

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Óptica**



**BÚSQUEDA Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS
MATERIALES Y SU APLICACIÓN EN
RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS PARA EL
ULTRAVIOLETA LEJANO Y EXTREMO**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

Mónica Fernández Perea

Bajo la dirección de los doctores
José Antonio Méndez Morales y Juan Ignacio Larruquert Goicoechea

Madrid, 2008

- **ISBN: 978-84-669-3180-9**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



**BÚSQUEDA Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVOS MATERIALES Y SU APLICACIÓN
EN RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS PARA EL
ULTRAVIOLETA LEJANO Y EXTREMO**

TESIS DOCTORAL

MÓNICA FERNÁNDEZ PEREA

MADRID, 2008

INSTITUTO DE FÍSICA APLICADA

Grupo de Óptica de Láminas Delgadas



**BÚSQUEDA Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVOS MATERIALES Y SU APLICACIÓN
EN RECUBRIMIENTOS ÓPTICOS PARA EL
ULTRAVIOLETA LEJANO Y EXTREMO**

Memoria presentada en el Departamento de Óptica de la Facultad de
Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid por

Mónica Fernández Perea

para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Directores: Dr. José Antonio Méndez Morales
Dr. Juan Ignacio Larruquert Goicoechea

Tutor ponente: Dr. Eusebio Bernabeu Martínez

MADRID, 2008

A José Manuel
A mis padres y a mi hermana

Resumen

El intervalo espectral conocido como ultravioleta lejano y extremo (FUV/EUV), que comprende longitudes de onda entre 10 y 200 nm, ha permanecido prácticamente inexplorado debido a la gran absorción que presentan los materiales. Sin embargo, en la actualidad existe una gran motivación por parte de la comunidad científica para el desarrollo de instrumentación en este intervalo espectral, cuya eficiencia depende en gran medida de la de los recubrimientos ópticos. De entre los diversos campos de aplicación de la instrumentación en el FUV/EUV, cabe destacar la exploración del universo, la litografía en el EUV, las instalaciones sincrotrón o la física de plasmas.

El conocimiento preciso de las constantes ópticas de los materiales en lámina delgada es fundamental para que el diseño de los recubrimientos ópticos se pueda realizar adecuadamente. En el FUV/EUV existen muchos materiales que no han sido aún caracterizados, mientras que otros lo han sido en condiciones inapropiadas. Por lo tanto uno de los objetivos de este trabajo fue la búsqueda y caracterización óptica de materiales adecuados para su uso en recubrimientos ópticos para el FUV/EUV. Los materiales caracterizados fueron SiC, Sc, Yb, Ce, B y SiO. El SiC es un material establecido que no se había caracterizado adecuadamente con anterioridad, y los demás materiales eran candidatos a tener o bien alta reflectancia o relativamente baja absorción en el FUV/EUV. Los resultados obtenidos han confirmado la idoneidad de estos materiales como constituyentes de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV.

El otro objetivo de esta tesis doctoral fue el diseño, preparación y caracterización de recubrimientos ópticos para la región del FUV/EUV con longitudes de onda comprendidas entre 50 y 200 nm. Estos recubrimientos contienen materiales que fueron estudiados previamente en el Grupo de Óptica de Láminas Delgadas, así como algunos de los materiales que se han caracterizado en el contexto de esta tesis doctoral. Se han preparado espejos de banda ancha (bicapas de Al y MgF₂ y multicapas de Al, MgF₂ y SiC), y filtros que funcionan por transmisión (multicapas de Al y MgF₂) y por reflexión (multicapas de Al, Yb y SiO). Por último, se han aportado nuevos datos acerca del envejecimiento y las posibles vías para mejorar la eficiencia de estos recubrimientos.

Abstract

The spectral range known as far and extreme ultraviolet (FUV/EUV), comprising wavelengths from 10 to 200 nm, has remained almost unexplored due to the high absorption displayed by materials. However, a great motivation from the scientific community has recently arisen to develop instrumentation for the FUV/EUV. The efficiency of this instrumentation depends strongly on the efficiency of optical coatings. Some examples of the diverse fields of application of FUV/EUV instrumentation are the universe exploration, EUV lithography, synchrotron facilities and plasma physics.

A precise knowledge of the optical constants of thin film materials is fundamental to properly design optical coatings. In the FUV/EUV there are many materials that have not been studied yet, while some others were not characterized in appropriate conditions. Therefore, one of the objectives of this work was the search of new materials suitable to be used in optical coatings for the FUV/EUV. The characterized materials were SiC, Sc, Yb, Ce, B and SiO. SiC is an established material that so far had not been adequately characterized. The rest of the materials were candidates to have high reflectance or relatively low absorption in the FUV/EUV. The obtained results have confirmed that these materials are adequate as constituents of FUV/EUV optical coatings.

Another objective of this work was the design, preparation and characterization of optical coatings for the spectral range with wavelengths going from 50 to 200 nm. These coatings include layers of materials that were studied previously by the Grupo de Óptica de Láminas Delgadas, and also some of the materials that were characterized during this thesis. Broad band mirrors (Al and MgF₂ bilayers and Al, MgF₂ and SiC multilayers) and filters working by transmission (Al and MgF₂ multilayers) and by reflection (Al, Yb and SiO multilayers) were prepared. Finally, new data regarding the ageing of the coatings and the possible ways to improve their performance were provided.

Agradecimientos

La elaboración de este trabajo no habría sido posible sin el apoyo y la dedicación que me han brindado durante todos estos años los dos directores de tesis, el Dr. José Antonio Méndez y el Dr. Juan Ignacio Larruquert. Les doy las gracias por haber querido transmitirme sus conocimientos, y por haberme dado la oportunidad de adentrarme en esta parcela de la óptica, que era casi una desconocida para mí hasta que llegué al Grupo de Óptica de Láminas Delgadas. A José Antonio Méndez le agradezco especialmente su habilidad para plantear cuestiones que yo nunca me habría planteado. A Juan Larruquert, su buena disposición para discutir y aclarar muchas de mis inquietudes de carácter teórico.

