resumen de las muestras preparadas para la obtención de las constantes ópticas del AlF_3 .

Nombre muestra	Espesor de AlF_3 depositado (nm)	Sustrato	Intervalo espectral de caracterización óptica (nm)	Técnica Experimental
RVF	100	Vidrio flotado	50-120	Reflectancia
RMGF2	100	MgF_2	92.0-113.4	Reflectancia
TC	Varias láminas	Lámina C	58.4-106.0	Transmitancia
TLiF	37	LiF^a	121.6-161.0	Transmitancia
E	37	Si	160-950	Elipsometría

^a Depositado la mitad del sustrato.

La muestra RMGF2 no se ha utilizado en el procedimiento de obtención de las n , k del AlF_3 . Sin embargo, es una muestra que se depositó simultáneamente a la muestra RVF y la utilizaremos en la reproducción de las medidas experimentales.

4.2.3 Medidas experimentales

- Reflectancia en el UVE y UVL:

Las Figs. 4.2 y 4.3 muestran la reflectancia en incidencia normal medida para las muestras RVF y RMGF2, respectivamente.

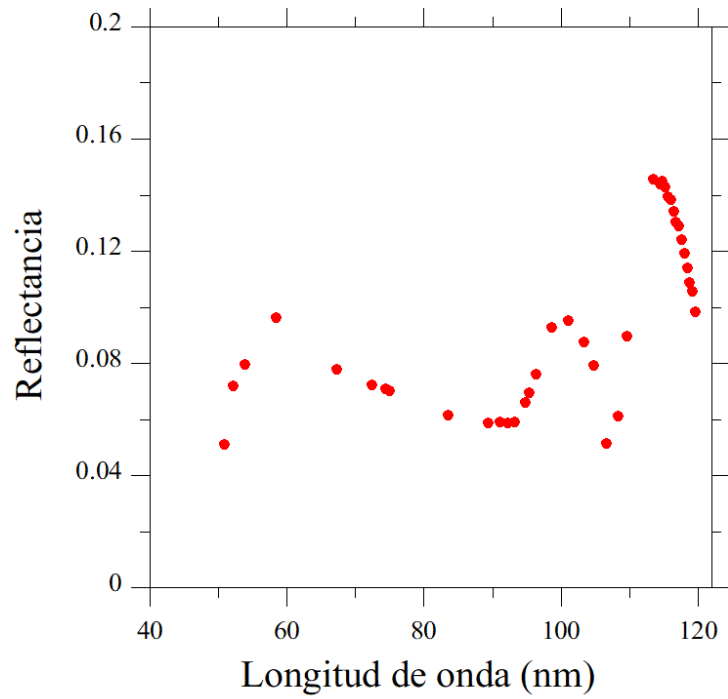


Figura 4.2: Reflectancia experimental de la muestra RVF.

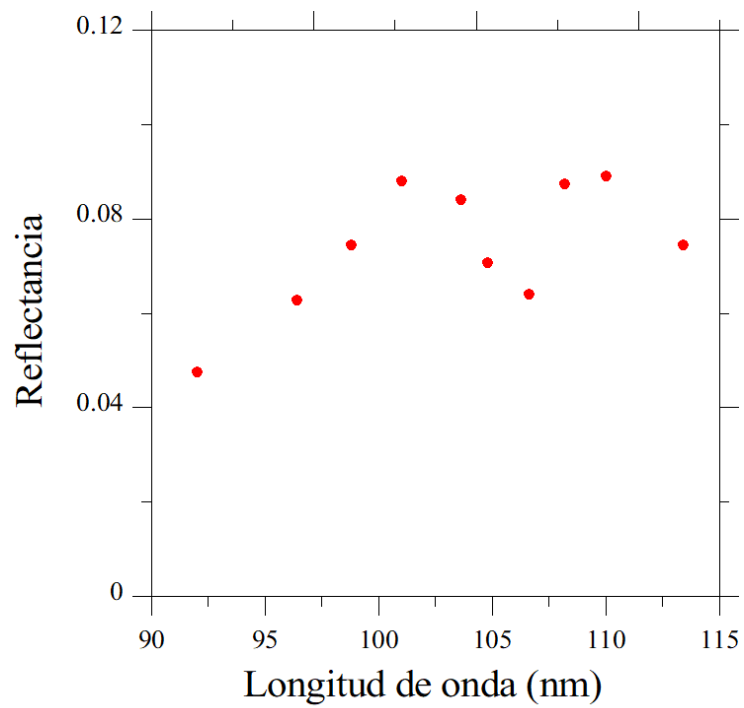


Figura 4.3: Reflectancia experimental de la muestra RMGF2.

- Transmitancia en el UVE:

Para realizar estas medidas, y debido a que no existen sustratos de material masivo que transmitan en el UVE, utilicé como sustrato una lámina de C de aprox. 5 nm de espesor sostenida por una malla de Ni de 200líneas/pulgada cuya transmitancia es de ~80%. Estos sustratos fueron fabricados por el grupo GOLD en un tiempo anterior, siguiendo una minuciosa receta en su preparación; para esta investigación utilizamos sustratos sobrantes. La Fig. 4.4 muestra una imagen del soporte utilizado para depositar las láminas y el montaje del sustrato que permite medir la transmitancia de la muestra. La deposición de las láminas de AlF_3 se realizó en la cámara de evaporación (3.2.1.1) que cuenta con un calefactor y nos permite depositar las sucesivas láminas que requieren este tipo de muestras sin necesidad de exponerlas a la atmósfera tras cada deposición.

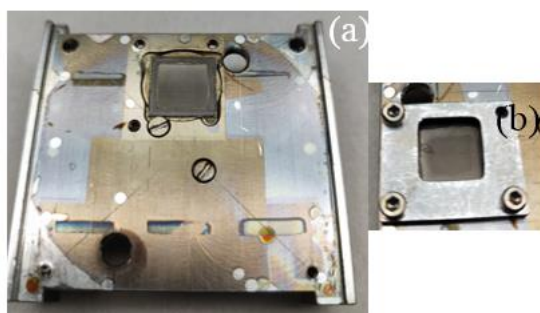


Figura 4.4: (a) Imagen del carrillo porta-muestras usado para la deposición y medición de la muestra sobre sustrato de C. (b) Marco de agarre de la muestra al carrillo porta-muestras con un sustrato de C.

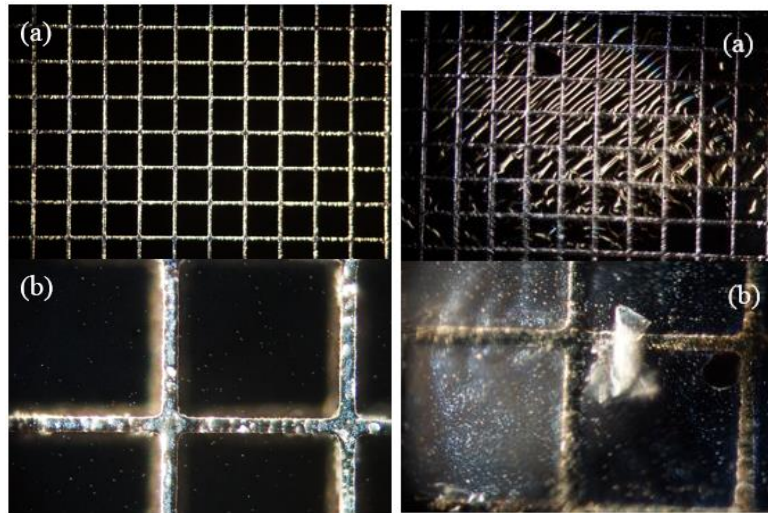


Figura 4.5: Imagen en reflexión y campo oscuro del sustrato utilizado: rejilla de Ni con 5 nm de C (a) x10 aumentos y (b) x50 aumentos. Las imágenes de la izquierda corresponden al sustrato, esto es, la lámina de C de 5 nm, y las de la derecha al sustrato con una lámina de 75 nm de AlF_3 .

En primer lugar, medí la transmitancia del sustrato y posteriormente, deposité sucesivamente distintos espesores de AlF_3 de 15, 30, 45, 60 y 75 nm, tras cada uno de los cuáles medí la transmitancia. El tope de láminas estaba definido por la extinción total de la radiación medible y/o roturas en la lámina/el sustrato debido a su fragilidad. En este caso, las medidas obtenidas después de depositar la lámina que hacía un espesor total de 75 nm mostraron que la transmitancia con respecto a la lámina anterior aumentaba en vez de disminuir, lo que significaba que la lámina de AlF_3 sobre C había sufrido importantes roturas, probablemente debido al calentamiento de la lámina que genera estrés entre las láminas de AlF_3 y el sustrato [103]. La Fig. 4.5 muestra una imagen en campo oscuro del sustrato antes de empezar a recubrir con AlF_3 (izq) y del sustrato con 75 nm de AlF_3 (dcha), donde podemos observar un agujerito en la esquina superior derecha de la imagen (b), que es representativo de la muestra y explica que una fracción demasiado grande de la luz pase por los agujeros y por tanto la transmitancia aparente se incremente con la lámina de 75 nm.

Una vez preparada cada una de las láminas, medí su transmitancia en el UVE seleccionando las longitudes de onda más intensas que da la lámpara de flujo continuo de gas (3.2.1.1) alimentada con una mezcla de gases que contiene: He, Ne, Ar, N_2 . Una vez obtenidas las transmitancias de las distintas láminas de AlF_3 , las normalicé al sustrato (dividí la transmitancia del sustrato+lámina entre la transmitancia del sustrato sin

recubrir) con el fin de descontar la absorción del sustrato. La Fig. 4.6 muestra las transmitancias experimentales; no presento el espesor de 75 nm por la mencionada presencia de agujeros.

La ley de Beer-Lambert (2.2.6) hace que el logaritmo de transmitancia en cada longitud de onda sea proporcional al espesor de la lámina, y del término de proporcionalidad se puede obtener k . La Fig. 4.7 muestra el logaritmo de transmitancia en función del espesor para cada longitud de onda, así como la pendiente del ajuste de la transmitancia en función del espesor de la lámina de AlF_3 para tres longitudes de onda: 58.4, 74.2 y 87.6 nm. Como se puede apreciar, el ajuste es imperfecto. La aplicación de la ley de Beer-Lambert supone que el único cambio al depositar la lámina se produce en la transmitancia. Esto supone despreciar los posibles cambios en reflectancia. Esta aproximación será en general más correcta cuanto mayor absorción se produzca en la lámina de AlF_3 . Además, no se pudo hacer una medida de comprobación de cada espesor, lo que puede suponer una acumulación de errores en los espesores reales. La Fig. 4.8 muestra la k obtenida de los ajustes de la Fig. 4.7 para cada longitud de onda medida.

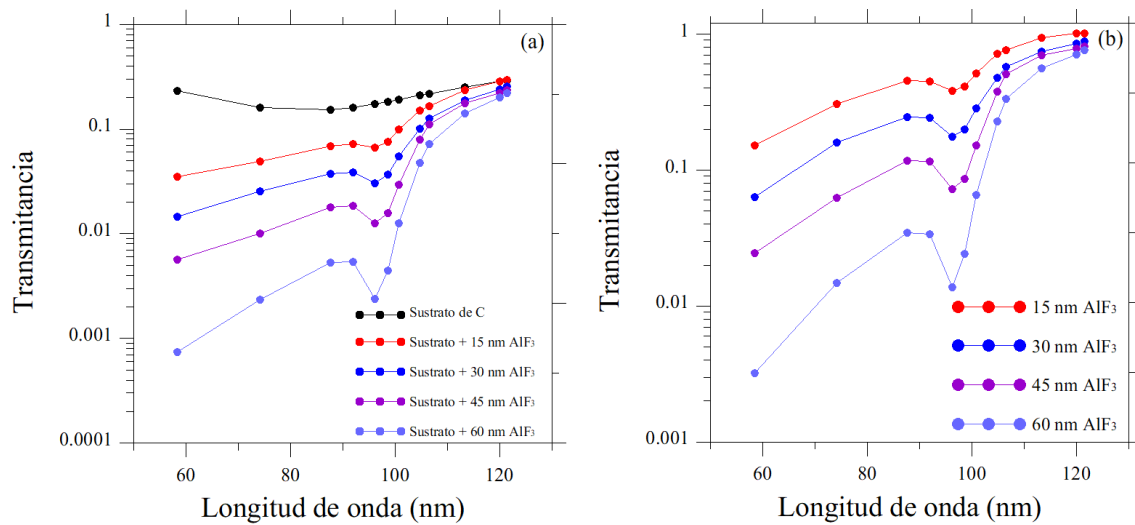


Figura 4.6: (a) Transmitancia de distintos espesores de AlF_3 sobre sustrato de 5 nm de C, (b) Transmitancias de distintos espesores de AlF_3 normalizadas al sustrato.

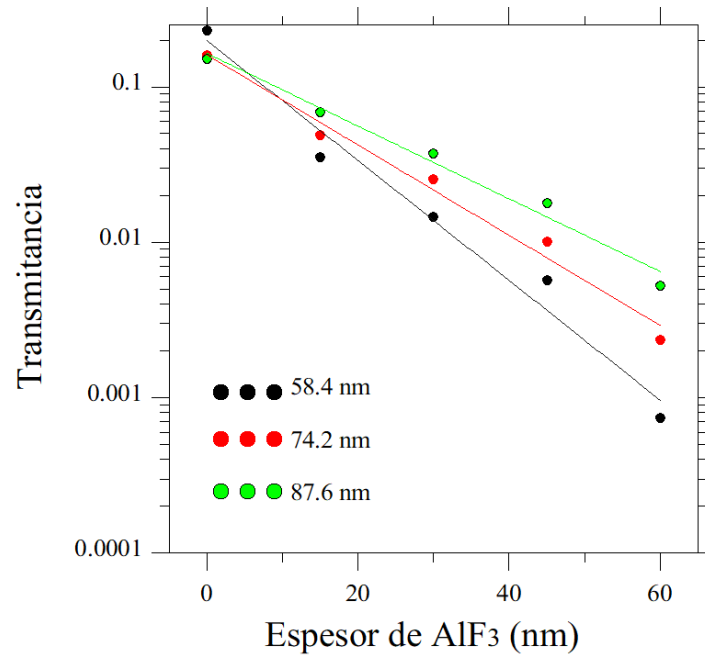


Figura 4.7: pendientes del ajuste de $\log(T)$ en función del espesor para las longitudes de onda 58.4, 74.2 y 87.6 nm.

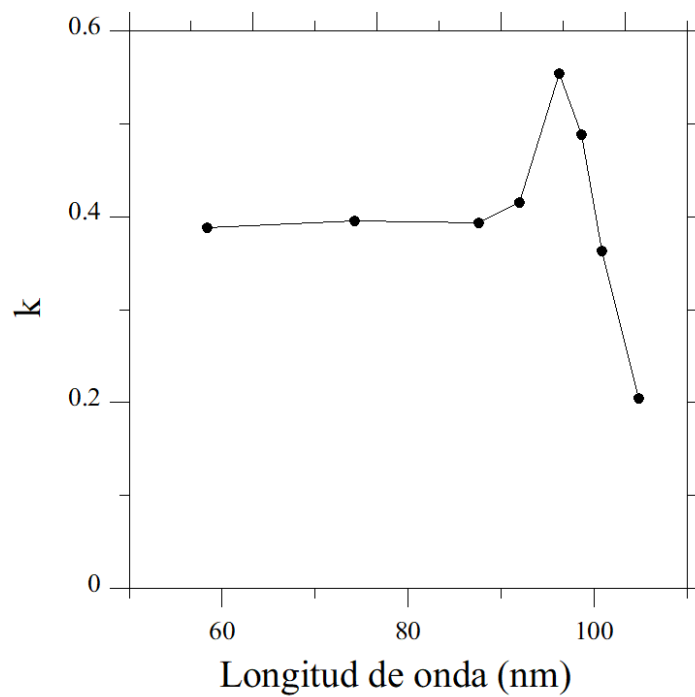


Figura 4.8: k obtenido de la pendiente de ajuste de las medidas de transmitancia en función del espesor depositado.

- Transmitancia en el UVL:

En este intervalo aplicamos el método propuesto por GOLD, descrito en 4.2.1. A falta del conocimiento de n del AlF_3 , los ángulos de Brewster para cada longitud de onda se calcularon a partir de las constantes ópticas del MgF_2 a 250°C bajo la hipótesis de que en el UVL estos dos materiales son bastante parecidos. Por otro lado, fue necesario diseñar un porta-muestras especial con cuña ($\alpha = 32^\circ$) para poder alcanzar el ángulo de Brewster, dado que nuestro carrillo porta-muestras (Fig. 3.11) está pensado para medir la transmitancia en ángulos cercanos a la normal. La Fig. 4.9 muestra una imagen del porta-muestras con cuña utilizado en estas medidas. La Fig. 4.10 muestra las medidas de transmitancia diferencial llevadas a cabo sobre la muestra TLiF y la k obtenida para cada longitud de onda aplicando la ecuación 4.1. Este procedimiento está descrito con más detalle en la referencia [102].

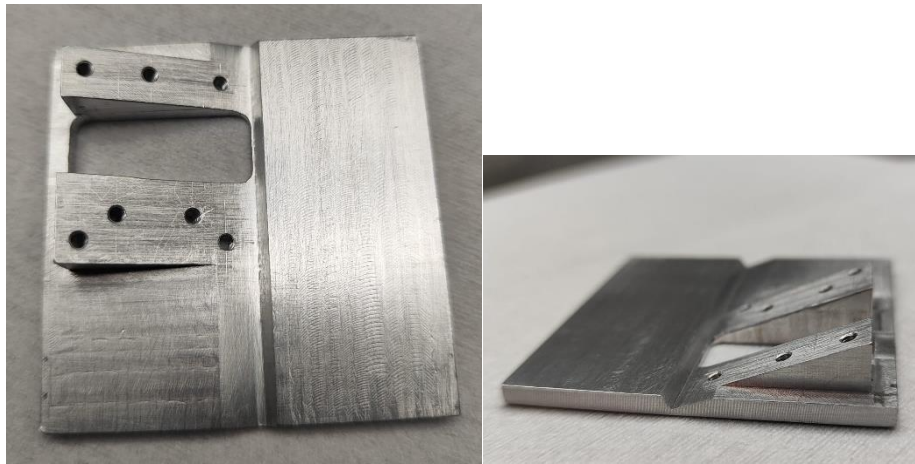


Figura 4.9: Porta muestras con cuña utilizado en las medidas de transmitancia diferencial para operar en ángulo de Brewster.

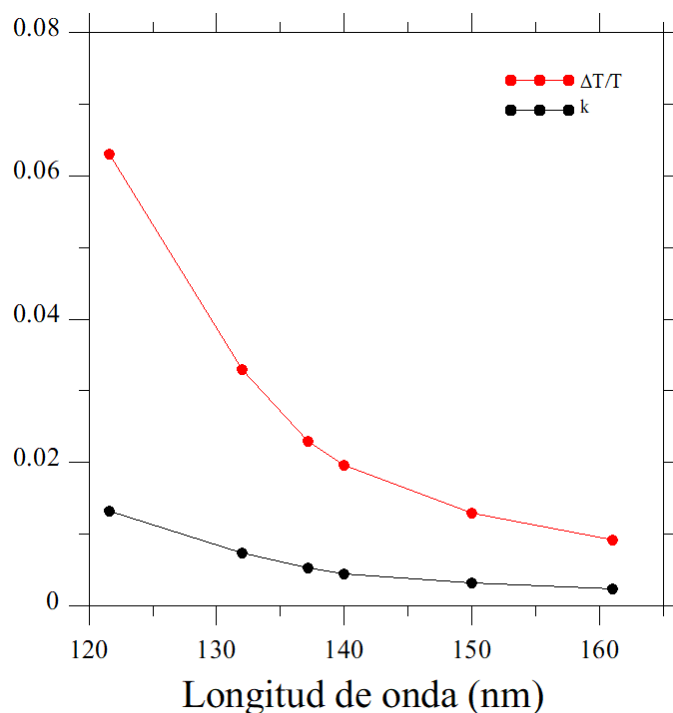


Figura 4.10: k en función de la longitud de onda obtenida directamente mediante el método de la transmitancia diferencial.

- Elipsometría:

Medí la muestra E (37 nm de AlF₃ sobre sustrato de Si) por elipsometría con un ángulo de incidencia de 74°. Ajusté las medidas de elipsometría a un modelo consistente en un sustrato de Si, una lámina de óxido (SiO₂) de 2 nm (para incluir el óxido nativo) y la lámina de AlF₃ de 37 nm de espesor. En ese modelo encontré un buen ajuste describiendo la lámina de AlF₃ con un oscilador de Lorentz (OL), con el que calculé n y k en el intervalo espectral medido por elipsometría. La Fig. 4.11 muestra las medidas de elipsometría y los ajustes obtenidos con un OL. La tabla 4.2 muestra los parámetros del ajuste del OL. La Fig. 4.12 muestra las constantes obtenidas del ajuste del OL, que se han extendido a longitudes de onda más largas que las medidas.

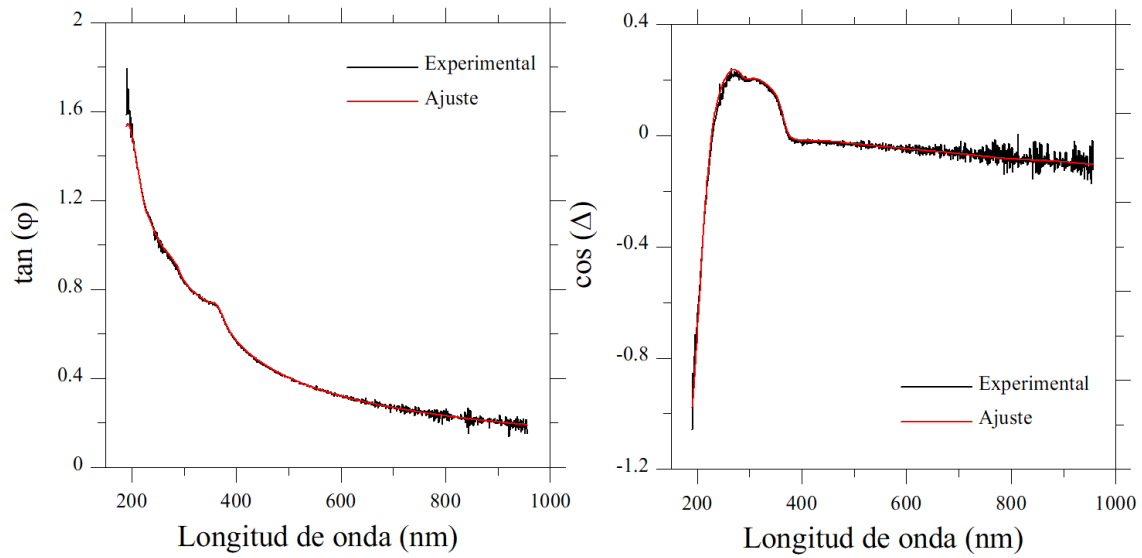


Figura 4.11: Medidas de elipsometría y ajuste describiendo la lámina de AlF_3 con un OL.

Tabla 4.2: Parámetros de ajuste del OL que ajusta las medidas de elipsometría.

Amplitud del oscilador	A	1.8416
Anchura del oscilador (μm)	γ	3.75×10^{-4}
Energía central del oscilador (μm)	E_0	4.63×10^{-2}
Espesor (nm)		37

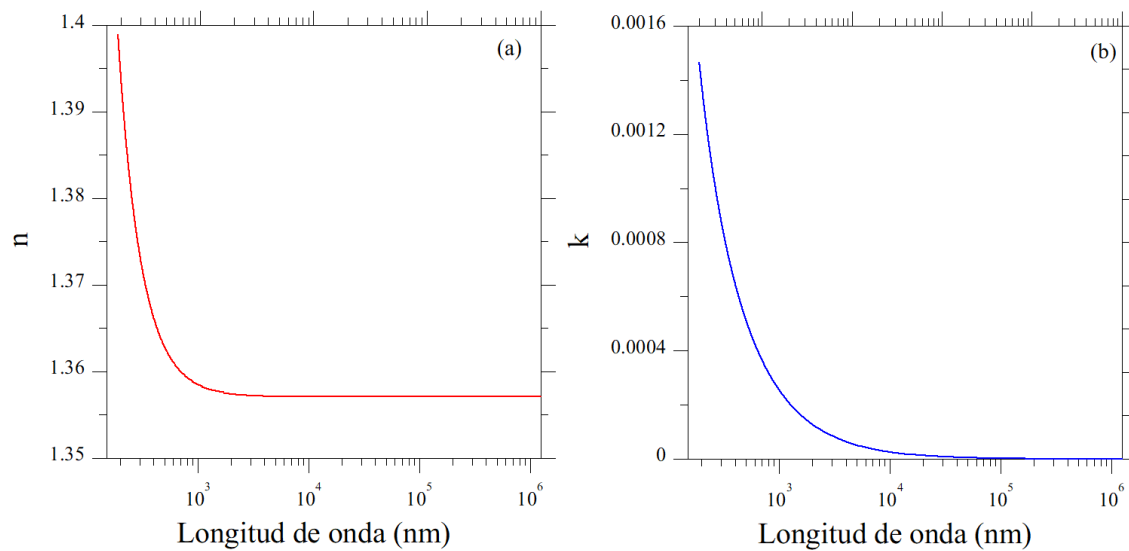


Figura 4.12: n y k correspondiente a un OL obtenido del ajuste de las medidas de elipsometría.

4.3 Obtención de un conjunto congruente de constantes ópticas para el AlF₃

El cálculo de un conjunto congruente de constantes ópticas para láminas de AlF₃ depositadas a aprox. 250°C se llevó a cabo siguiendo el método iterativo descrito por Rodríguez-de Marcos et al. [99]. A partir de ahora me referiré a este método como “método congruente”. El método se basa en el doble análisis de Kramers-Kronig. Las integrales de Kramers-Kronig relacionan la parte real de una función compleja con su parte imaginaria. Uno de los análisis de Kramers-Kronig se realiza en reflectancia y el otro en k. Aunque ya se había dado una información introductoria sobre las relaciones de Kramers-Kronig en el epígrafe (2.1.2), se reproducen aquí por claridad. Las integrales de Kramers-Kronig que utilizaremos son:

$$\phi(E) = -\frac{E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(E')]}{E'^2 - E^2} dE' \quad (4.3)$$

$$n(E) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' k(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad (4.4)$$

donde P denota el valor principal de Cauchy. La ec. 4.3 relaciona la reflectancia con su fase y la ec. 4.4 relaciona k con n. Cada integración se lleva a cabo en todo el espectro, mientras que las medidas experimentales se realizaron en el intervalo 50-950 nm, por lo que he tenido que realizar las siguientes extrapolaciones en los datos experimentales. En la región espectral de los rayos X (30 eV-30 keV), he utilizado los datos semiempíricos de Henke et al. [86], obtenidos de la base de datos, BD online del *Center for X-Ray Optics, CXRO* del Lawrence Berkeley National Laboratory. En esta web podemos descargar las constantes ópticas, así como la reflectancia, por lo que los datos requeridos dependiendo de la iteración en esta región espectral fueron extraídos de esta BD, para una densidad de 2.74 g/cm³. A partir de 30 keV utilicé datos de Chantler et al. [104]. Por otro lado, por debajo de 1.3 eV extrapolé los datos del OL obtenido del ajuste de las medidas de elipsometría (ver Fig. 4.2), del que tomé k o reflectancia dependiendo de la iteración.

Veamos cómo se obtienen las constantes ópticas a partir de la primera integral de Kramers-Kronig. La reflectancia en amplitud r es una magnitud compleja, en que el módulo representa la variación de intensidad del campo eléctrico de la luz reflejada en una intercara, y equivale a R^{1/2} (en que R es la reflectancia en intensidad que se suele medir), y la fase ϕ representa el cambio de fase del campo eléctrico debido a la reflexión.

$$r = R^{1/2} e^{i\phi} \quad (4.5)$$

donde $R^{1/2}$ representa el módulo y ϕ la fase del número complejo r .

La reflectancia compleja en incidencia normal desde el vacío para una sola interfaz se relaciona con las constantes ópticas de la siguiente manera:

$$r = \frac{(n+ik)-1}{(n+ik)+1} \quad (4.6)$$

Para obtener n y k de r basta con invertir la ec. 4.6, que toma la forma:

$$n + ik = \frac{1+r}{1-r} \quad (4.7)$$

Se trata de una ecuación en los números complejos en que tenemos dos incógnitas, n y k , y dos datos: la reflectancia y la fase, obtenida mediante el análisis de Kramers-Kronig según la ec. 4.3. Para aplicar correctamente este procedimiento, la lámina del material debe ser opaca en el intervalo espectral para el cual se aplica, esto es, no debe haber contribuciones a la reflectancia que provengan de la cara trasera de la lámina del sustrato, etc.

A continuación, se expone el proceso iterativo de cálculo de n , k de AlF₃ paso a paso.

- 1) Construimos un conjunto inicial $\{R_1\}$ para realizar la primera integración de Kramers-Kronig en $R-\phi$ (ec. 4.3). La tabla 4.2 muestra las fuentes de donde se han obtenido los datos que forman este conjunto. De la ec. 4.3 obtenemos ϕ , con la ec. 4.5 obtenemos la reflectancia compleja y con la ec. 4.7 obtenemos el primer conjunto $\{n_1, k_1\}$.

Tabla 4.2: Fuentes de los datos iniciales R_1 .

Intervalo espectral (nm)	Fuente de obtención de R_1
$\lambda < 41$	CXRO+ Chantler
30-114	Experimental
114-190	Calculada con (n,k) MgF ₂
190-950	Cálculo con (n,k) del OL
$\lambda > 950$	Extrapolación mediante el mismo OL

- 2) Para realizar la primera integración de Kramers-Kronig en n - k , construimos un conjunto inicial $\{k_2\}$. La tabla 4.3 muestra las fuentes de donde se han obtenido los datos que forman este conjunto. Aplicamos la segunda integral de Kramers-Kronig dada por la ec. 4.4, y obtenemos $\{n_2, k_2\}$.

Tabla 4.3: Fuentes de los datos iniciales k_2 .

Intervalo espectral (nm)	Fuente de obtención de k_2
$\lambda < 41$	CXRO+ Chantler
50-106	Experimental (T vs. espesor)
121-161	T diferencial (ec.4.1)
160-950	K obtenida del OL
$\lambda > 950$	Extrapolación mediante el mismo OL

- 3) Para realizar la tercera iteración del método, volvemos a integrar 4.3 en la que construimos un nuevo conjunto $\{R_2\}$. La tabla 4.4 muestra las fuentes de donde se han obtenido los datos que forman este conjunto. Aplicando la integral de Kramers-Kronig dada por la ec. 4.3 obtenemos el conjunto $\{n_3, k_3\}$.

Tabla 4.4: Fuentes de los datos iniciales R_2 .

Intervalo espectral (nm)	Fuente de obtención de R_2
$\lambda < 41$	CXRO+ Chantler
50-114	Experimental
114-190	Cálculo con $\{n_2, k_2\}$
190-950	Cálculo con (n, k) OL
$\lambda > 950$	Extrapolación mediante el mismo OL

- 4) Para realizar la última iteración, se integra por segunda vez la ec. 4.4. Para ello partimos del conjunto inicial $\{k_3\}$. La tabla 4.5 muestra las fuentes de donde se han obtenido los datos que forman este conjunto. El conjunto $\{n_{\text{final}}, k_{\text{final}}\}$ obtenido en esta última iteración, es el conjunto de constantes ópticas congruentes que hemos tomado como final. El conjunto $\{k_{\text{final}}\}$ es el mismo que $\{k_3\}$, ya que en esta cuarta

iteración solo n se ha generado de nuevo. La Fig.4.13 muestra las constantes obtenidas de aplicar el método congruente.

Tabla 4.5: Fuentes de los datos iniciales k_3 .

Intervalo espectral (nm)	Fuente de obtención de k_3
$\lambda < 41$	CXRO+ Chantler
50-114	k_3
114-160	T diferencial (ec.4.1)
160-950	k_3
$\lambda > 950$	Extrapolación mediante el mismo OL

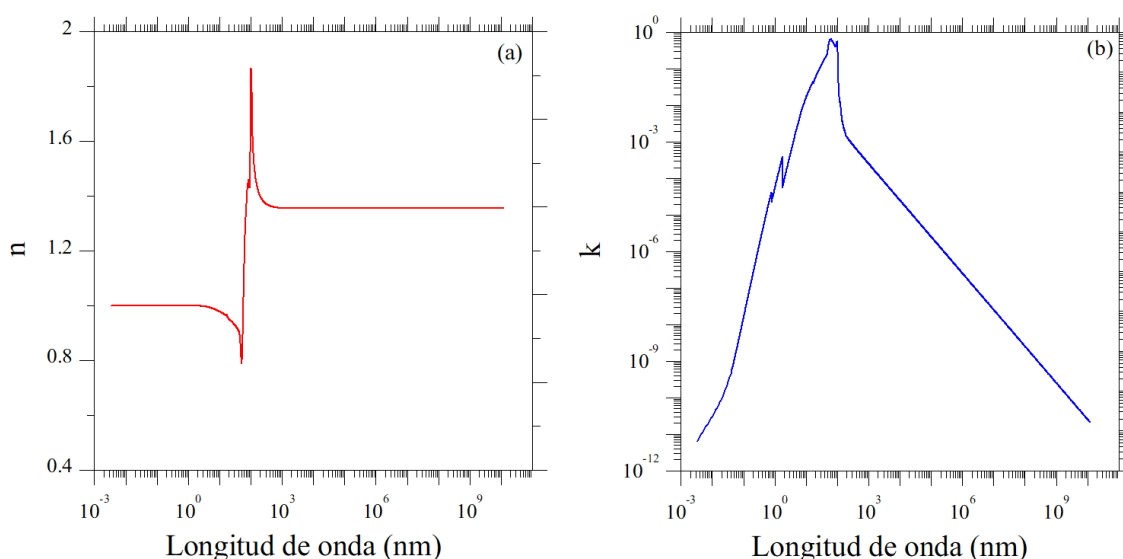


Figura 4.13: Constantes ópticas congruentes para el AlF₃ depositado a 250°C, (a) n , (b) k .

Una vez que hemos calculado las constantes ópticas, comprobamos cómo reproducen las medidas experimentales. Para ello, con las constantes obtenidas reproduce con IMD cada una de las medidas experimentales realizadas sobre las muestras de la tabla 4.1, lo que se muestra en las figuras 4.14 a 4.17. Las medidas obtenidas por transmitancia diferencial no se representan porque se dejaron fijos los valores de k obtenidos en la medida descrita en los epígrafes 4.2.1-4.2.3. Por otro lado, en la Fig. 4.16 se aprecia un progresivo alejamiento entre medida y cálculo en las longitudes de onda más cortas para la lámina de 60 nm y, en menor medida, para la de 45 nm que pueden deberse a la existencia de

agujeros en una fracción de área superior a 0.001, que pueden dar lugar a que la transmitancia aparente se incremente debido a que una parte de la luz atraviesa la fracción de área con agujeros sin absorción alguna. Las constantes ópticas utilizadas para los sustratos, proceden del banco de constantes ópticas que incorpora el software IMD.

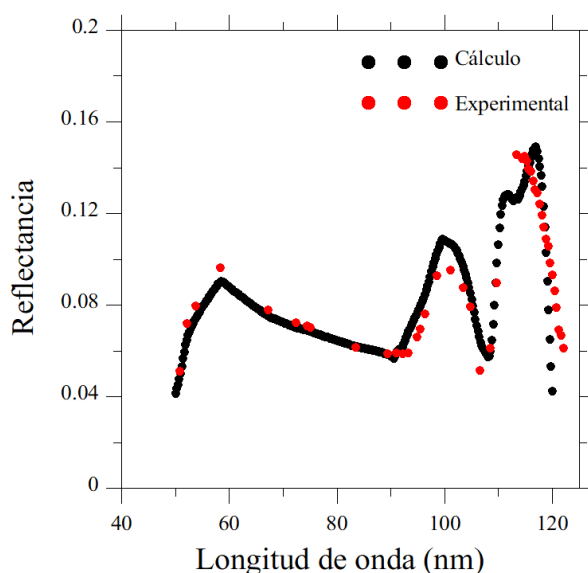


Figura 4.14: Reflectancia experimental y cálculo con las constantes obtenidas de una lámina de 100 nm de AlF₃ sobre sustrato de vidrio flotado.

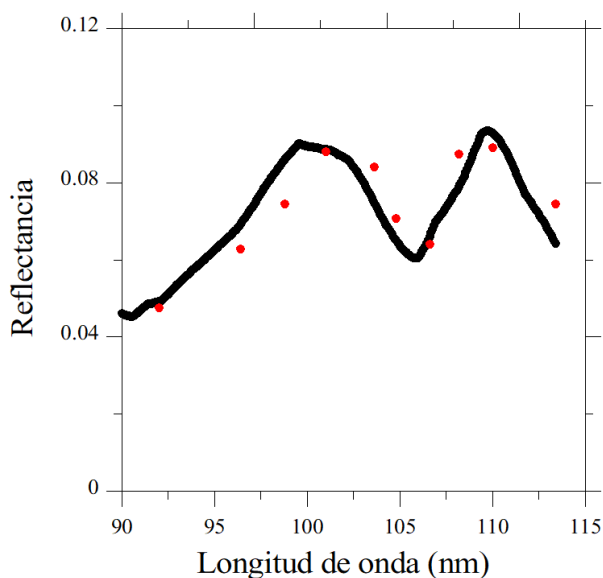


Figura 4.15: Reflectancia experimental y cálculo con las constantes obtenidas de una lámina de 100 nm de AlF₃ sobre sustrato de MgF₂.

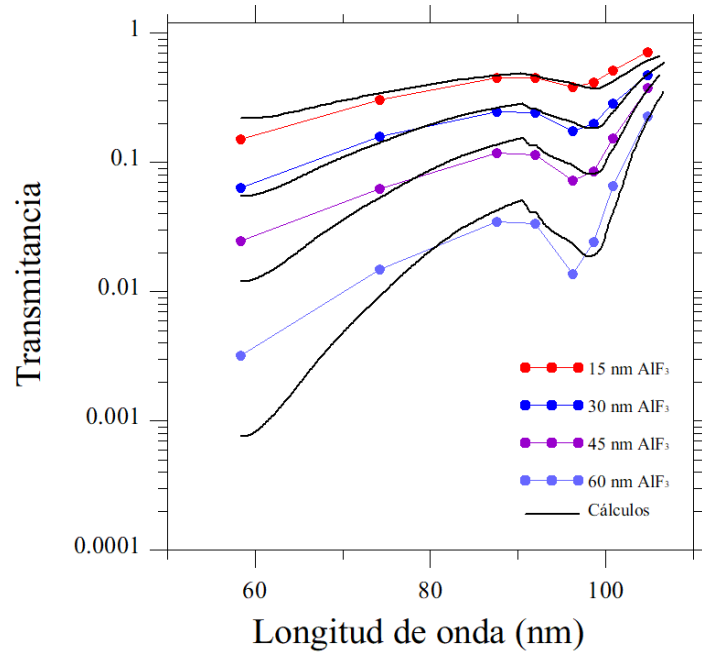


Figura 4.16: Transmitancia experimental y cálculo con las constantes obtenidas de varios espesores de AlF_3 .

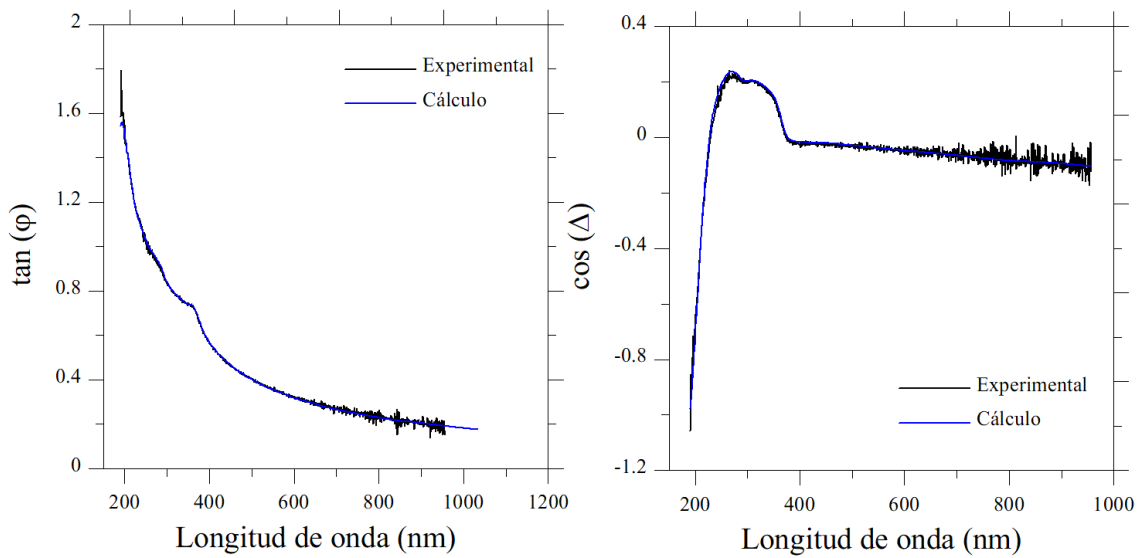


Figura 4.17: Medida experimental de elipsometría y cálculo con las constantes obtenidas de una lámina de 37 nm de AlF_3 sobre sustrato de Si.