El siguiente apoyo más importante ha venido sin duda de la mano del Dr. José Antonio Aznárez. De él he aprendido que paciencia y perseverancia son cualidades muy valiosas en un laboratorio. Gracias también por la gran ayuda que supuso su presencia incondicional durante los experimentos en el sincrotrón ELETTRA.

Por estar siempre ahí para echar una mano, y recubrir con aluminio decenas de testigos de espesor, le doy las gracias a José María Sánchez Orejuela. También quiero darle las gracias a Ángel González por tener esa visión tan especial del mundo, y por compartirla con nosotros en la sala del café.

Algunas de las medidas que presento en este trabajo se realizaron con la ayuda de Manuela Vidal Dasilva. Siento que ella no llegase antes, porque es estupendo tener una compañera de fatigas. A la Dra. Alicia Pons y al Dr. Joaquín Campos les agradezco que me permitieran realizar las medidas de espectrofotometría, y al Dr. José Luis Fierro que realizara con gran eficiencia las medidas de espectroscopía de rayos X de las muestras de boro. A José Calvo, su ayuda durante los inicios, y la realización de algunas medidas sobre muestras de fluoruro de magnesio. Pedro Corredera tuvo la generosa atención de invitarme a dar una charla en las jornadas que organizó con ocasión del décimo aniversario del Instituto de Física Aplicada.

También quiero agradecerle al director del Instituto de Física Aplicada, el Dr. Javier Gutiérrez Monreal, el que haya puesto a mi disposición todos los medios necesarios para que fuera posible la realización de esta tesis doctoral. Gracias también al

tutor del trabajo en la Universidad Complutense de Madrid, el Dr. Eusebio Bernabeu, y a los evaluadores de la tesis, la Dra. María Luisa Calvo y el Dr. Elías Muñoz.

Los datos experimentales obtenidos en la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA han sido fruto de la colaboración de nuestro grupo con otros investigadores, los doctores Marco Malvezzi, Luca Poletto, Denis Garoli, Stephano Nannarone y Angelo Giglia. A ellos por tanto les debo también mi sincero agradecimiento. De igual modo, el Dr. Eric Gullikson fue un magnífico anfitrión en el Lawrence Berkeley Lab durante los meses que duró mi estancia, y Andy Aquila me ayudó no sólo con la familiarización con la línea de haz y la toma de medidas, sino también con todos los trámites administrativos que fueron necesarios tras mi llegada. La Dra. Regina Soufli merece sin duda unas palabras de agradecimiento, por el gran interés que mostró en trabajar conmigo y en enseñarme sus laboratorios, ¡y por la excursión que organizó a Yosemite!. Conocer a todas estas personas me ha permitido aprender mucho y ampliar mis horizontes, tanto a nivel profesional como personal.

Son muchos los compañeros del Consejo que han hecho más agradable el camino que me ha traído hasta aquí, ofreciéndome muchos buenos ratos. A todos ellos les dedico un agradecimiento general. Se merecen una mención especial mis amigas Sonia Steplecaru y Amelia Suárez, por su apoyo sin condiciones.

Gracias a José Manuel, que me ha apoyado siempre, y que ha escuchado con atención largas explicaciones acerca de todo mi trabajo. Todas aquellas conversaciones sirvieron para que yo aclarara mis ideas. A mis padres y a Susi, gracias por ser tan buenos padres y tan buena hermana. Sin vosotros no habría llegado hasta aquí.

Lista de símbolos

<i>Símbolo</i>	<i>Significado físico</i>	<i>Unidades</i>
\mathcal{N}	Índice de refracción complejo	
n	Parte real del índice de refracción	
k	Parte imaginaria del índice de refracción	
α	Coefficiente de absorción	m^{-1}
\vec{E}	Vector campo eléctrico	$\text{m}\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{C}^{-1}$
\vec{H}	Vector intensidad del campo magnético	$\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{C}$
c	Velocidad de la luz en el vacío	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
λ	Longitud de onda	m
ω	Frecuencia angular	s^{-1}
E	Energía de los fotones	eV
\vec{k}	Vector de onda	m^{-1}
p	Grado de polarización	
r	Coefficiente de Fresnel de la reflexión	
t	Coefficiente de Fresnel de la transmisión	
ϕ	Cambio de fase tras la reflexión	
\mathcal{T}	Transmitancia	
\mathcal{R}	Reflectancia	
\mathcal{A}	Absorción	
ρ	Densidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
d	Espesor	m
ε	Constante dieléctrica	
ε_0	Permitividad eléctrica del vacío	$\text{m}^{-3}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{s}^2\cdot\text{C}^2$
μ	Permeabilidad relativa	
$h(x,y)$	Altura de una superficie respecto de un plano medio	m
$g(\vec{k})$	Densidad espectral de potencia	m^4
σ	Rugosidad cuadrática media	m
T	Longitud de autocorrelación	m

<i>Símbolo</i>	<i>Significado físico</i>	<i>Unidades</i>
Z	<i>Número atómico</i>	
Δ	<i>Corrección relativista del número atómico</i>	
Z^*	<i>Número atómico reducido por la corrección relativista</i>	
A	<i>Masa atómica</i>	u.m.a
m	<i>Masa del electrón</i>	kg
e	<i>Carga del electrón</i>	C
r_0	<i>Radio clásico del electrón</i>	m
N_{at}	<i>Número de átomos por unidad de volumen</i>	m^{-3}
N_{el}	<i>Número de electrones por unidad de volumen</i>	m^{-3}
n_{eff}	<i>Número efectivo de electrones por átomo</i>	
h_P	<i>Constante de Planck</i>	J.s
ω_p	<i>Frecuencia de plasma</i>	s^{-1}
λ_p	<i>Longitud de onda del plasmón de volumen</i>	m
λ_{sp}	<i>Longitud de onda del plasmón superficial</i>	m
τ	<i>Tiempo de relajación</i>	s
Λ	<i>Recorrido libre medio</i>	m
N_R	<i>finesse</i>	

*Lista de siglas**

ALS	<i>Advanced Light Source.</i>
BEAR	<i>Bending Magnet for Emission Absorption and Reflectivity.</i>
CE	<i>Cámara de Evaporación.</i>
CEM	<i>Channel Electron Multiplier (multiplicador de electrones de canal).</i>
CIM	<i>Cámara de Introducción de Muestras.</i>
CR	<i>Cámara de Reflectometría.</i>
CS	<i>Cámara de Sputtering.</i>
CSIC	<i>Consejo Superior de Investigaciones Científicas.</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition (deposición química en fase vapor).</i>
CXRO	<i>Center for X-ray Optics.</i>
EBE	<i>Evaporación por Bombardeo con Electrones.</i>
EEL	<i>Electron Energy Loss (pérdida de energía de electrones).</i>
ETC	<i>Evaporación Térmica Convencional.</i>
EUV	<i>Extreme UltraViolet (ultravioleta extremo).</i>
FUV	<i>Far UltraViolet (ultravioleta lejano).</i>
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum (anchura a media altura).</i>
GOLD	<i>Grupo de Óptica de Láminas Delgadas.</i>
IBS	<i>Ion Beam Sputtering (pulverización catódica con haz de iones).</i>
IFA	<i>Instituto de Física Aplicada.</i>
ICP	<i>Instituto de Catálisis y Petroleoquímica.</i>
NEXAFS	<i>Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure (estructura fina de absorción de rayos x cerca del borde).</i>
NIR	<i>Near InfraRed (infrarrojo cercano).</i>
NIST	<i>Nacional Institute of Standards and Technology.</i>
NUV	<i>Near UltraViolet (ultravioleta cercano).</i>
PSD	<i>Power Spectral Density (densidad espectral de potencia).</i>
PVD	<i>Physical Vapour Deposition (deposición física en fase vapor).</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy, (espectroscopía de retrodispersión Rutherford).</i>
RMS	<i>Root Mean Square (raíz cuadrática media).</i>
SXR	<i>Soft X-Rays (rayos x blandos).</i>
UHV	<i>Ultra High Vacuum (ultra alto vacío).</i>
VIS	<i>Visible.</i>
WSO/UV	<i>World Space Observatory for the UV (observatorio espacial mundial para el UV).</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).</i>

* Se ha mantenido la nomenclatura en lengua inglesa cuando ésta es de uso general.

Índice General

1. Introducción	1
1.1. Peculiaridades de los recubrimientos ópticos en el FUV/EUV.....	4
1.2. Antecedentes de los recubrimientos ópticos entre 50 y 200 nm.....	6
1.3. Objetivos de este trabajo.....	9
1.4. Estructura de la memoria.....	11
1. Introduction	13
1.1. Special features of optical coatings in the FUV/EUV.....	15
1.2. Optical coatings for the spectral range 50 – 200 nm: Literature review.....	17
1.3. Objectives of this work.....	20
1.4. Structure of the report.....	22
2. Técnicas y equipos experimentales	27
2.1. Técnicas experimentales.....	28
2.1.1. Deposición de láminas delgadas.....	28
2.1.2. Caracterización óptica.....	31
2.1.3. Control y determinación de los espesores.....	34
2.1.4. Determinación de la densidad.....	37
2.1.5. Caracterización de la composición: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	38
2.1.6. Preparación de sustratos en lámina delgada.....	40
2.2. Equipos experimentales utilizados en este trabajo.....	41
2.2.1. Equipo de deposición de láminas delgadas y reflectometría del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas.....	41
2.2.2. Líneas de haz de instalaciones sincrotrón.....	53
2.2.3. Otros equipos utilizados.....	58

3. Cálculo de la reflectancia y la transmitancia de una multicapa y métodos de obtención de constantes ópticas	61
3.1. Cálculo de la reflectancia y la transmitancia de una multicapa.....	62
3.1.1. Ecuaciones de Fresnel	62
3.1.2. Reflectancia y transmitancia en amplitud de una lámina delgada.....	66
3.1.3. Reflectancia y transmitancia de una multicapa	69
3.2. Obtención de constantes ópticas.....	71
3.2.1. Métodos para la determinación de las constantes ópticas de los materiales.....	71
3.2.2. Determinación de constantes ópticas a través de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia	74
3.2.3. Determinación de constantes ópticas a través de medidas de transmitancia.....	77
3.3. Extensión de los datos experimentales del coeficiente de extinción. Tablas de datos del CXRO y del NIST	84
3.3.1. Factores de scattering atómico	85
3.3.2. Las bases de datos del CXRO y del NIST.....	87
3.3.3. Extrapolaciones a energía cero e infinito	88
4. Búsqueda de nuevos materiales para el FUV/EUV y determinación de sus constantes ópticas	91
4.1. Resultados: Constantes ópticas determinadas a partir de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia.....	93
4.1.1. Constantes ópticas del carburo de silicio (SiC).....	94
4.2. Resultados: Constantes ópticas determinadas a través de medidas de transmitancia combinadas con el análisis de Kramers-Kronig.....	102
4.2.1. Constantes ópticas del escandio (Sc) entre 20 y 1000 eV	104
4.2.2. Constantes ópticas del yterbio (Yb) entre 23.1 y 1700 eV	115
4.2.3. Constantes ópticas del cerio (Ce) entre 6 y 1200 eV.....	126
4.2.4. Constantes ópticas del boro (B) entre 6.8 y 900 eV	135
4.2.5. Constantes ópticas del monóxido de silicio (SiO) entre 7.1 y 800 eV..	147
5. Diseño, preparación y caracterización de recubrimientos ópticos para el FUV/EUV	161
5.1. Espejos de banda ancha en el FUV: Bicapas de Al y MgF ₂	162
5.1.1. Estabilidad tras la exposición a dosis controladas de gases	163
5.1.2. Optimización de las técnicas de deposición	170
5.2. Espejos de banda ancha en el EUV: Multicapas de Al, MgF ₂ y SiC	181
5.2.1. Estado del arte de los espejos de banda ancha en el EUV entre 50 y 105 nm	181
5.2.2. Diseño de las multicapas	183
5.2.3. Preparación y caracterización de las multicapas	184
5.3. Filtros de banda estrecha en el FUV: Multicapas de Al y MgF ₂	188
5.3.1. Estado del arte de los filtros de banda estrecha para el FUV	189
5.3.2. Diseño de los filtros.....	190