4.4 Evaluación de la congruencia de constantes ópticas

La congruencia de las constantes se puede evaluar mediante las llamadas reglas de suma:

$$\int_0^{\infty} E' k(E') dE' = \frac{\pi \hbar^2 \omega_p^2}{4} \quad (4.8)$$

$$\int_0^{\infty} [n(E') - 1] dE' = 0 \quad (4.9)$$

en que la ec. 4.8 se denomina regla de suma f [48], mientras que la ec. 4.9 se denomina regla de suma inercial [48]. La regla de suma f da una medida del número total de electrones del átomo o molécula, mientras que la regla inercial indica que el valor promedio de n a lo largo del espectro electromagnético es unitario. Estas reglas de suma permiten evaluar la congruencia global del conjunto n, k obtenido en todo el espectro electromagnético, sin dar información de posibles problemas en subintervalos. El grupo GOLD introdujo la novedad de aplicar funciones ventanas (WF) a las reglas de suma [48,101], de forma que la evaluación de la congruencia se puede sintonizar en el intervalo espectral de interés; eso permite averiguar qué intervalos concretos no son congruentes o lo son en menor medida. Una WF es una función compleja, analítica y que cumple las mismas condiciones de paridad y en el infinito que deben cumplir las constantes ópticas. Para que la WF pueda seleccionar un cierto intervalo del espectro se hace que tome un valor máximo en ese intervalo y que decaiga lo más rápido posible fuera de él. Por ejemplo, el OL cumple los requisitos para ser WF. En la Ref. [101], se definieron WFs a partir de superposición lineal de osciladores de Lorentz; de entre ellas, en este trabajo he utilizado la función H_2 [101], que se define como:

$$F(E) = \frac{1}{\pi} [Log(E_2^2 - E^2 - i\gamma_2 E) + Log(E_1^2 - E^2 - i\gamma_1 E) - 2Log(E_M^2 - E^2 - i\gamma_{12} E)] \quad (4.10)$$

donde E_1 y E_2 representan el intervalo de la WF con más peso y γ_1 y γ_2 representan el ancho espectral en que la parte imaginaria de la ventana cae bruscamente fuera del intervalo $[E_1-E_2]$. $E_M = (E_1 E_2)^{1/2}$, $\gamma_2 = \gamma_1 E_2 / E_1$, y $\gamma_{12} = (\gamma_1 + \gamma_2) / 2$. Las funciones ventana se pueden aplicar a un intervalo de energías específico, seleccionando los valores E_1 y E_2 .

El uso de la WF dada por la ec. 4.10 dio lugar a su vez a nuevas reglas de suma [101]:

$$\int_0^\infty E'^{-2} \text{Re}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = 0 \quad (4.11)$$

$$\int_0^\infty E'^{-1} \text{Im}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = 0 \quad (4.12)$$

$$\int_0^\infty E'^{-0} \text{Re}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = 0 \quad (4.13)$$

$$\int_0^\infty E'^1 \text{Im}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = 0 \quad (4.14)$$

$$\int_0^\infty E'^2 \text{Re}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = 0 \quad (4.15)$$

$$\int_0^\infty E'^3 \text{Im}\{F(E')[N(E') - 1]\} dE' = \frac{\pi \hbar^2 \omega_p^2}{4} \lim_{E \rightarrow \infty} E^2 \text{Re}[F(E)] \quad (4.16)$$

donde $\omega_p^2 = N_e e^2 / m \epsilon_0$ y $N_e = N_{at} Z$, donde Z es el número atómico y N_e y N_{at} son la densidad de electrones y de átomos, respectivamente, en el material, cuyas constantes ópticas vienen dados por $N(E) = n(E) + i k(E)$. e , m , ϵ_0 y $\hbar$ corresponden a la carga y masa del electrón, la constante dieléctrica del vacío y la constante de Planck, respectivamente. Las ecs. 4.12-4.15 son expresiones similares a la regla de suma inercial, mientras que la ec. 4.16 es una versión modificada de la regla de suma f.

Veamos los criterios que he usado para evaluar la congruencia de las constantes ópticas mediante las reglas de suma con WF. La regla de suma f (ec. 4.16) se puede expresar de la forma:

$$n_{eff} \equiv \frac{4m\epsilon_0}{\pi \hbar^2 N_{at}} \frac{1}{\lim_{E \rightarrow \infty} E^2 \{\text{Re}[F(E)]\}} \int_0^\infty E'^3 \text{Im}\{F(E)[N(E') - 1]\} dE' = Z \quad (4.17)$$

en que se ha despejado Z ; el perfecto cumplimiento de la regla de suma daría Z como resultado de la integral; en este caso, como se trata de un compuesto, el número de

electrones tendría que ser el total de una molécula de AlF₃, esto es, 40. En la práctica esto no será exactamente así, por lo que al resultado de la integral lo he denominado número eficaz de electrones, n_{eff} , número que compararemos con el mencionado valor de 40.

En cuanto a la regla de suma inercial dada por la ec. 4.9, necesitamos un criterio para evaluar su congruencia. Altarelli y Smith [49] definieron el siguiente parámetro de verificación para evaluar cuánto de cerca de cero está la integral calculada para un conjunto de datos experimentales que se conocen solo en energías de fotones discretas e implican imprecisiones:

$$\xi = \frac{\int_0^\infty [n(E)-1]dE}{\int_0^\infty |[n(E)-1]|dE} \quad (4.18)$$

Shiles et al. [105] propusieron que unos valores aceptables de ξ deberían situarse entre -0.005 y +0.005. Podemos definir un parámetro similar para las nuevas reglas de suma inerciales con función ventana:

$$\xi = \frac{\int_0^\infty E^m \text{Re}\{F(E)[n(E)-1]\}dE}{\int_0^\infty E^m |\text{Re}\{F(E)[n(E)-1]\}|dE} \quad (4.19)$$

Para evaluar el parámetro ξ definido en la ec. 4.19, utilizaremos el mismo intervalo válido definido por Shiles et al. [105]. La Fig. 4.18 muestra el resultado de la aplicación de las reglas de suma definidas por las ecs. 4.11 a 4.15 a las constantes ópticas obtenidas para el AlF₃. Cuando la ventana se centra en una energía E_w , se obtiene un valor de ξ . El parámetro E_w se hace recorrer todo el espectro y para cada valor se obtiene el parámetro ξ aplicando cada una de las reglas de suma 4.11 a 4.15. Los parámetros de ventana utilizados fueron $\frac{E_2}{E_1} = 3$ y $\gamma = 0.01E_1$. La Fig. 4.18 muestra que el parámetro ξ se encuentra bien lejos de los extremos marcados por el criterio de Shiles en un intervalo espectral más amplio que el de medida, lo que muestra una buena congruencia en cada parte del espectro.

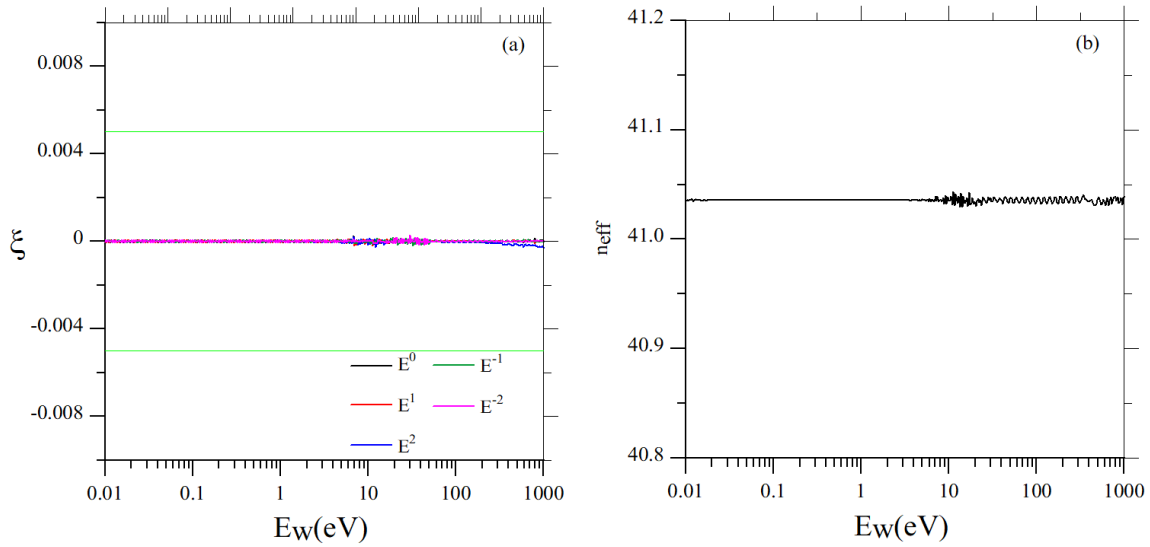


Figura 4.18: (a) Reglas de suma inerciales en función de la energía central de la ventana E_w ; la leyenda representa el exponente al que está elevada la energía en las ecs. 4.11 a 4.15; las líneas verdes indican los límites propuestos por Shiles. (b) Número efectivo de electrones n_{eff} en función de la energía central de la ventana obtenido aplicando la regla de suma f (ec. 4.16).

En la aplicación de la regla de suma f interviene la densidad del material. Por una parte, en el estudio de la temperatura óptima del AlF₃ (epígrafe 5.2) obtuvimos una densidad de 2.88 g/cm³ para la lámina de AlF₃ depositada a 250°C. Por otra parte, en el estudio de optimización de las variables de deposición (epígrafe 5.3), en el que todas las muestras fueron preparadas a 250°C, obtuvimos densidades comprendidas entre 2.65 y 2.88 g/cm³. Tenemos por tanto un intervalo de posibles valores de la densidad. En este caso, hemos usado una densidad de 2.74 g/cm³ como valor representativo de las densidades obtenidas. Para esta densidad, el número eficaz de electrones obtenido es 41.04 en comparación de 40 que es el valor de referencia, lo que se aleja un 2.6%. Este alejamiento se puede considerar aceptable y está en el orden del error obtenido para otros materiales cuyas constantes ópticas y congruencia han sido calculadas en nuestro laboratorio. El valor de n_{eff} que se obtiene de aplicar la regla de suma f disminuye al aumentar la densidad que se introduce en la ec. 4.17. De esta manera, podríamos obtener el valor teórico $n_{\text{eff}} = Z = 40$ con una densidad de 2.81 g/cm³, que está dentro del intervalo de densidades anterior, por lo que una posible fuente de incertidumbre en este cálculo está en la densidad real de las láminas de AlF₃ empleadas en las medidas de este capítulo. Por tanto, podemos concluir

que las constantes han superado satisfactoriamente los tests realizados mediante reglas de suma con WF.

4.5 Conclusiones

He obtenido un conjunto de constantes ópticas congruentes para láminas de AlF₃ depositadas a 250°C a través del método iterativo descrito en el artículo [99]. Para evaluar la congruencia de las constantes ópticas utilicé el método descrito en el artículo [101], en el que se aplican funciones ventanas a las reglas de suma. El conjunto obtenido pasó satisfactoriamente los test de congruencia aplicados. Los resultados mostraron una desviación del 2.6% en el número eficaz de electrones para una densidad de 2.74 g/cm³, desviación que se considera aceptable. Los valores obtenidos para el parámetro de Shiles distan mucho de los valores extremos propuestos $\xi \in [-0.005, +0.005]$, lo que muestra un excelente cumplimiento de las diferentes reglas de suma inerciales. Las constantes ópticas obtenidas ajustan razonablemente las diferentes medidas ópticas desde el UVE hasta el visible que se utilizaron para su obtención.

Podemos concluir que el conjunto obtenido de constantes ópticas congruentes, nos permitirá realizar diseños precisos de MLs que incluyan láminas de AlF₃.

Capítulo 5: Optimización de las variables de deposición de láminas de AlF_3 en espejos de Al de alta reflectancia en el UVL

En este capítulo se presenta una amplia caracterización del AlF_3 como protector del Al en espejos sintonizados en el UVL. El epígrafe 1 está dedicado a la obtención de la temperatura óptima de deposición para el AlF_3 . El epígrafe 2 está dedicado al estudio de la optimización de otras variables de deposición sobre espejos calentados: método de deposición, velocidad de deposición y ritmo de enfriamiento del sustrato. El epígrafe 3 está dedicado a la optimización de las variables de deposición en espejos preparados a temperatura ambiente: velocidad de deposición del AlF_3 y uso de una lámina semilla de Ti.

5.1 Introducción

Uno de los dispositivos ópticos más solicitados en el intervalo del UVL son los espejos de banda ancha. El aluminio (Al) es el único metal que refleja eficientemente tanto el UVL como parte del UVE [25,106]. Sin embargo, a pesar de sus excelentes características, el Al presenta ciertos inconvenientes. El más significativo es su rápida oxidación tras ser depositado, incluso en condiciones de ultra alto vacío (UHV). Esta capa de óxido nativo, aunque es muy fina, absorbe la radiación del UVL, lo que reduce drásticamente la reflectancia del Al [107]. Una solución a este problema es proteger rápidamente el Al mientras está en vacío con un material transparente en el intervalo de operación [29,108,109].

Existen pocos materiales en la naturaleza que sean transparentes en el UVL y que puedan servir como lámina protectora para un espejo de Al. Entre los materiales que mantienen su transparencia hasta longitudes de onda más cortas dentro del UVL se encuentran algunos fluoruros. El fluoruro con la menor longitud de onda de corte, *cut-off*, es el LiF ~ 102 nm y es por tanto el material que puede extender la reflectancia del Al hasta una

longitud de onda más corta [30,33,110]. Sin embargo, el LiF es un material higroscópico, lo que dificulta su uso.

El fluoruro más utilizado para proteger los espejos de Al es el MgF_2 , con un *cut-off* en torno a 115 nm [100], además de un comportamiento estable a lo largo del tiempo. Los espejos de Al protegido con MgF_2 datan del 1959, cuando Hass y Tousey descubrieron que el Al protegido con MgF_2 mantenía una alta reflectancia en el UVL al depositar ambas láminas por evaporación en vacío [29].

La deposición de muchos materiales, incluidos el Al y el MgF_2 , por evaporación a temperatura ambiente, RT (*Room Temperature*), da como resultado láminas con crecimiento columnar, lo que se traduce en láminas porosas. Esto es debido a la baja movilidad de las moléculas que se añaden a la lámina que crece, que dan lugar a imperfecciones tales como una gran porosidad, que favorecen la contaminación del recubrimiento, y por tanto la eficiencia disminuye. Por otro lado, el crecimiento columnar también genera pérdidas por *scattering*.

Además del MgF_2 y del LiF, disponemos de otro fluoruro con amplia transparencia en el UVL: el AlF_3 , que tiene su *cut-off* en ~ 108 nm, ligeramente más corta que el MgF_2 [100,20]. El AlF_3 como material protector del Al ha recibido poca atención hasta los últimos años, debido, en gran parte, a la exitosa combinación Al/ MgF_2 . Sin embargo, se han publicado intentos alentadores de preparar espejos de Al/ AlF_3 [23,111]. En estos intentos, se ha depositado el AlF_3 por evaporación. También se ha probado a depositar la lámina de AlF_3 por *Atomic Layer Deposition* (ALD) [112]. Asimismo, recientemente se ha publicado un estudio en el que, a través de un plasma NF_3 y SF_6 aplicado sobre un espejo Al sin proteger y oxidado, se elimina la lámina de óxido nativo del Al y se proporcionan átomos de F para el crecimiento de la lámina protectora de AlF_3 [113]. Aunque estas otras técnicas mencionadas podrían desarrollarse para producir espejos competitivos, en este estudio nos centramos únicamente en AlF_3 depositado por evaporación, que es la técnica clásica utilizada en espejos para UVL. Dada la reducida experiencia disponible con espejos de Al/ AlF_3 y la inestabilidad de los espejos de Al/LiF, en la práctica los únicos espejos consolidados son los de Al/ MgF_2 . Como hemos visto, estos tienen sus imperfecciones, tal como la porosidad, que los hace sensibles a la atmósfera de almacenamiento. Visto los resultados alentadores de los espejos de Al/ AlF_3 , en este trabajo de doctorado me he propuesto estudiar estos últimos espejos en mayor

amplitud de la disponible hasta la fecha, para conocer si sus propiedades los hacen competitivos con los tradicionales espejos de Al/MgF_2 .

Hay dos parámetros principales de la deposición que afectan a la reflectancia de los espejos de Al protegidos con MgF_2 preparados por evaporación: la velocidad de deposición de la lámina de Al y de la lámina protectora, y la temperatura de deposición de esta última. Así, la reflectancia de los espejos de Al crece con la velocidad de deposición [114]. En cuanto a la temperatura de deposición, se presenta un dilema debido a que la lámina de fluoruro (esto es aplicable tanto al AlF_3 como a MgF_2 y LiF) crece más transparente cuanto mayor es la temperatura del sustrato [115,116], mientras que la rugosidad de la lámina de Al aumenta con la temperatura de deposición [117]; este comportamiento se atribuye al aumento del ancho del grano con la temperatura en las películas de Al y por ende de la rugosidad de la superficie [115, 116, 118]. La rugosidad reduce la reflectancia y su efecto crece al disminuir la longitud de onda, por lo que es muy importante en espejos para el UVL. Para resolver el referido dilema, Quijada et al. [33] crearon un novedoso método que consiste en tres pasos para depositar espejos, donde el Al y una lámina ultra fina de fluoruro se depositan a RT (para proteger el Al rápidamente con el fin de evitar su oxidación) y a continuación se calienta el espejo para completar el resto de la lámina de fluoruro.

Este método había sido probado en espejos tipo Al/MgF_2 y Al/AlF_3 con exitosos resultados [23, 33,119]. Un efecto beneficioso similar se ha observado depositando el Al y el fluoruro a RT y calentando el espejo a posteriori (recocido) [119]. En un estudio llevado a cabo por el grupo GOLD en el que he participado, se encontró que la temperatura óptima de deposición del MgF_2 como protector del Al en espejos es 250°C [120].

Hasta ahora hemos comentado los principales problemas para obtener un espejo de alta reflectancia en el UVL. Pero además de los inconvenientes presentados, existe otro fenómeno que reduce la eficiencia de los espejos en este intervalo espectral: la excitación de los plasmones superficiales (*Surface Plasmons*, SP). Este fenómeno ocurre en la superficie del metal, en este caso el Al.

Los metales se pueden describir con un modelo de electrones libres, como el Al, se produce una absorción debido a la excitación de un modo resonante de SP. Este efecto se manifiesta en la reflectancia, donde se observa un descenso en torno a la frecuencia del SP. El acoplamiento entre la onda incidente y el modo SP se produce a través de la

rugosidad de la superficie del metal [121]. Si la onda incide sobre el metal desde el vacío, la caída de reflectancia asociada a la excitación de SP se centra aproximadamente en $\sqrt{2}\lambda_p$, donde λ_p es la longitud de onda del plasma de electrones libres. En el caso del Al, λ_p es 83.5 nm, lo que sitúa el pico de la caída de reflectancia en torno a los 118 nm. No obstante, cuando la onda incide sobre el metal desde un dieléctrico con constante dieléctrica ε_1 , la caída de reflectancia se desplaza hacia longitudes de onda más largas, según la expresión $\sqrt{1 + \varepsilon_1}\lambda_p$ [121]. En el caso específico de Al/ AlF_3 , el SP tiene un pico nominal alrededor de 165 nm. En la práctica, la caída real de reflectancia suele alcanzar su máximo en una longitud de onda ligeramente mayor y se extiende sobre una banda relativamente amplia; el ancho aumenta con la constante de amortiguamiento del metal [53].

La absorción de SP es inducida por los vectores de onda espaciales de la rugosidad superficial que son más grandes que el vector de onda de la radiación incidente [53]. Esto implica que el acoplamiento de la radiación al modo SP es generado por la rugosidad de corto alcance, que puede visualizarse como estructuras granulares más pequeñas que la longitud de onda de la radiación incidente. Por otro lado, las componentes de largo alcance de la rugosidad inducen la dispersión angular de la radiación, *scattering*. Por tanto, ambas componentes de la rugosidad tienen un efecto negativo sobre la reflectancia de un espejo de Al en el UVL.

Recientemente, Stempfhuber et al. [122] observaron una reducción significativa de la rugosidad en películas de Al depositadas sobre semillas de Ti y Cu. La reducción de rugosidad observada fue más pronunciada en el caso de la semilla de Ti en comparación con la de Cu. En un estudio realizado por el grupo GOLD, en el cual participé, se analizaron los efectos de una lámina semilla en espejos de Al/ MgF_2 [123], donde una parte del espejo creció sobre una semilla de Ti y la otra parte sin semilla. Los resultados obtenidos mostraron una notable mejora en la reflectancia del espejo que creció sobre la semilla de Ti, especialmente en la banda asociada al SP.

En este capítulo, se presenta un análisis exhaustivo sobre las variables de deposición del AlF_3 como protector del Al en espejos de alta reflectancia para el UVL. En el primer epígrafe, se aborda el estudio de la temperatura óptima de deposición del AlF_3 , utilizando el método descrito por Quijada et al. [33]. En el segundo epígrafe, se analizan las variables de deposición: velocidad de deposición del AlF_3 y velocidad de enfriamiento

del sustrato, donde se consideraron tanto la deposición en caliente (método caliente) como la deposición en frío seguida de un calentamiento posterior (recocido). Finalmente, en el tercer epígrafe, se analiza el efecto de las variables de deposición y de una semilla de Ti en espejos Al/AlF_3 preparados a RT.

5.2 Temperatura óptima de deposición del AlF_3 como protector de espejos de Al

Como mencioné en la introducción, calentar el sustrato antes de la deposición del fluoruro mejora significativamente las propiedades ópticas de éstos. En particular, se reduce la absorción del fluoruro en las longitudes de onda cercanas a su *cut-off*. Se ha demostrado que el calentamiento ofrece beneficios en espejos de Al/MgF_2 [35], Al/LiF [115,119] y Al/AlF_3 [23]. Como he comentado en la introducción, M. Quijada propuso un método de deposición de tres pasos que se basa en depositar el fluoruro en caliente. A partir de ahora, me referiré a este procedimiento como “método en caliente”. El citado estudio sólo se probó para una temperatura. Por tanto, mi primer objetivo fue determinar la temperatura óptima del sustrato durante la deposición de la lámina de AlF_3 para obtener la máxima reflectancia.

5.2.1 Procedimiento experimental

Se prepararon un total de 8 espejos (organizados en 4 ciclos, con dos espejos en cada uno), con un rango de temperaturas de RT y desde 100°C hasta 350°C en intervalos de 50°C. Los espejos se prepararon utilizando el método de deposición en caliente.

El proceso experimental se desarrolló de la siguiente manera. En un mismo ciclo de vacío, se realizaron dos depósitos distintos sobre un único sustrato, un vidrio flotado de 50.8 mm x 50.8 mm. Para ello, fue necesario utilizar un obturador secundario. La Fig. 5.1 ilustra el esquema del sustrato y obturador, que permiten la deposición de dos muestras independientes. Primero se depositaba el espejo a la temperatura más alta (Zona A), y luego el segundo, a 50°C menos que el primero (Zona B). Aunque ambos espejos de Al/AlF_3 eran independientes, al calentar el sustrato para proteger el segundo espejo, el primero sufría un recocido. La elección de proteger el segundo espejo a una temperatura inferior a la del primero se basó en la hipótesis de que el recocido del primer espejo,

realizado a una temperatura considerablemente más baja que la de la deposición de su capa protectora, no tendría un efecto significativo sobre su reflectancia. De este modo, fue posible preparar dos espejos con AlF_3 depositado a diferentes temperaturas en el mismo ciclo de vacío.

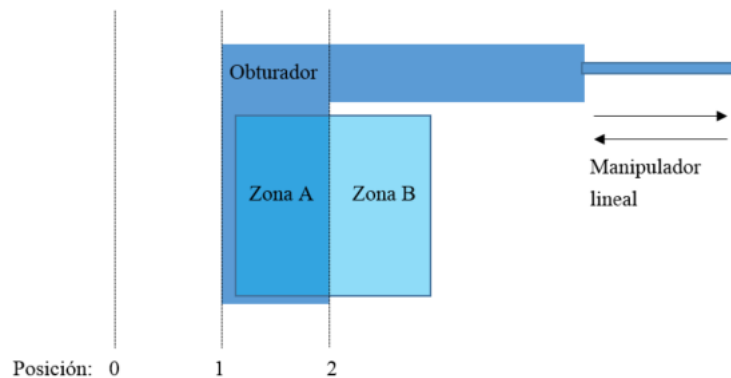


Figura 5.1: Esquema del sistema sustrato/obturador utilizado para la deposición de espejos a dos temperaturas distintas en un mismo ciclo de vacío. El obturador se encuentra en la posición 1, tapando una de las mitades del sustrato (zona A). Cuando el obturador está en la posición 0, el sustrato está completamente destapado, y cuando se encuentra en la posición 2, tapa la otra mitad del sustrato (zona B).

La línea Lyman- α del H (121.6 nm) es de gran relevancia en diversas áreas científicas, como la astrofísica, física solar y física de la atmósfera. Por esta razón, se optimizó el espesor de AlF_3 para maximizar la reflectancia en esta línea, estableciéndose dicho espesor en 25 nm, mientras que el espesor de Al se fijó en 70 nm. Este último es un espesor tradicionalmente utilizado para láminas de Al en el UVL, ya que es suficientemente grueso para minimizar las pérdidas por transmitancia, al tiempo que es lo suficientemente fino para no incrementar la rugosidad superficial ni las pérdidas asociadas por *scattering*. La tabla 5.1 muestra el nombre de cada espejo preparado, la temperatura del sustrato durante la deposición del AlF_3 de cada espejo preparado, y la velocidad media alcanzada durante la deposición de cada lámina. Las tasas promedio de calentamiento y enfriamiento del sustrato fueron de aproximadamente $\sim 4^\circ\text{C}/\text{min}$ y $\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

Tabla 5.1: Parámetros de deposición de los espejos de Al protegido con AlF_3 depositado a diferentes temperaturas

Nombre de la muestra	Temperatura del sustrato para la deposición de la lámina de AlF_3 (°C)	Velocidad Al (nm/s)	Velocidad AlF_3 (nm/s)
MRT	Temperatura ambiente ~22	5.0	0.7
M100	100	6.5	0.7
M150	150	14.0	1.0
M150A	150 recocida a 200	10.0	0.7
M200	200	6.0	0.8
M250	250	10.0	1.0

Se preparó una muestra a 150°C, que por error se recoció a 200°C (denominada M150A). Por otro lado, los resultados de los espejos preparados a 300°C y 350°C no se incluyen, ya que la deposición a esas temperaturas causó un deterioro drástico; esto puede observarse en la imagen de la Fig. 5.2. La Fig. 5.3 presenta las imágenes obtenidas con el microscopio óptico, tanto por reflexión (campo oscuro) como por transmisión (campo claro), de la muestra preparada a 350°C. En estas imágenes se pueden apreciar islas por reflexión y *pinholes* (agujeritos) por transmisión, lo que indica que la alta temperatura afectó negativamente a la lámina de Al, y, en consecuencia, al espejo.

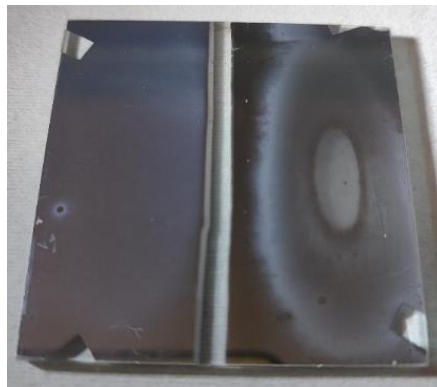


Figura 5.2: Imagen de los espejos preparados a 300°C (izq) y 350°C (dcha).



Figura 5.3: Imágenes con el microscopio óptico de la muestra preparada a 350°C (a) reflexión en campo oscuro y (b) transmisión en campo oscuro.

5.2.2 Resultados

5.2.2.1 Reflectancia en el UVL

Una vez preparados los espejos y tras una breve exposición a la atmósfera (~ 1 hora), medí la reflectancia en el UVL con incidencia cercana a la normal ($\sim 5^\circ$). La Fig. 5.4 muestra la reflectancia obtenida para cada uno de los espejos recién preparados.

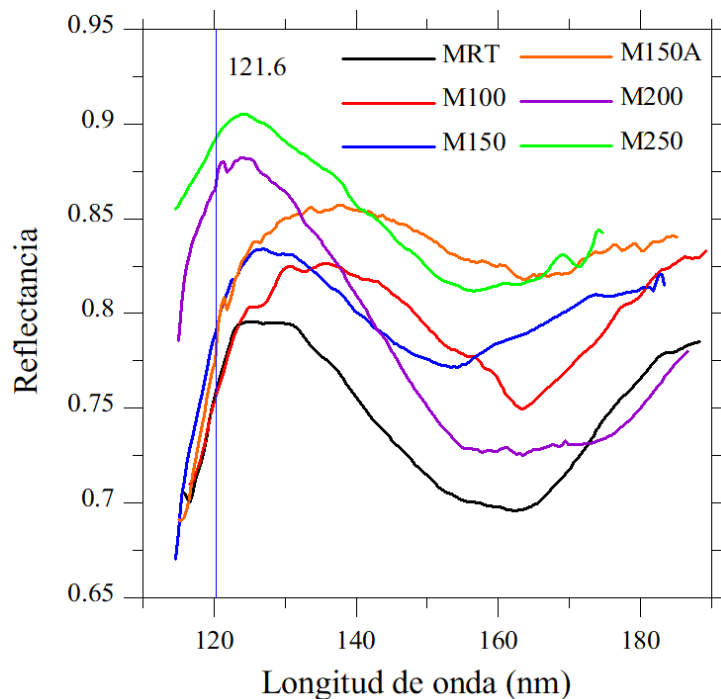


Figura 5.4: Reflectancia en función de la longitud de onda de los espejos de Al/AlF_3 preparados a distintas temperaturas del sustrato.

Las reflectancias de la Fig. 5.4 muestran una clara tendencia de mejora a medida que aumenta la temperatura del sustrato. La reflectancia óptima se alcanza para el espejo preparado a $\sim 250^\circ\text{C}$. Las reflectancias de las muestras M100 y M150A están ligeramente desplazadas hacia la derecha, lo que sugiere que el espesor de la lámina de AlF_3 es algo mayor al óptimo para lograr la máxima reflectancia posible en 121.6 nm. La temperatura de deposición de AlF_3 influye en su densidad y en su índice de refracción de manera difícil de predecir y esto genera incertidumbre en el espesor óptimo para cada temperatura, lo que explica que la reflectancia de algunos espejos esté algo descentrada.

En la Fig. 5.4 se observa una caída en la reflectancia centrada alrededor de 160 nm, la cual se puede atribuir principalmente a la excitación de SP. En particular, la muestra M150A muestra una caída menos pronunciada en la banda de SP, lo que podría indicar que esta muestra es menos rugosa que las demás, dado que la excitación de SP requiere de la presencia de rugosidad.

Para evaluar la estabilidad temporal de las muestras, los espejos se almacenaron en un desecador con una humedad relativa inferior al 20% y se volvieron a medir después de 8 meses y nuevamente a los 2 años de envejecimiento. La Fig. 5.5 muestra la reflectancia de las muestras después de ambos períodos de envejecimiento.

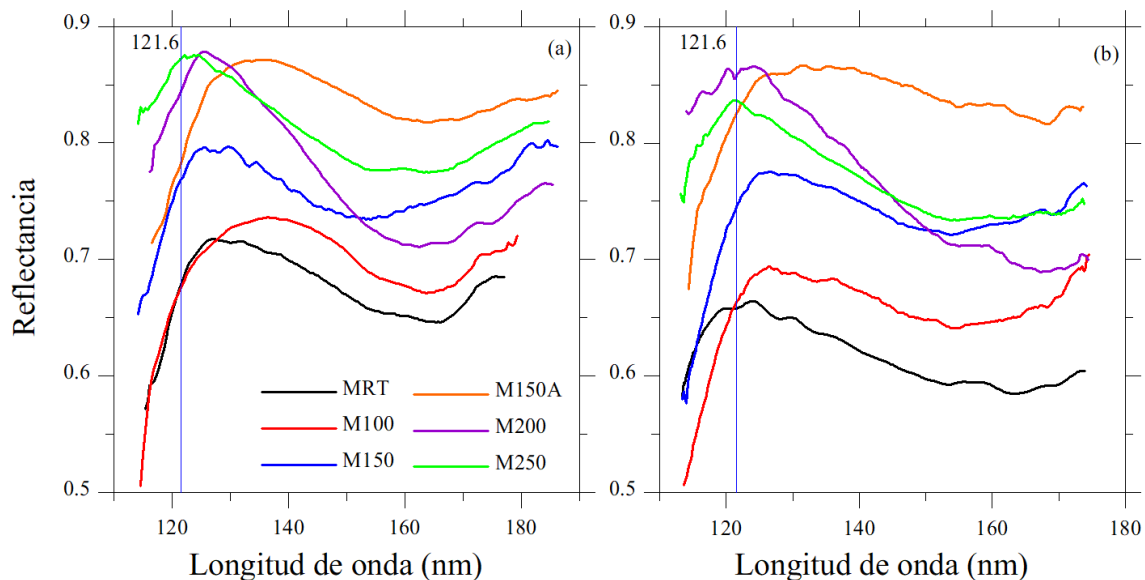


Figura 5.5: Reflectancia en función de la longitud de onda de los espejos de Al/ AlF_3 preparados a distintas temperaturas del sustrato tras (a) 8 meses y (b) 2 años de envejecimiento.

La reflectancia de las muestras calentadas se mantiene más estable con el tiempo en comparación con la de la muestra preparada a RT. Este comportamiento puede atribuirse a que la lámina de AlF_3 depositada en caliente creció más compacta, lo que reduce su capacidad para capturar contaminantes en comparación con los espejos preparados a RT. Esta hipótesis se analizará más detalladamente cuando se presenten los resultados obtenidos de los ajustes de las medidas de XRR. La Fig.5.6 compara las reflectancias medidas tras una breve exposición con la atmósfera y después de 8 meses de envejecimiento. En el gráfico se observa una clara mejora en la estabilidad para las muestras preparadas a 200°C y 250°C. La Fig. 5.7 muestra la estabilidad de las muestras en ambos periodos de envejecimiento, tanto en la longitud de onda Lyman- α como en el promedio del intervalo del UVL (115-180 nm).

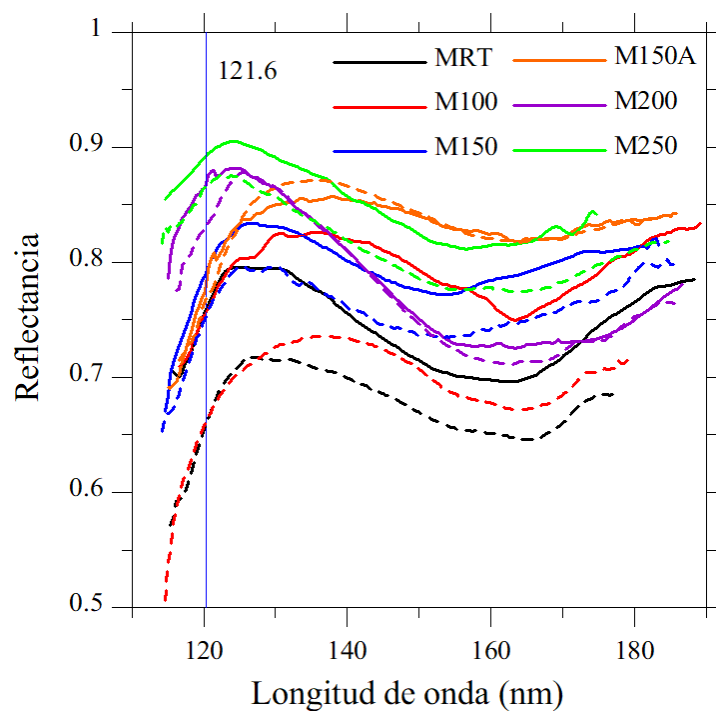


Figura 5.6: Comparación de la reflectancia de espejos tras una breve exposición a la atmósfera (línea sólida) y tras 8 meses de envejecimiento (línea discontinua).

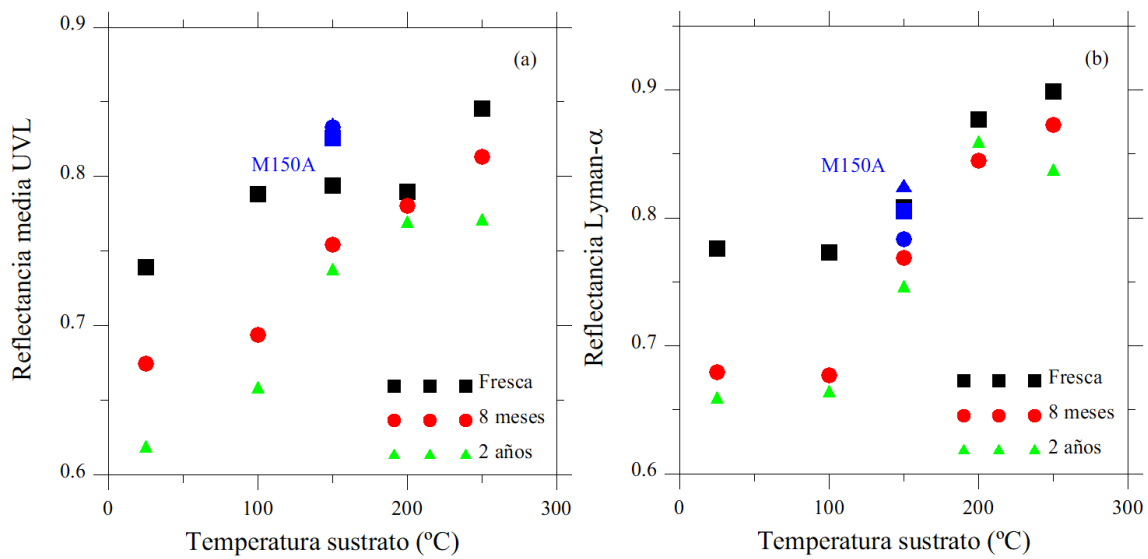


Figura 5.7: Estabilidad de los espejos preparados durante los dos periodos de envejecimiento (a) integrada en UVL, (b) Lyman- α .

Los mejores resultados se obtuvieron para los espejos preparados en el rango de 200-250°C. El espejo M200 es el que mejor rendimiento tiene en Lyman- α , aunque presenta una caída pronunciada en la banda afectada por el SP, además, cabe destacar su estabilidad, lo que la hace competitiva/similar a M250. Teniendo esto en cuenta, el espejo M250 mostró el mejor rendimiento en todo el rango del UVL. Por otro lado, la muestra preparada a 150°C y recocida a 200°C mostró mayor estabilidad que la preparada a 150°C sin recocido, lo que sugiere que el proceso de recocido también contribuye a mejorar la reflectancia y su estabilidad. La Fig. 5.8 muestra una comparación entre los resultados obtenidos en este estudio y los de un estudio similar sobre espejos de Al/MgF_2 , que hicimos en nuestro laboratorio y en el que participé, para periodos de envejecimiento parecidos [120]. En general, los resultados de los espejos de Al/MgF_2 son algo mejores que los de Al/AlF_3 , aunque la diferencia es pequeña para las muestras depositadas y/o post-calentadas a 200°C o más. Cabe destacar que los espejos de Al/MgF_2 tuvieron un envejecimiento de dos meses menos que los de Al/AlF_3 . Por otro lado, para los espejos depositados a RT o a bajas temperaturas, los espejos Al/AlF_3 resultaron ser menos eficientes y estables que los de Al/MgF_2 , posiblemente debido a que la lámina porosa de AlF_3 es más susceptible a los efectos de la humedad. En conclusión, los espejos de Al/AlF_3 preparados a temperaturas entre 200-250°C presentan un rendimiento en el UVL cercano al de los de Al/MgF_2 .