5.3.3.	Preparación y caracterización de los filtros.....	196
5.4.	Filtros de banda estrecha en el EUV: Multicapas de Al, Yb y SiO.....	209
5.4.1.	Estado del arte de los filtros de banda estrecha en el EUV entre 50 y 105 nm	210
5.4.2.	Diseño de los filtros.....	211
5.4.3.	Preparación y caracterización de las multicapas	218
6.	Conclusiones	225
6.1.	Conclusiones del trabajo realizado.....	225
6.2.	Líneas abiertas	228
6.	Conclusions	231
6.1.	Conclusions of the present study	231
6.2.	Open research lines.....	233
7.	Apéndice: Tablas de constantes ópticas	237

1. Introducción

La radiación que se propaga a través de un instrumento óptico sufre modificaciones cada vez que alcanza la superficie de separación entre dos medios. Cuando estas superficies de separación son fronteras simples, su reflectancia y transmitancia raramente toman valores satisfactorios. Para modificar estos valores y obtener una reflectancia y una transmitancia adaptadas a los requerimientos de cada instrumento se utilizan los recubrimientos ópticos. Estos dispositivos están formados por una o varias láminas depositadas sobre las mencionadas superficies, y su funcionamiento se basa en el fenómeno de la interferencia. Por ello los espesores de las láminas son del orden de la longitud de onda de la radiación manipulada.

El diseño de los recubrimientos ópticos se realiza eligiendo adecuadamente la naturaleza, el número, el espesor y el orden de las láminas que los componen, y se puede utilizar para aumentar o disminuir la reflectancia o la transmitancia de la superficie sobre la que se depositan, modificar la dependencia de dichas cantidades con la longitud de onda, el ángulo de incidencia o el estado de polarización, dividir haces de luz o combinarlos, etc.

Las primeras referencias sobre la existencia de los recubrimientos ópticos datan probablemente de finales del siglo XIX¹, cuando la optimización de la transmitancia de los sistemas ópticos se realizaba mediante el pulido prolongado de las superficies con objeto de disminuir su rugosidad. Un estudio detallado mostró que el índice de refracción de la capa exterior de viejos elementos ópticos así pulidos era mayor que el

de la masa de vidrio y formaba un “recubrimiento antirreflejante”. No fue hasta la segunda guerra mundial cuando tuvo lugar el verdadero desarrollo tecnológico en el campo de los recubrimientos ópticos, promovido por la necesidad de mejorar la calidad de los instrumentos de observación a distancia como prismáticos o periscopios. Desde entonces, la utilización de estos componentes ha ido extendiéndose hasta el punto de que hoy en día se utilizan prácticamente en todos los instrumentos ópticos.

Como aplicaciones importantes de estos sistemas podemos destacar los recubrimientos antirreflejantes, los filtros de transmisión de banda estrecha o los espejos parcialmente reflejantes sin pérdidas, de extrema utilidad en los dispositivos láser. Ejemplos de algunas de las últimas aportaciones en este campo son la utilización de filtros en multicapa en las comunicaciones por fibra óptica para aplanar el espectro de ganancia de los amplificadores dopados con erbio², la utilización de materiales cuyas propiedades ópticas dependen de factores externos (como la temperatura, la intensidad de la radiación o el voltaje aplicado) en la fabricación de recubrimientos ópticos activos³, o el uso de los denominados “*chirped mirrors*” para el control de la dispersión en los láseres de femtosegundos⁴. Sin embargo, la mayor parte de los avances ha tenido lugar en las regiones espectrales del visible o del infrarrojo, mientras que en otras regiones con longitudes de onda más cortas, como el ultravioleta lejano y extremo y los rayos x blandos (FUV/EUV y SXR[†]), el número de propuestas ha sido considerablemente menor.

Hasta prácticamente la década de los 80, el desarrollo de sistemas ópticos en el FUV/EUV había permanecido en un segundo plano respecto del que se realizaba en otras regiones espectrales debido a las propiedades ópticas que presentan los materiales en el mencionado intervalo espectral. Estas propiedades serán discutidas en la siguiente sección. La disponibilidad de fuentes de radiación más intensas que emiten en intervalos espectrales con longitudes de onda cada vez más cortas (instalaciones sincrotrón, láseres de electrones libres, fuentes de plasma inducidas por láser, fuentes de generación de armónicos superiores de attosegundos...) ha ido despertando el interés de la comunidad científica e incrementando la importancia de las aplicaciones del intervalo FUV/EUV. Por ejemplo, gracias al uso de radiación con longitud de onda en torno a 13 nm, la

[†] En este trabajo entenderemos por EUV (*Extreme UltraViolet*, ultravioleta extremo) y FUV (*Far UltraViolet*, ultravioleta lejano), las regiones del espectro electromagnético con longitudes de onda comprendidas entre 10 y 105 nm y entre 105 y 200 nm, respectivamente. El intervalo SXR (*Soft X-Rays*, rayos x blandos) corresponde a longitudes de onda entre ~1 y 10 nm. Sin embargo, no existe una definición universal de estos intervalos, y por lo tanto en la literatura estos límites pueden variar entre distintos autores.

escritura de patrones cada vez más pequeños utilizando técnicas de proyección fotolitográficas permitirá que la industria microelectrónica continúe doblando la velocidad de los procesadores cada dos años. Además, en este intervalo se encuentran las resonancias atómicas de muchos elementos, y por lo tanto la investigación de las propiedades ópticas de los materiales en el FUV/EUV puede proporcionar información muy valiosa acerca de la estructura atómica de los mismos. Por otro lado, los plasmas de laboratorio, el medio interestelar caliente y muchos otros objetos en el universo emiten radiación que se encuentra en este intervalo espectral, y por lo tanto se puede obtener información física de dichos medios a través de observaciones en el FUV/EUV. Este es el caso de las observaciones de la atmósfera terrestre en la línea del OII situada en 83.4 nm, que proporcionan información sobre la densidad de electrones en la ionosfera. Otro ejemplo lo constituyen las observaciones de la emisión del Sol correspondiente a la línea Lyman- α del HI en 121.6 nm, cuya dirección de polarización es sensible a la intensidad del campo magnético solar.