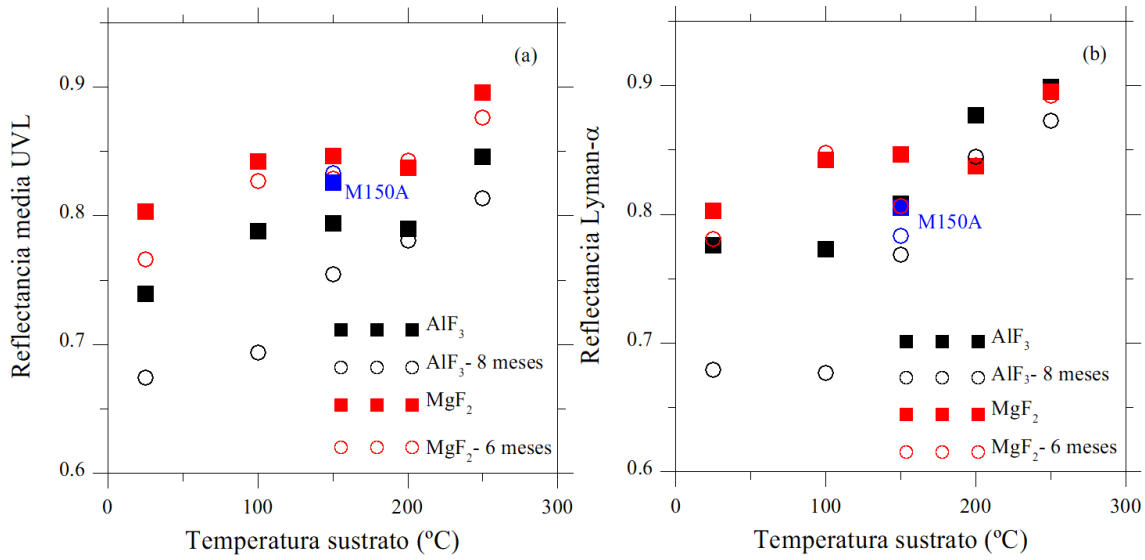


Figura 5.8: Comparación de la estabilidad de espejos de Al/MgF_2 y Al/AlF_3 (a) en el UVL, (b) en la línea Lyman- α .

La Fig. 5.9 presenta la reflectancia en el visible de los espejos de Al/AlF_3 preparados a diferentes temperaturas. Se observan pequeñas diferencias entre las muestras, con una cierta correlación positiva entre la temperatura y la reflectancia. Estos resultados podrían explicarse de nuevo por el hecho de que la lámina de AlF_3 depositada a alta temperatura tiene una menor porosidad, lo que reduce su capacidad para captar contaminantes, a su vez reduciendo las pérdidas por *scattering* asociadas a muestras más porosas.

Las láminas de Al tienden a crecer en forma de columnas cuando se depositan por evaporación térmica. Esto puede dar lugar a la aparición de *pinholes* en la lámina de Al. El calentamiento de la lámina de Al durante la deposición de la lámina protectora podría contribuir a la formación de estos *pinholes*, lo cual sería un efecto negativo del método de deposición en caliente; este fenómeno se puede observar en la Fig. 5.3 para el espejo protegido a 350°C . Para evaluar la presencia de *pinholes* en las láminas de Al protegido con AlF_3 , se midió la transmitancia de las muestras en el rango del visible. La Fig. 5.10 muestra la transmitancia medida en función de la longitud de onda de los espejos preparados.

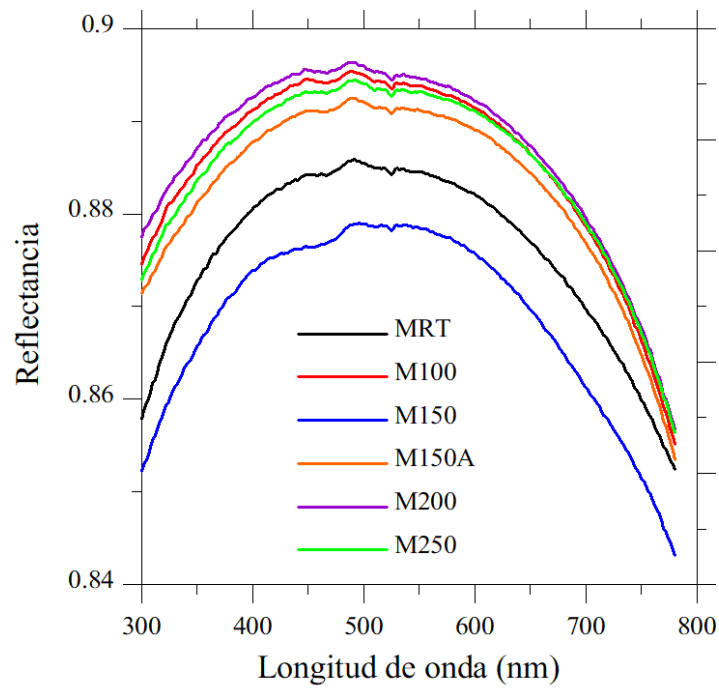


Figura 5.9: Reflectancia en el visible y UVC de los espejos de Al/AlF₃ preparados a las diferentes temperaturas.

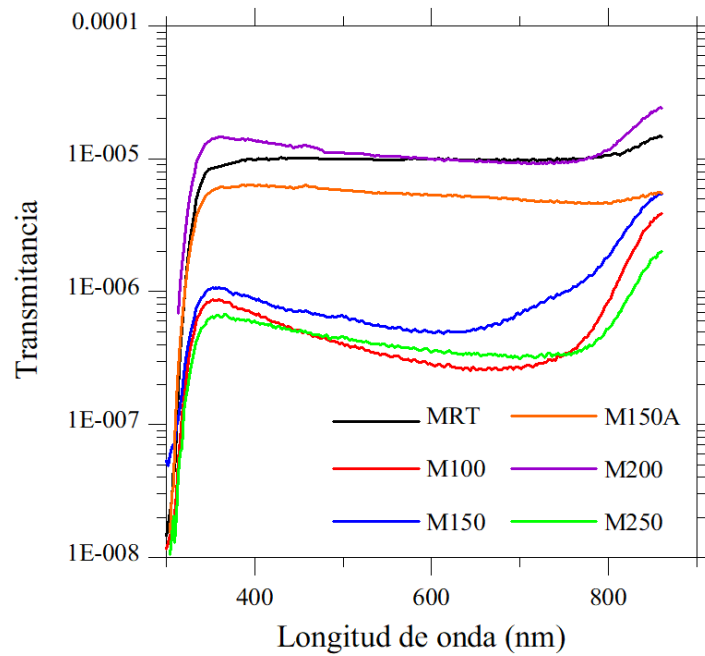


Figura 5.10: Transmitancia en el visible de los espejos preparados.

La baja transmitancia en el visible sugiere que el área total ocupada por los *pinholes* es solo una fracción pequeña del área total de los espejos. La forma plana de tres de las curvas en torno a 10^{-5} podría indicar que los *pinholes* afectan a una fracción de área del orden de 10^{-5} . Por otro lado, la forma más pronunciada de las curvas correspondientes a muestras con un mínimo de transmitancia menor a 10^{-6} sugiere que la presencia de *pinholes* es al menos un orden de magnitud inferior a la de las muestras anteriores. No se observa una correlación clara entre la transmitancia en el visible y la temperatura, lo que sugiere que la presencia de *pinholes* podría estar relacionada con otros factores, posiblemente ligados al proceso de limpieza del sustrato.

5.2.2.2 Reflectometría de rayos-X (XRR)

Para evaluar la densidad y la rugosidad en función de la temperatura de deposición, se realizaron medidas de XRR en todas las muestras preparadas. La Fig. 5.11 muestra los resultados experimentales y los ajustes de tres muestras representativas: RT, 150°C y 250°C. Los resultados obtenidos a partir de los ajustes de las medidas de cada muestra se presentan en la Tabla 5.2.

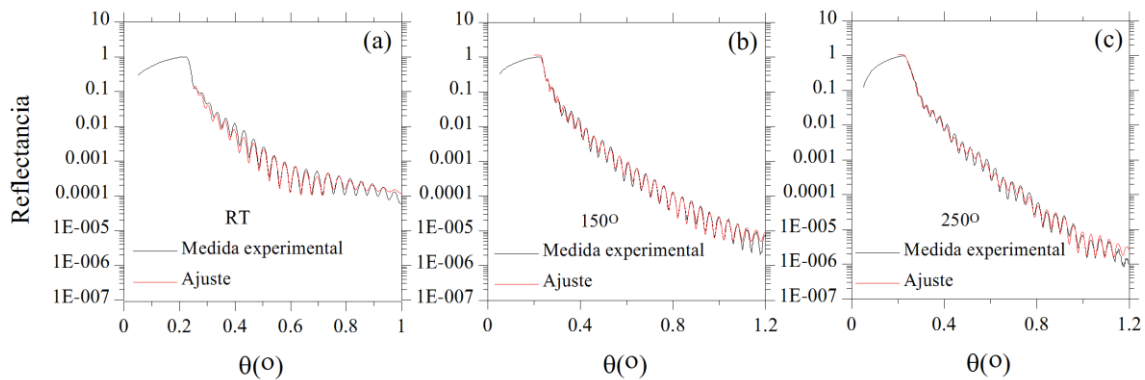


Figura 5.11: Medidas experimentales de XRR y sus ajustes para tres espejos representativos: (a) RT, (b) M150 y (c) M250.

Tabla 5.2: Resultados de los ajustes de medidas de XRR para los espejos Al/ AlF_3 en función de la temperatura.

Muestra	Z^a Al (nm)	σ^b Al (nm)	Z^a AlF_3 (nm)	σ^b AlF_3 (nm)	ρ^c AlF_3 (g/cm ³)
MRT	73.7	1.37	31.1	1.72	2.65
M100	79.8	1.15	29.2	1.67	2.70
M150	74.1	0.95	31.2	1.35	2.73
M150A	89.3	1.20	30.9	1.17	2.79
M200	69.4	1.04	22.0	1.35	2.85
M250	86.1	1.28	22.7	1.52	2.92

^a: espesor. ^b: rugosidad. ^c: densidad

Los resultados obtenidos indican que las láminas de AlF_3 que crecieron a una temperatura comprendida entre 200 y 250°C tienen un espesor menor que el resto de las láminas; podemos concluir que la lámina creció más compacta ya que el espesor objetivo en el controlador de espesores fue el mismo para todas las muestras. La Fig. 5.12 muestra la densidad de la lámina de AlF_3 (tomada de la tabla 5.2) en función de la temperatura del sustrato durante la deposición del AlF_3 . Se observa un claro aumento de la densidad con la temperatura, lo que indica que las láminas de AlF_3 son más compactas cuanto mayor es la temperatura de deposición del AlF_3 . La Fig. 5.13 muestra la rugosidad de la intercara Al/ AlF_3 y de la superficie exterior de AlF_3 en función de la temperatura de deposición obtenida de los ajustes de las medidas de XRR de la tabla 5.2. La rugosidad es mayor en la muestra preparada a RT con respecto a las que se prepararon en caliente; aunque no se observa un comportamiento gradual con la temperatura, sí que podemos ver que el mínimo se obtiene para la muestra M150A, que fue recocida a 200°C, y a partir de esa temperatura la rugosidad aumenta un poco; esto puede indicar que a partir de 150°C, la rugosidad de la lámina de Al se vea un poco afectada pero esto parece compensarse con el aumento de reflectancia debido al de la transparencia de AlF_3 ; de hecho la rugosidad obtenida para M250 es menor que para MRT. El resultado obtenido para M150A concuerda con el hecho de que la curva de reflectancia estuviera menos afectada por la excitación de SP en comparación con el resto de las muestras.

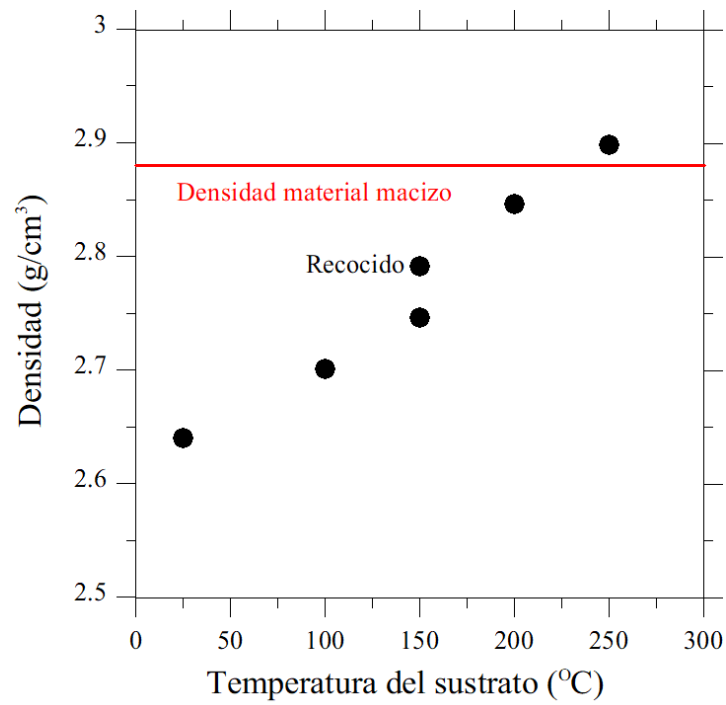


Figura 5.12: Densidad en función de la temperatura de la lámina de AlF_3 obtenida de los ajustes de las medidas de XRR.

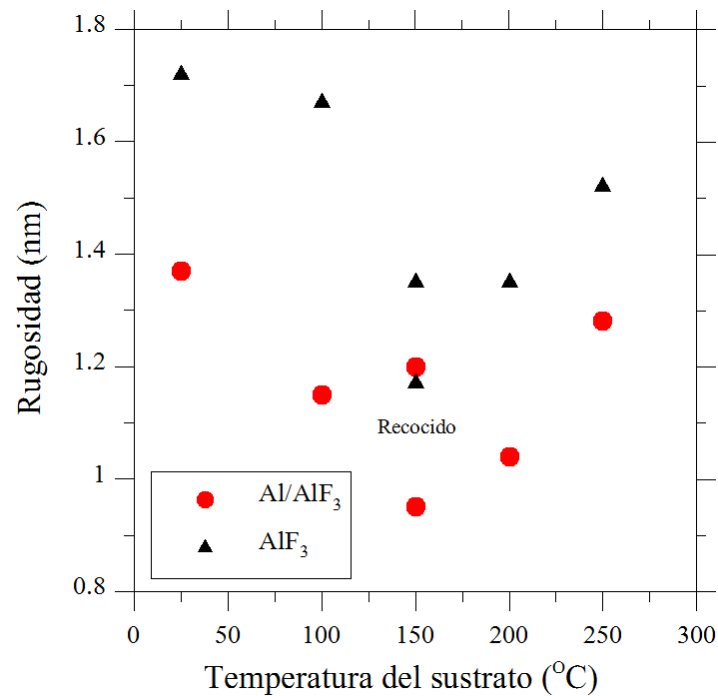


Figura 5.13: Rugosidad de la intercara Al/AlF_3 y de la superficie exterior de AlF_3 en función de la temperatura de la lámina de AlF_3 obtenidas de los ajustes de las medidas de XRR.

5.2.2.3 Difracción de rayos X: medida convencional (XRD)

Se realizaron medidas de difracción de rayos X convencional sobre tres muestras representativas: RT, 100 y 250°C. La identificación de los picos se realizó a partir de espectros de difracción utilizando el paquete de software analítico X-pert Plus (versión 2.2.5), que compara los datos medidos con las tablas internacionales de la base de datos de cristalografía. Con este tipo de medidas obtenemos información acerca de la estructura y la orientación de los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra. Debido a la profunda penetración de los rayos X que es considerablemente mayor que el espesor del recubrimiento, la mayoría de los fotones difractados en la geometría convencional, también llamada θ - 2θ , corresponden a interacciones con el sustrato, que en este caso se trata de vidrio flotado.

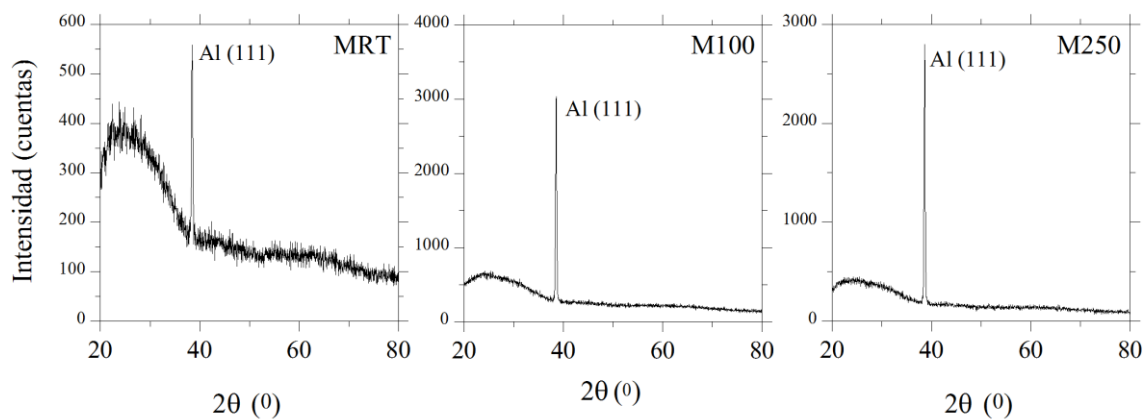


Figura 5.14: Espectro de difracción de rayos-X para tres espejos Al/AlF_3 con el AlF_3 depositado a RT, 100 y 250 °C, medidos en geometría θ - 2θ .

La Fig. 5.14 muestra los espectros de difracción de rayos X convencional para los tres espejos representativos con la lámina de AlF_3 depositada a RT, 100 y 250°C. Para las tres muestras se observa un único pico correspondiente a la orientación [111] del Al, la cual es la más energéticamente estable debido a que presenta la energía superficial más baja [124,125]. La tabla 5.3 presenta el área integrada del pico [111], normalizada respecto al área total de la curva completa. Se observa un notable aumento en el área integrada del pico a medida que aumenta la temperatura de deposición de la lámina de AlF_3 , especialmente entre RT y 100°C. Este resultado indica que el calentamiento para la

deposición del AlF_3 , que supone un recocido para el Al ya depositado, produce en el Al una reordenación cristalina con tendencia a orientar los planos [111] paralelos a la superficie.

Tabla 5.3: Área integrada del pico [111] normalizada al área total resultante de las medidas XRD convencional de la Fig.5.14 de los espejos Al/ AlF_3 con el AlF_3 depositado a RT, 100 y 250°C.

Nombre Muestra	Área integrada
MRT	0.010
M100	0.043
M250	0.061

5.2.2.4 Difracción de rayos X: Medida en incidencia rasante (GIXRD)

Para reducir la contribución parásita del sustrato y aumentar la señal proveniente del recubrimiento, se realizaron medidas de difracción de rayos X en incidencia rasante. En este caso, obtenemos información de los planos orientados con un cierto ángulo con respecto a la superficie de la muestra. La Fig. 5.15 muestra los espectros obtenidos bajo esta geometría. Las medidas se llevaron a cabo con el haz incidiendo a un ángulo rasante constante de 0.5° sobre la superficie de la muestra, mientras que el detector barría el ángulo de difracción.

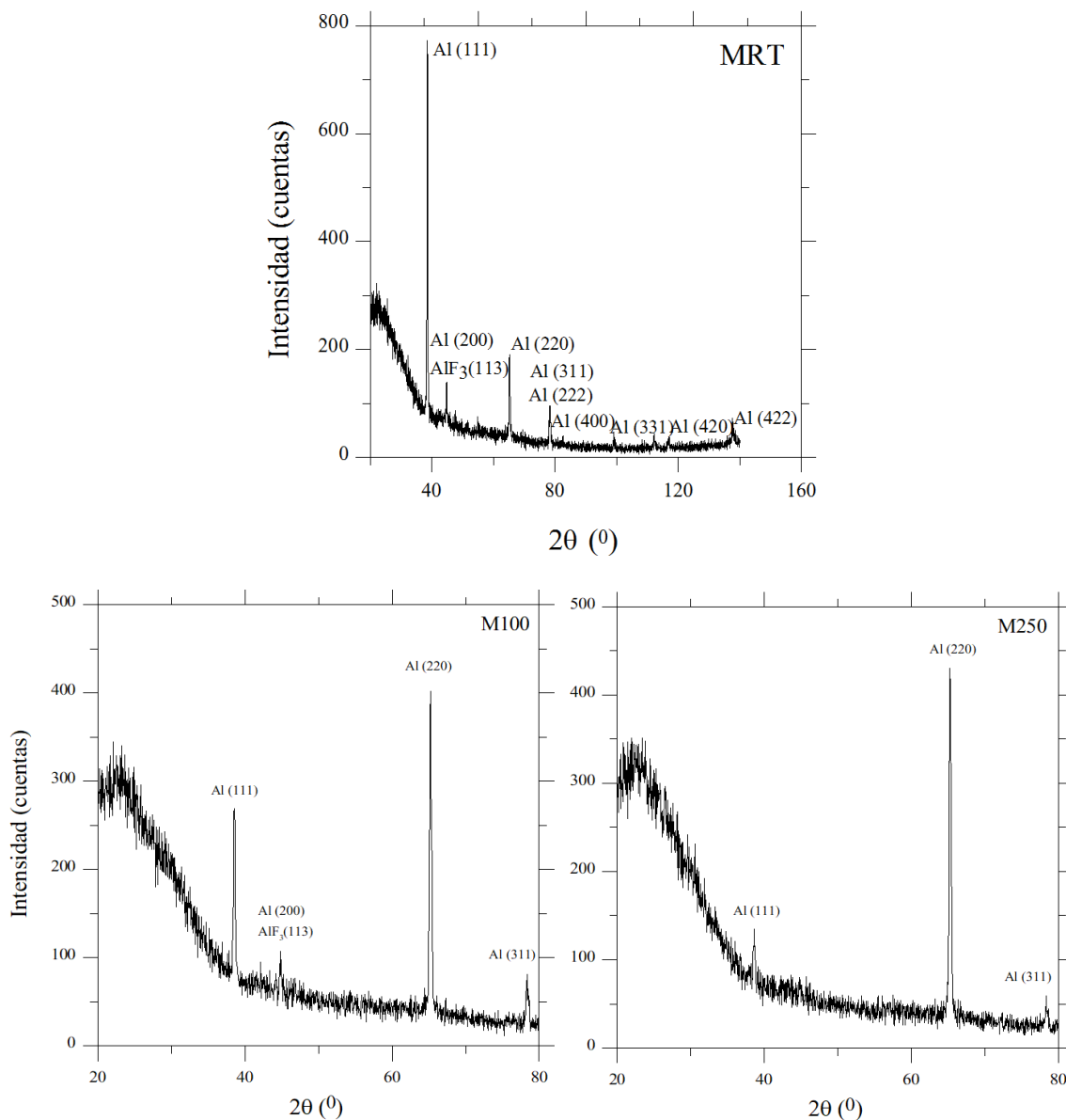


Figura 5.15: Espectro de difracción de rayos-X en incidencia rasante (GIXRD) de tres espejos Al/AlF_3 con el AlF_3 depositado a RT, 100 y 250°C.

Los espectros GIXRD muestran en términos generales más picos de Al que de AlF_3 , lo que sugiere un crecimiento policristalino en la lámina de Al. El espectro de la muestra MRT se extendió a un ángulo mayor. Ordenados de mayor a menor intensidad se observan los siguientes picos: [111], [220], [200] superpuesto con [113] del AlF_3 , [311] superpuesto con [222], [422], [400], [331], y [420]. El pico predominante sigue siendo el [111], lo que sugiere que la dirección preferente de crecimiento de las láminas de Al a RT es la [111]. El espectro de la muestra M100 presenta los siguientes picos de difracción de mayor a menor intensidad: [220], [111], [200] superpuesto con [113] del AlF_3 y el

[311]. El pico predominante es el [220] aunque también hay una fuerte presencia de [111]. Finalmente, la muestra M250 presenta una fuerte presencia del pico [220] frente a los casi indetectables [111] y [311].

En resumen, el pico [111] disminuye, mientras que, el pico [220] aumenta con la temperatura. Este cambio de crecimiento preferente sugiere recristalizaciones en las láminas de Al recocidas, siendo mayor con el aumento de la temperatura. Esta tendencia es similar a la observada en investigaciones previas sobre espejos de Al/MgF_2 [126].

Los resultados obtenidos por XRD indicaban dirección preferencial de crecimiento [111] paralelo a la superficie, para las tres muestras analizadas, siendo más prevalente en las muestras calentadas, mientras que, los resultados de GIXRD indican cambios en los planos inclinados. He obtenido la dirección preferente [111] para la muestra a RT y [220] para las muestras calentadas, siendo mayor esta tendencia a medida que aumenta la temperatura. Combinando ambos resultados, podemos concluir que la temperatura de recocido experimenta en el Al una reordenación con dirección [111] paralela a la superficie y con dirección [220] en los planos inclinados a la superficie.

5.2.2.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La topografía de las muestras se obtuvo mediante AFM, utilizando el equipo AFM-IPC (3.2.2.3). Se analizaron tres muestras representativas: MRT, M100 y M250. La Fig. 5.16 muestra las medidas de la topografía de las muestras mencionadas.

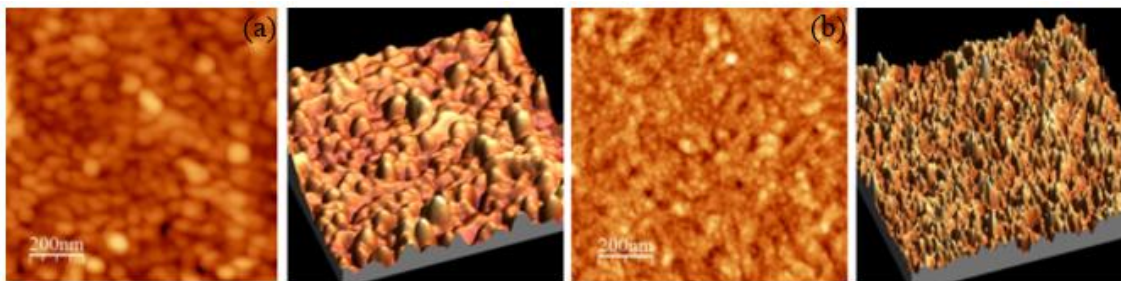


Figura 5.16: Imágenes AFM de espejos Al/AlF_3 con el AlF_3 depositado a (a) RT, y (b) 250°C . A la izquierda la imagen con los filtros aplicados y a la derecha la topografía en 3D.

La rugosidad de la superficie se evaluó mediante la función densidad espectral de potencia (*Power Spectral Density*, PSD), presentada en el epígrafe 2.2.3. La Fig. 5.17 muestra la 2D-PSD calculada a partir de las medidas de AFM para las tres muestras. Las curvas obtenidas para todas las muestras son muy similares, aunque se observa que la curva correspondiente a 250°C es ligeramente inferior en comparación con las otras dos en frecuencias espaciales comprendidas entre $20\ \mu\text{m}^{-1}$ y $100\ \mu\text{m}^{-1}$.

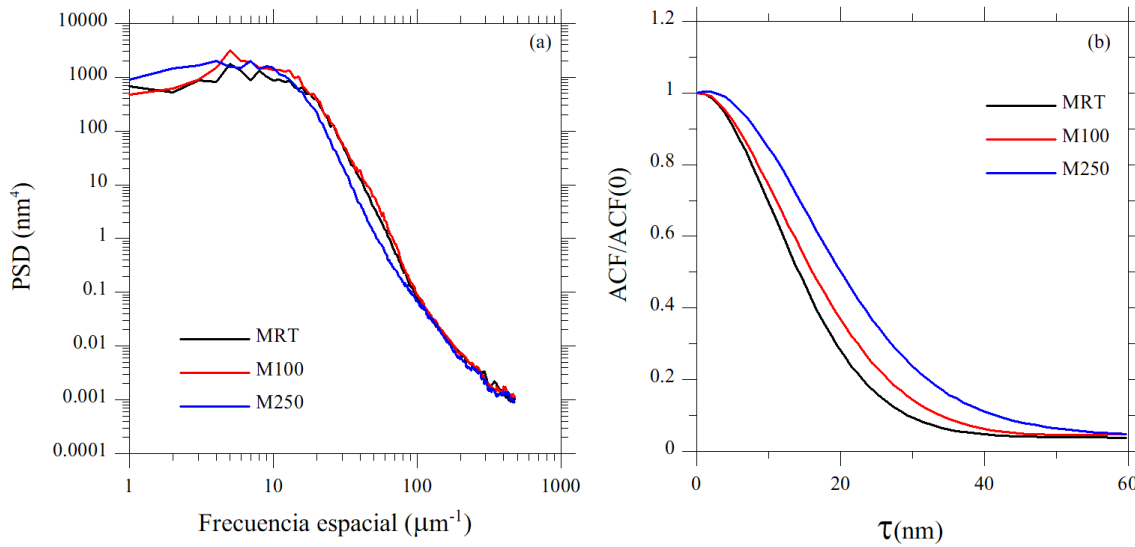


Figura 5.17: (a) 2D-PSD en función de la frecuencia espacial y (b) ACF normalizada de tres espejos Al/ AlF_3 con la lámina de AlF_3 depositada a RT, 100 y 250°C .

He calculado rugosidades medias de las muestras a partir de la PSD. Se espera que la contribución de la rugosidad del sustrato domine la PSD en las frecuencias espaciales bajas, mientras que el recubrimiento prevalecerá en las frecuencias espaciales altas [56,]. Como comenté en el epígrafe (2.2.3), puede resultar útil separar el intervalo de frecuencias en el que se determina la PSD en dos sub-rangos de frecuencias separados por una frecuencia de corte f_c . Esto nos permite atribuir de manera simplificada las frecuencias por debajo de esa f_c principalmente al sustrato, y por encima de ese valor, principalmente al recubrimiento (ec. 2.22).

A partir de la Fig. 5.17, elegimos como frecuencia de corte $20\ \mu\text{m}^{-1}$, ya que es la frecuencia a partir de la cual se observa una diferencia en la PSD entre las varias muestras, y atribuimos la parte común de la PSD principalmente a la contribución del

sustrato para centrar la atención en las diferencias entre las muestras en $f > f_c$. La tabla 5.4 presenta los resultados obtenidos para cada sub-rango de frecuencias, así como para el rango completo.

Tabla 5.4: Resultados de rugosidad obtenidos de la PSD y longitud de autocorrelación T obtenida de la ACF. Todos los valores están expresados en nm.

Parámetro	MRT	M100	M250
σ rango completo	1.1	1.3	1.1
σ_a Frecuencias altas (láminas)	0.6	0.6	0.4
σ_b Frecuencias bajas (sustrato)	1.0	1.1	1.0
T (Longitud de autocorrelación)	36	40	46

En el rango completo de frecuencias, las rugosidades son bastante similares. Sin embargo, en el sub-rango de frecuencias altas, el espejo protegido con AlF₃ a 250°C presenta una PSD algo inferior.

La rugosidad de la superficie se puede caracterizar lateralmente mediante la función de autocorrelación ACF, según se describe en el epígrafe 2.2.3. La función ACF se calculó con los datos obtenidos de la distribución de alturas de las medidas de AFM para los tres espejos. La Fig. 5.17 (b) muestra la ACF obtenida para los tres espejos. La Tabla 5.4 muestra los valores obtenidos para la longitud de autocorrelación T para las curvas de la Fig. 5.17 (b). Los resultados demuestran que hay un aumento moderado en el ancho del grano con la temperatura del sustrato durante la deposición del AlF₃. El aumento del ancho de grano obtenido puede haberse originado en la película protectora de AlF₃, pero podría haberse generado en el recocido de la película de Al, ya que es la más gruesa de las dos [127].

En resumen, se observa que la rugosidad asociada al crecimiento de las láminas (frecuencia espacial alta) disminuye a medida que aumenta la temperatura de deposición de la lámina de AlF₃, mientras que el ancho de grano aumenta con la temperatura de deposición. Dado que la reflectancia en el UVL aumenta con la temperatura de deposición de AlF₃ hasta 250°C, parte de este incremento podría atribuirse a la reducción

de la rugosidad, como lo indica la PSD, ya que una menor rugosidad puede reducir la generación *scattering* y la excitación de SP.

5.2.3 Conclusiones

- La reflectancia y estabilidad de los espejos aumenta con la temperatura de deposición del AlF_3 hasta 250°C , considerada como la temperatura óptima de deposición. Para temperaturas superiores, el recubrimiento se deteriora.
- El espejo preparado a 150°C , que fue sometido a un recocido a 200°C , muestra una caída más suave de la reflectancia en la zona afectada por el SP del Al, en comparación con los espejos que no fueron recocidos, lo que sugiere que el recocido tiende a reducir la rugosidad de corto alcance.
- En la interfaz Al/ AlF_3 , la rugosidad disminuye con la temperatura de deposición hasta aproximadamente 150°C . Sin embargo, para temperaturas superiores, la rugosidad vuelve a aumentar, aunque sin superar el valor obtenido a temperatura ambiente.
- El ancho de grano promedio en la superficie exterior aumenta con la temperatura de deposición del AlF_3 , mientras que la rugosidad de la superficie en frecuencias altas, asociada principalmente al recubrimiento, disminuye a la temperatura máxima de 250°C , es decir, aumenta en una dirección y disminuye en la otra.
- La densidad de empaquetamiento de AlF_3 aumenta con la temperatura de deposición, alcanzando cerca del 100% del material masivo a 250°C .
- Para la muestra preparada a RT, la lámina de Al presenta una estructura con tendencia a orientar los planos [111] paralelamente a la superficie de la muestra, mientras que los planos inclinados a la superficie también tienen tendencia a orientar los planos [111].
- Las muestras calentadas presentan una estructura con tendencia a orientar los planos [111] paralelos y [220] inclinados con respecto a la superficie de la muestra, que aumenta con la temperatura de recocido de la lámina de Al. Por tanto, el calentamiento produce una reordenación cristalina en los granos de Al.

5.3 Otras variables de deposición del AlF_3 como lámina protectora de espejos de Al

Una vez determinada la temperatura óptima para la deposición del AlF_3 , (250°C) como lámina protectora de espejos de Al, el siguiente paso consistió en optimizar las variables de deposición de este material para mejorar la reflectancia de los espejos. Las variables en cuestión fueron la tasa de deposición del AlF_3 y el ritmo de enfriamiento del sustrato. Se preparó un espejo con un calentamiento lento del sustrato, pero, debido a los resultados insatisfactorios, se descartó esta variable.

En el estudio del epígrafe 5.2, se preparó una muestra recocida que resultó menos afectada por el SP. Por este motivo, el estudio de las variables de deposición se realizó sobre una serie de pares de espejos, cada uno de los cuales fueron preparados en el mismo ciclo de vacío, pero siguiendo una receta distinta.

5.3.1 Procedimiento experimental

En cada ciclo de vacío se preparó un par de espejos utilizando dos métodos de preparación distintos. Para el primero de los espejos, el sustrato se calentó previamente (método caliente), mientras que, para el otro, se calentó posteriormente a la deposición de AlF_3 (método del recocido). Para llevar a cabo este procedimiento, fue necesario emplear un segundo obturador, como se muestra en la Fig. 5.1. En total, se prepararon ocho espejos en cuatro ciclos de vacío, y en cada ciclo se estudia una combinación de variables común a ambos espejos. Se utilizaron sustratos de silicio de 50.8 mm x 50.8 mm.

El proceso experimental se desarrolló de la siguiente manera. Con el obturador secundario totalmente retirado (posición 0 en la Fig. 5.1), es decir, con el sustrato completamente destapado, se depositó a RT una lámina de Al a la mayor velocidad posible, seguida de una lámina ultra-fina de AlF_3 . Para completar la muestra que sería recocida (R), se colocó el obturador secundario en la posición 1 y se depositó AlF_3 a RT hasta obtener la lámina protectora completa en una mitad de la muestra. A continuación, para preparar el espejo según el método caliente (C), se coloca el obturador en la posición 2 y se calienta el sustrato a $\sim 250^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se

completa la deposición del AlF_3 en caliente en la otra mitad de la muestra, mientras que, el otro espejo sufre un recocido. La tabla 5.5 muestra el nombre y los valores adquiridos para cada una de las variables evaluadas durante el proceso de deposición.

Tabla 5.5: Valores adquiridos para cada variable en los procesos de deposición.

Nombre de la muestra	Ritmo de enfriamiento del sustrato ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tasa de deposición de AlF_3 (nm/s)		
		Lámina Ultra-fina	R ^a	C ^b
M1RV R ER	3.0	2.8	3.4	-
M1CV R ER			-	3.0
M2RV R EL	~0.8	0.9	2.1	-
M2CV R EL			-	2.2
M3RV L ER	3.0	0.7	0.7	-
M3CV L ER			-	0.6
M4RV L EL	~0.8	0.5	0.6	-
M4CV L EL			-	0.3

^a:R: muestra depositada a RT y recocida.

^b:C: Muestra con AlF_3 depositado en caliente.

La nomenclatura utilizada para nombrar las muestras es la siguiente: M1 (M2, M3, M4) se refiere a dos muestras preparadas en el mismo ciclo de vacío, seguida por acrónimos que indican el proceso utilizado para la deposición. Se utiliza la letra R para el espejo recocido y C para el espejo calentado. A continuación, se definen las variables de deposición del AlF_3 : la velocidad de deposición, VR y VL, que indican velocidad rápida y lenta, respectivamente, y la velocidad de enfriamiento del sustrato, ER y EL, que corresponden a enfriamiento rápido y lento, respectivamente. Los espejos que se enfriaron rápidamente lo hicieron por inercia térmica: tras completar la deposición, se apagaba la alimentación del calefactor súbitamente. Para controlar el enfriamiento lento, se programó una rampa descendente de la alimentación del calefactor, con una duración total de 5h.

En todas las muestras se intentó alcanzar la máxima tasa de deposición posible para el Al, aunque las altas velocidades son relativamente incontrolables, se acercaron a un objetivo de ~12 nm/s.

5.3.2 Resultados experimentales

Los espejos se midieron utilizando diversas técnicas con el objetivo de tener una caracterización lo más completa posible. Las medidas realizadas fuera de las instalaciones de GOLD se llevaron a cabo después de haber caracterizado los espejos nuevamente en el UVL tras su envejecimiento. Durante el periodo de envejecimiento las muestras se almacenaron en un desecador con menos del 20% de humedad relativa.

5.3.2.1 Reflectancia en el UVL

Se midió la reflectancia de los espejos recién depositados tras un breve contacto con la atmosfera, y nuevamente después de 12-18 meses de envejecimiento, con el fin de evaluar su estabilidad a lo largo del tiempo. La Fig. 5.18 muestra la reflectancia de los espejos recién depositados con alta (a) y baja (b) velocidad de deposición del AlF_3 .

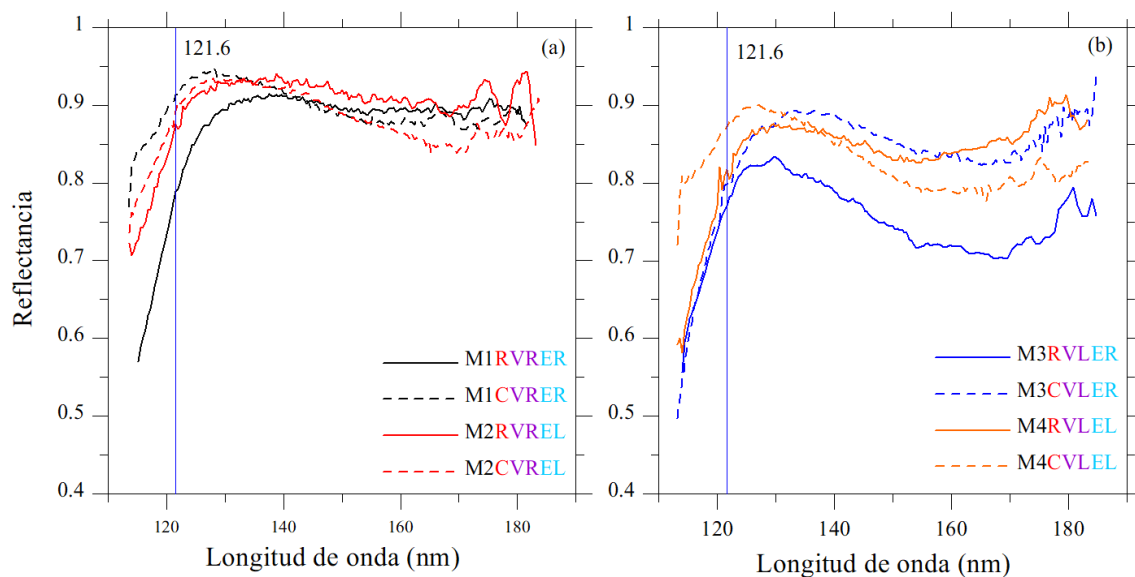


Figura 5.18: Reflectancia medida para cada uno de los espejos preparados tras 1 hora aprox. de exposición a la atmósfera: (a) alta y (b) baja velocidad de deposición del AlF_3 .