De hecho, en la actualidad la comunidad astrofísica demanda la puesta en órbita de telescopios espaciales dedicados a realizar medidas en el FUV/EUV para estudiar el medio interestelar y otros objetos como las atmósferas estelares, quásares, enanas blancas, galaxias, supernovas, etc⁵. Estos estudios permitirán extraer conclusiones acerca del enriquecimiento químico del universo, la formación de estrellas, la evolución de estrellas similares al Sol y su influencia en los sistemas planetarios y multitud de otras incógnitas que están aún por resolver. Un ejemplo de uno de estos telescopios, que tiene su lanzamiento previsto para los próximos años, es el observatorio espacial WSO/UV, en el que será necesario disponer, entre otros componentes, de filtros de paso de banda en el FUV, ultravioleta cercano y visible para la realización de imágenes de todo tipo de objetos, y de un espejo primario con una alta reflectancia en el mismo intervalo espectral.

El uso de longitudes de onda aún más pequeñas, dentro del intervalo espectral SXR, promete el desarrollo de nuevas técnicas, como la microscopía de alta resolución en la ventana del agua (λ entre 2.3 – 4.4 nm), donde se podrán realizar imágenes de tejidos vivos gracias a la transparencia de oxígeno e hidrógeno combinada con la fuerte absorción del carbono.

1.1. Peculiaridades de los recubrimientos ópticos en el FUV/EUV

En el FUV/EUV las propiedades ópticas de todos los materiales presentan ciertas peculiaridades, que explican el mencionado retraso en el desarrollo de instrumentación respecto de otras regiones espectrales. Las propiedades ópticas de un material se describen matemáticamente a través de las llamadas constantes ópticas n y k , unificadas en una sola cantidad compleja dependiente de la longitud de onda, el índice de refracción complejo $\mathcal{N} = n + ik$. De la parte real del índice de refracción de los materiales depende el cambio de dirección y velocidad de fase que experimenta la radiación en su propagación a través de una interfaz de separación entre dos medios. La parte imaginaria, también denominada coeficiente de extinción, describe la absorción de los materiales. A medida que nos aproximamos a longitudes de onda más cortas en el FUV/EUV, la dirección de propagación de la luz tras atravesar una discontinuidad se modifica cada vez menos, lo que matemáticamente se traduce en que la parte real del índice de refracción de todos los materiales se aproxima a la unidad. Además, en este intervalo espectral todos los materiales, incluido el aire, son muy absorbentes, por lo que el coeficiente de absorción $4\pi k / \lambda$ se hace grande (λ es la longitud de onda de la radiación incidente en el vacío). Ambas circunstancias, que los valores de n sean cercanos a la unidad y que los del coeficiente de absorción sean altos, hacen imposible la utilización de ópticas convencionales que trabajen por refracción (lentes).

Una posible alternativa al uso de lentes convencionales en un sistema óptico es el uso de espejos. Sin embargo, en el FUV/EUV esta solución presenta la dificultad de que la reflectancia de todos los materiales en incidencia normal es pequeña, con la excepción del aluminio sin oxidar en longitudes de onda por encima de ~ 83 nm. Sin embargo, tras la exposición a la atmósfera el aluminio se oxida rápidamente y deja de tener una alta reflectancia en longitudes de onda menores que ~ 200 nm. Por lo tanto, el uso de sistemas ópticos con varios espejos trabajando en incidencia normal no es eficiente si no se consigue mejorar la reflectancia de los mismos.

En incidencia rasante la reflectancia de todos los materiales se acerca a la unidad, pero las ópticas que utilizan espejos en incidencia rasante presentan numerosos problemas. A medida que aumenta el ángulo de incidencia medido respecto de la normal disminuye la sección eficaz de los espejos, y por lo tanto para aumentar el área colectora es necesario utilizar espejos de grandes dimensiones, con el consiguiente

incremento de costes. Además, estos sistemas presentan más aberraciones que los sistemas que trabajan en incidencia normal. Estas aberraciones obligan a utilizar configuraciones complicadas o espejos esféricos, de difícil fabricación.

Así pues, es conveniente hallar la forma de mejorar la reflectancia en incidencia normal de los espejos. La solución a este problema depende de en qué subintervalo dentro del FUV/EUV nos encontremos. En la región del FUV/EUV con longitudes de onda más pequeñas (10 – ~50 nm), la solución se encontró en la década de los 70^{6,7} a través de la utilización de recubrimientos formados por la alternancia de un gran número de períodos de dos materiales. Esta configuración es similar a la de las multicapas cuarto de onda que se usan en la región del visible, pero en este caso el espesor del material más absorbente se reduce para disminuir las pérdidas por absorción. Haciendo uso de la interferencia constructiva de los múltiples haces reflejados en el interior del recubrimiento, se han obtenido reflectancias relativamente altas a pesar de la naturaleza absorbente de los materiales constituyentes. Skulina *et al.*⁸ obtuvieron una reflectancia en incidencia normal de ~70% en 11.3 nm utilizando 70 períodos en una multicapa de Mo y Be, mientras que Uspenskii *et al.*⁹ obtuvieron una reflectancia del 36% en 48.1 nm utilizando una multicapa con 10 períodos de Sc y Si.

La solución expuesta en el párrafo anterior no es tan efectiva en el intervalo espectral entre ~50 y 105 nm, ya que en este intervalo la radiación es completamente absorbida tras tan sólo unas pocas decenas de nanómetros de recorrido a través de cualquier material. En este caso, el número de láminas delgadas que constituyen un recubrimiento ha de ser mucho menor que en el caso anterior, y el aumento de reflectancia que se obtiene también es menor. De hecho, apenas existen propuestas que permitan mejorar la reflectancia de las superficies a través del uso de multicapas entre ~50 y 105 nm¹⁰⁻¹⁴.