Las reflectancias de los espejos recién depositados muestran un alto rendimiento en términos generales, lo cual era esperado, dado que las muestras fueron preparadas a la

temperatura óptima obtenida en el epígrafe anterior (250°C). Sin embargo, al comparar los gráficos (a) y (b) de la Fig. 5.18, se observa claramente que la reflectancia es mayor para los espejos preparados con alta velocidad de deposición del AlF_3 en comparación con los preparados a baja velocidad; además, los espejos con alta tasa de deposición están menos afectados por el plasmón superficial (SP, recordamos que produce la caída de reflectancia centrada en 160-170 nm), siendo más evidente esa menor afectación en los espejos recocidos. En las longitudes de onda más cortas del UVL, la mayor reflectancia se obtiene para la muestra M1CVRER. En contraste, la muestra M2RVREL tiene la reflectancia más alta en el intervalo por encima de ~ 135 nm del UVL, ya que parece estar menos afectada por el SP.

Al inicio de este estudio, se consideró la posibilidad de investigar la variable “ritmo de calentamiento del sustrato”, por lo que se preparó un doble espejo a alta velocidad de deposición con ritmos de calentamiento y enfriamiento lentos, denominado M5VRCLLEL. La Fig. 5.19 muestra las curvas de reflectancia de los espejos M5CVRCLLEL y M5RVCLLEL. La reflectancia del espejo que fue recocido es similar a las reflectancias de las muestras representadas en la tabla 5.5 en las que el calentamiento del sustrato fue rápido. Esto puede ser debido a que el espejo fue preparado a RT y luego tuvo un recocido largo, lo que puede explicar la alta reflectancia a pesar de la caída que muestra en torno al SP, mientras que el espejo que se preparó en caliente muestra una reflectancia del Al atípica, lo que indica el deterioro de la lámina de Al debido al prolongado tiempo que estuvo caliente. Esto pudo haber provocado imperfecciones en la lámina, quizá rugosidad de largo alcance de la que produce *scattering*. Los resultados negativos obtenidos para la reflectancia me llevaron a descartar esta variable del estudio.

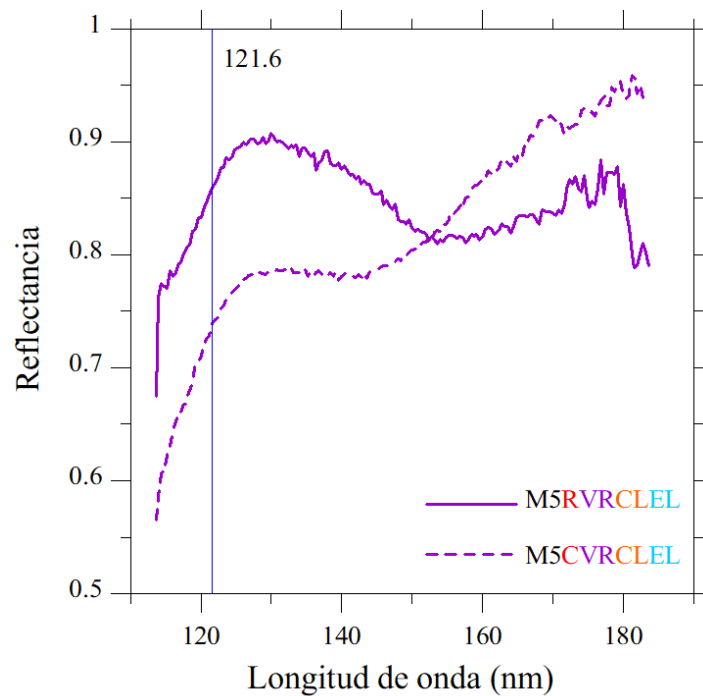


Figura 5.19: Espejo preparado con alta tasa de deposición del AlF_3 y con ritmo lento de subida y bajada de la temperatura.

Con el fin de evaluar la estabilidad temporal de los espejos presentados en la tabla 5.5, se realizaron nuevas medidas de reflectancia después de 12-18 meses de envejecimiento. La Fig. 5.20 muestra la reflectancia de los espejos envejecidos. En términos generales, los espejos preparados con una alta velocidad de deposición presentan mayor estabilidad que los depositados a baja velocidad de deposición. Para evaluar mejor la estabilidad y su relación con cada variable, se presenta en la Fig. 5.21 la reflectancia promedio en el UVL (115-180 nm) de cada espejo, tanto recién preparados como envejecidos.

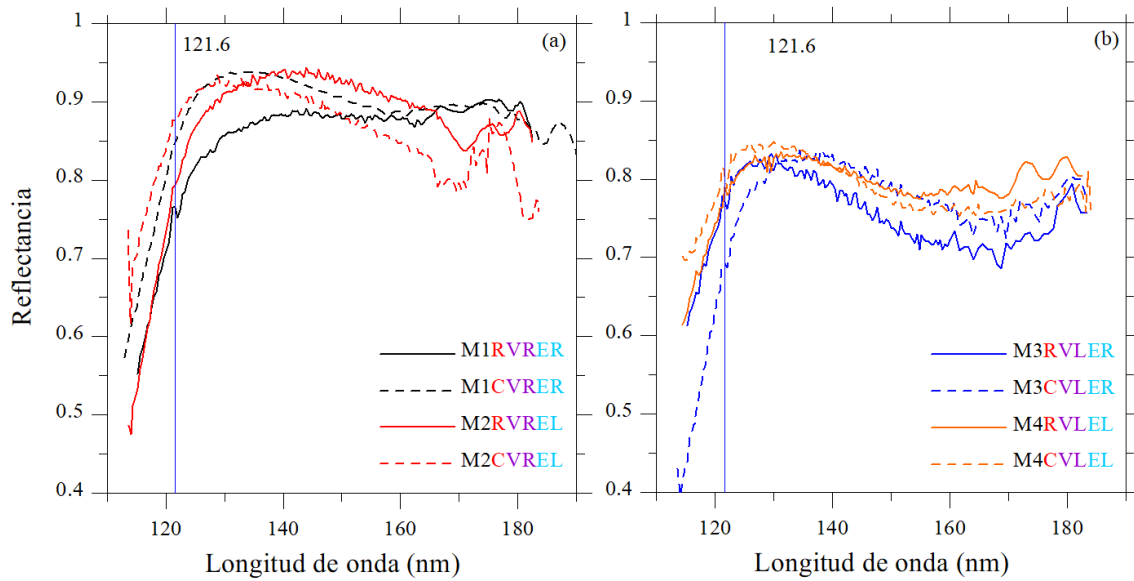


Figura 5.20: Reflectancia de los espejos de la tabla 5.5 tras 12-18 meses de envejecimiento.

En la Fig. 5.21 se observa claramente la mejora que implica depositar el AlF_3 con alta velocidad de deposición (símbolos rojos), ya que los espejos frescos presentan una mayor reflectancia y, además, son más estables a lo largo del tiempo. La combinación óptima se obtiene en el caso del espejo depositado en caliente, con el AlF_3 depositado a alta velocidad y un enfriamiento rápido del sustrato (M1CVRE). En esta figura también se pueden identificar dos combinaciones favorables, independientemente de la velocidad de deposición:

- En los espejos depositados a RT y luego recocidos, un enfriamiento lento es favorable.
- En espejos con AlF_3 depositado en caliente, el enfriamiento rápido es más favorable.

Una posible explicación a este comportamiento es que el Al sufre menos cambios con la temperatura cuando tiene la lámina protectora completa y luego se calienta, en comparación con el método caliente, es decir, al estar la capa protectora completa, los átomos de Al posiblemente tengan menos capacidad para moverse, lo que dificulta que aumente su rugosidad.

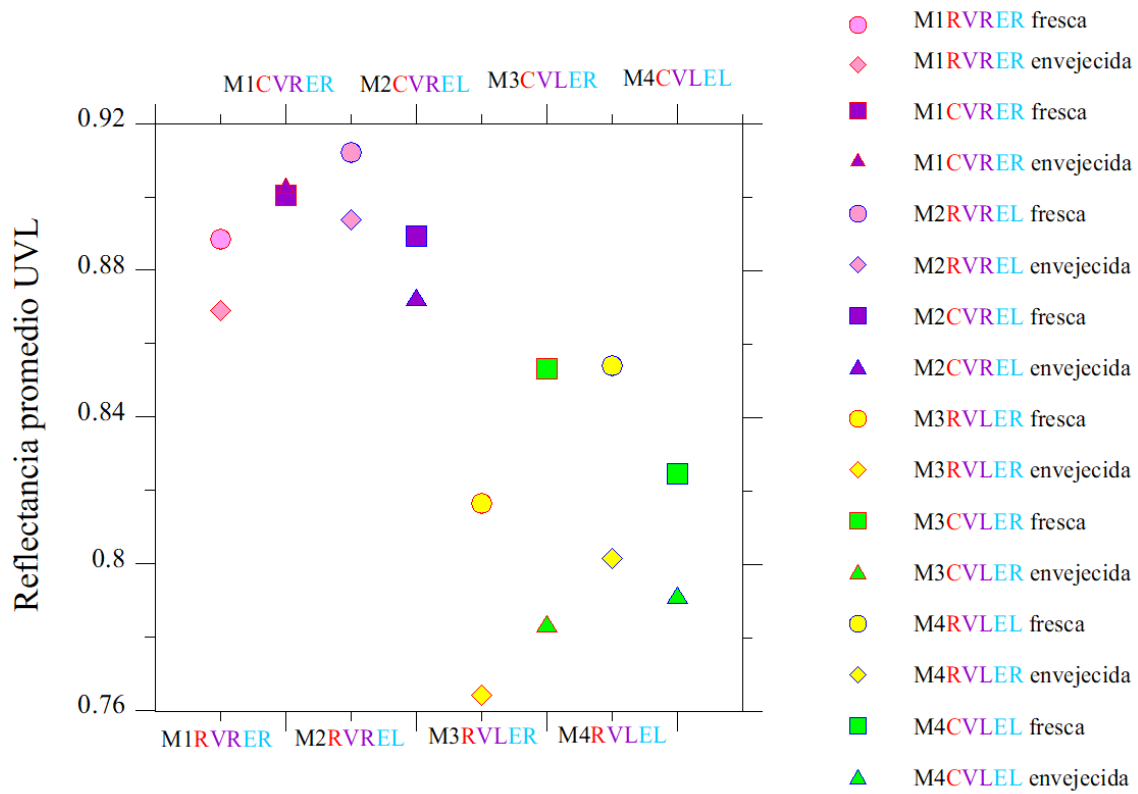


Figura 5.21: Estabilidad temporal de las muestras preparadas.

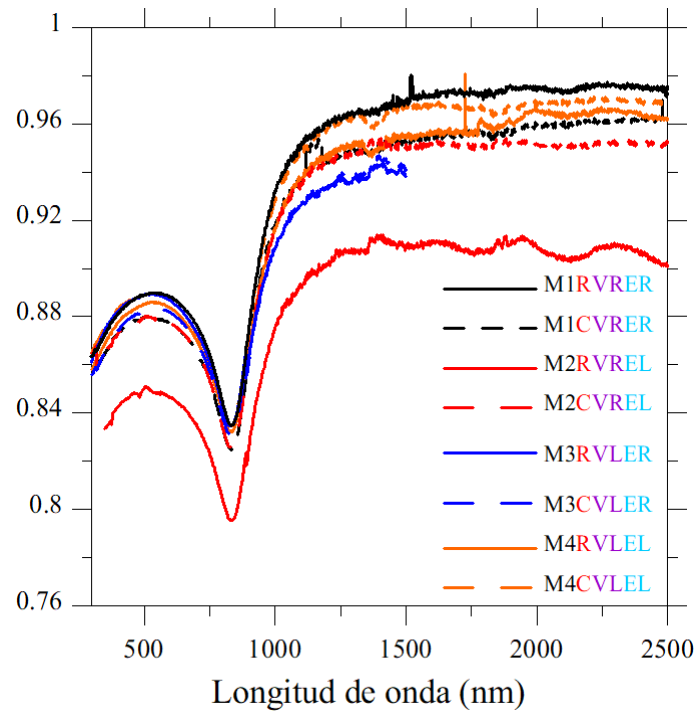


Figura 5.22: Reflectancia de los espejos en el visible e IRC.

La Fig. 5.22 muestra la reflectancia de las muestras anteriores desde el rango visible hasta el IRC. En general, todos los espejos presentan una alta reflectancia tanto en el visible como en el IRC, con excepción del espejo M2^{RVREL}, que muestra una caída en ambos intervalos espectrales. No hemos encontrado una explicación clara para este comportamiento, salvo la posibilidad de algún error en el proceso de medida o, quizá, la presencia de alguna imperfección en la muestra. Por otro lado, las medidas de los espejos M3^{VLER} solo se presentan hasta 1500 nm debido a una avería en el espectrofotómetro.

5.3.2.2 Microestructura: XRR, AFM, SEM, TEM

Para completar la caracterización de los espejos, se realizaron medidas de XRR en todas las muestras, y varias microscopías sobre algunas muestras representativas. En primer lugar, se presentan las medidas y ajustes de todas las técnicas, y a continuación se procede a la discusión de los resultados obtenidos.

❖ XRR:

Se caracterizaron todas las muestras por XRR con el fin de obtener información sobre la densidad, espesor, y rugosidad de la intercara y la superficie. Las Figs. 5.23 y 5.24 muestran las medidas y los ajustes correspondientes a los espejos preparados con alta y baja velocidad de deposición, respectivamente. La tabla 5.6 muestra los resultados de los ajustes de cada espejo. La Fig. 5.25 muestra la densidad de la lámina de AlF₃ en función de la velocidad de deposición. La Fig. 5.26 muestra la rugosidad de la intercara y de la superficie de cada espejo preparado.

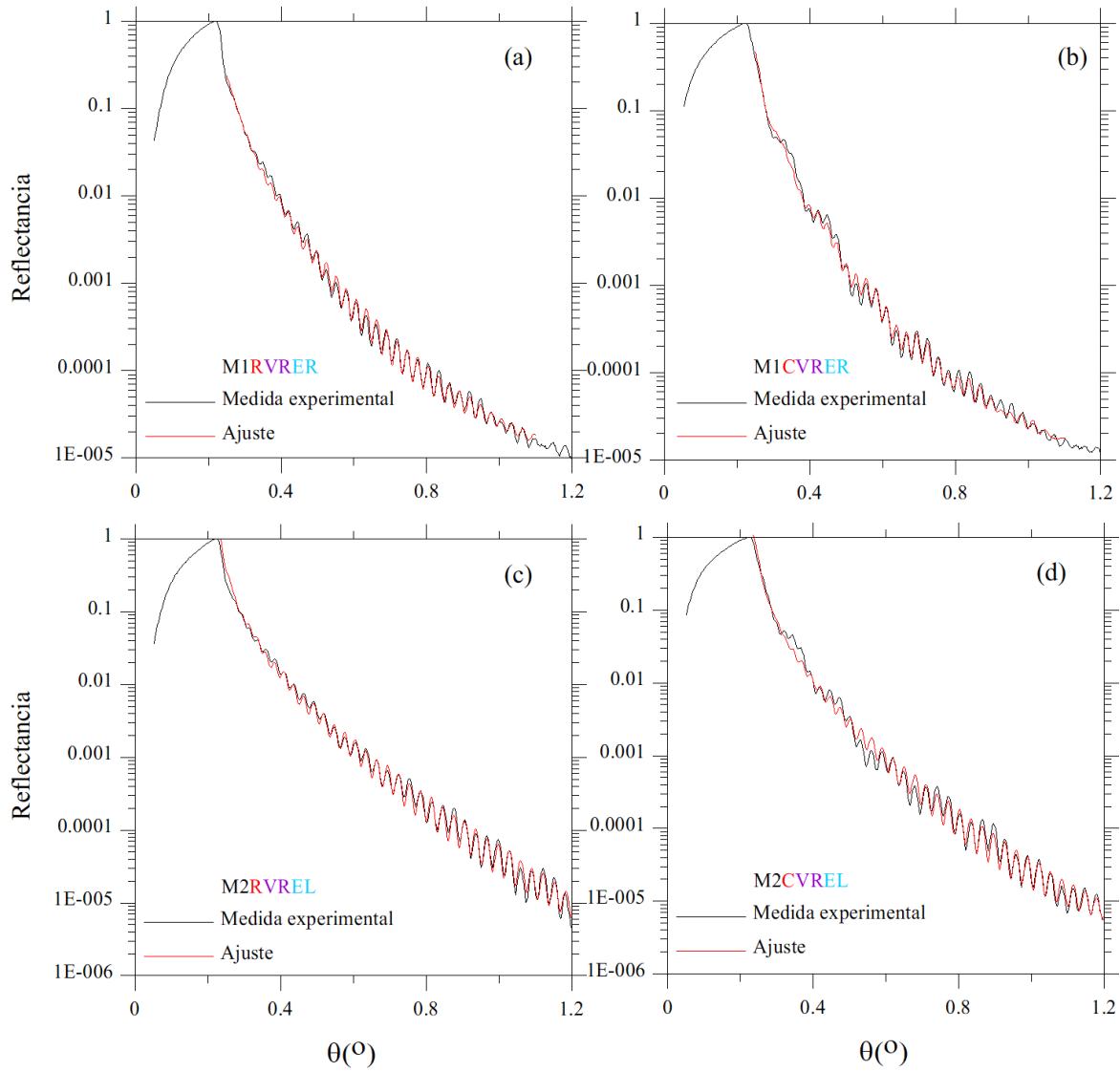


Figura 5.23: Medidas y ajustes de XRR de los espejos preparados con alta tasa de deposición del AlF_3 .

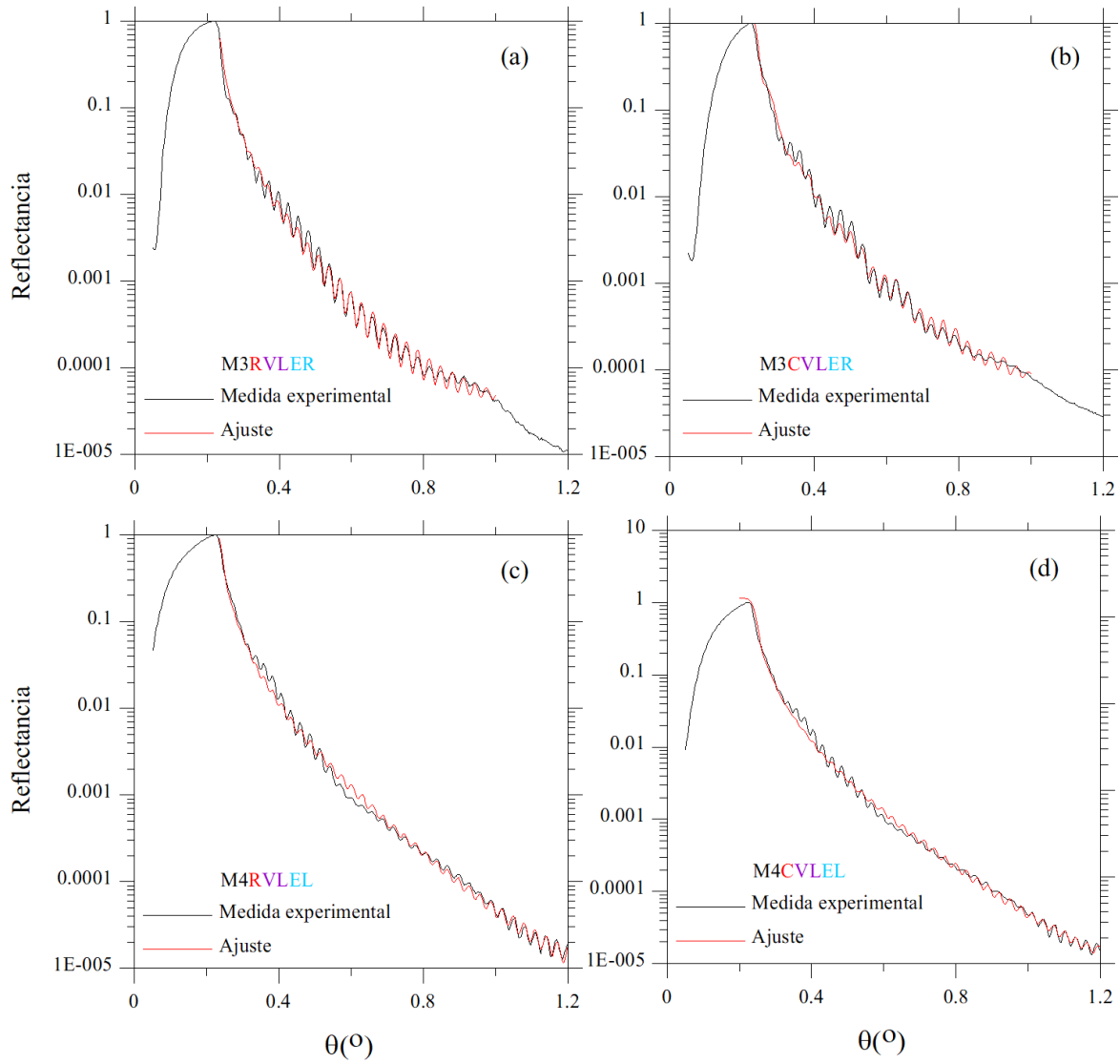


Figura 5.24: Medidas y ajustes de XRR de los espejos preparados con baja tasa de deposición del AlF_3 .

Tabla 5.6: Resultados de los ajustes de medidas de XRR para los espejos Al/ AlF_3 con diferentes variables de deposición.

Muestra	Z^a Al (nm)	σ^b Al (nm)	Z^a AlF_3 (nm)	σ^b AlF_3 (nm)	ρ^c AlF_3 (g/cm ³)
M1RV R ER	115.9	0.66	30.4	1.65	2.72
M1CVR E ER	115.9	0.83	29.4	1.80	2.87
M2RV E EL	98.3	0.82	40.2	1.20	2.65
M2CV R EL	98.3	0.94	37.2	1.30	2.89
M3RV L ER	96.1	1.12	36.8	1.53	2.68
M3CV L ER	96.1	1.02	29.9	1.44	2.73
M4RV L EL	107.0	1.74	30.7	0.96	2.80
M4CV L EL	107.0	1.30	34.4	0.99	2.85

^a: espesor. ^b: rugosidad. ^c: densidad

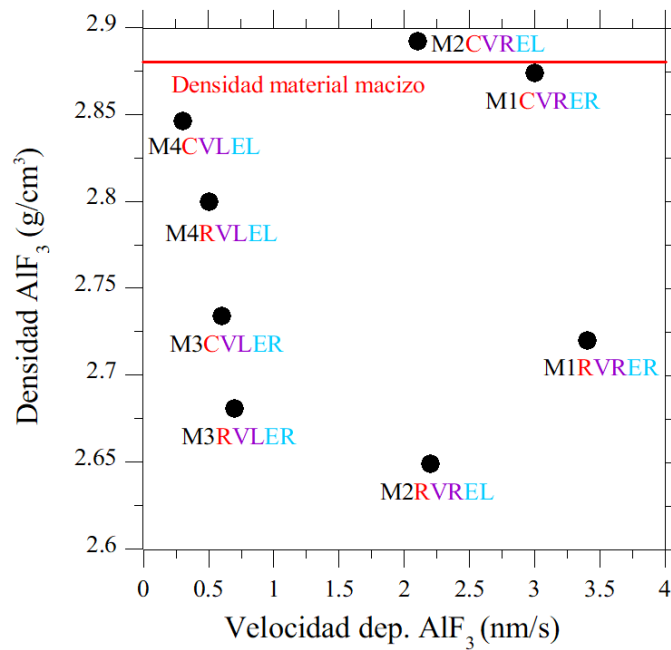


Figura 5.25: Densidad en función de la velocidad de deposición de los espejos Al/ AlF_3 .

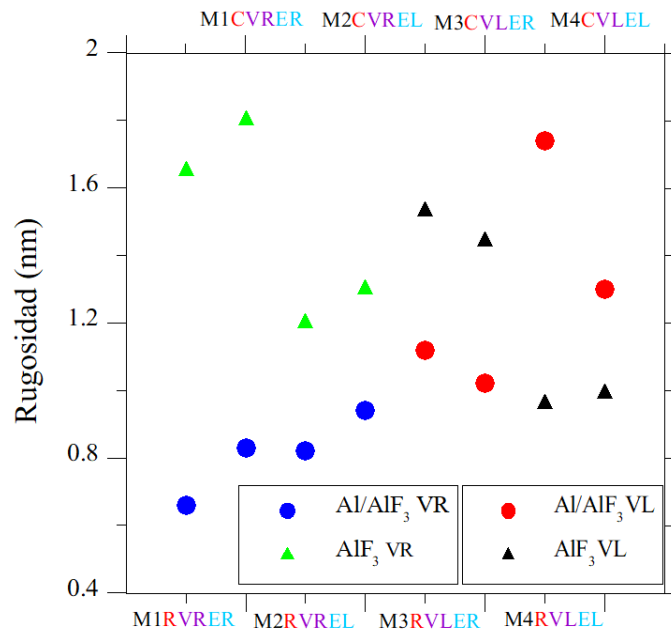


Figura 5.26: Rugosidad de la intercara y de la superficie de cada uno de los espejos preparados.

❖ AFM:

La topografía de las muestras se obtuvo mediante AFM utilizando el equipo AFM-MiNa (3.2.2.3). Se midieron dos series de muestras de interés: M1VRER y M4VLEL; los resultados se presentan en las Figs. 5.27 y 5.28. La Fig. 5.29 muestra la PSD y ACF normalizada para cada espejo. La tabla 5.7 presenta los resultados de la rugosidad calculada a partir de la PSD para cada una de las muestras analizadas mediante AFM. Unas muestras presentan una caída de reflectancia mayor que otras en la región del SP, por lo que el análisis de las medidas de AFM da pie a dividir el intervalo de frecuencias en dos, dado que la caída de reflectancia en SP se debe a las frecuencias altas de la rugosidad. Por tanto, he elegido como frecuencia de corte la que separa la generación de SP frente al *scattering*, esto es, $6.25 \mu\text{m}^{-1}$; de esta forma podemos asignar un valor de rugosidad de la que produce principalmente *scattering* y otro valor para la rugosidad que produce principalmente SP. Con el fin de obtener una caracterización lateral de la rugosidad (ver 2.2.3), esto es, el ancho de grano, he calculado la autocorrelación del perfil de las alturas. La tabla también incluye la longitud de autocorrelación obtenida a partir de la función de autocorrelación de la Fig. 5.29.

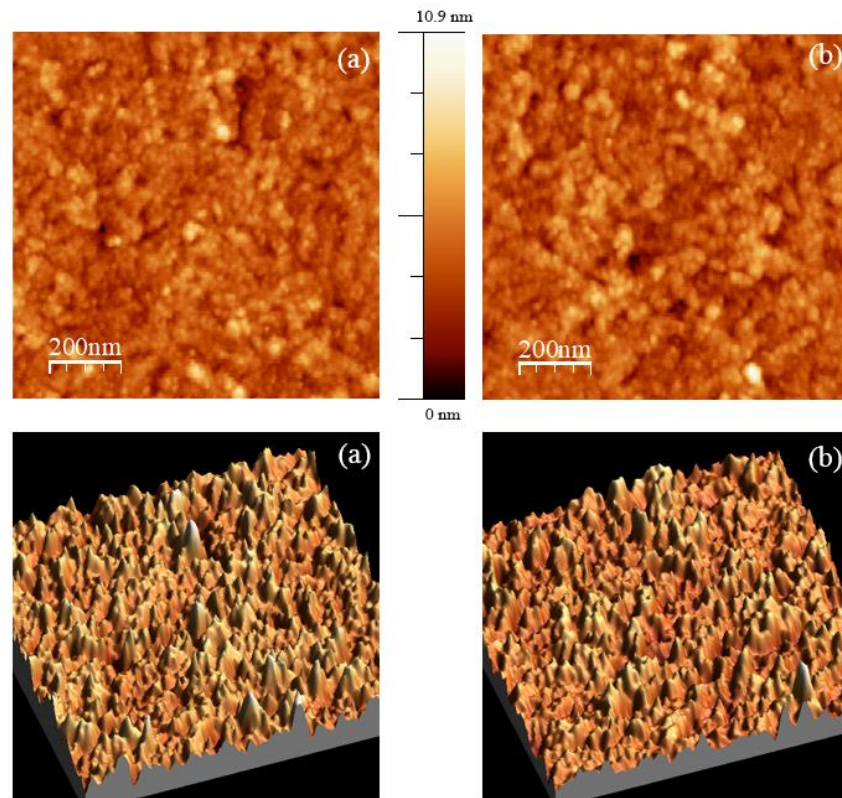


Figura 5.27: Imágenes AFM 2D (arriba) y 3D (abajo) de la serie M1 VRER (a) R y (b) C.

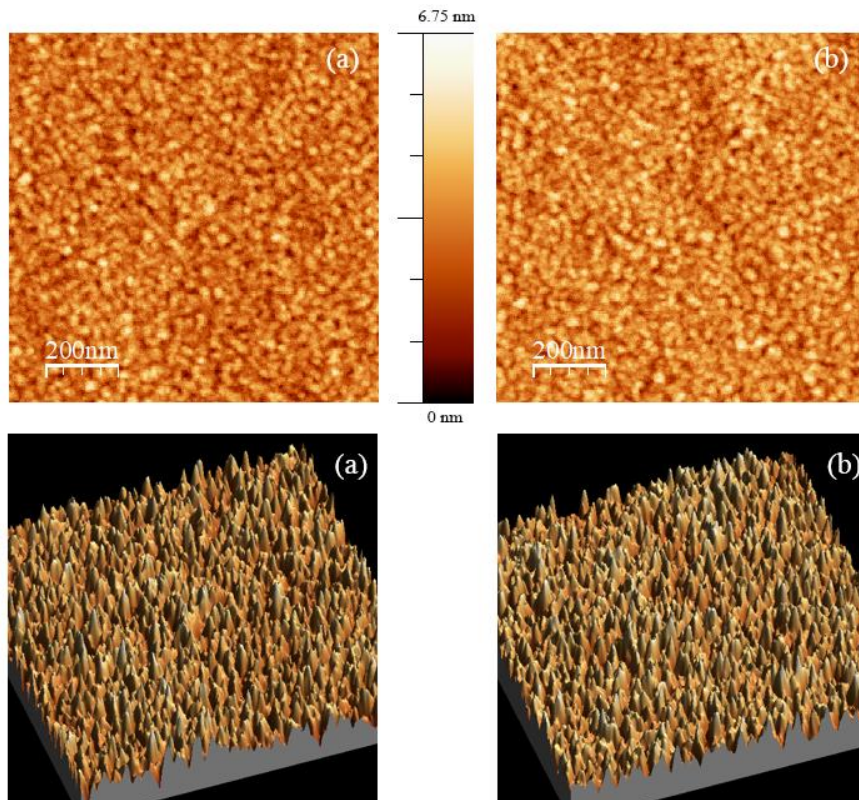


Figura 5.28: Imágenes AFM 2D (arriba) y 3D (abajo) de la serie M4 VLEL (a) R y (b) C.

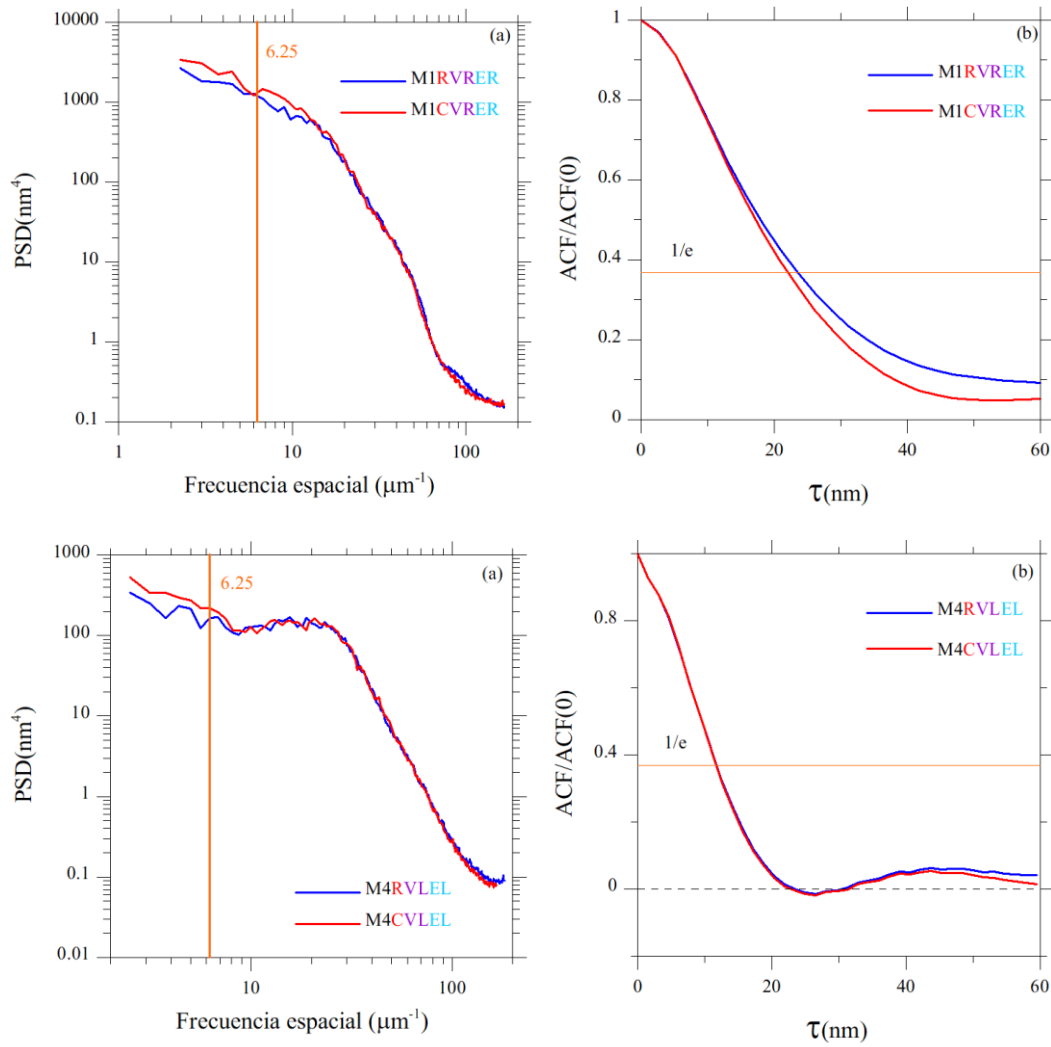


Figura 5.29: (a) 2D-PSD y (b) ACF obtenidas para cada serie de espejos. El eje extra de la Fig. (a) muestra la frecuencia de corte correspondiente al SP.

Tabla 5.7: Resultados de rugosidad superficial (AFM y XRR) y longitud de autocorrelación (AFM) de los espejos. Todos los resultados se expresan en nm.

Muestra	Rugosidad					ACF
	XRR	Imagen AFM	PSD			T ^b
			(f _{min} -f _{máx})	f <f _c ^a	f >f _c ^a	
M1RVRER	1.65	0.99	0.98	0.43	0.88	47.0
M1CVRER	1.80	1.08	1.06	0.49	0.94	44.2
M4RVLEL	0.96	0.62	0.80	0.18	0.78	23.6
M4CVLEL	0.99	0.76	0.81	0.17	0.78	23.4

^a: $f_c = 6.25 \mu\text{m}^{-1}$

^b: Longitud de autocorrelación (ancho de grano).

Cabe destacar la discrepancia entre los resultados obtenidos de la rugosidad superficial mediante la técnica de XRR y AFM. Como comenté en el epígrafe (3.2.2.2), para realizar estos ajustes es necesario disponer de las constantes ópticas de los materiales que se analizan y la composición química del sustrato y los materiales de cada lámina, lo que implica una incertidumbre no despreciable. Por otro lado, como comenté en el epígrafe (2.2.3) los ajustes de estas medidas los hice con el software IMD [59], que permite definir la rugosidad a través de dos términos: uno referido a la propia rugosidad y otro referido a la contribución por difusión, por lo que la rugosidad obtenida es la suma cuadrática de las dos. Esta circunstancia puede explicar que los valores de rugosidad obtenidos a través de este método sean mayores que los obtenidos por otras técnicas, tal que AFM.

❖ SEM:

Se realizaron imágenes SEM sobre los espejos de la serie **VRER** y **VLEL** en el servicio de MiNa (3.2.2.4). Las Figs. 5.30 a 5.33 muestran las imágenes tomadas de la superficie de los espejos. En la Fig. 5.33 se muestran imágenes SEM tomadas desde dos equipos distintos, ya que se obtuvieron también durante el proceso de extracción de las lamelas para tomar imágenes de TEM (3.2.2.5).

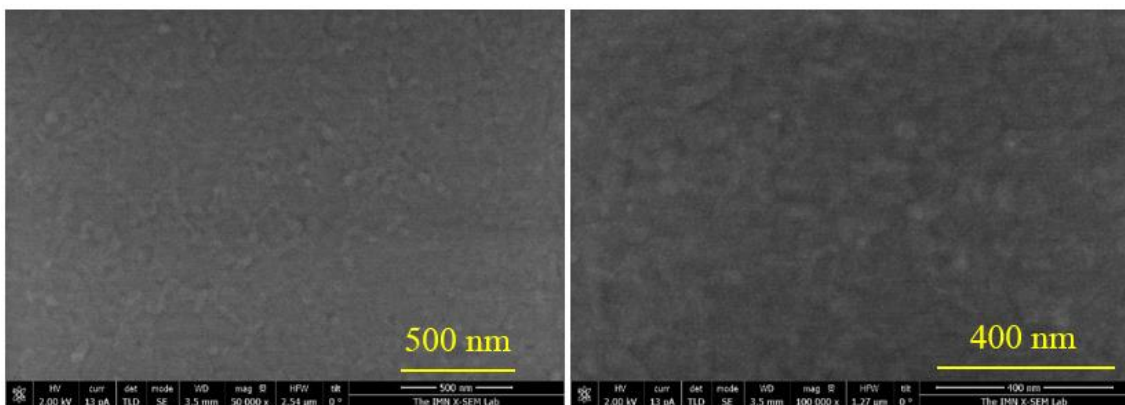


Figura 5.30: Imágenes SEM de la muestra M1**VRER**.

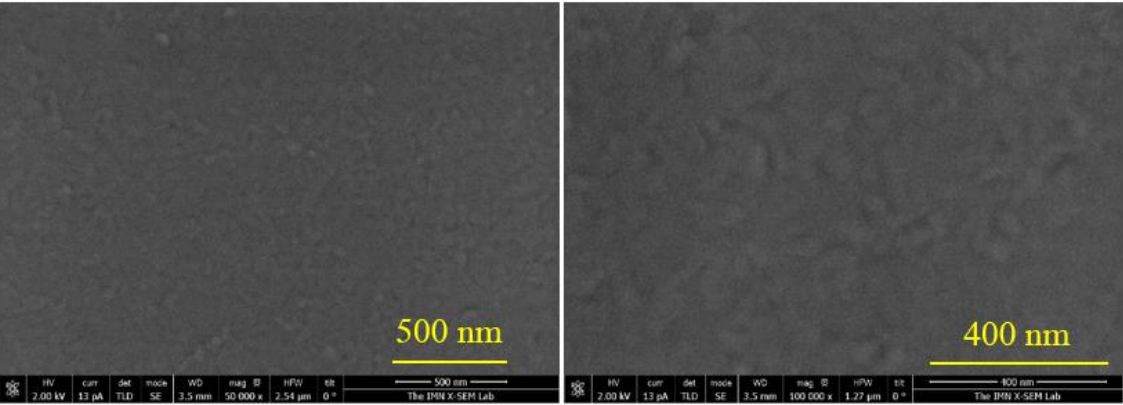


Figura 5.31: Imágenes SEM de la muestra M1RVRER.

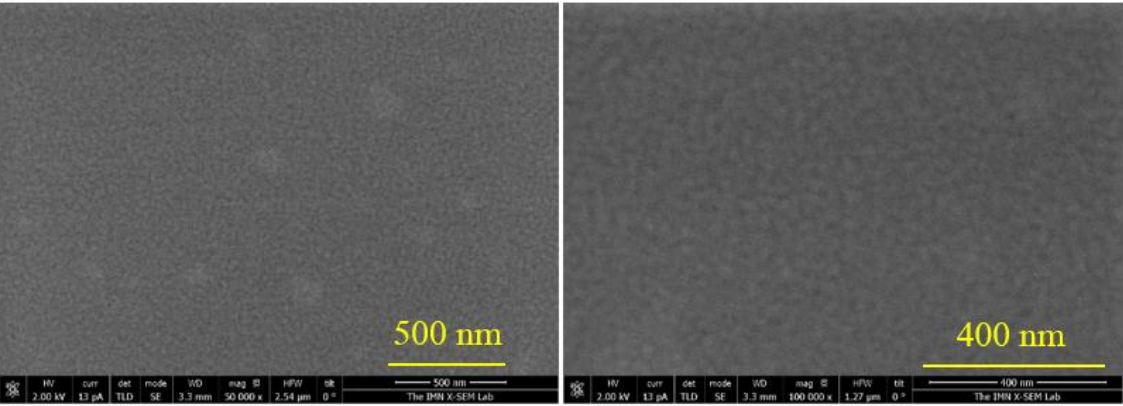


Figura 5.32: Imágenes SEM de la muestra M4CVLEL.

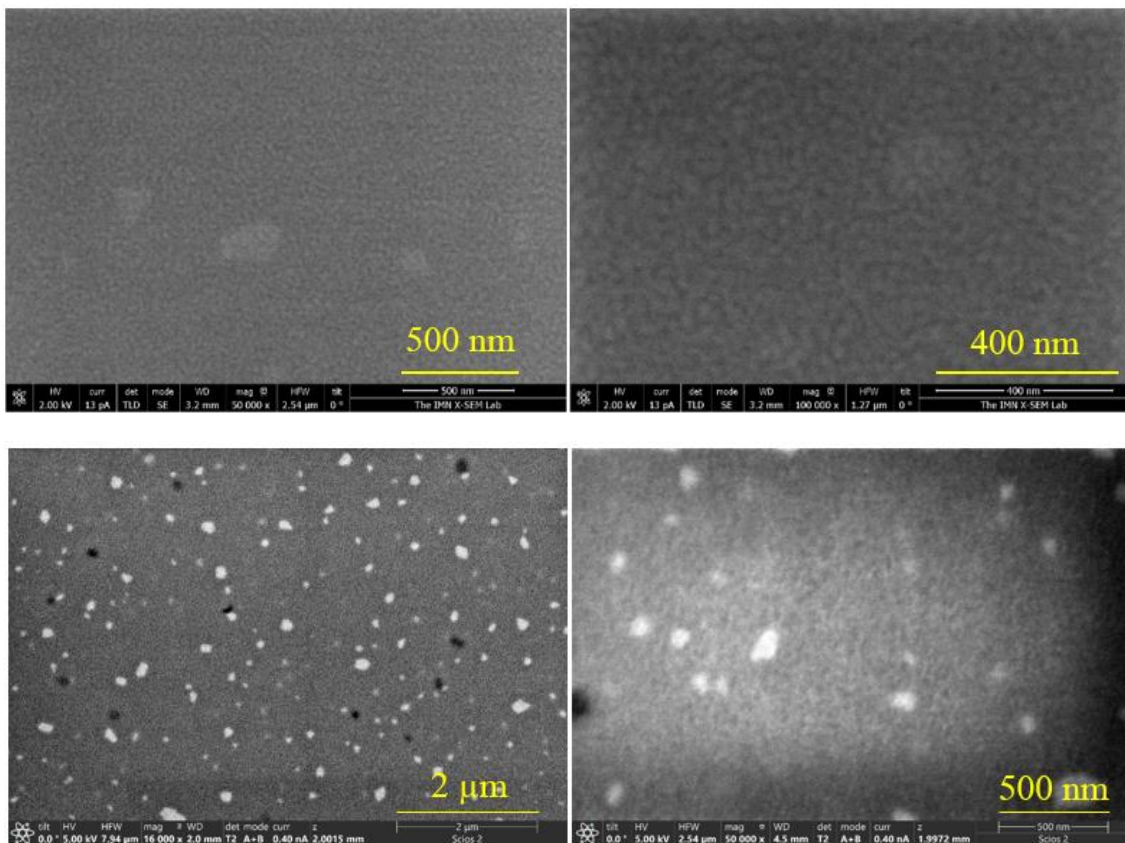


Figura 5.33: Imágenes SEM de la muestra M4RVLEL. Imágenes tomadas en el equipo: Mina (arriba) y UCA (abajo).

❖ TEM:

Se obtuvieron imágenes de TEM sobre el espejo M4RVLEL con el objetivo de obtener información sobre la interfaz Al/AlF_3 . La microscopía se llevó a cabo en el servicio TEM del CAI de la UCM (3.2.2.5). La Fig. 5.34 muestra las imágenes obtenidas de la sección de la muestra. Las imágenes tomadas por TEM muestran ondulaciones en la interfaz Al/AlF_3 , mientras que la interfaz sustrato/Al parece bastante lisa.

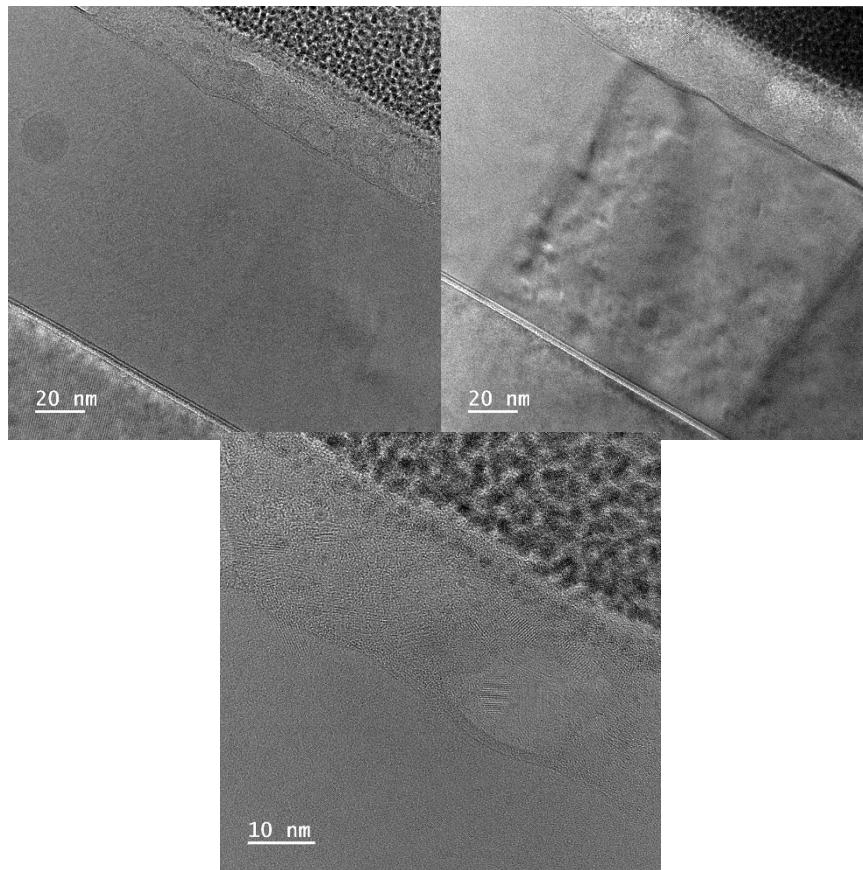


Figura 5.34: Imágenes de TEM en zonas distintas de la muestra M4RVLEL.

❖ **Discusión:**

De los ajustes de las medidas de XRR hemos obtenido que las láminas de AlF_3 más densas se corresponden con los espejos que se prepararon según el método de deposición en caliente. Este comportamiento se debe a que las moléculas de AlF_3 tienen mayor movilidad cuando se condensan sobre un sustrato caliente, lo que resulta en una menor porosidad. Por otro lado, la densidad de la lámina de AlF_3 recocida es algo mayor que la de las láminas de AlF_3 no calentadas (tabla 5.2), lo que sugiere que un recocido produce una cierta compactación del material, que implica menor porosidad y, por tanto, con menor capacidad para capturar contaminantes. Esto podría explicar el aumento de reflectancia observado en las muestras recocidas y su mayor estabilidad en comparación con espejos preparados a RT sin recocer.

La intercara Al/AlF_3 , que es la más relevante para la generación de *scattering* y excitación de SP, muestra una mayor rugosidad en las muestras depositadas con enfriamiento lento en comparación con las muestras que se enfriaron rápidamente (Tabla 5.6, Fig. 5.26). Esto sugiere que la rugosidad de la lámina de Al aumenta cuando se mantiene caliente por más tiempo, lo que puede inducir procesos de recristalización. Además, se observa una rugosidad menor en la interfaz de las muestras que se prepararon con alta velocidad de deposición del AlF_3 ; una posible explicación a este resultado es que, a altas velocidades de deposición, la energía térmica y cinética de las moléculas de AlF_3 es ligeramente superior, lo que puede aumentar su movilidad al condensarse sobre la superficie de Al, permitiendo un crecimiento más uniforme y menos columnar en comparación con el régimen de baja velocidad de deposición. Las muestras de la serie M4VLEL son las que mayor rugosidad tienen en la intercara. Sin embargo, son las que tienen menor rugosidad superficial.

La rugosidad de la superficie exterior del AlF_3 es menor en las muestras que se enfriaron lentamente (Tabla 5.6, Fig. 5.26); esto puede deberse a que las moléculas de AlF_3 tienen más tiempo para desplazarse, lo que puede reducir la porosidad y por tanto la rugosidad. De hecho, parece haber correlación entre mayor densidad con enfriamiento lento frente a rápido. Sin embargo, como se ha visto, el Al se vuelve muy rugoso cuando se calienta durante un tiempo prolongado.

Cabe destacar el resultado contradictorio obtenido en la serie M4VLEL, ya que los ajustes de XRR indican que la intercara es más rugosa que la superficie. Este resultado, puede deberse a la forma en que está tratada la rugosidad en el ajuste de las medidas de XRR, donde la rugosidad se obtiene a través de dos términos: uno debido a la propia rugosidad, RMS y otro debido a la contribución por difusión. El alto valor obtenido para la rugosidad de la intercara puede deberse a una alta difusión entre materiales. Para corroborar este resultado se realizaron una serie de microscopías sobre estos espejos. Los resultados de rugosidad obtenidos tanto por XRR, como por AFM bien directamente o bien mediante el análisis de la PSD en frecuencias altas, son coherentes en mostrar que las muestras de la serie M4VLEL son las que tienen menor rugosidad superficial. Además, si observamos las imágenes de la superficie obtenidas por SEM (Fig. 5.32 y 5.33), las muestras de esta serie presentan un granulado más estrecho, en comparación con el granulado prominente que se observa en las muestras de la serie M1VLER (Fig. 5.30 y 5.31). Esto concuerda con los resultados obtenidos a partir de la función ACF, en

que el ancho de grano de la serie M4VLEL es casi la mitad del ancho de grano de las muestras de la serie M1VRER. Para obtener una segunda evaluación de la intercara he realizado imágenes de TEM de la muestra M4RVLEL (Fig. 5.34), en estas imágenes se puede observar una intercara Al/ AlF_3 con grandes ondulaciones, lo que contrasta con los resultados obtenidos de los ajustes de XRR y AFM.

5.3.3 Conclusiones

- Una subida de la velocidad de deposición del AlF_3 se traduce en mayor reflectancia, mayor estabilidad, y una intercara Al/ AlF_3 menos rugosa.
- Los espejos preparados a RT y recocidos presentan una menor caída de la reflectancia en la banda afectada por el SP en comparación con los espejos preparados en caliente, lo que sugiere una menor rugosidad en la intercara Al/ AlF_3 en altas frecuencias espaciales.
- Los espejos depositados a RT y después recocidos reflejan más que los depositados a RT y no recocidos.
- La lámina de AlF_3 depositada en caliente es más densa que la de los espejos recocidos a la misma temperatura, independientemente de la velocidad de deposición y del enfriamiento del sustrato.
- La rugosidad de la superficie exterior es menor en los espejos que se enfriaron lentamente. Sin embargo, la intercara Al/ AlF_3 es más rugosa, lo que resulta contraproducente para la aplicación en espejos, ya que esta última es la responsable de la excitación de SP y contribuye mayoritariamente al *scattering* de luz.
- El ancho de grano es mayor en las muestras en la que el AlF_3 se depositó con alta velocidad y se enfrió rápidamente, siendo ligeramente mayor en la muestra recocida.
- Se han encontrado dos combinaciones de variables de deposición favorables independientemente de la velocidad de deposición del AlF_3 :
 - En espejos RT y recocidos es favorable un enfriamiento lento.
 - En espejos protegidos con AlF_3 en caliente es favorable un enfriamiento rápido.
- El espejo más eficiente en el UVL se obtiene depositando el AlF_3 en caliente, con alta velocidad y enfriando el sustrato rápidamente.

5.4 Espejos Al/AlF_3 a temperatura ambiente (RT)

En este epígrafe se presentan dos posibles mejoras en la deposición de espejos de Al/AlF_3 preparados a RT. Una de estas mejoras consiste en depositar el AlF_3 a alta velocidad y la otra consiste en el uso de una lámina semilla de Ti.

5.4.1 Espejo a RT con alta velocidad de deposición

Una vez demostrado que altas velocidades de deposición de ambos materiales mejoran la eficiencia del recubrimiento (la alta velocidad de deposición del Al se tomó de la literatura), resulta interesante preparar un espejo con la mayor velocidad de deposición posible para ambos materiales sin necesidad de calentamiento. El objetivo es evaluar si la complicación del calentamiento puede evitarse empleando altas velocidades de deposición [128]. Compararemos el espejo preparado a alta velocidad con el espejo MRT presentado en el epígrafe 5.2 del estudio de optimización de la temperatura; este espejo se preparó con una velocidad de deposición considerablemente menor con respecto a uno preparado a alta velocidad de deposición como los preparados en el epígrafe 5.3. A su vez, compararemos ambos resultados con el del mejor espejo calentado. La Tabla 5.8 muestra las variables de deposición para ambos casos. La muestra MRT ha sido renombrada como MRTVL.

Tabla 5.8: Variables de deposición de los espejos preparados a RT

Muestra	Velocidad de deposición (nm/s)	
	Al	AlF_3
MRTVL	5.0	0.7
MRTVR	10.0	7.5

5.4.1.1 Resultados experimentales

5.4.1.1.1 Reflectancia en el UVL

La reflectancia de la muestra MRTVR se midió después de un año de envejecimiento. La Fig. 5.35, muestra la reflectancia tras un año de envejecimiento de dos espejos preparados a RT con alta (MRTVR) y baja (MRTVL) velocidad de deposición de la lámina de AlF_3 ; también se muestra una comparación de la reflectancia del espejo MRTVR con el mejor espejo calentado M1CVRER.

La reflectancia de la muestra preparada con alta velocidad de deposición es claramente mayor por encima de 121.6 nm que la preparada con una velocidad de deposición baja. El máximo de reflectancia de la muestra MRTVR se presenta a una longitud de onda significativamente mayor que la del espejo MRTVL y que el diseño, que optimiza la reflectancia para una línea muy importante en astrofísica: 121.6 nm, lo que sugiere que el espesor de AlF_3 es considerablemente mayor al pretendido. Esto se puede atribuir al aumento de la incertidumbre en el espesor debido al incremento de la velocidad de deposición. El hecho de que el espejo MRTVR tenga un espesor mayor de AlF_3 que el espejo MRTVL podría mejorar la protección del espejo, beneficiando así su estabilidad. Para confirmar si el espesor de AlF_3 de MRTVR en efecto es mayor que el diseñado, hicimos medidas de XRR.

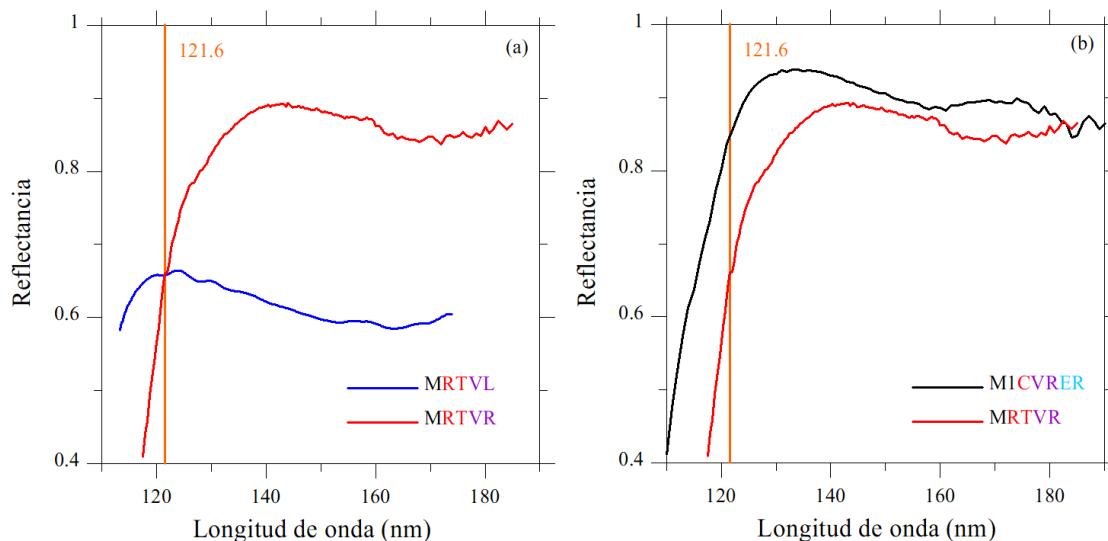


Figura 5.35: (a) Reflectancia de dos espejos depositados a RT con diferentes velocidades de deposición. (b) Reflectancia de dos espejos depositados a RT y 250°C, ambos con alta velocidad de deposición. Se muestra la reflectancia de los espejos tras un año de envejecimiento.

La Fig. 5.35 (b) muestra una comparación del espejo preparado a alta velocidad de deposición con el mejor espejo preparado en caliente con las variables de deposición que optimizan la reflectancia del espejo, M1CVREER; en ambos casos se pretendió obtener una alta velocidad de deposición para ambos materiales. En la Fig. 5.35 (b) se observa que la reflectancia para la muestra depositada en frío está más a la derecha que la depositada en caliente, lo que atribuimos a un exceso de espesor de AlF_3 con respecto al valor que hemos venido empleando de 25 nm. La reflectancia del espejo preparado a RT es competitivo, aunque algo inferior, con el espejo depositado en caliente por encima de 145 nm, sobre todo por su aparente exceso de espesor de la lámina de AlF_3 .

Para establecer mejor la capacidad de la deposición rápida en lugar del calentamiento, sería deseable la preparación de nuevas muestras con el espesor óptimo de AlF_3 . En todo caso, el resultado obtenido es prometedor, siempre que se pueda combinar con un mejor control del espesor. Poder alcanzar una alta reflectancia en el UVL sin necesidad de calentar resultaría muy útil de cara al recubrimiento de espejos de gran tamaño, tal como para grandes observatorios espaciales como el futuro HWO.

5.4.1.1.2 Análisis microestructural: XRR, AFM y SEM

❖ XRR:

Se realizaron medidas de XRR sobre los espejos preparados a RT para obtener una evaluación de la densidad, espesor y rugosidad de las láminas. La Fig. 5.36 presenta las medidas de XRR de ambos espejos con sus correspondientes ajustes, mientras que la tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos de los ajustes para ambos espejos.

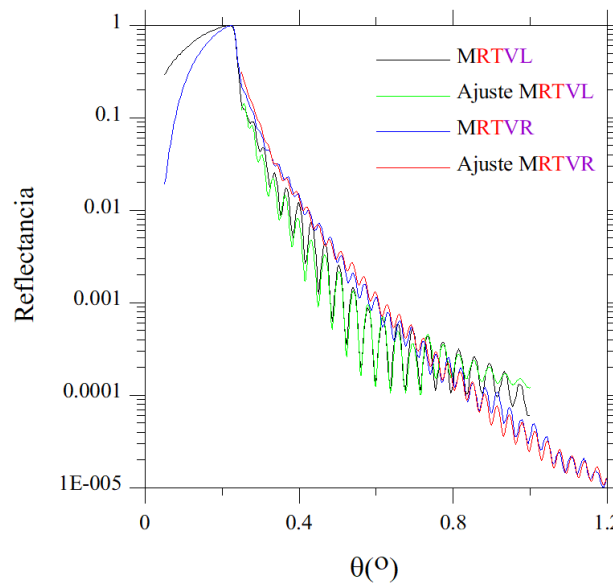


Figura 5.36: Medidas de XRR con los ajustes de los espejos preparados a RT tanto a velocidad lenta (MRTVL) como rápida (MRTVR).

Tabla 5.9: Resultados de los ajustes de medidas de XRR para los espejos Al/AlF_3 preparados a RT.

Muestra	$Z^a \text{ Al (nm)}$	$\sigma^b \text{ Al (nm)}$	$Z^a \text{ AlF}_3 \text{ (nm)}$	$\sigma^b \text{ AlF}_3 \text{ (nm)}$	$\rho^c \text{ AlF}_3 \text{ (g/cm}^3\text{)}$
MRTVL	73.7	1.37	31.1	1.72	2.65
MRTVR	87.6	0.88	45.1	1.10	2.85

^a: espesor. ^b: rugosidad. ^c: densidad

❖ AFM:

Se realizaron medidas de AFM utilizando el equipo MiNa (3.2.2.3) en el espejo MRTVR; la topografía del espejo se muestra en la Fig. 5.37. Se calculó la PSD y se obtuvo la rugosidad a través de la PSD. De nuevo parece que hay diferencias en la reflectancia en torno a la región del SP, por lo que he elegido como frecuencia de corte la que separa la generación de SP frente al *scattering*, esto es, $6.25 \mu\text{m}^{-1}$; de esta forma podemos asignar un valor de rugosidad que produce principalmente *scattering* y otro valor de rugosidad que produce principalmente SP. También se evaluó el ancho de grano mediante la ACF. La tabla 5.10 muestra los resultados obtenidos de las topografías de las muestras MRTVL y MRTVR.

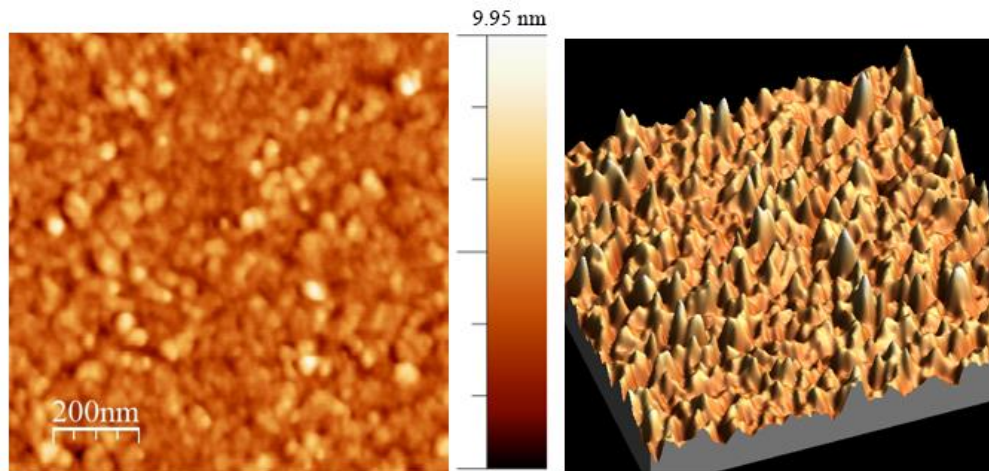


Figura 4.37: Imágenes AFM de la muestra MRTVR (a) 2D y (b) 3D.

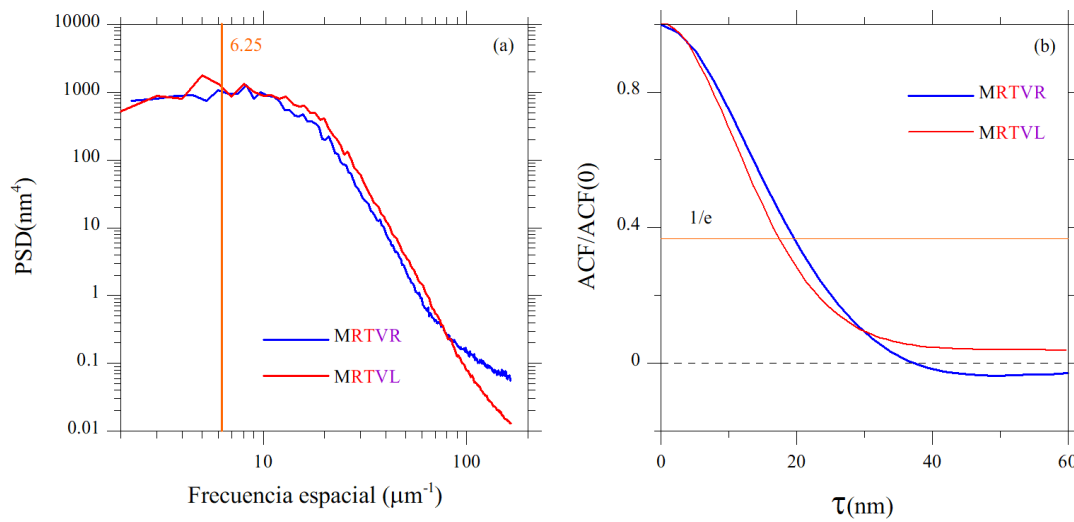


Figura 5.38: (a) PSD y (b) ACF normalizada obtenidas de las imágenes de AFM de dos espejos a RT con velocidad de deposición alta y baja.

Tabla 5.10: Resultados obtenidos para la rugosidad superficial (AFM y XRR) y longitud de autocorrelación (AFM) de los espejos. Los resultados se expresan en nm.

Muestra	Rugosidad					ACF
	XRR	Imagen AFM	PSD			T
			(f _{min} -f _{máx})	f <f _c ^a	f >f _c ^a	
MRTVR	1.10	0.98	0.97	0.32	0.92	39
MRTVL	1.72	-	1.10	0.60	1.00	36

^a: $f_c = 6.25 \mu\text{m}^{-1}$,

^b: Longitud de autocorrelación (ancho de grano).

❖ SEM

Se realizaron imágenes SEM sobre el espejo M RTVR en el servicio de MiNa (3.2.2.4). La Fig. 5.39 muestra las imágenes obtenidas. Las imágenes muestran unas estructuras prominentes, parecidas a las obtenidas en las imágenes de las muestras de la serie M1.

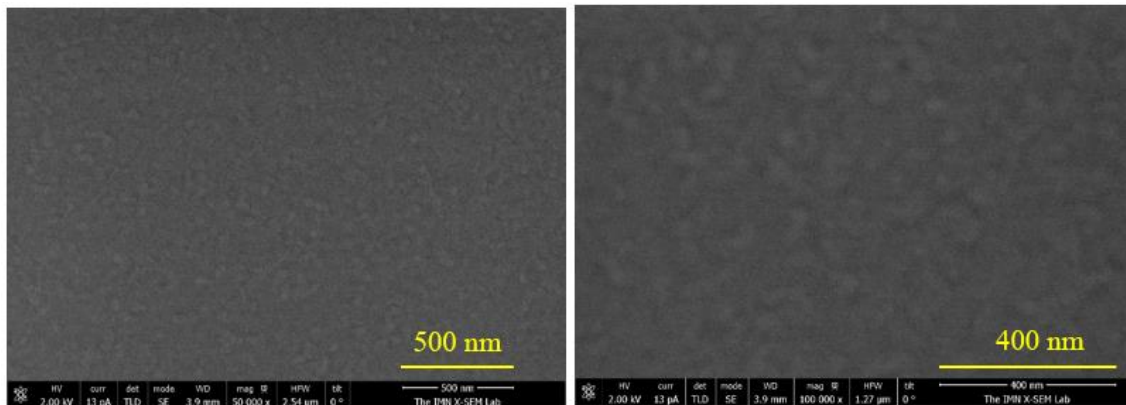


Figura 5.39: Imágenes SEM de la muestra M RTVR .

❖ Discusión:

De los ajustes de las medidas de XRR he obtenido que la densidad de la lámina de AlF_3 es mayor en el caso del espejo depositado a alta velocidad (tabla 5.9), con un valor que se acerca al del material compacto. Esa mayor densidad está en línea con resultados obtenidos en el apartado 5.3 (tabla 5.6) para la lámina depositada en caliente o depositada en frío y después recocida. Una mayor densidad, que identificamos con una menor porosidad, la relacionamos también con una mayor estabilidad por dejar menos huecos para la captación de vapor de agua y otros contaminantes. Por otro lado, la rugosidad de la intercara Al/ AlF_3 y de la superficie de la muestra depositada a alta velocidad es bastante menor con respecto al espejo depositado a menor velocidad (tabla 5.9). Este resultado se corrobora con los resultados de la rugosidad obtenida de medidas de AFM tanto directas como mediante la PSD (tabla 5.10). Las imágenes de SEM para el espejo preparado a alta velocidad de deposición muestran estructuras prominentes similares a la de los espejos de la serie M1 VRER . Por otro lado, el ancho de grano obtenido a partir de la

función ACF es mayor en el espejo depositado a alta velocidad de deposición, lo que podría indicar una menor formación de islas en el crecimiento de la lámina de AlF₃ y una mayor tendencia al crecimiento bidimensional (tabla 5.10). Los resultados obtenidos de la microestructura de la lámina de AlF₃ sugieren que el hecho de aumentar la velocidad de deposición produce una estructura que se acerca a la deposición de la lámina de AlF₃ en caliente.

Finalmente, cabe destacar que el espesor de la lámina de AlF₃ en el caso de la muestra depositada a alta velocidad es mucho mayor que el espesor del espejo depositado a velocidad lenta y que el espesor objetivo. Esto explica la hipótesis adelantada de que la curva de reflectancia esté desplazada hacia la derecha con respecto al espejo que se depositó con baja velocidad de deposición (Fig. 5.35 (a)). El beneficio en reflectancia y en menor rugosidad de los espejos depositados a gran velocidad presenta la necesidad de un mejor control de espesores para asegurar la deposición de los espesores deseados.

5.4.2 Espejo a RT con semilla de Ti

Un estudio realizado por Stempfhuber et al. [122] demostró que el crecimiento de una lámina de Al sobre una semilla ultra-fina de Ti o Cu reduce significativamente la rugosidad del Al. Este fenómeno se debe a que la lámina semilla favorece la creación de más sitios de nucleación [129]. En el estudio, se obtuvieron los mejores resultados con la combinación Ti/Al [122].

Stempfhuber et al. [122] atribuyeron esta reducción de la rugosidad a dos posibles razones:

- 1) Capacidad de mojar el sustrato y su relación con la energía de superficie:

La energía de superficie, E_s , de un material está relacionada con la fuerza de los enlaces de un material y a su vez con el grado de atracción entre las moléculas de materiales distintos. La relación de E_s de dos materiales es un indicador de la facilidad con la que un material puede adherirse a la superficie de otro. La E_s se puede obtener utilizando una variedad de modelos diferentes. La mayoría de ellos se basan en un modelo sencillo que viene descrito por la ecuación de Young:

$$E_s(s) = E_s(sl) + E_s(l) \cos \theta \quad (5.1)$$

donde $E_s(s)$ es la energía superficial del sólido, $E_s(sl)$ es la tensión interfacial entre el líquido y el sólido, $E_s(l)$ es la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, ver Fig. 5.40. Los materiales con alta E_s son más fáciles de impregnar por otros materiales en comparación con aquellos que tienen baja E_s . La tabla 5.11 muestra los valores de E_s para el Ti y el Cu, así como las diferencias de E_s para las combinaciones de Al sobre Ti y Al sobre Cu [130]. Tanto el Ti como el Cu presentan una E_s bastante más alta que la del Al, y esta diferencia es mayor con el Ti.



Figura 5.40: Ángulos de contacto entre líquido (azul) y sólido (superficie horizontal).

Tabla 5.11: E_s de metales para su uso como semilla para la deposición del Al.

Material	Cu	Ti	Al	Cu-Al	Ti-Al
E_s (J m ⁻²)	1.790	1.989	1.160	0.630	0.829

2) Energía de disociación entre la semilla y la lámina de Al:

La energía de disociación de enlace E_D es la cantidad de energía necesaria para romper un enlace químico. Esta energía está relacionada con la capacidad de formar enlaces fuertes entre dos materiales; por lo tanto, los materiales que presentan una E_D similar tienen una mayor probabilidad de establecer enlaces fuertes entre sí. Así, de una mayor cercanía entre las E_D de dos materiales, cuando se deposita uno sobre otro, se espera una mayor tendencia a crecer como lámina continua en lugar de en forma de islas. La tabla 5.12 muestra la energía de enlace de los metales utilizados como semilla por Stempfhuber et al. [122] y del Al [131].

Tabla 5.12: E_D de metales usado como semilla para la deposición del Al.

Material	Al-Al	Cu-Al	Ti-Al
E_D (kJ mol ⁻¹)	264	227	263

Como se observa en la tabla 5.12 la E_D del enlace Al-Al y Ti-Al son similares, lo que sugiere que estos materiales son favorables para crear enlaces fuertes. Por consiguiente, tanto por la energía de superficie como por la de disociación, el Ti resulta el material más adecuado para su uso como semilla de espejos de Al.

En una investigación del grupo GOLD, en la que participé, aplicamos el uso de semillas ultra-finas de Ti sobre espejos de Al/MgF₂. Los resultados fueron claramente positivos en términos de reflectancia, tanto para los espejos preparados a RT como para aquellos que se depositaron con la lámina de MgF₂ en caliente [123]. Se demostró un aumento significativo de la reflectancia de los espejos depositados sobre la semilla de Ti, siendo más notable la mejora en la región del UVL afectada por la excitación del SP. Este incremento en la reflectancia se atribuyó a la reducción de la rugosidad en la interfaz Al/MgF₂.

Este resultado positivo, que ha sido incorporado por el mayor especialista mundial en espejos para UVL (NASA/GSFC) [132], es, en principio, independiente del material que se utilice para proteger el Al, por lo que parece interesante probarlo también con AlF_3 . Para completar la caracterización del AlF_3 en espejos de alta reflectancia, he preparado un espejo Al/ AlF_3 a RT utilizando una semilla de Ti.

5.4.2.1 Procedimiento experimental

Para llevar a cabo este estudio, preparé una muestra doble de Al/ AlF_3 sobre un vidrio flotado de 50.8 mm x 50.8 mm. En esta muestra, la mitad del sustrato se recubrió con una semilla de Ti, mientras que la otra mitad quedó sin recubrimiento.

El procedimiento experimental fue el siguiente: utilicé un obturador secundario para tapar la mitad del sustrato (posición 1 en la Fig.5.1). Luego, deposité una lámina ultra-fina de Ti de aproximadamente 3 nm de espesor a RT sobre una mitad del sustrato. A

continuación, destapé el sustrato completamente (posición 0, Fig. 5.1) y deposité sobre el sustrato completo las láminas de Al y AlF₃. En este estudio, ambos materiales se depositaron a RT. La tabla 5.13 muestra las velocidades de deposición de cada una de las láminas.

Tabla 5.13: Velocidades de deposición para cada uno de los materiales.

Material	Espesor (nm)	Velocidad de deposición (nm/s)
Ti	3	0.2
Al	70	18.0
AlF ₃	25	1.0

5.4.2.2 Resultados experimentales

5.4.2.2.1 Reflectancia en el UVL

Los espejos se midieron tras una breve exposición a la atmósfera. La Fig. 5.41 muestra la curva de reflectancia en función de la longitud de onda para ambas zonas: Ti/Al/AlF₃ y Al/AlF₃.

La reflectancia del espejo Ti/Al/AlF₃ es notablemente superior a la del espejo sin Ti. Esta diferencia es más evidente en el intervalo espectral afectado por el SP, aunque también se extiende a otras zonas. Es importante destacar que esta diferencia es significativa, especialmente porque las láminas de Al y AlF₃ son comunes en ambas zonas de la muestra, por lo que la diferencia obtenida es debida, únicamente, a la presencia de la lámina semilla. Por otro lado, la lámina de Al es completamente opaca en este intervalo espectral, lo que significa que la lámina ultra-fina de Ti no contribuye en términos de interferencia, sino únicamente a través de la modificación estructural del crecimiento de la lámina de Al.

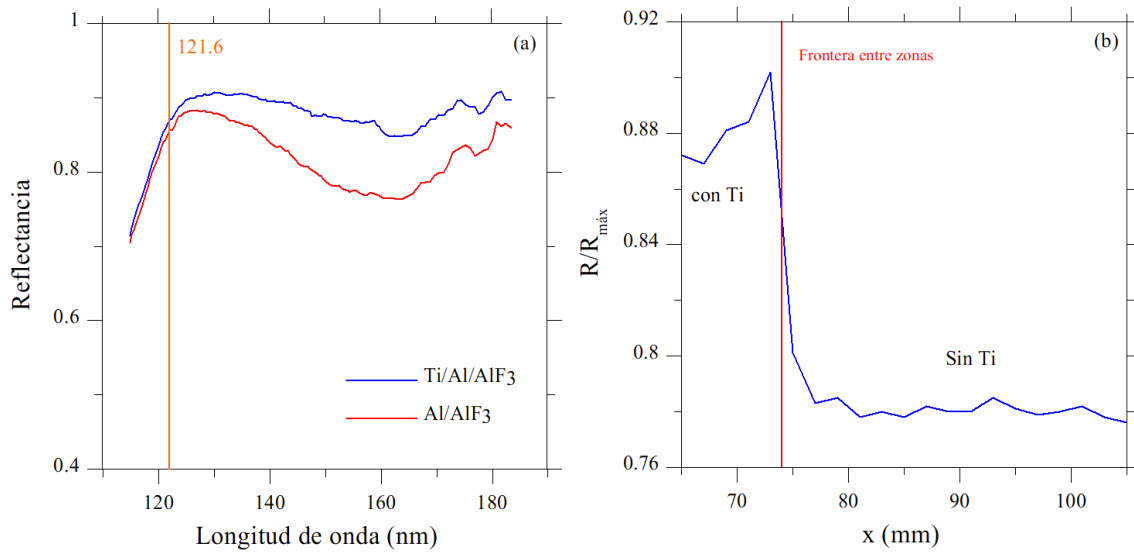


Figura 5.41: (a) Reflectancia de un espejo Al/AlF_3 con y sin semilla de Ti. (b) Reflectancia en la longitud de onda de 159.2 nm en función de la posición en la muestra; el escalón que se observa coincide con la frontera entre las zonas con y sin Ti.

Para confirmar que la diferencia de reflectancia es debida a la presencia de la semilla de Ti, medimos la reflectancia en un barrido a lo largo de toda la muestra en la longitud de onda 159.2 nm. Esta longitud de onda es intensa en nuestra lámpara de deuterio y está cerca de la máxima diferencia que observamos en las dos curvas de la Fig. 5.41 (a), además de coincidir con la máxima absorción por la excitación de los SP. Realizamos un recorrido a través de la muestra de manera perpendicular a la frontera que separa las dos zonas. En la Fig. 5.41 (b) se muestra la reflectancia en función de la posición dentro de la muestra. Como se puede observar, se produce un cambio abrupto en la reflectancia, el cual coincide con la frontera entre las áreas, una con la semilla de Ti y la otra sin semilla. El cambio no se produce en la mitad del sustrato, lo que indica que el obturador no se posicionó exactamente en el centro de la muestra, sino que ligeramente desplazado. Es importante destacar que la zona con Ti refleja aproximadamente un 10% más que la zona sin Ti en la longitud de onda 159.2 nm.

Con el fin de evaluar la estabilidad temporal de ambos espejos, se realizaron nuevas medidas de reflectancia después de un año de envejecimiento. La Fig. 5.42 presenta las reflectancias tanto tras un breve contacto con la atmósfera como envejecidas para cada uno de los espejos.