En longitudes de onda entre 105 y 200 nm, además del aluminio, que sin oxidar presenta una reflectancia en incidencia normal alta, existen algunos materiales transparentes que se pueden utilizar como láminas protectoras de éste para evitar su oxidación¹⁵ y preservar su alta reflectancia.

La ya mencionada alta absorción de los materiales en el FUV/EUV explica por qué el desarrollo de recubrimientos que trabajan por transmisión está también muy restringido. Así, por debajo de 105 nm, donde la radiación se absorbe tras recorrer tan sólo algunas decenas de nanómetros en cualquier material, la utilización de sustratos convencionales de grosores del orden de los milímetros no es factible. La alternativa

consiste en utilizar como sustrato uno formado por una lámina delgada de un material con la suficiente consistencia mecánica y con una transmitancia aceptable, o en su defecto un recubrimiento autosoportado. En longitudes de onda por encima de 105 nm, donde aún existen materiales transparentes, es posible utilizar diseños similares a los que se utilizan en otras regiones espectrales¹⁶, aunque esta afirmación es menos cierta cuanto más nos acercamos a 105 nm, ya que el número de materiales con propiedades adecuadas se reduce acusadamente.

Las dificultades que hemos señalado para el desarrollo de recubrimientos ópticos eficientes en el FUV/EUV se extienden también a otros dispositivos como polarizadores, detectores, fuentes de radiación, y en definitiva a cualquier elemento óptico que deba trabajar en dicho intervalo espectral.

En los párrafos anteriores hemos presentado el marco general en el que se ha realizado esta tesis doctoral, aclarando cuáles son los intereses y los retos que presenta el desarrollo de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV. De las múltiples líneas de trabajo existentes, hemos elegido la caracterización óptica de materiales en todo el FUV/EUV y el desarrollo de recubrimientos ópticos en la región comprendida entre 50 y 200 nm, en particular haciendo énfasis en mejorar la eficiencia en longitudes de onda menores o del orden de 120 nm.

1.2. Antecedentes de los recubrimientos ópticos entre 50 y 200 nm

Los primeros trabajos que se realizaron en el intervalo espectral comprendido entre 50 y 200 nm estaban dirigidos hacia la obtención de una alta reflectancia en incidencia normal en el FUV, y datan de los años 50 y 60^{15,17,18}. En aquella época se descubrió que se podía preservar la alta reflectancia del Al sin oxidar mediante la protección de este material con una lámina delgada de MgF₂. Este tipo de espejos presentaba una alta reflectancia en longitudes de onda por encima del límite de transmisión o longitud de onda de corte del MgF₂, situada en 115 nm. También se utilizaron láminas protectoras de LiF en lugar de MgF₂ para extender el intervalo de alta reflectancia hasta la longitud de onda de corte de este material, situada en ~105 nm¹⁹. Desde aquellos pioneros trabajos se han realizado pocas aportaciones para mejorar la respuesta de estos espejos, aparte de las derivadas de la mejora de las técnicas de vacío. El trabajo de Larruquert y Keski-Kuha²⁰ constituye una excepción, ya que en él se

propuso la utilización de la técnica de *sputtering* de haz de iones (*Ion Beam Sputtering*, IBS) para preparar las láminas de MgF_2 , en lugar de la técnica que se había utilizado tradicionalmente, la evaporación térmica. Esta modificación dio lugar a una mejora de la eficiencia de los espejos en las longitudes de onda más cortas, cercanas al límite inferior de alta reflectancia situado en ~ 120 nm.

En longitudes de onda más cortas que el límite de transmisión del LiF, la obtención de espejos de banda ancha en incidencia normal se realiza hasta hoy en día por medio del recubrimiento de las superficies con láminas sencillas de distintos materiales. Hasta finales de la década de los 70 estos materiales eran tales como Ir^{21} , Pt^{22} , Os^{23} , Rh^{15} y Au^{24} . Tras el descubrimiento de la alta reflectancia del SiC (Choyke *et al.*²⁵) depositado por CVD (*Chemical Vapour Deposition*), y de que el SiC (Keski-Kuha *et al.*²⁶) y del B_4C (Keski-Kuha y Blumenstock²⁷) depositados por IBS también presentan reflectancias mayores que la de la mayoría de los materiales, estos compuestos se han convertido en los más comúnmente utilizados para obtener una alta reflectancia en incidencia normal en una banda espectral ancha entre ~ 50 y 105 nm. Sin embargo, Larruquert y Keski-Kuha¹¹ han propuesto una combinación de materiales, consistente en tres láminas de Al, MgF_2 y SiC, que es muy prometedora, pues su reflectancia es mayor que la de los recubrimientos de lámina simple de SiC depositado por IBS en todo el intervalo espectral entre 57.9 y 121.6 nm. Larruquert *et al.*¹⁰ prepararon bicapas de Ir recubierto con Al con las que se obtenía un incremento de la reflectancia respecto de las láminas de Al por debajo de ~ 83 nm. Esta configuración había sido propuesta décadas antes por Hass y Hunter²⁸, y sería efectiva sólo en aplicaciones donde se pudiera evitar la rápida oxidación del Al.

Otra modalidad de recubrimientos que se ha utilizado en el EUV está diseñada para obtener una alta reflectancia en la longitud de onda 83.4 nm y al mismo tiempo una reflectancia lo menor posible en 121.6 nm, sin tener en cuenta la dependencia de la respuesta en el resto del intervalo FUV/EUV. Estos espejos estaban compuestos por tres láminas de Al, MgF_2 y Ni en el trabajo de Chakrabarti *et al.*²⁹ y por tres láminas de Al, MgF_2 y Mo en el trabajo de Larruquert y Keski-Kuha³⁰. De forma similar, Edelstein³¹ propuso diseños parecidos en los que se pretendía mejorar la reflectancia en 102.6 nm en lugar de en 83.4 nm.