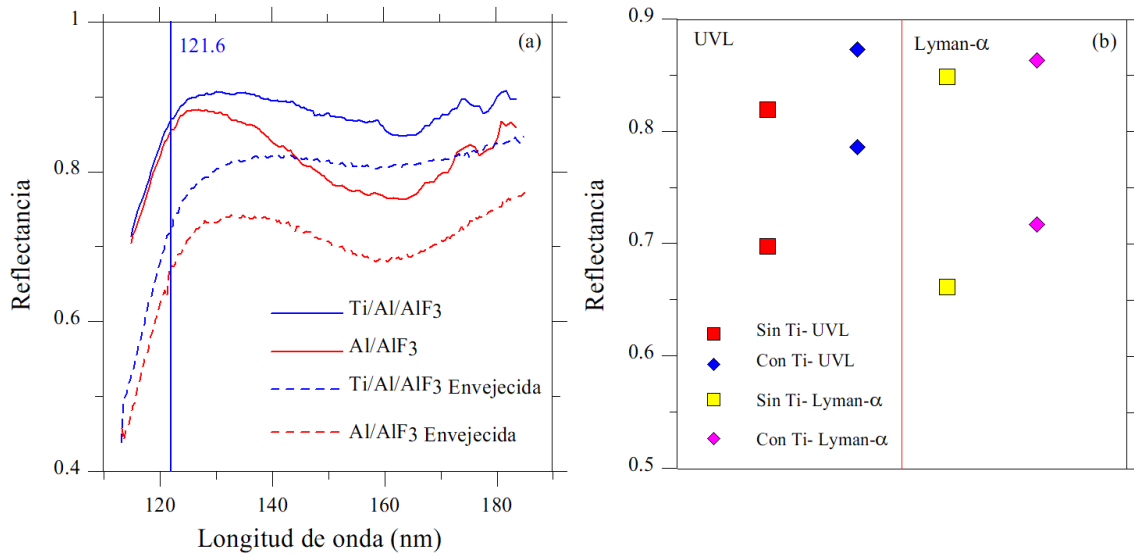


Figura 5.42: (a) Reflectancia de los espejos tras un breve contacto con la atmósfera (línea sólida) y tras un año de envejecimiento (línea discontinua). (b) Estabilidad de los espejos tras un año de envejecimiento: reflectancia promedio en el UVL (izq) y en Lyman- α (dcha).

En la Fig. 5.42 (b), podemos observar que el espejo que se formó sobre la semilla de Ti tiene mayor estabilidad con respecto al que creció sobre el sustrato. Este aumento de estabilidad podría deberse a una menor porosidad del recubrimiento inducida por la lámina de Ti, lo cual se verá en los análisis estructurales a continuación. Sin embargo, ambos espejos presentan una caída notable en su reflectancia debida al envejecimiento. Esta disminución de reflectancia ya la habíamos observado en las muestras depositadas a RT en estudios anteriores (5.2, MRT).

5.4.2.2.2 Microestructura: XRR, AFM, SEM y TEM

❖ XRR:

En la Fig. 5.43, se presentan las medidas de XRR y los ajustes obtenidos en ambas zonas del espejo. La tabla 5.14 muestra los resultados obtenidos de los ajustes en ambas zonas, donde se confirma el indicador anterior de que la zona con Ti es menos rugosa.

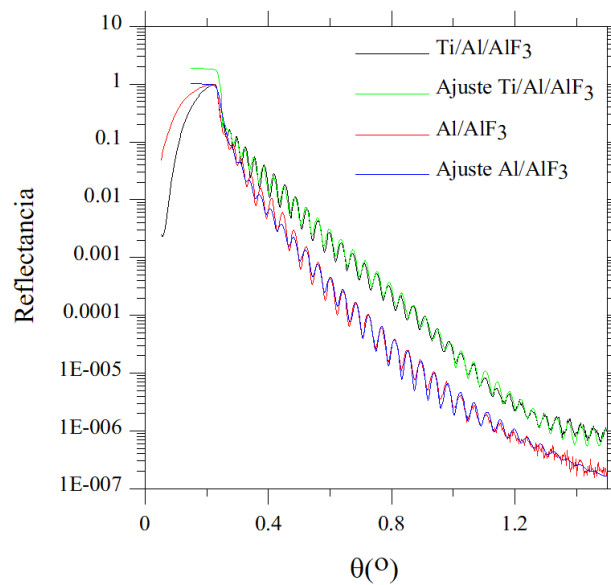


Figura 5.43: Medidas de XRR y ajustes de un espejo Al/AlF_3 depositado sobre un sustrato cuya mitad contenía una lámina semilla de Ti.

Tabla 5.14: Resultados de los ajustes de medidas de XRR para el espejo Al/AlF_3 , preparado sobre un sustrato, una de cuyas mitades contenía una lámina semilla ultrafina de Ti de ~ 3 nm.

Muestra	Z^a Al (nm)	σ^b Al/ AlF_3 (nm)	Z^a AlF_3 (nm)	σ^b AlF_3 (nm)	ρ^c AlF_3 (g/cm ³)	Z^a Ti (nm)	σ^b Ti/Al (nm)
Ti/Al/ AlF_3	75.0	0.95	29.7	1.11	2.69	3.8	0.79
Al/ AlF_3	71.0	1.44	28.0	1.70	2.81	-	-

^a: espesor. ^b: rugosidad. ^c: densidad

❖ **AFM:**

Se realizaron medidas de AFM utilizando el equipo AFM-MiNa (3.2.2.3). La Fig. 5.44 muestra las imágenes obtenidas por AFM en ambas zonas de la muestra. La Fig. 5.45 presenta la PSD obtenida para cada zona de la muestra a partir de las imágenes de AFM. La tabla 5.15 muestra los valores de rugosidad calculados tanto directamente de las medidas de AFM como a partir de la PSD para ambos espejos. La parte del espejo que creció sobre el sustrato tiene una caída de reflectancia mayor que la que creció sobre la lámina semilla de Ti en la región del SP, por lo que nuevamente he elegido como frecuencia de corte la que separa la generación de SP frente al *scattering*, esto es, $6.25 \mu\text{m}^{-1}$; de esta forma podemos asignar un valor de rugosidad que produce principalmente *scattering* (frecuencias bajas) y otro valor de rugosidad que produce principalmente SP (frecuencias altas).

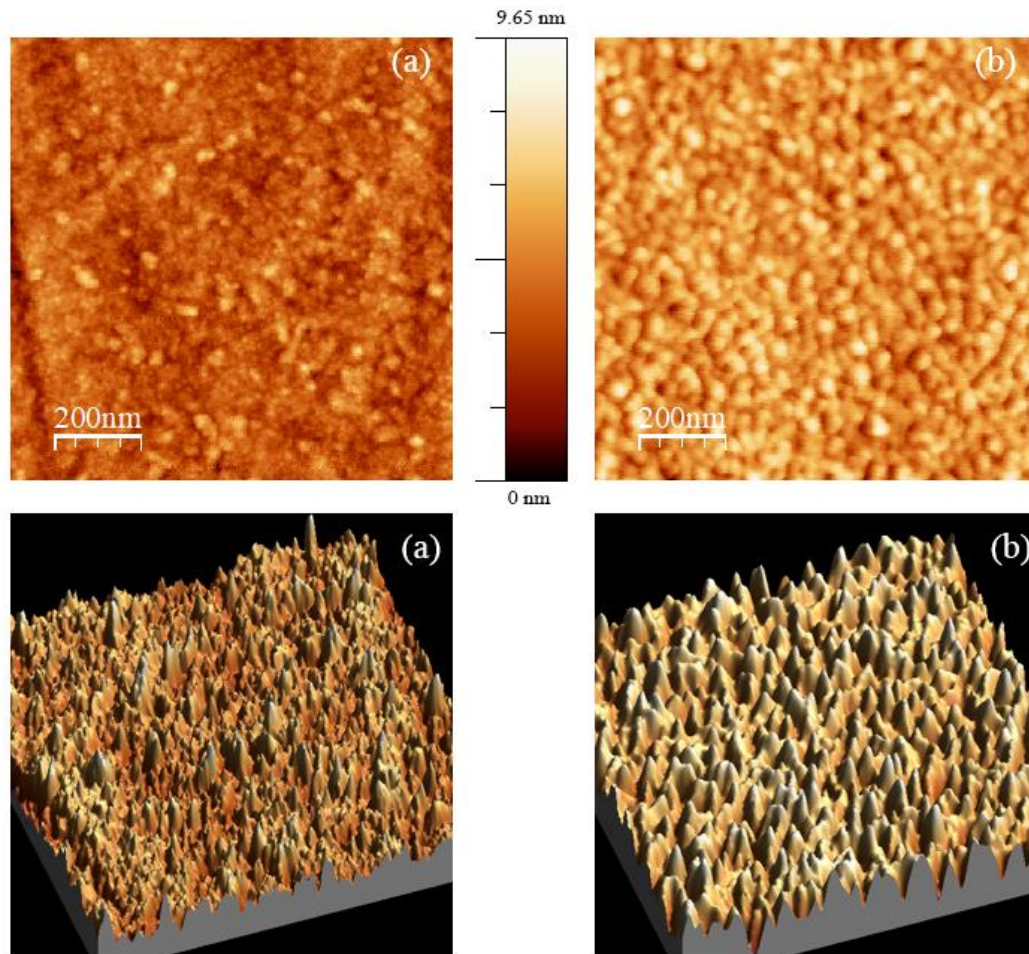


Figura 5.44: Imágenes AFM 2D (arriba) y 3D (abajo) de los espejos (a) Ti/Al/ AlF_3 y (b) Al/ AlF_3 .

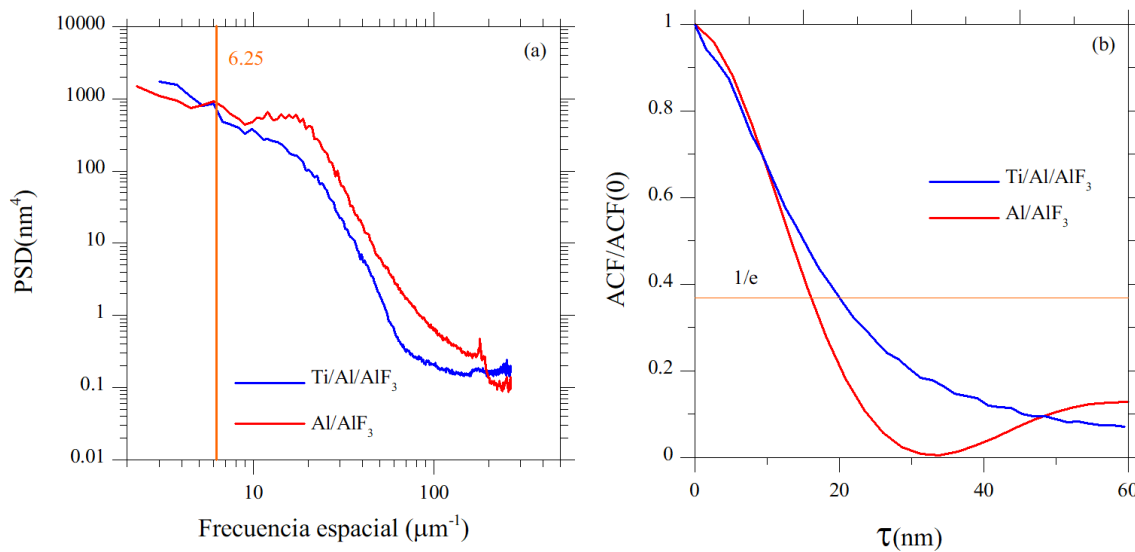


Figura 5.45: PSD obtenida para cada espejo. Se muestra la frecuencia espacial que corresponde a la longitud de onda de excitación de SP. (b) ACF en ambas zonas del espejo.

Tabla 5.15: Resultados obtenidos para la rugosidad superficial (AFM y XRR) y longitud de autocorrelación (AFM) de los espejos. Todos los resultados se expresan en nm.

Muestra	Rugosidad					ACF
	XRR	Imagen AFM	PSD			T
			(f _{min} -f _{máx})	f <f _c ^a	f >f _c ^a	
Ti/Al/AlF ₃	1.11	0.79	0.77	0.41	0.65	40
Al/AlF ₃	1.70	1.11	0.93	0.43	0.83	32

^a: $f_c = 6.25 \mu\text{m}^{-1}$

❖ SEM:

Se realizaron imágenes de SEM sobre ambas zonas de la muestra. Las Figs. 5.46, a 5.49 muestran las imágenes de la superficie de ambas zonas del espejo con distintos aumentos. Las imágenes de las muestras de las Figs. 5.46-5.48 se realizaron en el equipo de MiNa (3.2.2.4), mientras que las imágenes de la Fig. 5.49 se obtuvieron con otro equipo (3.2.2.5) durante el proceso de extracción de las lamelas para las imágenes de TEM.

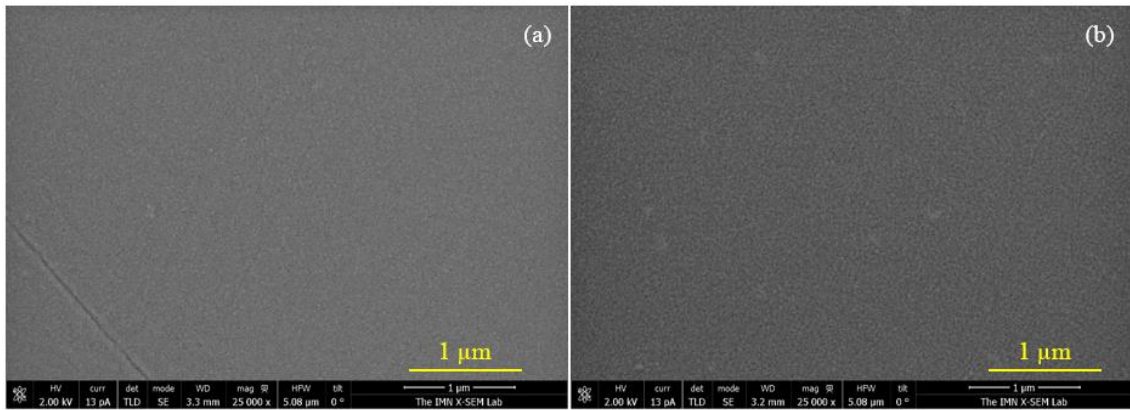


Figura 5.46: Imágenes SEM (a) Ti/Al/AlF₃ y (b) Al/AlF₃.

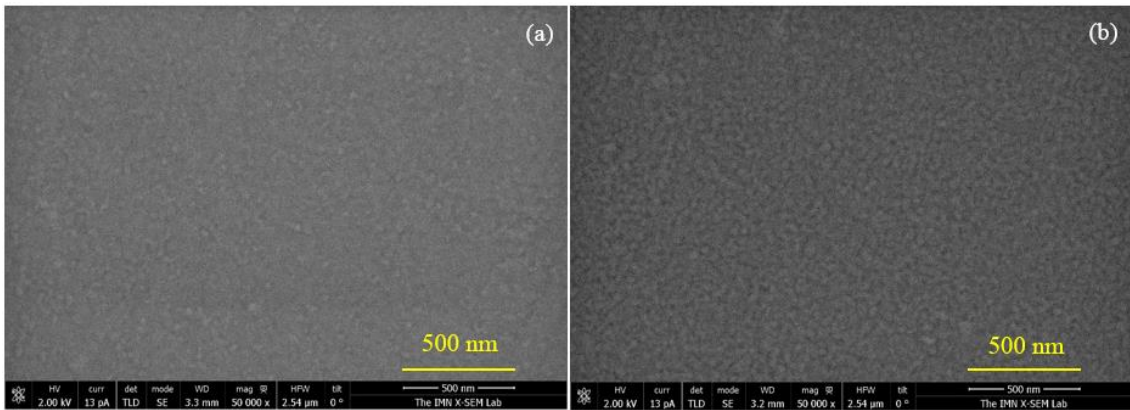


Figura 5.47: Imágenes SEM: (a) Ti/Al/AlF₃ y (b) Al/AlF₃.

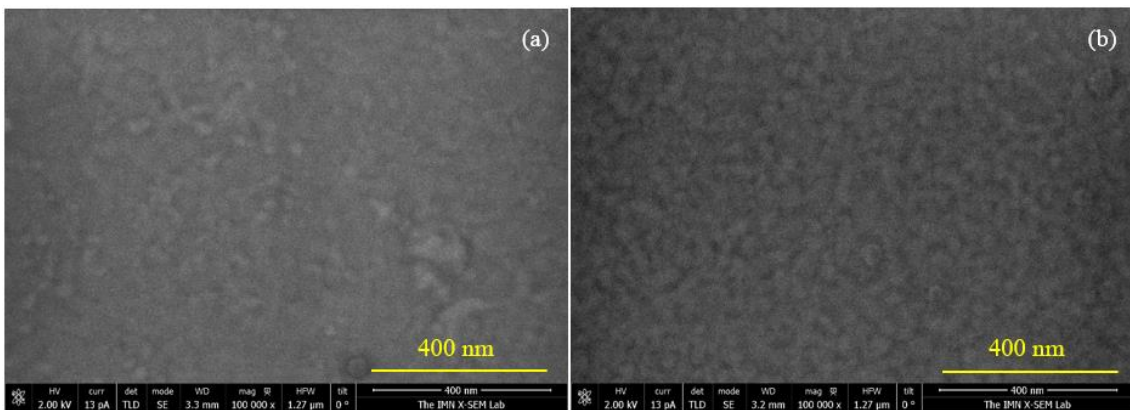


Figura 5.48: Imágenes SEM: (a) Ti/Al/AlF₃ y (b) Al/AlF₃.

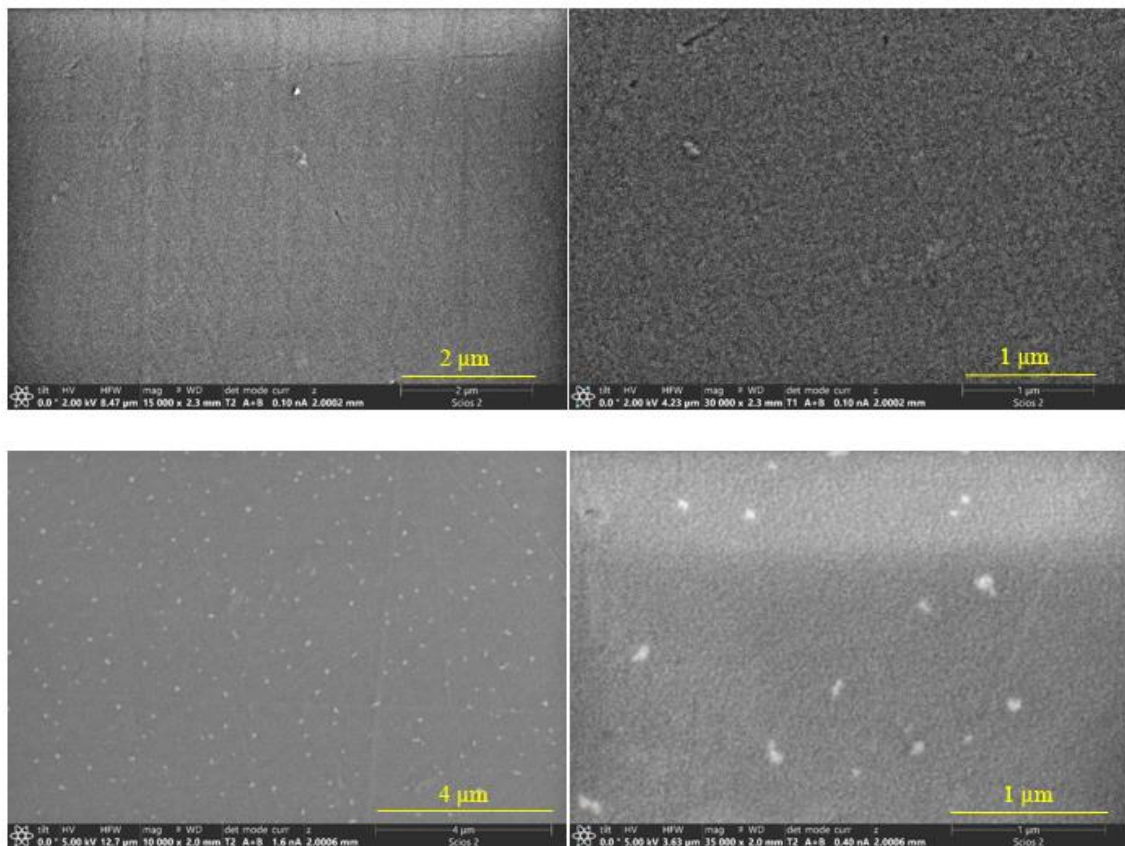


Figura 5.49: Imágenes SEM obtenidas con el equipo de la UCA durante el proceso de extracción de las lamelas. Arriba: Ti/Al/AlF₃ y abajo: Al/AlF₃.

❖ TEM:

Se realizaron imágenes de TEM (3.2.2.5) en ambas zonas del espejo. Las imágenes TEM se tomaron en el CAI de la UCM. La Fig. 5.50 muestra la sección transversal de ambas zonas del espejo. Como podemos apreciar, la imagen de la Fig. 5.50 (b) muestra unas láminas continuas y uniformes y unas intercaras bastantes lisas en comparación la imagen de la Fig. 5.50 (a). La Fig. 5.51 muestra la sección transversal y la interfaz sustrato/Al del espejo sin semilla de Ti.

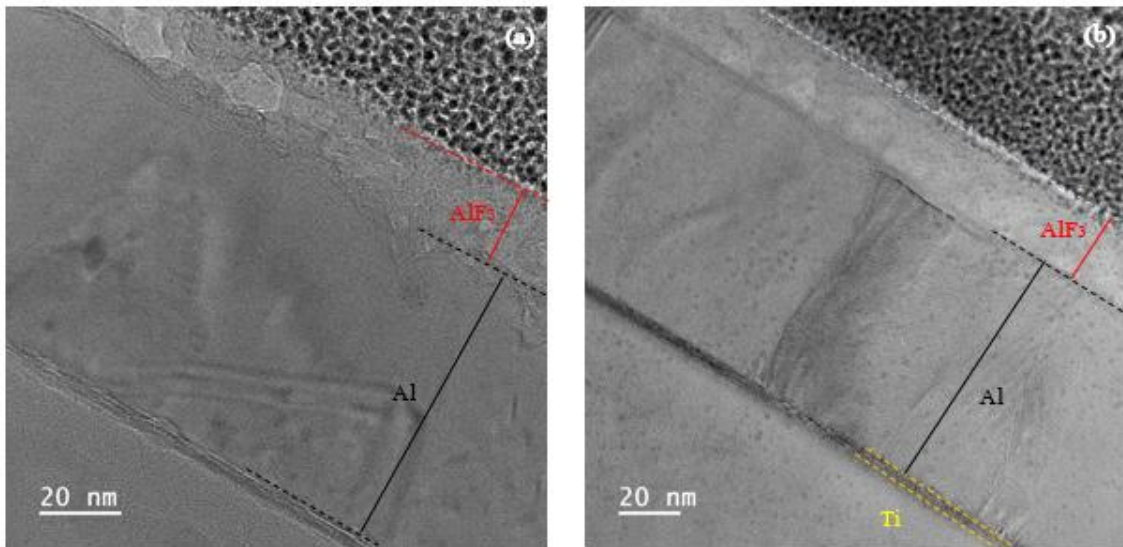


Figura 5.50: Imágenes TEM de los espejos (a) Al/AlF₃, y (b) Ti/Al/AlF₃.

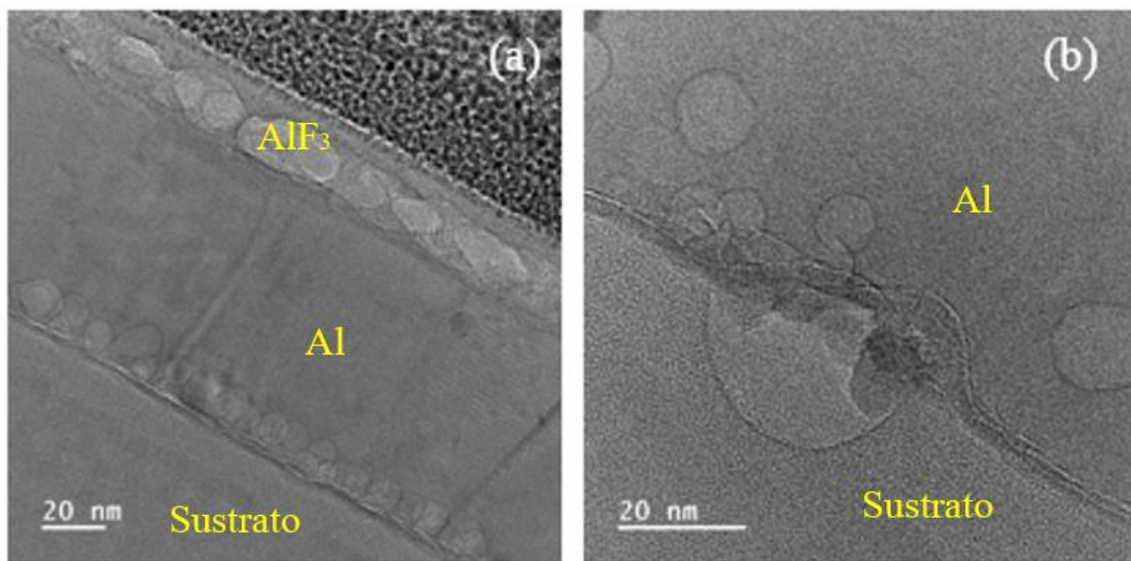


Figura 5.51: Imágenes TEM del espejo Al/AlF₃.

❖ **Discusión**

Los resultados obtenidos de los ajustes de las medidas de XRR indican que la rugosidad en la interfaz Al/AlF_3 y en la superficie de AlF_3 es menor en la parte del espejo que se desarrolló sobre la semilla de Ti.

La figura de la PSD [Fig. 5.45 (a)] muestra que la rugosidad de alta frecuencia, que corresponde a la rugosidad de corto alcance, es claramente menor para la muestra con Ti. Ya habíamos predicho esta reducción de rugosidad a partir de las medidas de reflectancia [Fig. 5.41 (a)] en la región de excitación del SP. La menor rugosidad produce una menor excitación de SP y de ahí la menor caída de reflectancia. Además, en las medidas de XRR se muestra una caída menos pronunciada en la reflectancia a medida que se incrementa el ángulo de incidencia en la zona del espejo con Ti; esto sugiere que esta zona es menos rugosa que la zona sin Ti, como así se obtienen de los ajustes.

La figura de ACF [Fig. 5.45 (b)] indica que la zona del espejo con Ti tiene un ancho de grano mayor que la zona sin Ti. Stempfhuber et al. [122] obtuvieron un resultado similar y esto explica, en parte, los resultados obtenidos de la reflectancia en torno al SP, ya que el menor número de bordes de grano hace que la radiación interactúe con un menor número de ellos, lo que disminuye el scattering y la excitación de SP [133,134]. Por tanto, la mejora de la reflectancia debida a la lámina de Ti se debe por una parte a la disminución en altura y por otra al aumento en la anchura de la rugosidad. Un resultado similar se ha obtenido con los espejos calentados.

Las imágenes obtenidas por SEM muestran una topografía más suave en el caso del espejo que creció con Ti en comparación con el espejo que creció sin Ti, que muestra un aspecto granular más pronunciado [Figs. 5.46-5.49]. Por otro lado, en las imágenes obtenidas durante el proceso de extracción de las lamelas podemos observar en el espejo que creció sin Ti unas estructuras similares a las observadas en la muestra M4RVLEL. Estas estructuras podrían ser huecos vacíos en la lámina de AlF_3 .

Además de las consideraciones previas respecto a la reducción de la rugosidad mediante la incorporación de una lámina semilla de Ti, la Fig. 5.50 presenta imágenes obtenidas por TEM de ambas zonas del espejo, en las que se aprecia una intercara Al/AlF_3 lisa y abrupta en el caso del espejo con Ti, y una interfaz con ondulaciones en el caso del espejo sin dicha capa.

Por otra parte, en la Fig. 5.51 podemos observar en la imagen (a) que la interfaz entre el sustrato y el Al (sin Ti) presenta “burbujas”, algo que también se observa en la interfaz Al/ AlF_3 . Estas estructuras han sido identificadas como similares a las que se ven en las imágenes de superficie obtenidas por SEM [Fig. 5.49] durante el proceso de extracción de las lamelas, las cuales no eran visibles en la Fig. 5.50. En la imagen 5.51 se pueden notar imperfecciones e irregularidades en la interfaz sustrato/Al, que hemos interpretado como burbujas vacías, que asociamos a la porosidad y/o defectos del sustrato. Esa porosidad la atribuimos al crecimiento en forma de grandes islas, lo que deja volúmenes vacíos. Sin embargo, la lámina de Ti fomenta la nucleación en mayor número de islas, de forma que no aparecen tales huecos.

5.4.2.3 Conclusiones

- En espejos preparados a RT, una mayor velocidad de deposición tanto de Al como de AlF_3 produce espejos con mayor reflectancia y estabilidad. Este resultado es común a los obtenidos en el apartado 5.3 sobre espejos depositados en caliente. La deposición a gran velocidad produce láminas con una microestructura similar a la obtenida cuando se calienta el sustrato: lámina de AlF_3 más densa, rugosidades inferiores y mayor ancho de grano.
- El espejo que creció sobre la lámina semilla de Ti tiene una reflectancia mayor en el UVL, en particular en la banda de excitación de SP, y, además, es un poco más estable en el tiempo que el que creció sin semilla de Ti. Por otro lado, es menos rugoso y tiene un ancho de grano mayor que el espejo que creció sobre el sustrato. De nuevo obtenemos un resultado similar al obtenido cuando se calienta el sustrato.
- En las imágenes de TEM se puede observar cómo la zona sin Ti presenta burbujas, mientras que la zona con Ti no; esto puede indicar que en la zona con Ti cambia el mecanismo de nucleación del Al en comparación con la zona sin Ti, donde se observa un crecimiento inicial en islas.

5.5 Conclusiones generales

En este capítulo se ha llevado a cabo una amplia caracterización del AlF_3 como protector del Al en espejos de alta reflectancia en el UVL. Para ello se han optimizado las variables

de deposición del AlF_3 que permiten obtener las máximas prestaciones en espejos de Al/AlF_3 . Del estudio realizado se obtienen las siguientes conclusiones principales:

1. **Temperatura de deposición:** La reflectancia y estabilidad de los espejos aumentan con la temperatura de deposición del AlF_3 , alcanzando un valor óptimo a 250°C . Más allá de esta temperatura, el recubrimiento tiende a degradarse.
2. **Velocidad de deposición:** Una alta velocidad de deposición del AlF_3 se traduce en mayor reflectancia y estabilidad, además de una interfaz Al/AlF_3 menos rugosa. Se ha obtenido el mismo resultado en espejos preparados a RT; además, la morfología de estos últimos se aproxima a la de los espejos preparados a altas temperaturas.
3. **Recocido y rugosidad:** Los espejos depositados a RT y después recocidos, así como un espejo depositado a 150°C y posteriormente recocido a 200°C , presentan una menor caída de reflectancia en la banda de excitación de SP y una menor rugosidad en la interfaz Al/AlF_3 .
4. **Método deposición en caliente:** El método de deposición en caliente genera láminas de AlF_3 más densas en comparación con espejos a RT y espejos a RT y recocidos, sin importar la velocidad de deposición o el enfriamiento del sustrato.
5. **Densidad de empaquetamiento:** La densidad de empaquetamiento de AlF_3 aumenta con la temperatura de deposición, alcanzando casi el 100% a 250°C , lo que indica que la porosidad disminuye.
6. **Rugosidad de la interfaz Al/AlF_3 :** La rugosidad de la interfaz Al/AlF_3 disminuye desde RT hasta aproximadamente 150°C , manteniéndose constante a temperaturas más altas. Luego aumenta ligeramente para temperaturas mayores de 150°C hasta 250°C , pero sin llegar a valores presentados para la muestra sin calentar.
7. **Ancho de grano y rugosidad superficial:** El ancho de grano promedio en la superficie exterior aumenta con la temperatura de deposición, mientras que la rugosidad RMS de la superficie disminuye hasta 250°C . Este resultado también se ha obtenido para un espejo a RT que se preparó a alta velocidad del AlF_3 y también para un espejo a RT que creció sobre una lámina semilla de Ti.

8. **Lámina semilla de Ti:** Los espejos que crecieron sobre una lámina semilla de Ti tienen una reflectancia superior, sobre todo en la banda de excitación de SP y son más estables en el tiempo en comparación con los que crecieron sin semilla.

9. **Sitios de nucleación:** El espejo sobre la lámina semilla de Ti es menos rugoso en frecuencias altas y no presenta defectos en la interfaz sustrato/Al, lo que sugiere que la semilla de Ti cambia la forma de nucleación para el Al, favoreciendo su crecimiento inicial en forma de lámina continua.

Capítulo 6: Sustitución de MgF_2 por AlF_3 en recubrimientos para polarizadores y filtros

En este capítulo se presenta la sustitución del MgF_2 por AlF_3 en recubrimientos sintonizados en el UVL-UVC. En el primer epígrafe de este capítulo se presenta un polarizador tipo divisor de haz (*beamsplitter*) basado en MLs (Al/AlF_3). El polarizador está sintonizado en dos líneas espectrales clave para polarimetría en física solar: CIV, situada en 155 nm, y MgII, situada en 280 nm. En el segundo epígrafe se presentan filtros de transmitancia de paso de banda sintonizados en la línea del oxígeno OI, en 135.6 nm o en la banda de Lyman-Birge-Hopfield (LBH).

6.1 Introducción

Como he comentado a lo largo de esta memoria, el objetivo principal de este trabajo de investigación se centra en estudiar las prestaciones que ofrece el AlF_3 en recubrimientos en los que se venía utilizando el MgF_2 , ya que, dependiendo de la aplicación, podría resultar limitante no disponer de un posible sustituto. Hasta ahora hemos estudiado el AlF_3 como lámina protectora del Al en espejos de alta reflectancia en el UVL.

En este capítulo se presenta la viabilidad del uso del AlF_3 como sustituto del MgF_2 como material transparente en ciertos recubrimientos que se venían estudiando/desarrollando en los laboratorios GOLD. Se trata de recubrimientos MLs donde el AlF_3 juega el papel de material espaciador.

6.2 Polarizador divisor de haz sintonizado en líneas espectrales clave para física solar

6.2.1 Introducción

El estudio y comprensión del espacio requiere de instrumentación específica que permita la observación y/o medición en las líneas espectrales deseadas. Así, la estructura magnética y la termodinámica de la corona solar y la cromosfera son temas

fundamentales en el estudio de las atmósferas solares y estelares. Para su estudio, es esencial poder medir el campo magnético en ambas capas de la atmósfera solar.

El campo magnético solar modifica la polarización de la luz, con lo que la medida de esta es una herramienta útil para obtener/conocer/medir el campo magnético. Mediante el efecto Hanle, en condiciones de régimen no saturado, la radiación se polariza linealmente en una dirección que depende de la orientación e intensidad del campo magnético. Para medir la intensidad del campo, es necesario medir tanto el grado de polarización como la dirección del vector de polarización, lo que se denomina polarimetría.

La mayoría de las líneas espectrales que son sensibles al campo magnético se encuentran en los intervalos espectrales UV y UVL. Por lo tanto, la polarimetría en el UV-UVL es una herramienta poderosa que permite evaluar el efecto Hanle y medir el campo magnético de una manera efectiva [135].

A lo largo de los años, la comunidad científica ha propuesto y desarrollado diversos polarímetros espaciales diseñados para operar en el UV y UVL, como el espectro-polarímetro de Intercosmos [136], UVSP de Solar-Max [137], SUMER de SOHO [138], FUSP [139], LYOT de SMESE [140], CLASP [141], CLASP 2 [142], los instrumentos SUSP y Chrome de SolmeX [143], y Polstar [144].

Por otra parte, los plasmas astrofísicos calientes emiten en diversas líneas espectrales del UV-UVL, particularmente la serie HI de Lyman, así como las líneas OVI, CIV y MgII. En este contexto, el polarizador tipo *beamsplitter* que se presenta en este capítulo está sintonizado simultáneamente en dos líneas espectrales, concretamente, en las líneas del CIV y MgII.

La transición de resonancia CIV, que se encuentra en 155 nm, es crucial para el diagnóstico óptico de plasmas calientes en los medios interestelares, intergalácticos y en atmósferas estelares [145]. Por su parte, la línea MgII es el radiador más significativo de la cromosfera [146,147,148] y actúa como un trazador del entorno magnético y térmico que se extiende desde la fotosfera hasta la parte superior de la cromosfera. Además, esta línea de resonancia se utiliza para investigar las variaciones temporales y espaciales de la constante de estructura fina [145]. Por último, cabe destacar que las líneas CIV y MgII son de gran importancia en la investigación de agujeros negros [149].

Un elemento central de la polarimetría son los polarizadores lineales. Además de su aplicación en astrofísica y física solar, los polarizadores lineales se utilizan en diversas

aplicaciones tecnológicas, como la radiación sincrotrón, los láseres, la elipsometría, la interferometría, así como en estudios de física atómica y molecular, la interacción entre partículas y materia, la física del estado sólido, etc.

Durante años se han empleado polarizadores lineales en UV-UVL que consisten en placas transparente que operan por reflexión en el ángulo de Brewster o en configuraciones con pila de placas, que operan por transmisión en el mismo ángulo [150]. Por otro lado, se han desarrollado polarizadores reflectantes tipo rejilla (“*wire grid*”), que son eficientes y ya están disponibles para la línea 280 nm [151,152]. Sin embargo, actualmente no existen polarizadores de este tipo para una longitud de onda tan corta como 155 nm.

Frente a las referidas placas, un recubrimiento ML representa una opción prometedora cuando se requiere un polarizador eficiente para una longitud de onda específica, ya que puede ajustarse a la(s) longitud(es) de onda deseada(s) a través de la optimización del espesor(es) de la(s) capa(s) que lo componen.

Un polarizador *beamsplitter* es un elemento óptico diseñado para separar el haz incidente en dos haces con polarización cruzada. Al igual que los polarizadores lineales sencillos, los *beamsplitter* también pueden ser tanto de material masivo como de recubrimientos. Los polarizadores *beamsplitter* masivos suelen estar compuestos por dos prismas de material birrefringente cuyas bases están en contacto óptico. Ejemplos de este tipo de polarizadores son los prismas de Wollaston y Rochon. Sin embargo, estos polarizadores presentan una apertura angular limitada y ángulos de desviación relativamente pequeños entre las dos componentes en las longitudes de onda más cortas donde la birrefringencia de los materiales que los componen se hace más pequeña, lo que en algunos casos requiere de largas distancias de propagación para lograr una separación efectiva. Esta necesidad puede complicar la geometría de un polarímetro espacial. Los prismas de Wollaston y Rochon fabricados con MgF₂ operan por encima de ~130 nm.

En este trabajo demostramos que los polarizadores *beamsplitter* también se pueden obtener con recubrimientos ópticos, de modo que los espesores de las láminas se seleccionan para lograr los perfiles de reflexión/transmisión deseados. En este caso, la separación angular entre las componentes es mayor que en los sistemas basados en prismas. Al tratarse de un único dispositivo encargado de separar las dos componentes de polarización cruzada, los polarizadores *beamsplitter* resultan ser una herramienta útil,

ya que permiten reducir tanto las pérdidas de energía como el peso en un futuro polarímetro espacial más compacto.

En esta sección se presenta el diseño, preparación y medida de un recubrimiento para un polarizador tipo divisor de haz basado en MLs de Al/AlF₃ y sintonizado en 155 y 280 nm. En este caso no había un precedente de un polarizador similar basado en bicapas de Al y MgF₂. Este dispositivo basado en MLs de Al y MgF₂ había sido desarrollado como un polarizador divisor de haz sintonizado en la línea 121.6 nm (H Lyman- α), con buenas prestaciones. En cambio, para longitudes de onda mucho más largas, como 280 nm, consideramos que las láminas de MgF₂, que tendrían que ser bastante gruesas, corrían el peligro de resultar muy rugosas y porosas, por lo que decidimos de entrada el uso de AlF₃.

6.2.2 Equipo experimental

Diseñé el polarizador mediante el software IMD. Preparé los polarizadores en la cámara BB (3.1.4). El recubrimiento del polarizador se depositó sobre un sustrato de cuarzo a temperatura ambiente; la elección del cuarzo se debió a que se vuelve ópticamente opaco en longitudes de onda por debajo de ~ 147 nm.

La reflectancia y transmitancia del polarizador para las polarizaciones s y p se midieron en la línea BEAR del sincrotrón Elettra (3.3.2.6) [87]. El motivo de acudir a la línea de haz de un sincrotrón se debe a que proporciona de forma natural luz polarizada. La radiación está polarizada linealmente en el plano del anillo de almacenamiento y elípticamente fuera de él. En la línea BEAR es posible regular el estado de polarización de la luz mediante un selector. El grado de polarización lineal del haz entrante se define mediante la relación $f = (I_s - I_p) / (I_s + I_p)$, donde s y p denotan las componentes del campo eléctrico perpendicular y paralela al plano de incidencia, respectivamente. Al seleccionar la parte central del haz de luz se logra polarizar linealmente la luz de forma casi completa. El conjunto detector-muestra puede girar rígidamente 90° alrededor del eje del haz de luz incidente, lo que permite cubrir las dos geometrías de polarización (luz casi completamente polarizada en s o p) sin modificar la posición relativa entre el detector y la muestra.

Las medidas del polarizador se realizaron con un semi-ángulo de aceptación en el detector de 0.5 mrad (0.27°). Dado que el semi-ángulo de aceptación es no nulo, la radiación incidente no puede estar completamente polarizada. Las medidas se habían tomado en longitudes de onda cercanas a las de las líneas espectrales del diseño, así que los valores obtenidos del grado de polarización se pudieron utilizar para el análisis de las medidas de nuestro polarizador. El ajuste de los datos de reflectancia en función del ángulo de rotación permitió determinar el grado de polarización lineal, que se grafica en la tabla 6.1.

Tabla 6.1: Grado de polarización medido para una aceptación de ± 0.5 mrad del haz incidente.

Longitud de Onda (nm)	f (grado de polarización)
276	0.92
191	0.90
146	0.90

Dado que la radiación entrante no estaba completamente polarizada, las medidas de reflectancia y transmitancia obtenidas deben corregirse para obtener el valor real para las componentes de polarización s y p , y lo hicimos descontando la contribución de la polarización cruzada. De ahora en adelante utilizaré la nomenclatura σ y π para las medidas experimentales, y s y p para designar los valores obtenidos tras corregir el efecto de la contribución cruzada, esto es, σ y π corresponden a medidas con una polarización que se acerca, pero no llega a ser 100% s y p , respectivamente.

La corrección de las componentes de polarización se llevará a cabo a través de unas sencillas expresiones. Para ello, suponemos la reflectancia total del polarizador, la cual incluye las contribuciones con polarizaciones s y p [153]:

$$R = \frac{R_s(1+f) + R_p(1-f)}{2} \quad (6.1)$$

Cuando utilizamos el valor de f para la polarización σ entonces obtenemos R_σ y análogamente con la polarización π . Si tenemos en cuenta que al girar 90°, las

polarizaciones s y p se transforman en p y s, y σ y π en π y σ , respectivamente, entonces $f(\pi) = -f(\sigma)$, de donde obtenemos:

$$R_{\sigma} = \frac{R_s(1+f) + R_p(1-f)}{2} \quad (6.2)$$

$$R_{\pi} = \frac{R_s(1-f) + R_p(1+f)}{2} \quad (6.3)$$

La transmitancia del polarizador está dada por ecuaciones análogas a ec. 6.1 a 6.3 sin más que cambiar la reflectancia por la transmitancia. Invirtiendo las ecs. 6.2 y 6.3 obtenemos las componentes s y p en función de las componentes experimentales σ y π :

$$R_s = \frac{(R_{\sigma} - R_{\pi}) + f(R_{\sigma} + R_{\pi})}{2f} \quad (6.4)$$

$$R_p = \frac{f(R_{\sigma} + R_{\pi}) - (R_{\sigma} - R_{\pi})}{2f} \quad (6.5)$$

$$T_s = \frac{(T_{\sigma} - T_{\pi}) + f(T_{\sigma} + T_{\pi})}{2f} \quad (6.6)$$

$$T_p = \frac{f(T_{\sigma} + T_{\pi}) - (T_{\sigma} - T_{\pi})}{2f} \quad (6.7)$$

Para luz polarizada linealmente ($f = 1$), R_s , R_p , T_s y T_p coinciden con R_{σ} , R_{π} , T_{σ} y T_{π} , respectivamente. En el caso presente, f fue medida y se muestra en la tabla 6.1.

6.2.3 Resultados

Diseñé la ML del polarizador divisor de haz para reflejar preferentemente la componente s y transmitir la componente p de la radiación incidente simultáneamente en dos líneas espectrales, CIV (155 nm) y MgII (280 nm). El polarizador se basó en una ML (Al/AlF₃)₃. Encontré el ángulo de 70° como un ángulo óptimo para el polarizador, ya que permite una diferencia significativa entre las reflectancias R_s y R_p , así como entre las transmitancias T_s y T_p en ambas líneas espectrales. La Fig.6.1 muestra la reflectancia y transmitancia medidas en los planos descritos en la sección 6.2.2. Se pueden observar dos tipos de líneas: la línea continua representa la polarización σ , y la línea discontinua representa la polarización π . El polarizador fue caracterizado a $70^\circ \pm 5^\circ$. Esto permite ver cómo varían la reflectancia y transmitancia en función del ángulo de incidencia para cada

tipo de polarización. Por otro lado, la Fig.6.2 muestra la reflectancia y transmitancia corregidas para las polarizaciones s y p , obtenidas a partir de los datos de la Fig. 6.1. Para esta corrección, se utilizó un valor de f de 0.9 para 155 nm y de 0.92 para 280 nm, y se aplicaron las ecs. 6.4-6.7. Como es lógico, las diferencias R_s-R_p y T_p-T_s aumentan ligeramente cuando se elimina la polarización cruzada. Las medidas presentadas corresponden a tres años de envejecimiento de la muestra, ya que, debido a una serie de infortunios, no fue posible medirla inmediatamente tras su deposición.

En la Fig. 6.2 se puede observar que R_s es considerablemente superior a R_p , mientras que T_p también supera a T_s en ambas líneas espectrales. Sin embargo, no hay perfecta extinción de una componente de polarización tanto por reflexión como por transmisión; esto no impide el uso de estos polarizadores en polarimetría espacial, dado que basta con que las diferencias R_s-R_p y T_p-T_s , sean suficientemente grandes para poder ser observadas.

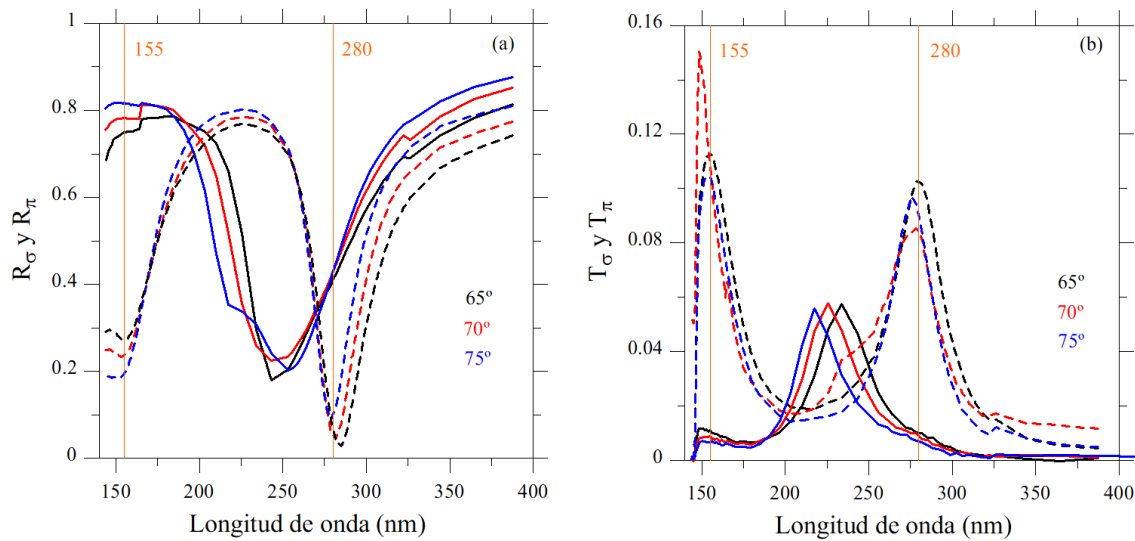


Figura 6.1: Reflectancia (a) y transmitancia (b) de un polarizador tipo *beamsplitter* optimizado para operar en las líneas 155 y 280 nm. Las curvas R_σ , R_π , T_σ y T_π representan las medidas experimentales de reflectancia/transmitancia antes de deducir la contribución de la polarización cruzada. Polarización σ (línea continua) y π (línea discontinua) en tres ángulos de incidencia ($65^\circ, 70^\circ, 75^\circ$).

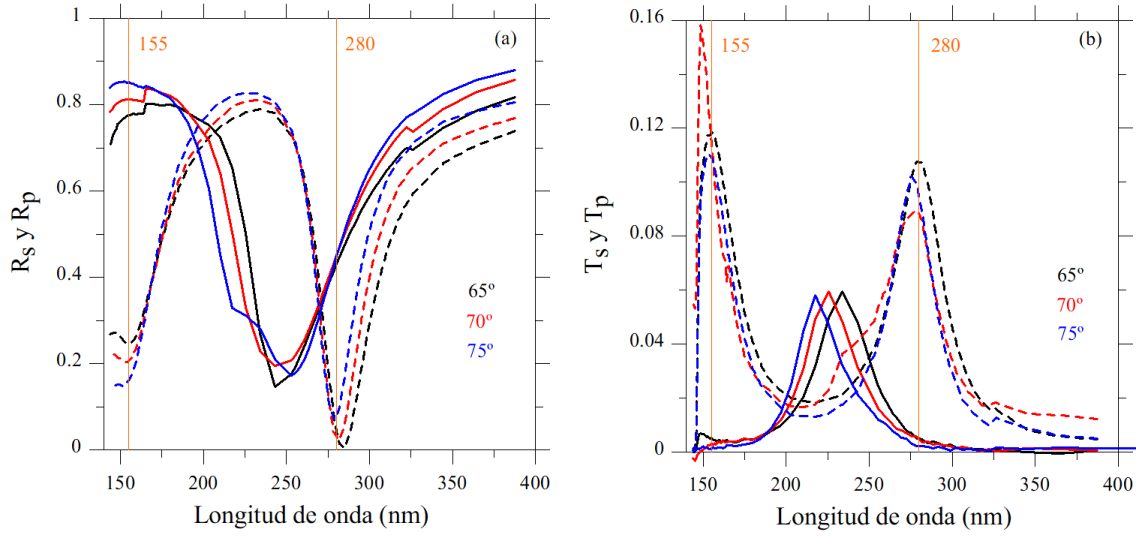


Figura 6.2: Reflectancia (a) y transmitancia (b) del polarizador *beamsplitter*. R_s , R_p , T_s y T_p representan las medidas de reflectancia y transmitancia una vez corregidas de la polarización cruzada. Polarización s (línea continua) y p (línea discontinua) en tres ángulos de incidencia (65°, 70°, 75°).

Con el fin de evaluar la calidad del polarizador, he usado dos parámetros: el factor de modulación, μ , y la figura de mérito, κ [154,155]:

$$\mu_R = \frac{R_s - R_p}{R_s + R_p} \quad \mu_T = \frac{T_p - T_s}{T_p + T_s} \quad (6.8)$$

$$\kappa_R = \mu_R \sqrt{R} \quad \kappa_T = \mu_T \sqrt{T} \quad (6.9)$$

- μ indica la capacidad de un polarizador para separar las polarizaciones s y p , ya sea por reflexión o transmisión.
- κ es un factor de calidad, que nos da una idea del equilibrio entre la eficiencia de polarización y el rendimiento del polarizador. Se calcula multiplicando μ por la raíz cuadrada de la reflectancia o transmitancia promedio de las dos polarizaciones. Se utiliza la ecuación $R=0.5 (R_s+R_p)$ para la reflectancia y lo mismo para la transmitancia.

El valor óptimo de μ_R y μ_T es +1, que corresponde con $R_p=0$ y $T_s=0$ (es decir, un polarizador ideal). El valor teórico máximo para κ es 0.707, que se alcanza cuando $\mu=1$ y $R=0.5$ ó $T=0.5$. La Fig. 6.3 muestra μ y κ de las medidas de reflectancia y transmitancia representadas en la Fig. 6.2. La Tabla 6.2 resume los valores de μ y κ para los tres ángulos de incidencia.

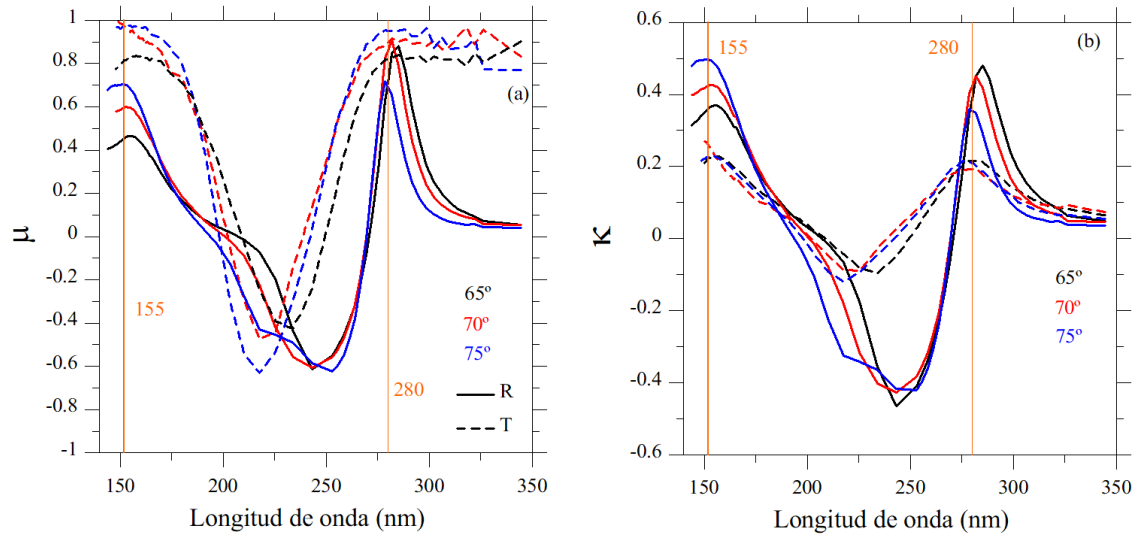


Figura 6.3: (a) μ , y (b) κ , para tres ángulos de incidencia del polarizador ML divisor de haz representado en la Fig.6.2. Las líneas continuas y discontinuas corresponden a los valores de reflectancia y transmitancia, respectivamente.

Tabla 6.2: μ , y κ , para tres ángulos de incidencia del polarizador ML divisor de haz representado en la Fig. 6.2 y 6.3.

Ángulo	@155 nm				@280 nm			
	μ_R	κ_R	μ_T	κ_T	μ_R	κ_R	μ_T	κ_T
65°	0.516	0.369	0.913	0.227	0.816	0.398	0.912	0.216
70°	0.596	0.425	0.946	0.230	0.868	0.427	0.899	0.193
75°	0.683	0.486	0.975	0.230	0.685	0.354	0.952	0.209

El polarizador mantiene un alto rendimiento después de tres años de envejecimiento en ambas líneas. Esto es un gran indicador de su durabilidad y eficacia. Además, debido a la cantidad total de Al en su recubrimiento, cuando el polarizador opera por transmitancia, también actúa como un filtro para la radiación visible e IRC. Esto puede ser útil en aplicaciones donde se necesita rechazar el visible y el IRC.

Para ver la utilidad del polarizador desarrollado, comparémoslo con otros posibles polarizadores *beamsplitter*. La tabla 6.3 muestra los valores de μ y κ calculados a partir de constantes ópticas para la reflectancia y transmitancia de un polarizador de placa, bien de MgF₂ o bien de cuarzo, dispuesto en ángulo de Brewster [100,156].

Los valores de κ de nuestro polarizador divisor de haz son, en conjunto, bastante superiores a las de un elemento más estándar basado en un cristal, lo que conlleva un mejor aprovechamiento de los habitualmente pocos fotones de UVL que suelen estar presentes en las observaciones espaciales.

Tabla 6.3: μ y κ calculadas para una placa de MgF_2 y cuarzo en ángulo de Brewster^a.

Placa plano-paralela en ángulo de Brewster	@155 nm				@280 nm			
	μ_R	κ_R	μ_T	κ_T	μ_R	κ_R	μ_T	κ_T
MgF_2	~1	0.263	0.074	0.072	~1	0.238	0.061	0.058
Cuarzo	0.996	0.366	0.156	0.145	0.996	0.316	0.112	0.106

^a: En el cálculo se han utilizado las constantes ópticas de MgF_2 y cuarzo de la recopilación de Palik disponible en la biblioteca de constantes ópticas de IMD. Para realizar el cálculo, el ángulo de Brewster se ha promediado entre ambas longitudes de onda.

6.2.4 Conclusiones

Se ha desarrollado un polarizador divisor de haz basado en un recubrimiento de $(Al/AlF_3)_3$, sintonizado simultáneamente en dos líneas espectrales clave para aplicaciones en física solar, las líneas espectrales del CIV (155 nm) y MgII (280 nm). Este polarizador fue diseñado para reflejar y transmitir las componentes s y p de polarización, respectivamente. Es importante destacar que, cuando opera por transmisión, el polarizador proporciona un filtrado en el intervalo visible-IRC, gracias a la cantidad total de Al que lo compone, por lo que puede actuar simultáneamente como polarizador y filtro.

El rendimiento del polarizador se evaluó utilizando el factor de modulación y la figura de mérito, y demostró un desempeño superior al de una placa paralela de MgF_2 o cuarzo operando en ángulo de Brewster.

El polarizador desarrollado mantuvo un rendimiento destacado en ambas longitudes de onda objetivo, tras un periodo de envejecimiento de 3 años, lo cual es un requisito fundamental para los dispositivos ópticos destinados a la instrumentación espacial.

Los polarímetros espaciales del futuro pueden beneficiarse del polarizador divisor de haz presentado, mejorando su rendimiento y ofreciendo una geometría más compacta.

6.3 Filtros de transmitancia sintonizados en líneas clave para física de la atmósfera

6.2.1 Introducción

En este epígrafe nos centraremos en las aplicaciones relacionadas con la observación de la atmósfera, concretamente de la ionosfera. La ionosfera es la capa ionizada de la atmósfera terrestre superior, situada a altitudes que oscilan entre los 60 y 600 km. Se compone principalmente de gases como N_2 , O_2 y O atómico. La ionosfera se comporta de manera similar a un plasma, debido a su baja presión y a que sus componentes están ionizados principalmente por la radiación solar en los intervalos espectrales del UVL, UVE y Rayos X.

Veamos el interés del estudio de la ionosfera en el UVL. Las emisiones diurnas de OI en 135.6 nm y las emisiones en la banda de Lyman-Birge-Hopfield (LBH, 140-180 nm) del N_2 pueden utilizarse para obtener información crucial sobre la ionosfera y sus variaciones internas. Por ejemplo, durante una tormenta solar, se observa una disminución en la densidad de los átomos de O en la ionosfera, mientras que la densidad de las moléculas de N_2 permanece estable. Esto provoca un cambio en la relación O/N_2 dentro de la ionosfera.

El centro CSSAR (*Center for Space Science and Applied Research*) en China ha desarrollado un instrumento para medir esa relación mediante la realización de observaciones de la ionosfera en el UVL, específicamente para medir la luminiscencia atmosférica del oxígeno en la línea OI (135.6 nm) y la emisión molecular del N_2 en la banda LBH [44]. Para ello, era necesario disponer de filtros de transmitancia con bandas centradas en la línea y banda comentadas y con requisitos muy exigentes. CSSAR encargó al grupo GOLD el diseño y desarrollo de los filtros que posteriormente incorporaron los instrumentos “Ionosphere PhotoMeter” (IPM) y el “Triple Ionosphere Photometer” (TRIPM), a bordo de los satélites Fengyun-3D y 3E, en órbita desde 2017 y 2021, respectivamente. Ambos instrumentos requieren detectar eficientemente las bandas comentadas, al mismo tiempo que bloquean la radiación del UVC, visible e IRC.

Los filtros de transmitancia se han venido realizando mediante una ML Al/MgF_2 , en que MgF_2 es el espaciador. A pesar del extenso uso de estos filtros, los resultados experimentales no se acercan a los cálculos, y no conocemos con exactitud las razones de esta discrepancia. A falta de conocer el origen de esa discrepancia, en el contexto de

este estudio centrado en AlF_3 decidimos probar el reemplazo de las láminas de MgF_2 por AlF_3 y comparar el rendimiento de ambas combinaciones.

6.2.2 Requisitos ópticos

El diseño se optimizó en función de los requisitos ópticos establecidos para los instrumentos IPM y TRIPM. Las tablas 6.4 y 6.5 presentan los requisitos perseguidos para cada uno de los filtros: el primero, centrado en la línea OI (135.6 nm), y el segundo, en el centro de la banda LBH (160 nm).

Tabla 6.4: Requisitos para el filtro de transmitancia que opera en la línea 135.6 nm del OI.

Especificaciones	
λ Central	134.5 nm ^a
Tolerancia del pico	± 2.5 nm
Ancho de banda	≤ 15 nm
T mínima en el pico a 0°	$> 5\%$
Rechazo fuera de la banda	
$T_{200 \text{ nm}} / T_{135.6 \text{ nm}}$	$< 3 \times 10^{-3}$
$T_{250 \text{ nm}} / T_{135.6 \text{ nm}}$	$< 4 \times 10^{-4}$
$T_{300 \text{ nm}} / T_{135.6 \text{ nm}}$	$< 1.5 \times 10^{-4}$
$T_{350 \text{ nm}} / T_{133.4 \text{ nm}}$	$\leq 8 \times 10^{-5}$
$T_{400 \text{ nm}} / T_{135.6 \text{ nm}}$	$< 5 \times 10^{-5}$
$T_{\text{visible}} / T_{135.6 \text{ nm}}$	$< 5 \times 10^{-5}$

^a: Aunque la línea que se quería detectar corresponde a 135.6 nm, se nos encargó que el filtro estuviera centrado en una longitud de onda ligeramente separada de esta cifra.

Tabla 6.5: Requisitos para el filtro de transmitancia que sintonizado en el centro de la banda LBH en 160 nm.

Especificaciones	
λ Central	160 nm
Tolerancia del pico	± 2.5 nm
Ancho de banda	~ 15 nm
T mínima en el pico a 0°	$\geq 5\%$
Rechazo fuera de la banda	
$T_{200 \text{ nm}} / T_{160 \text{ nm}}$	$< 6 \times 10^{-3}$
$T_{250 \text{ nm}} / T_{160 \text{ nm}}$	$< 5 \times 10^{-4}$
$T_{300 \text{ nm}} / T_{160 \text{ nm}}$	$< 1.5 \times 10^{-4}$
$T_{350 \text{ nm}} / T_{160 \text{ nm}}$	$\leq 8 \times 10^{-5}$
$T_{400 \text{ nm}} / T_{160 \text{ nm}}$	$< 5 \times 10^{-5}$
$T_{\text{Visible}} / T_{160 \text{ nm}}$	$< 5 \times 10^{-5}$

De las especificaciones anteriores hay que destacar el gran rechazo del visible, que es mayor que el que hemos encontrado en la literatura.

6.2.3 Preparación de muestras

El diseño de ambos filtros consistió en una octocapa de (Al/AlF_3) , cuyos espesores fueron optimizados para obtener una banda centrada en la longitud de onda de diseño de cada filtro. Los filtros para OI y LBH se depositaron sobre cristales de MgF_2 y cuarzo, respectivamente. La elección del sustrato se basó en el *cut-off* del material utilizado. La Fig. 6.4 muestra la transmitancia alrededor del *cut-off* de los sustratos utilizados: MgF_2 y cuarzo, ambos de la casa Crystran.

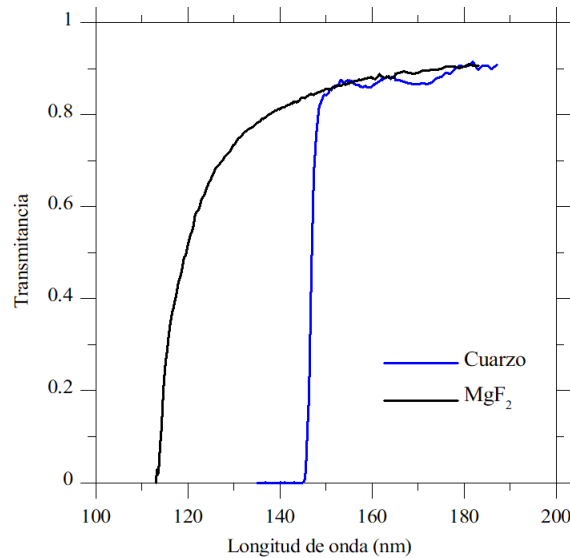


Figura 6.4: Transmitancia de los sustratos utilizados en este trabajo.

6.2.4 Resultados

La transmitancia de los filtros en el UVL se midió en el reflectómetro del grupo GOLD. La transmitancia en el visible se midió en un espectrofotómetro de doble haz lambda *Perkin-Elmer LAMBDA-900* del grupo GIMRO del Instituto de óptica del CSIC. Los filtros se midieron recién depositados, esto es, tras una breve exposición a la atmósfera, y nuevamente después de un mes de envejecimiento para evaluar la estabilidad del recubrimiento. Las Figs. 6.5 y 6.6 muestran las medidas de transmitancia de cada filtro, tanto recién depositado como tras un mes de envejecimiento. El filtro para la línea OI presenta un pico de transmitancia aceptable, incluso tras un mes de envejecimiento, lo que hace que los resultados obtenidos sean prometedores.

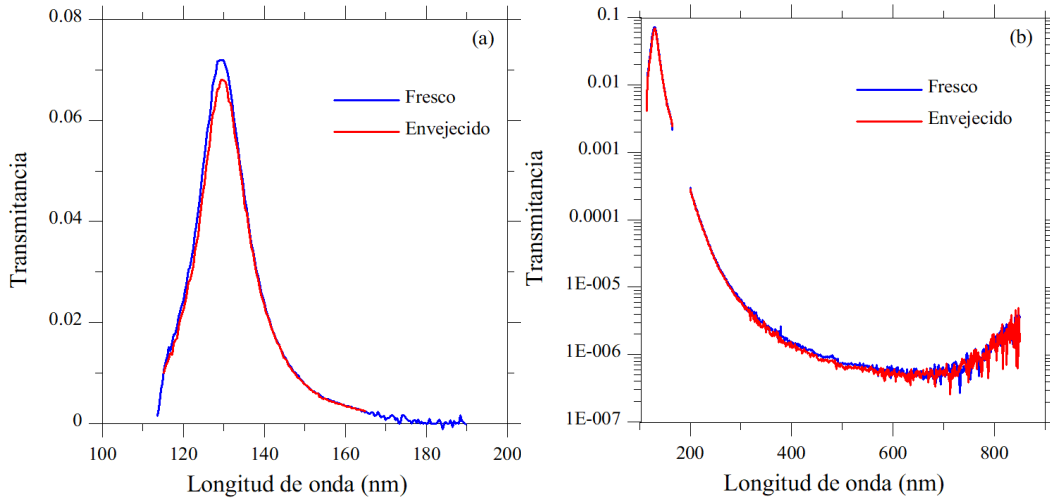


Figura 6.5: Transmitancia en función de la longitud de onda de un filtro $(Al/AlF_3)_4$ sintonizado en 135.6 nm recién preparado tras una breve exposición a la atmósfera y tras un mes de envejecimiento (a) UVL y (b) Escala logarítmica con extensión al visible.

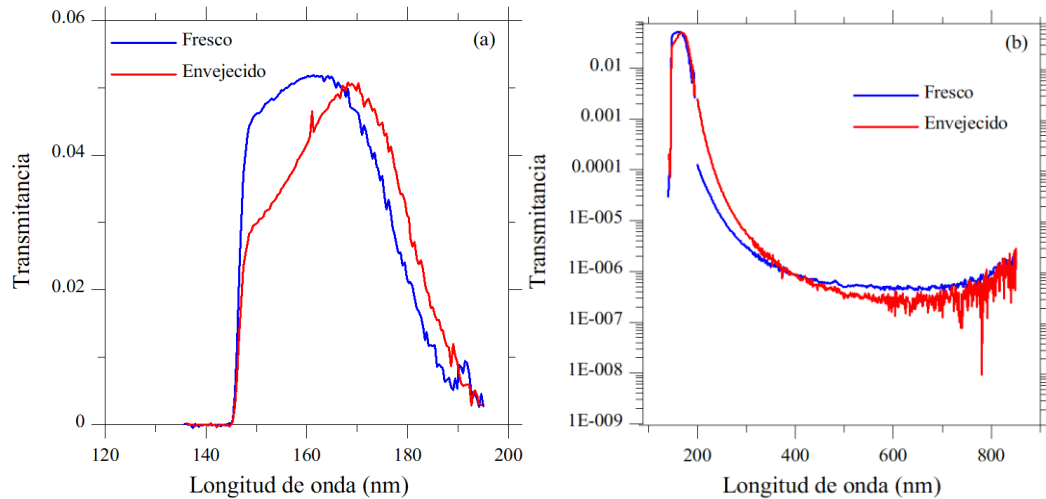


Figura 6.6: Transmitancia en función de la longitud de onda de un filtro $(Al/AlF_3)_4$ sintonizado en 160 nm recién preparado tras una breve exposición a la atmósfera y tras un mes de envejecimiento (a) UVL y (b) Escala logarítmica con extensión al visible.

La banda obtenida para el filtro que opera en la LBH es bastante ancha, y durante su envejecimiento, ha experimentado una deformación en la izquierda de la banda y un desplazamiento hacia longitudes de onda más largas. Habíamos observado un comportamiento similar en filtros de $(Al/MgF_2)_4$. Sin embargo, queda para una futura investigación encontrar la causa exacta de este fenómeno. A pesar de este inconveniente,

que se puede tener en cuenta en el diseño, y en vista de los resultados obtenidos tras el envejecimiento, podemos concluir que el filtro ha envejecido de manera aceptable, y el rechazo de las longitudes de onda por encima del UVL han permanecido prácticamente inalteradas, por lo que los resultados son prometedores.

A continuación, comparamos los resultados del envejecimiento presentados en las Figs. 6.5 y 6.6 con los de un filtro clásico $(Al/MgF_2)_4$ que actualmente se encuentran a bordo del instrumento IPM en FY-3D. La Fig. 6.7 muestra la transmitancia de los filtros sintonizados en 135.6 nm después de un mes de envejecimiento para cada una de las combinaciones: $(Al/MgF_2)_4$ y $(Al/AlF_3)_4$.

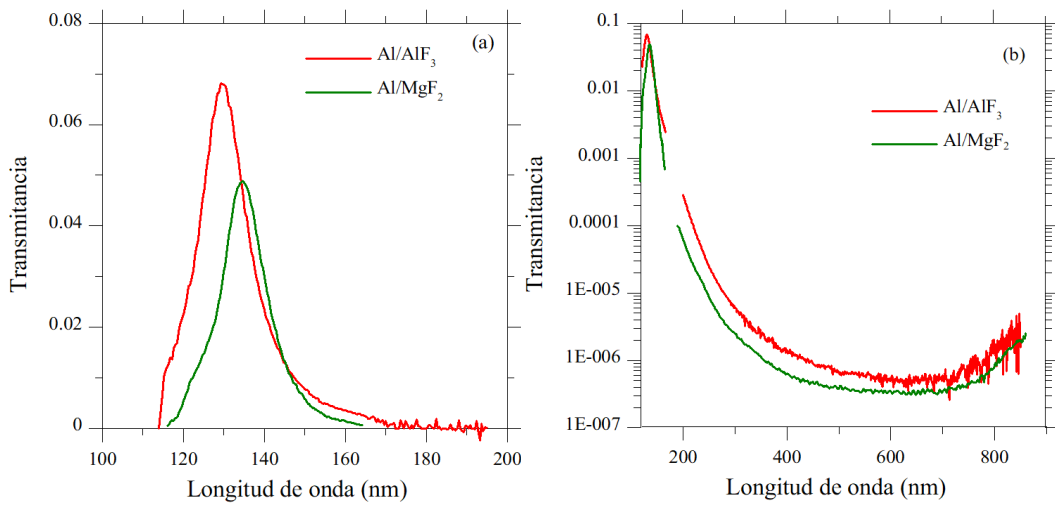


Figura 6.7: Comparación de los resultados obtenidos para el filtro sintonizado en 135.6 nm con $(Al/MgF_2)_4$ y $(Al/AlF_3)_4$. (a) UVL y (b) escala logarítmica con extensión al visible.

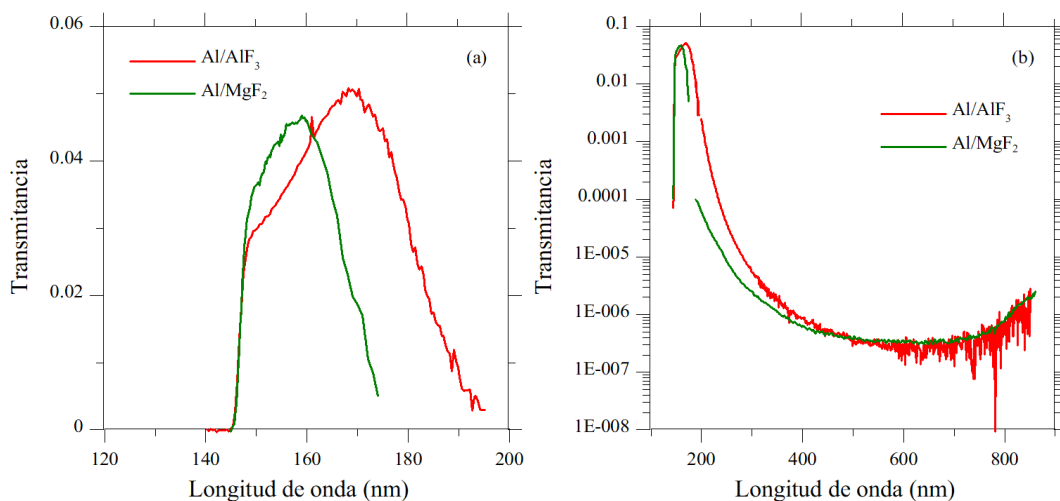


Figura 6.8: Comparación de los resultados obtenidos para el filtro sintonizado en 160 nm con $(Al/MgF_2)_4$ y $(Al/AlF_3)_4$. (a) UVL y (b) Visible

Los resultados sugieren que el filtro (Al/MgF₂)₄ podría contener una mayor cantidad total de Al en comparación con el filtro (Al/AlF₃)₄, dado que su pico en el UVL es más bajo y su rechazo en el visible es más alto, por lo que, en primera aproximación, los filtros de (Al/AlF₃)₄ para la línea OI parecen ser tan buenos como los de (Al/MgF₂)₄. El filtro de (Al/AlF₃)₄ resultó centrado en ~130 nm, frente al objetivo de 135.6 nm, lo que achacamos a una pequeña desviación del espesor de AlF₃ respecto al que habría sido óptimo.

La Fig. 6.8 muestra las transmitancias de los filtros sintonizados en la banda LBH, después de un mes de envejecimiento, para cada una de las combinaciones (Al/MgF₂)₄ y (Al/AlF₃)₄. El filtro (Al/AlF₃)₄ mantiene un pico de transmitancia en el UVL más alto en comparación con el filtro (Al/MgF₂)₄. Por otro lado, la anchura de la banda es mayor en el caso del filtro (Al/AlF₃)₄. Desconocemos el motivo de la mayor anchura del filtro basado en (Al/AlF₃)₄. Puede que esa falta de concordancia entre el diseño y la transmitancia experimental se deba a que los espesores se hayan desviado del diseño. Sin embargo, podría ser interesante conservar esta anchura para aplicaciones en que pueda ser necesaria. En cuanto al rechazo en el intervalo espectral del visible es similar al del filtro (Al/MgF₂)₄, aunque este último presenta un rechazo más bajo en el UVC, probablemente debido a que la banda del filtro (Al/AlF₃)₄ se extiende hasta longitudes de onda más largas.

6.2.5 Conclusiones

Se han preparado por primera vez filtros de transmitancia basados en (Al/AlF₃)₄. Los filtros mostraron una alta transmitancia y, un comportamiento estable tras un mes envejecimiento. En este trabajo hemos hecho un primer acercamiento a filtros de transmitancia basados en (Al/AlF₃)₄; aunque se trata de resultados preliminares, son prometedores, ya que se han conseguido prestaciones similares a los veteranos filtros (Al/MgF₂)₄ con un número reducido de muestras de (Al/AlF₃)₄ preparadas. La consolidación de estos filtros requerirá de la preparación de nuevas muestras y su seguimiento a lo largo de tiempos de envejecimiento más largos.

Capítulo 7: Conclusiones Generales

En este trabajo de investigación he utilizado láminas de AlF_3 en diversos tipos de recubrimientos ópticos sintonizados en el UVL. En todas las aplicaciones mostradas, el AlF_3 se depositó por evaporación térmica.

7.1 Conclusiones generales

1) Constantes ópticas del AlF_3 :

Se ha obtenido un conjunto congruente en un amplio intervalo desde el UVE hasta el IRC de constantes ópticas para láminas de AlF_3 depositadas de $\sim 250^\circ$ a través de un método iterativo basado en el doble análisis de Kramers-Kronig. Se trata del primer conjunto de constantes ópticas congruentes de AlF_3 que se ha desarrollado, tanto a la temperatura de deposición indicada como para cualquier otra temperatura, tanto para láminas depositadas por evaporación como por cualquier otra técnica. Las constantes obtenidas reproducen satisfactoriamente los datos experimentales. Las constantes superaron adecuadamente los tests de congruencia basados en reglas de suma con función ventana. Estas constantes ópticas nos están permitiendo diseñar MLs de banda estrecha en el UVL en que láminas de AlF_3 se alternan con las de otros fluoruros.

2) Espejos de Al/AlF_3 :

Espejos protegidos con AlF_3 depositado en caliente o recocidos:

Efecto de la temperatura del sustrato previa deposición del AlF_3 :

- Los espejos Al/AlF_3 tienen una reflectancia óptima cuando el sustrato recubierto con Al se calienta a 250°C para depositar la lámina protectora de AlF_3 . Las láminas de AlF_3 depositadas en caliente crecen con mayor densidad y más compactas, y por tanto más estables, además son menos rugosas y tienen un ancho de grano mayor en comparación con láminas depositadas a RT.

- Los espejos de Al/AlF₃ depositados a RT y recocidos presentan una subida de reflectancia con respecto a los depositados a RT y no recocidos, si bien su reflectancia no es tan alta como la de los espejos protegidos con AlF₃ depositado en caliente a la misma temperatura que la del recocido.

Efecto de la velocidad de deposición: El aumento de la velocidad de deposición del AlF₃ se traduce en espejos con mayor reflectancia, estabilidad e intercaras menos rugosas, y además, el ancho de grano es mayor que para el resto de muestras con reflectancia competitiva.

Ritmo de enfriamiento del sustrato: Se han encontrado dos combinaciones favorables que dependen del método seguido en la deposición del espejo.

- Un enfriamiento rápido del sustrato es beneficioso para el método de deposición en caliente. Achaco este comportamiento a que los átomos de Al tan solo tienen 5 nm de AlF₃ encima, lo que les permite moverse y crear enlaces nuevos, modificando la estructura de la intercara. Sin embargo, el tiempo de calentamiento debe ser el menor posible, ya que, si el Al se mantiene caliente mucho tiempo, se vuelve muy rugoso. Los mejores resultados se obtienen para esta combinación de alta velocidad deposición con ritmo rápido de enfriamiento.
- Un enfriamiento lento del sustrato es beneficioso para el método de deposición a RT con un posterior recocido. Para explicar este comportamiento propongo como hipótesis que al estar la lámina completa de AlF₃ cuando empieza el calentamiento, los átomos de Al tienen menos capacidad para moverse y crear nuevos enlaces, en comparación con el método de deposición en caliente. De esta forma el Al no cambia demasiado su morfología superficial durante el tiempo que se mantuvo caliente y por ello la intercara en este caso es más rugosa que para el caso anterior. Sin embargo, los resultados demuestran que largos periodos de enfriamiento originan un descenso de la rugosidad superficial del espejo en comparación con espejos a los que se desconectó súbitamente la calefacción y su ritmo de enfriamiento vino limitado únicamente por su inercia térmica.