En cuanto a la preparación de recubrimientos selectivos para el FUV, en la literatura se pueden encontrar bastantes trabajos, realizados en su mayor parte en los años 60 y 70. Se han propuesto tanto filtros de paso de banda de transmisión como de

reflexión, y también combinaciones de ambos³². La mayoría de los filtros de transmisión que se han propuesto se componen de láminas de materiales metálicos y dieléctricos, mientras que en la mayoría de los diseños de filtros de reflexión se utilizan exclusivamente láminas de materiales dieléctricos^{33 - 35}. La configuración más exitosa de filtros de transmisión ha sido la de los filtros interferenciales de tipo Fabry-Perot, que fue introducida en el FUV por Schroeder³⁶ y que ha dado lugar a los filtros con el mejor rechazo fuera de banda. Se han preparado filtros con una sola cavidad (Refs. 36, 37, 38, 39 y 40) y con dos cavidades (Refs. 36, 38, 41 y 42), así como filtros con cavidades de primer (Refs. 36, 37, 38, 39, 40, 41 y 42) y segundo (Refs. 37 y 40) orden. También se han diseñado algunos filtros de transmisión compuestos por láminas de metales y dieléctricos que no eran de tipo Fabry-Perot⁴³, filtros de transmisión compuestos sólo por dieléctricos¹⁶ y filtros de reflexión compuestos por láminas de metales y dieléctricos⁴⁴.

En el EUV existen muy pocas propuestas de filtros de paso de banda centrados entre 50 y 105 nm. Hasta donde sabemos se han utilizado filtros de transmisión autosoportados de Sn⁴⁵ y de Sn/C⁴⁶ en torno a 60 nm y de In⁴⁷ e In/Sn⁴⁶ en torno a 80 nm. En cuanto a filtros de reflexión en este intervalo, se han propuesto filtros compuestos por Si/Tb, SiC/Tb, Si/Nd y Si/Gd optimizados para tener el máximo de reflectancia en incidencia normal en torno a 60 nm¹²⁻¹⁴ y de B₄C/La optimizados en ~92 nm¹³. La región espectral comprendida entre ~70 y 90 nm resulta ser la más complicada porque en ella la escasez de materiales estables relativamente transparentes es aún mayor que en el resto del intervalo FUV/EUV (el In es un material bastante transparente pero inestable).

La casi total inexistencia de materiales transparentes en el FUV/EUV hace que existan pocas propuestas de recubrimientos ópticos para aplicaciones distintas de los mencionados espejos de banda ancha y filtros. Por ejemplo, la obtención de polarizadores que trabajan por reflexión fue estudiada en detalle desde un punto de vista teórico por Hunter⁴⁸ en los años 70, y ha sido puesta en práctica en los trabajos de Hamm *et al.*⁴⁹ mediante el estudio de la reflectancia de láminas de Au y Ag, y más recientemente por Gottwald *et al.*⁵⁰ mediante la utilización de una lámina delgada de MgF₂ depositada sobre un substrato de vidrio y por Yang *et al.*⁵¹ en una configuración en la que tres espejos se recubrían con multicapas formadas por tres láminas de Au, SiC y Au.

En la descripción anterior, que no pretende ser exhaustiva, quedan por incluir otras propuestas que funcionan en longitudes de onda cercanas a 200 nm, y que no hemos detallado porque la mayor abundancia de materiales transparentes permite la utilización de soluciones parecidas a las que se utilizan de forma habitual en los rangos espectrales del visible y el infrarrojo. Esta región espectral tiene un gran interés en la actualidad porque la nueva generación de técnicas de proyección fotolitográficas para la producción de microprocesadores emplea ya radiación perteneciente al FUV con una longitud de onda de 193 nm.

1.3. Objetivos de este trabajo

1. La preparación de recubrimientos ópticos requiere el conocimiento preciso de las constantes ópticas de los materiales constituyentes. En el FUV/EUV existen muchos materiales que han sido caracterizados en condiciones inadecuadas, y muchos otros que no lo han sido en absoluto. Esto se debe a que las propiedades ópticas en este intervalo dependen acusadamente de la exposición incluso a pequeñas dosis de aire. A esto hay que añadir la dependencia de las propiedades ópticas de los materiales en lámina delgada con las condiciones de preparación. Por lo tanto el primer objetivo que nos propusimos fue la caracterización óptica de varios materiales que fueron elegidos por ser candidatos a tener propiedades ópticas interesantes en el FUV/EUV, es decir, alta reflectancia y/o baja absorción.

Los materiales seleccionados fueron el SiC, los lantánidos Sc[‡], Yb y Ce, el B y el SiO. El SiC se estudió porque es uno de los materiales con mayor reflectancia en incidencia normal en el EUV, y no había sido caracterizado *in situ*, sin que el recubrimiento se hubiera expuesto a la atmósfera, hasta este trabajo. Los lantánidos se seleccionaron por ser candidatos a tener un mínimo local de absorción en el EUV en longitudes de onda algo mayores que la correspondiente a los bordes de absorción O₂ y O₃ (M₂ y M₃ en el caso del Sc). El B se eligió por ser candidato a tener una alta reflectancia, ya que otros elementos cercanos al B en la tabla periódica (Si, C, Al) y algunos compuestos de los anteriores (SiC, B₄C) presentan una reflectancia relativamente alta en zonas del FUV/EUV por encima de 50 nm. Por último, se caracterizó otro compuesto, SiO, por combinar muy buenas características mecánicas

[‡] El Sc no pertenece en realidad al grupo de los lantánidos, pero tiene características químicas muy similares, por lo que suele considerarse uno de ellos.

con una relativa transparencia en el EUV. La combinación de estas dos cualidades es muy interesante para utilizar SiO como substrato en lámina delgada, o como lámina protectora.