Espejos depositados a RT y no recocidos:

Espejos con alta velocidad de deposición del AlF₃: El espejo preparado demostró tener más reflectancia, ser más estable, menos rugoso y tener un ancho de grano mayor en comparación con un espejo preparado a RT y baja velocidad de deposición.

Espejos con lámina semilla de Ti: Se ha demostrado que el uso de una semilla de Ti en espejos de Al/AlF₃ depositados a RT mejora notablemente la reflectancia del espejo especialmente en el intervalo afectado por el SP. En cuanto a la estabilidad, los espejos con semilla de Ti son también ligeramente más estables.

El espejo que creció sobre la semilla de Ti mostró un descenso de rugosidad en la intercara Al/AlF₃ y en la superficie exterior. El ancho de grano es mayor en el espejo que creció sobre la semilla de Ti.

Ancho de grano y rugosidad: Los mejores resultados en reflectancia se corresponden con muestras en las que la rugosidad en altura disminuye y la rugosidad lateral aumenta (ancho de grano). Este resultado se ha obtenido por una parte en espejos calentados a 250°C, también en espejos depositados a alta velocidad tanto depositados en caliente como recocidos, así como en espejos preparados a RT tanto con alta velocidad como sobre una lámina semilla de Ti.

3) Polarizador Beamsplitter:

Se ha demostrado la viabilidad de recubrimientos MLs para polarizadores tipo *beamsplitter* centrados simultáneamente en las líneas del CIV (155 nm) y MgII (280 nm) basados en MLs de Al/AlF₃. La eficiencia del polarizador se evaluó mediante los parámetros μ y K, con una buena eficacia y rendimiento comparados con cálculos para una lámina plano-paralela en ángulo de Brewster bien de MgF₂ o bien de cuarzo. En este caso se eligió directamente el AlF₃ frente a MgF₂ por la expectativa de que un espesor acumulado relativamente grande de AlF₃ tenga una porosidad y rugosidad inferiores al de un espesor similar de MgF₂.

4) Filtros de transmitancia:

Se ha demostrado la viabilidad del uso de láminas de AlF₃ en filtros de transmitancia que transmiten las líneas del OI en 135.6 nm o la banda de LBH del N₂ en 140-180 nm a la vez que rechazan eficientemente el visible. Los resultados obtenidos son competitivos con los obtenidos con la habitual combinación Al/MgF₂, donde cabe destacar el aumento

de transmitancia conseguido en el filtro que opera en la línea 135.6 nm. Son resultados preliminares, pero muestran el potencial del uso de AlF_3 en filtros de transmitancia.

7.2 Líneas futuras

Espejos de alta reflectancia: Los buenos resultados obtenidos con espejos depositados a RT y ritmos de deposición altos, se podrían combinar con el uso de semillas de Ti. Por otra parte, hemos visto que los espejos depositados en caliente reflejan más y son más estables que los depositados a RT. Esto sugiere una línea de continuación en que combine todas estas fuentes de mejora de forma que investiguemos el efecto de una semilla de Ti sobre espejos de Al/AlF_3 depositados en caliente y resto de variables de deposición óptimas.

Filtros de transmitancia: Cabe predecir que los resultados obtenidos para los filtros de transmitancia se podrían mejorar con una alta velocidad en la deposición de ambos materiales, lo que plantea el reto de controlar los espesores a ese ritmo de deposición. Por otro lado, el envejecimiento del filtro que opera en la banda LBH sugiere realizar ingeniería inversa y recalcular los espesores para conseguir el ancho de banda deseado. Me propongo investigar la estabilidad de los filtros en periodos de tiempo más largos.

Envejecimiento. En algunas ocasiones, la literatura ha mencionado la menor estabilidad de láminas de AlF_3 en atmósfera de elevada humedad en comparación con las de MgF_2 , que es una variable que no he utilizado en el trabajo de tesis. Sería conveniente realizar un estudio en que los diversos tipos de recubrimientos basados en AlF_3 desarrollados en esta tesis se almacenen en atmósferas con diversos valores de humedad relativa para comparar su estabilidad con la de recubrimientos equivalentes basados en MgF_2 .

Madurez tecnológica: Se han obtenido resultados positivos con espejos, polarizadores y filtros de transmitancia basados en Al/AlF_3 . Una de las principales aplicaciones de estos recubrimientos es la instrumentación espacial. Para su uso en futuras misiones es necesario aumentar su madurez tecnológica para asegurar que estos recubrimientos son suficientemente estables y duraderos en ambientes hostiles como suelen ser los que se encuentran en el espacio. Si el nivel actual de estos recubrimientos se puede evaluar en TRL (Technology Readiness Level) =3, será necesario en un futuro intentar aumentar ese nivel, para lo que habrá que hacer estudios más sistemáticos de estabilidad, tal que en ambientes de determinada humedad relativa, y someterlos a ambientes que simulen un

cierto ambiente espacial, lo que incluye someter los recubrimientos a ciclos térmicos, y exponerlos a oxígeno atómico y a irradiación con partículas energéticas y radiación gamma, etc

Bibliografía:

1. G. Del Zanna, y H.E. Mason, «Solar UV and X-ray spectral diagnostics» *Living Rev. Sol. Phys.* 15, 5, **2018**.
2. J. Tumlinson, A. Aloisi, G. Kriss, K. France, S. Mc Candliss, K. Sembach, A. Fox, T. Tripp, E. Jenkins, y M. Beasley, «Unique Astrophysics in the Lyman Ultraviolet» Available online: <https://arxiv.org/abs/1209.3272>, **2019**.
3. «From cosmic birth to living earths» The future of UVOIR astronomy. Association of Universities for Research in Astronomy (AURA) Report, arXiv:1507.04779 [astro-ph.IM] <https://arXiv:1507.04779>, **2015**.
4. P.A. Scowen, T. Tripp, M. Beasley, D. Ardila, B.G. Andersson, J. M. Apellániz, M. Barstow, L. Bianchi, D. Calzetti, M. Clampin, C.J. Evans, K. France, M. García García, A. Gomez de Castro, W. Harris, P. Hartigan, J.C. Howk, J. Hutchings, J. Larruquert, C.F. Lillie, G. Matthews, S. McCandliss, R. Polidan, M. Perez, M.R. Rafelski, I.U. Roederer, H. Sana, W.T. Sanders, D. Schiminovich, H. Thronson, J. Tumlinson, J. Vallergera, y A. Wofford, «Finding the UV–Visible path forward», *Proc. of SPIE Community Workshop to plan the future of UV/Visible space astrophysics. Publ. Astron. Soc. Pac.* 129(977), 076001, **2017**.
5. M.R. Bolcar. «The Large UV/Optical/Infrared Surveyor (LUVOIR): Decadal mission concept technology development overview» *Proc. of SPIE*; 10398, 103980A, **2017**.
6. A. I. Gómez de Castro, W. Wamsteker, M. Barstow, N. Brosch, N. Kappellmann, W. Kollatschny, D. de Martino, I. Pagano, A. Lecavelier des Etangs, D. Ehenreich, D. Reimers, R. González, F. Najarro, y J. Linsky, «Fundamental problems in astrophysics», *Astrophys. & Space Sci.* 303, 133-145, **2006**.
7. J. Larruquert, J.A. Azanárez, L.V. Rodríguez-de Marcos, J.A. Méndez, A.M. Malvezzi, A. GIGLIA, P. Moitti, F. Frassetto, G. Massone, S. Nannarone, G. Crescenzo, G. Capobianco, y S. Fineschi, «Multilayer reflective polarizers for the far ultraviolet». *Proc. of SPIE-* 8777- 87771D-1, **2013**.
8. J. I. Larruquert, «Optical properties of thin film materials at short wavelengths», Capítulo del libro “Optical thin films and coatings: from materials to applications. 2nd Edition”. Editores: A. Piegari, F. Flory. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, The Officers’ Mess Business Centre, Duxford, Reino Unido, **2018**.
9. M. Fernández-Perea. «Búsqueda y caracterización de nuevos materiales y su aplicación en recubrimientos ópticos para el ultravioleta lejano y extremo» Madrid: Tesis Doctoral, **2008**.
10. M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, y S. Nannarone, «Optical constants of Yb films in the 23-1700 eV range» *J. Opt. Soc. Am. A*, nº 24, p. 3691, **2007**.
11. M. Fernández-Perea, M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Pr films in the 4-1,600-eV spectral range» *Journal of Applied Physics*, nº 103, p. 113515, **2008**.
12. L. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, M. Fernandez-Perea, R. Soufli, J. A. Méndez, S. L. Baker, E. M. Gullikson, «Optical constants of SrF2 thin films in the 25–780-eV spectral range» *J. Appl. Phys.* **113**, 143501, **2013**.

-
13. M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Tm films in the 2.751,600 eV spectral range» J. Appl. Phys., nº 105, p. 103110, **2009**.
 14. S. García-Cortés, L. Rodríguez de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, F. Frassetto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, N. Mahne, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Lu films in the 3-1800 eV spectral range» J. Appl. Phys., nº 108, p. 063514, **2010**.
 15. J. I. Larruquert, F. Frassetto, S. García-Cortés, M. Vidal-Dasilva, M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezz, A. Giglia, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of erbium films in the 3.25-1580 eV spectral range» Appl. Opts., nº 15, p. 2211, **2011**.
 16. M. Fernandez-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznarez, J. A. Mendez, L. Poletto, F. Frassetto, A. M. Malvezzi, D. Bajoni, A. Giglia, N. Mahne, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Ho films in the 3-1340 eV spectral range» J. App. Phy., nº 109, p. 083525, **2011**.
 17. L.V. Rodriguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Aznarez, M. Vidal-Dasilva, S. Garcia-Cortes, J. A. Mendez, L. Poletto, F. Frassetto, A. M. Malvezzi, D. Bajoni, A. Giglia, N. Mahne, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Sr films in the 6–1220 eV spectral range» Journal of Applied Physics, nº 11, p. 113533, **2012**.
 18. L.J. Lingg, «Lanthanide triflouride thin films: Structure, composition, and optical properties» Universidad de Arizona: Tesis Doctoral, **1990**.
 19. P. López Reyes, «Narrowband mirrors based on fluorides for far UV space instrumentation», Universidad Complutense de Madrid: Tesis Doctoral, **2023**.
 20. F. Bridou, M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, M. Richter, U. Kroth, y A. Gottwald, «Experimental determination of optical constants of MgF_2 and AlF_3 thin films in the vacuum ultra-violet wavelength region (60–124 nm), and its application to optical designs» Opt. Commun. 2010, 283, 1351–1358, **2010**.
 21. J. Sun, X. Li, W. Zhang, K. Yi, y J. Shao, «Effects of substrate temperatures and deposition rates on properties of aluminum fluoride thin films in deep-ultraviolet region», Appl. Opt. 51, 8481-8489, **2012**.
 22. J. J. Hennessy, K. Balasubramanian, C. S. Moore, A. D. Jewell, S. Nikzad, K. C. France, y M. A. Quijada, «Performance and prospects of far ultraviolet aluminum mirrors protected by atomic layer deposition», J. Astron. Telesc. Instrum. Syst. 2(4) 041206, **2016**.
 23. J. Del Hoyo, y M. Quijada, «Enhanced aluminum reflecting and solar-blind filter coatings for the far-ultraviolet», Proc. SPIE 10372, 1037204, **2017**.
 24. L. V. Rodríguez-de Marcos, D. R. Boris, J. Del Hoyo, V. Wheeler, M. Jeffrey M. Woodward, J. Richardson, S. Walton, E. Wollack, y M. Quijada, «Advanced AlF_3 -passivated Aluminum mirrors for UV astronomy», Proc. of SPIE 11820, Astronomical Optics: Design, Manufacture, and Test of Space and Ground Systems III, 1182005 <https://doi.org/10.1117/12.2594741>, **2021**
 25. G. B. Sabine, «Reflectivities of Evaporated Metal Films in the Near and Far Ultraviolet» Phys. Rev. 55, 1064-1069, **1939**.
 26. M. Banning, «The Far Ultraviolet Reflectivities of Metallic Films» J. Opt. Soc. Am. 32, 98-102, **1942**.

-
27. G. Hass, W. R. Hunter, y R. Tousey. «Reflectance of evaporated aluminum in the vacuum ultraviolet» J. Opt. Soc. Am. Vol. 46, 1009-1012, **1956**.
 28. G. Hass, W. R. Hunter, y R. Tousey, «Influence of purity, substrate temperature, and aging conditions on the extrem ultraviolet reflectance of evaporated aluminum» J. Opt. Soc. Am. Vol. 47, 1070-1073, **1957**.
 29. G. Hass, y R. Tousey, «Reflecting Coatings for the Extreme Ultraviolet» J. Opt. Soc. Am., n° 49, pp. 593-601, **1959**.
 30. D. W. Angel, W. R. Hunter, R. Tousey y G. Hass, «Extreme Ultraviolet Reflectance of LiF-Coated Aluminum Mirrors» J. Opt. Soc. Am. 51, 913-914, **1961**.
 31. J. T. Cox, G. Hass, y J. E. Waylonis, «Further studies on LiF-overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet» Appl. Opt. 7, 1535-1540, **1968**.
 32. B. Fleming, M. Quijada, J. Hennessy, A. Egan, J. del Hoyo, B.A. Hicks, J. Wiley, N. Kruczek, N. Erickson, y K. France, «Advanced environmentally resistant lithium fluoride mirror coatings for the next generation of broadband space observatories», Appl. Opt. 56, 9941 -9950, **2017**.
 33. M. A. Quijada, S. Rice, y E. Mentzell, «Enhanced MgF_2 and LiF over-coated Al mirrors for FUV space astronomy», Proc. of SPIE 2, 8450, 84502H, **2012**.
 34. L. Rodríguez-de Marcos, B. Fleming, J. Hennessy, D. Chafetz, J. Del Hoyo, M. Quijada, M. Bowen, D. Vorobiev, B. Indahl, «Advanced Al/eLiF mirrors for the SPRITE CubeSat», Proc. SPIE 12188, 1218820, **2022**.
 35. M.A. Quijada, J. Del Hoyo, y S. Rice, «Enhanced far-ultraviolet reflectance of MgF_2 and LiF over-coated Al mirrors» Proceeding of SPIE 2014, 9144, 91444G, **2014**.
 36. T. Weber, S. Kroker, T. Käsebier, E.B. Kley, y A. Tünnermann, «Silicon wire grid polarizer for ultraviolet applications». Appl Opt. Dec 1;53 (34):8140-4. doi: 10.1364/AO.53.008140. PMID: 25607974. **2014**
 37. L.V. Rodríguez-de Marcos, O.B. Leong, T.C. Asmara, S.P. Heussler, M. B. H. Breese, y A. Rusydi, «Nanoscale dielectric grating polarizers turned to 4.43 eV for ultraviolet polarimetry», Optics Express 12936, Vol 28, N° 9, **2020**.
 38. F. Bridou, M. Cuniot-Ponsard, J.M. Desvignes, A. Gottwald, U. Kroth, y M. Richter, «Polarizing and non-polarizing mirrors for the hydrogen Lyman- α radiation at 121.6 nm», Appl Phys A 102:641-649, 2010 0, **2011**.
 39. J.I. Larruquert, A.M. Malvezzi, A. GIGLIA, J.A. Aznárez, L.V. Rodríguez-de Marcos, J.A. Méndez, P. Moitti, F. Frassetto, G. Massone, S. Nannarone, G. Crescenzo, G. Capobianco, y S. Fineschi, «Reflective and transmissive broadband coating polarizers in a spectral range centered at 121.6 nm», J. Opt. 16, 125713, **2014**.
 40. J.I. Larruquert, A. M. Malvezzi, L.V. Rodríguez-de Marcos, A. Giglia, N. Gutiérrez-Luna, L. Espinosa-Yáñez, C. Honrado-Benítez, J.A. Aznárez, G. Massone, G. Capobianco, S. Fineschi, y S. Nannarone, «Polarizers tuned at key far-UV spectral lines for space instrumentation», Proc. of SPIE 10235, **2017**.
 41. B. Bates y D. J. Bradley, «Interference Filters for the Far Ultraviolet (1700 Å to 2400 Å)», Appl. Opt. 5, 971, **1966**.
 42. A. Malherbe, «Interference Filters for the Far Ultraviolet», Appl. Opt. 13, 1275, **1974**.
 43. L. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, y Liping Fu «Narrowband filters for the FUV range», Proc. of SPIE 9510, 95100J, **2015**.

-
44. F. Jiang, T. Mao, L. Fu, y J. S. Wang, «Triple Ionosphere PhotoMeter onboard Fengyun-3E satellite: Data validation and ionosphere information extraction», *Advance in space research* Vol 74, 8, **2024**.
45. H. A. Kramers, «La difussion de la lumière par les atomes,» *Atti del Congresso Internazionale dei Fisici*, vol. 2, pp. 545-557, **1927**.
46. R. d. L. Krönig, «On the theory of dispersion of x-rays,» *J. Opt. Soc. Am.*, n° 12, pp. 547-557, **1926**.
47. V. Lucarini, J. Saarinen, K.E. Peiponen, y E. Vartiainen, «Kramers-Kronig Relations in optical Material Research », Germany: Springer, **2005**.
48. L.V. Rodríguez-De Marcos, J.A. Méndez, y J.I. Larruquert, «Tuning sum rules with window functions for optical constant evaluation», *Journal of Optics*, 18(7), 075606 **2016**.
49. M. Altarelli y D. Y. Smith, «Superconvergence and sum rules for the optical constants: physical meaning, comparison with experiment, and generalization», *Phys. Rev. B* 9(4), 1290–1298, **1974**.
50. M. Born y E. Wolf. «Principles of optics» Cambridge: Cambridge university Press, **1980**.
51. L.V. Rodríguez de Marcos, «Nuevos materiales, algoritmos de caracterización y recubrimientos para aplicaciones espaciales en el UVL y UVE», Tesis doctoral, Universidad de Salamanca, **2015**.
52. *Annalen der Physik*. P. Drude, «Zur Elektronentheorie der metalle», vol. 3, n° 306, p. 566, **1900**.
53. E. Kretschmann y E. Kröger, «Reflection and transmission of light by a rough surface, including results for surface-plasmon effects», *J. Opt. Soc. Am.* 65(2), 150–154, **1975**.
54. P. Debye, «Über der Intensitätverteilung in den mit Röntgenstrahlung erzeugten Interferenzbildern», *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, n° 15, p. 738, **1913**.
55. I. Waller, «Zur Frage der Einwirkung der Wärmebewegung auf die Interferenz von Röntgenstrahlen», *Z. Phys.*, n° 17, pp. 398-408, **1923**.
56. A. Duparré, J. Ferre-Borrull, S. Gliech, G. Notni, J. Steinert, y J. M. Bennett, «Surface characterization techniques for determining the root-mean-square roughness and power spectral densities of optical components», *Appl. Opt.* 41, 154-171, **2002**.
57. S. Jakobs, A. Duparre, y H. Truckenbrodt, «Interfacial roughness and related scatter in ultraviolet optical coatings: A systematic experimental approach », *Appl. Opt.* **37**, 1180-1193, **1998**.
58. V. Cimalla, T. Machleidt, L. Spieß, M. Gubisch, I. Hotovy, H. Romanus, O. Ambacher, «Analysis of nanocrystalline films on rough substrates», *Ultramicroscopy*, Vol. 107, Issues 10–11, **2007**.
59. D. L. Windt, «IMD- Software for modeling the optical properties of multilayer films», *Comput. Phys.* 12 (4), 360-370, **1998**.
60. I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, y A.M. Baro, «WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology», *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705, **2007**.
61. J.Bennett, y A.A. Maradudin, «Characterization of surface roughness. In *Light Scattering and Nanoscale Surface Roughness*», Ed.; Springer: Boston, MA, USA, pp. 1–33, **2007**.
62. J.S. Bendat, y A.G. Piersol, «Random Data: Analysis and measurement procedures», Wiley: New York, NY, USA, **1971**.
63. D.J. Whitehouse, «Handbook of Surface and Nanometrology», IOP Publishing: Bristol, UK, **2003**.

-
64. F. Abeles, "Recherches sur la propagation des ondes electromagnetique sinusoidales dans les milieux stratifies. Application aux couches minces," *Ann.de Physique*, 5, pp. 596-639, **1950**.
65. E. Spiller, "Soft X-ray optics", publicado por SPIE—The International Society for Optical Engineering, Bellingham, Washington , **1994**.
66. Justiniano Casas, "ÓPTICA", **1994**.
67. Dennis Goldstein, «Polarized light», **2003**.
68. Alberto Álvarez Herrero «Caracterización elipsométrica de materiales dieléctricos de aplicación en el desarrollo de sensores evanescentes de fibra óptica para el sector aeroespacial», Tesis doctoral, Universidad complutense de Madrid, **2004**.
- 69.«Formalismo de Jones: Interacción de luz polarizada con diferentes componentes ópticos» Facultad de Ingeniería Química, UNL, Argentina: [\(PDF\) Formalismo de Jones: interacción de luz polarizada con diferentes componentes ópticos \(researchgate.net\)](#)
70. R. W. Schmieder, «Stokes-Algebra Formalism», *JOSA* vol. 59, Issue 3, pp. 297-302, **1969**.
71. S. Larouche y L. Matinu. «OpenFilters: Open-source software for the design, optimization, and synthesis of optical filters», *Applied Optics* 47 (13), **2008**.
72. D. G. Stearns, «The scattering of X-rays from non-ideal multilayer structures», *J. Appl. Phys.* 65, 491-506, **1989**.
73. L. Névot y P. Croce «Caracterisation des surfaces par reflexion rasante de rayons X. Application à l'etude du polissage de quelques verres silicates», *Revue. Phys. Appl.*, 15, 761-779, **1980**.
74. P. D. Binda y F. E. Zocchi, «Genetic algorithm optimization of X-ray multilayer coatings», *SPIE Vol. 5536*, 97-108, **2004**.
75. M. Björck, «Fitting with differential evolution: an introduction and evaluation», *J. Appl. Cryst.*, 44, 1198-1204, **2011**.
76. Catálogo Balzers, «Matériaux de dépôt», Edition 1984/86.
77. Solicitud de patente nacional 201831305. «Fuentes térmicas multifilares con geometría mejorada para una deposición más eficiente de láminas delgadas por evaporación en vacío».
78. M.A. Quetzeri-Santiago, A.A. Castrejón-Pita y J.R. Castrejón-Pita, «The Effect of Surface Roughness on the Contact Line and Splashing Dynamics of Impacting Droplets», *Sci Rep* 9, 15030. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51490-5>, **2019**.
79. <https://www.nanoscience.com/techniques/quartz-crystal-microbalance/>
80. K.J. Nygaard, «The variation of the quantum efficiency of sodium salicylate with thickness of material Br», *J. Appl. Phys.* 15, 597.ER450054, **1964**
81. J.A.R. Samson, S.S. Ballard «Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy», University of Nebraska-Lincoln.Physics, Materials Science, Pag 212-216, **1967**.
82. . F.S. Johnson, K. Watanabe, y R. Tousey, «Fluorescent sensitized photomultipliers for heterochromatic photometry in the ultraviolet», *J. Opt. Soc. Am.* 41, 702, **1951**.
83. <https://www.lifeder.com/microscopio-campo-oscuro/>
84. <https://webs.ucm.es/centros/webs/cai5084/index.php?tp=Difracci%F3n%20de%20Polvo&a=dir3&d=23115.php>
85. Kiessig, Heinz «Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen». *Annalen der Physik* . Wiley. 402 (6): 715–768, **1931**.

-
86. http://henke.lbl.gov/optical_constants/
87. <https://www.elettra.trieste.it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/bear/beamline-description/page-7.html?showall=>
88. G. Naletto y G. Tondello, *Pure Appl. Opt.* 1, 347, **1992**.
89. J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, A. M. Malvezzi, L. Poletto, S. Covini, «Optical properties of Sc films in the far and the extreme ultraviolet», *Appl. Opt.*, 43, 3271-3278, **2004**.
90. M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, «Determination of optical constants of scandium films in the 20-1000 eV range», *Journal of the Optical Society of America A* 23, 2880-2887, **2006**.
91. J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, J. Calvo-Angós, «Optical properties of Yb films in the far and the extreme ultraviolet», *Appl. Opt.*, 42, 4566-4572, **2003**.
92. M. Fernández-Perea, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Ce films in the 6-1,200 eV spectral range», *Journal of Applied Physics* 103, 073501-1 a -7, **2008**.
93. M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, M. Vidal, Eric Gullikson, Andy Aquila, Regina Soufli, J. L. G. Fierro, «Optical constants of electron-beam evaporated boron films in the 6.8 – 900 eV photon energy range», *J. Opt. Soc. Am. A* 24, 3800-3807, **2007**.
94. L. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, M. Vidal-Dasilva, J. A. Aznárez, S. García-Cortés, J. A. Méndez, L. Poletto, F. Frassetto, A. M. Malvezzi, D. Bajoni, A. Giglia, N. Mahne, y S. Nannarone, «Transmittance and optical constants of Ca films in the 4–1000 eV spectral range», *Appl. Opt.* 54, 1910-1917, **2015**.
95. J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, «Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet of thin films of ion-beam-deposited Carbon», *Optics Communications*, 183, 437-443, **2000**.
96. J. I. Larruquert, A. P. Pérez-Marín, S. García-Cortés, L. Rodríguez-de Marcos, J. A. Aznárez, y J. A. Méndez, «Self-consistent optical constants of SiC thin films», *J. Opt. Soc. Am. A* 28, 2340-2345 **2011**.
97. J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, «Optical properties of hot-pressed B₄C in the extreme ultraviolet», *Appl. Opt.* 39, 1537-1540, **2000**.
98. J. I. Larruquert, L. V. Rodríguez-de Marcos, J. A. Méndez, P. J. Martín, A. Bendavid, «High reflectance ta-C coatings in the extreme ultraviolet», *Opt. Express* 21, 27537-27549, **2013**.
99. L. V. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, «Self-consistent optical constants of SiO₂ and Ta₂O₅ films», *Opt. Mater. Express* 6, 3622-3637, **2016**.
100. L.V. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, «Self-consistent optical constants of MgF₂, LaF₃, and CeF₃ films», *Opt. Mater. Express* 7, 989-1006, **2017**.
101. J. I. Larruquert, Luis V. Rodríguez de Marcos, «Window functions for self-consistency evaluation of optical constants», *Opt. Express* 28, 7654, **2020**.
102. J. I. Larruquert, N. Gutiérrez-Luna, C. Honrado-Benítez, P. López-Reyes, A. Ríos-Fernández, M. Pérez-García, y L. V. Rodríguez-de Marcos, «Direct measurement of the extinction coefficient by differential transmittance», *Opt. Express* 31, 31734-31748, **2023**.
103. J. Ullmann, H.G. Keck, R. Thieslsch, H. Uhlig, y N. Kaiser, «Mechanical stress in fluoride coatings» *Proc. SPIE* **3738**, 136-147, **1999**.

-
104. C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset, J. Chant, A. R. Kishore, S. A. Kotochigova y D. S. Zucker, «Xray form factor, attenuation and scattering tables» National Institute of Standards and Technology», **2005**. Opt. Mater. Express 6, 3622-3637, **2016**.
105. E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, y D.Y. Smith, «Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: applications to aluminum», Phys. Rev. B 22(4), 1612–1628, **1980**.
106. G. Hass, «Filmed surfaces for reflecting optics», JOSA, **45**, 945–952, **1955**.
107. J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, «Far UV reflectance of UHV prepared Al films and its degradation after exposure to O₂», Appl. Opt. 33, 3518-3522, **1994**.
108. W. R. Hunter, J. F. Osantowski, y G. Hass, «Reflectance of aluminum overcoated with MgF₂ and LiF in the wavelength region from 1600 Å to 300 Å at various angles of incidence», Appl. Opt. 10 (3), 540–544, **1971**.
109. J. I. Larruquert, J. A. Méndez, y J. A. Aznárez, “Optical constants of aluminum films in the extreme ultraviolet interval of 82-77 nm”, Appl. Opt 35, 5692-5697, **1996**.
110. B. Fleming, M. Quijada, J. Hennessy, A. Egan, J. del Hoyo, B.A. Hicks, J. Wiley, N. Kruczek, N. Erickson, y K. France, «Advanced environmentally resistant lithium fluoride mirror coatings for the next generation of broadband space observatories», Appl. Opt. 56, 9941 -9950, **2017**.
111. S. Wilbrandt, O. Stenzel, H. Nakamura, D. Wulff-Molder, A. Duparré, y N. Kaiser, «Protected and enhanced aluminum mirrors for the VUV», Appl. Opt. 53 (4), A125–A130, **2014**.
112. K. Balasubramanian, J. Hnnnessy, N. Raouf, S. Nikzad, M. Ayala, S. Shaklan, P. Scowen, J. Del Hoyo, y M. A. Quijada, «Aluminum mirror coatings for UVOIR telescope optics including the far UV», Proc. SPIE 9602, 96020I, **2015**.
113. L. V. Rodriguez de Marcos, V. D. Wheeler, M. F. Batkis, J. G. del Hoyo, E. N. Jin, S. G. Walton, E. J. Wollack, M. A. Quijada, y D. R. Boris, «Passivation of aluminum mirrors with SF₆- or NF₃-based plasmas», Opt. Mater. Express 13, 3121-3136, **2023**.
114. J. G. Endriz y W. E. Spicer, «Study of aluminum films. I. Optical studies of reflectance drops and surface oscillations on controlled-roughness films», Phys. Rev. B 4 (12), 4144–4159, **1971**.
115. E.T. Hutcheson, G. Hass, y J. T. Cox, «Effect of deposition rate and substrate temperature on the vacuum ultraviolet reflectance of MgF₂- and LiF – overcoated aluminum mirrors», App. Opt. 11(10), 2245-2248, **1972**.
116. O. R. Wood II, H. G. Craighead, J. E. Sweeney, y P. J. Maloney, «Vacuum ultraviolet loss in magnesium fluoride films», Appl. Opt. 23 (20), 3644–3649, **1984**.
117. Y. I. Dymshits, V. A. Korobitsyn, y A. A. Metel’nikov, «Effect of heating on the reflectivity of Aluminum coatings in the vacuum ultraviolet», Sov. J. Opt. Technol. 46, 649–651, **1979**.
118. G. Hass, y J. E. Waylonis, «Optical constants and reflectance and transmittance of evaporated aluminum in the visible and ultraviolet», J. Opt. Soc. Am. 51, 719-722, **1961**.
119. M. R. Adriaens y B. Feuerbacher, «Improved LiF and MgF₂ overcoated aluminum mirrors for vacuum ultraviolet astronomy», Appl. Opt. 10 (4), 958–959, **1971**.
120. L. V. Rodriguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, N. Gutiérrez-Luna, L. Espinosa-Yañez, C. Honrado-Benítez, J. Chavero-Royán, y B. Perea-Abarca, «Optimization of MgF₂-deposition temperature for far UV Al mirrors», Opt. Exp. 26 (7), 9363-9372, **2018**.

-
121. B. P. Feuerbacher y W. Steinmann, «Reflectance of evaporated aluminium films in the 1050-1600 Å region, and the influence of the surface plasmon», *Opt. Commun.* **1**(2), 81–85, **1969**.
122. S. Stempfhuber, N. Felde, S. Schwinde, M. Trost, P. Schenk, S. Schröder, y A. Tünnermann, «Influence of seed layers on optical properties of aluminum in the UV range», *Opt. Express* **28**(14), 20324–20333, **2020**.
123. J.I. Larruquert, C. Honrado-Benítez, N. Gutiérrez-Luna, A. Ríos-Fernández, y P. López-Reyes, «Far UV-enhanced Al mirrors with a Ti seed film» *Opt. Expr.* **29** (5), 7706-7712, **2021**.
124. C.Y. Chang, y R.W. Vook, «Topography and microstructure of Al films formed under various deposition conditions», *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 559-562, **1991**.
125. R. Stumpf, M. Scheffler, «Theory of self-diffusion at and growth of Al (111)», *Phys. Rev. Lett.* **72**, 254-259, **1994**.
126. L.V. Rodriguez-de Marcos, N. Gutiérrez-Luna, L. Espinosa-Yañez, C. Honrado-Benítez, J. Chavero-Royán, B. Perea-Abarca, y J.I. Larruquert, «Enhanced far-UV reflectance of Al mirrors protected with hot-deposited MgF₂», *Proc. of SPIE* 10691, 106910T, **2018**.
127. M. Higo, X. Lu, U. Mazur, y K. W. Hipps, «Characterization of atomically smooth Al films by transmission electron microscopy and atomic force microscopy», *Chem. Lett.* **26**, 709-710, **1997**.
128. M. Quijada, J. Del Hoyo, E. Gray, J. I Richardson, A. Howe, L. Rodriguez de Marcos, y D. Sheikh, «Influence of evaporation rate and chamber pressure on the FUV reflectance and physical characteristics of aluminum films», *Proc. of SPIE* 11819, UV/Optical/IR Space Telescopes and Instruments: Innovative Technologies and Concepts X, 118190G, **2021**.
129. J.N. Israelachvili, «Intermolecular and Surface Forces: Revised 3rd Edition», Academic, **2011**.
130. L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, y J. Kollar, «The Surface energy of metals», *Surf. Sci.* **411** (1-21), 186-202, **1998**.
131. Y.R. Luo, «Comprehensive Handbook of chemical Bond Energies», CRC, **2007**.
132. M.A. Quijada, L. V. Rodriguez de Marcos, J. G. Del Hoyo, E. Gray, E. J. Wollack, y A. Brown, «Advanced Al mirrors protected with LiF overcoat to realize stable mirror coatings for astronomical telescopes», *Proc. of SPIE* 12188, Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation V, 121881V, **2022**.
133. O. Hunderi, «Influence of Grain Boundaries and Lattice Defects on the Optical Properties of Some Metals», *Phys. Rev. B* **7**(8), 3419–3429, **1973**.
134. Y. Jiang, S. Pillai, y M. A. Green, «Grain boundary effects on the optical constants and Drude relaxation times of silver films», *J. Appl. Phys.* **120**(23), 233109, **2016**.
135. J. Hough, «Polarimetry: a powerful diagnostic tool in astronomy», *Astron. Geo.*, **47**, 3.31-3.35, **2006**.
136. J.O. Stenflo, D. Dravins, N. Whilborg, A. Bruns, V. K. Prokofev, I.A. Zhitnik, H. Biverot, y L. Stenmark, «Search for spectral line polarization in the solar vacuum ultraviolet», *Sol. Phys.* **66** 13-20, **1980**.
137. B.E. Woodgate, E. A. Tandberg-Hanssen, E. C. Bruner, J. M. Beckers, J. C. Brandt, W. Henze, C. L. Hyder, M. W. Kalet, P. J. Kenny, E. D. Knox, A. G. Michalitsianos, R. Rehse, R. A. Shine, y H. D. Tinsley, «The ultraviolet spectrometer and polarimeter on the solar maximum mission», *Sol. Phys.* **65** 73-90, **1980**.
138. N-E. Raouafi, P. Lemaire, y S. Sahal-Bréchet, «Detection of the O VI 103.2 nm line polarization by the SUMER spectrometer on the SOHO spacecraft», *Astron. Astrophys.* **345** 999-1005, **1999**.

-
139. K. H. Nordsieck, y W.M. Harris, « Ultraviolet astronomical polarimetry: some results and prospects » Proc. SPIE **3764** 124-33, **1999**.
140. J.C. Vial, F. Auchere, J. Chang, C. Fang, W.Q. Gan, K.L. Klein, J.Y. Prado, F. Rouesnel, A. Sémary, G. Trotter, y C. Wang, «SMESE (Small Explorer for Solar Eruptions): A microsatellite mission with combined solar payload», Advances in Space Research, **41**, 183, **2008**.
141. R. Kano, T. Bando, N. Narukage, R. Ishikawa, S. Tsuneta, Y. Katsukawa, M. Kubo, S. Ishikawa, H. Hara, T. Shimizu, Y. Suematsu, K. Ichimoto, T. Sakao, M. Goto, Y. Kato, S. Imada, K. Kobayashi, T. Holloway, A. Winebarger, J. Cirtain, B. de Pontieu, R. Casini, J. Trujillo-Bueno, J. Stepan, R. Manso Sainz, L. Belluzzi, A. A. Ramos, F. Auchère, y M. Carlsson, «Chromospheric Lyman-Alpha Spectro-Polarimeter (CLASP)», Proc. SPIE **8443**, 84434F, **2012**.
142. N. Narukage, D.E. McKenszie, R. Ishikawa, J. Trujillo-Bueno, B. de Pontieu, M. Kubo, S. Ishikawa, R. Kano, Y. Suematsu, M. Yoshida, L.A. Rachmeler, K. Kobayashi, J.W. Cirtain, A.R. Winebarger, A.A. Ramos, T. del Pino Aleman, J. Stepan, L. Belluzzi, J.I. Larruquert, F. Auchère, J. Leenaarts, y M.J.L. Carson, «Chromospheric Layer SpectroPolarimeter (CLASP 2)» Proc. SPIE **9905**, 990508, **2016**.
143. H. Peter, L. Abbo, V. Andretta, F. Auchère, A. Bemporad, F. Berrilli, V. Bommier, A. Braukhane, R. Casini, W. Curdt, J. Davila, H. Dittus, S. Fineschi, A. Fludra, A. Gandorfer, D. Griffin, B. Inhester, A. Lagg, E. Landi Deg'Innocenti, V. Maiwald, R. Manso Sainz, V. Martínez Pillet, S. Matthews, D. Moses, S. Parenti, A. Pietarila, D. Quantius, N.E. Raouafi, J. Raymond, P. Rochus, O. Romberg, M. Schlotterer, U. Schüle, S. Solanki, D. Spadaro, L. Teriaca, S. Tomczyk, J. Trujillo-Bueno, y J.C. Vial, «Solar magnetism eXplorer (SolmeX)», Exp. Astron. **33** 271-303, **2012**.
144. P. A. Scowen, K. Gayley, C. Neiner, G. Vasudevan, R. Woodruff, R. Ignace, R. Casini, T. Hull, A. Nordt, y H. P. Stahl, «The PolStar High Resolution Spectropolarimetry MDEX Mission», Proc. SPIE 11819, 1181908, **2021**.
145. U. Griesmann, y R. Kling, «Interferometric measurement of resonance transition wavelengths in C IV, Si IV, Al III, Al II, and Si II», ApJ. 536 (2), **2000**.
146. J. B. Gurman, «The MG II h line in sunspot umbrae», Sol. Phys. 90, 13–15, **1984**.
147. W. Henze Jr. y J. O. Stenflo, «Polarimetry in the MgII h and k Lines», Sol. Phys. 111, pp. 243–254, **1987**.
148. Luca Belluzzi y Javier Trujillo Bueno, «The polarization of the solar Mg II h and k lines», ApJL 750, L11, **2012**
149. L. C. Popović, «Broad spectral lines in AGNs and supermassive black hole mass measurements», Open Astron. **29**, 1-14, **2020**.
150. M. Keim, A. Werner, D. Hasselkamp, D. H. Scharfner, H. J. Lüdde, A. Achenbach, y T. Kirchner, «Lyman- α line polarization after proton impact on atomic hydrogen», J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 4045–4055, **2005**.
151. T. Siefke, S. Kroker, K. Pfeiffer, O. Puffky, K. Dietrich, D. Franta, I. Ohlidal, A. Szeghalmi, E.B. Kley, y A. Tünnermann, «Materials Pushing the Application Limits of Wire Grid Polarizers further into the Deep Ultraviolet Spectral Range», Adv. Optical Mater. **4**, 1780-1786, **2016**.
152. L.V. Rodríguez de Marcos, O. B. Leong, T. C. Asmara, S. P. Heussler, M. B. H. Breese, y A. Rusydi, «Nanoscale dielectric grating polarizers tuned to 4.43 eV for ultraviolet polarimetry», Opt. Express 28, 12936-12950, **2020**.

-
- 153.** J. I. Larruquert, J. A. Méndez, y J. A. Aznárez, «Far-ultraviolet reflectance measurements and optical constants of unoxidized aluminum films», *Appl. Opt.* 34, 4892–4899, **1995**.
- 154.** S. Fineschi, L. D. Gardner, J.L. Kohl, M. Romoli, E. Pace, G. Corti, y G. Noci, «Polarimetry of the UV solar corona with ASCE», *Proc. SPIE* 3764, 147–160, **1999**.
- 155.** O. Ivanova, S. Pasini, M. Mokenbusch, y O. Holderer, «Instrument developments and recent scientific highlights at the J-NSE», *J. Phys.: Conf. Ser.* 862, 012009, **2017**.
- 156.** P. L. Lamy, «Optical constants of crystalline and fused quartz in the far ultraviolet», *Appl. Opt.* 16, 2212-2214, **1977**.