Se utilizaron dos métodos para determinar las constantes ópticas de los materiales que hemos señalado. Uno de ellos emplea medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia efectuadas en dos planos perpendiculares entre sí, mientras que el otro utiliza medidas de transmitancia realizadas sobre láminas de distinto espesor. El método que utiliza medidas de transmitancia requiere que las mismas se efectúen en un intervalo espectral lo más ancho posible, de ahí que en este caso se realizaran las medidas en instalaciones sincrotrón.

2. El segundo objetivo del trabajo ha sido la preparación de espejos de banda ancha con una alta reflectancia en incidencia normal y de filtros de paso de banda en el intervalo con longitudes de onda entre 50 y 200 nm, mejorando la eficiencia de los recubrimientos existentes y desarrollando recubrimientos novedosos. De este modo se pretende dotar al laboratorio del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas (en lo sucesivo nos referiremos al grupo y sus laboratorios con el nombre de GOLD) de un repertorio amplio de recubrimientos competitivos que en el futuro pueda servir para aplicaciones concretas. No hay que olvidar que uno de los objetivos del grupo es el de poder suministrar a la comunidad científica cualquier recubrimiento para un instrumento que trabaje en el FUV/EUV.

Hemos preparado bicapas de Al y MgF₂, que constituyen una de las soluciones más utilizadas en el FUV para obtener una reflectancia alta en incidencia normal a partir de ~115 nm. En particular hemos observado una disminución en la reflectancia de estos recubrimientos tras períodos cortos de exposición a la atmósfera que hasta donde sabemos no había sido estudiada con anterioridad, a pesar de la extendida utilización de este tipo de recubrimientos. También hemos analizado la influencia de la técnica de deposición utilizada en la reflectancia de las bicapas.

Hemos preparado multicapas reflectantes de banda ancha en el EUV basadas en Al, MgF₂ y SiC con el objetivo de reproducir los resultados del único trabajo relacionado que existe en la literatura.

Hemos preparado filtros de Al y MgF₂ para obtener bandas estrechas de transmitancia centradas en longitudes de onda a partir de ~120 nm. Este tipo de filtros existe en el mercado, pero hay muy poca información en la literatura científica acerca

de sus características concretas y de su envejecimiento. En este caso se estudiaron los cambios producidos en la respuesta de los recubrimientos por la modificación de la técnica de deposición, del número y espesor de las láminas o por el calentamiento en ultra alto vacío de las muestras ya preparadas.

Por último, hemos diseñado, preparado y caracterizado una multicapa original compuesta por láminas de Al, Yb y SiO que proporciona una reflectancia en incidencia normal en forma de banda estrecha centrada en torno a 80 nm, y que es sintonizable mediante cambios en el espesor de una de las láminas. El único antecedente de un filtro de reflexión centrado en una longitud de onda relativamente cercana es el propuesto en la referencia 13, en el que la reflectancia máxima tenía lugar en ~92 nm.

Tras el diseño y preparación de los recubrimientos, su reflectancia y/o transmitancia fue medida *in situ*. La caracterización *in situ* de los recubrimientos ha sido en todos los casos una aportación original. También se realizaron medidas tras distintos períodos de almacenamiento en atmósfera.

1.4. Estructura de la memoria

Tras este capítulo introductorio el capítulo 2 describe las técnicas y los equipos experimentales que se han utilizado a lo largo del desarrollo de la tesis doctoral. En la sección 2.1 se presentan las características fundamentales de las distintas técnicas experimentales utilizadas, y en la sección 2.2 se resumen las principales prestaciones de los distintos equipos utilizados: el equipo de ultra alto vacío para la preparación y caracterización *in situ* de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV, que se encuentra en los laboratorios de GOLD situados en el Instituto de Física Aplicada (IFA, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC), las líneas de haz BEAR (sincrotrón Elettra) y 6.3.2 (sincrotrón ALS), y finalmente los espectrofotómetros del Departamento de Metrología del IFA y el equipo disponible a través del Servicio de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X, en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP) del CSIC.

En el capítulo 3 se describen con cierto detalle los conceptos necesarios para entender los procedimientos utilizados en la obtención de resultados. En la sección 3.1 presentamos cómo se realiza el cálculo de la reflectancia y la transmitancia de un recubrimiento óptico en multicapa. Las ecuaciones deducidas se utilizarán a lo largo del trabajo tanto para la determinación de constantes ópticas como para el diseño de

recubrimientos. En la sección 3.2 se describen los dos métodos que hemos utilizado para determinar las constantes ópticas de los materiales estudiados. En la sección 3.3 describimos cómo se ha efectuado la recopilación de información procedente de la literatura para poder determinar la parte real del índice de refracción a partir de las medidas de transmitancia en un intervalo espectral ancho.

El capítulo 4 describe los resultados experimentales obtenidos en lo referente a las constantes ópticas. Este capítulo contiene una sección por cada material caracterizado, donde se describen las medidas y cálculos realizados.

En el capítulo 5 podemos encontrar una descripción de los distintos recubrimientos ópticos diseñados, preparados y caracterizados en el laboratorio del GOLD. De nuevo hay una sección dedicada a cada uno de ellos.

Las conclusiones del trabajo se presentan en el capítulo 6, junto con algunas propuestas de continuidad del trabajo realizado.

Por último, las constantes ópticas calculadas se han recopilado en el Apéndice.

1. Introduction

Radiation propagating through an optical instrument undergoes modifications at every surface between two different media. When these surfaces are simple frontiers, their reflectance and transmittance usually are not satisfactory. In order to modify these values and to obtain reflectance and transmittance values that suit the instrument requirements, optical coatings are used. These devices are composed of one or more thin films deposited onto the previously mentioned surfaces, and their operation is based on interference phenomena. Therefore, film thicknesses and radiation wavelength are of the same order of magnitude.

Optical coating design is performed by means of an adequate selection of the nature, number, thickness and arrangement of the constituent films, and it can be used to increase or reduce the reflectance or transmittance of the surface where they are deposited, modify the dependence of those quantities with wavelength, incidence angle or polarization state, divide light beams or combine them, etc.

First references on optical coatings are probably those from the end of the 19th century¹, when transmittance optimization of optical systems was done by means of a thorough surface polishing in order to reduce roughness. A detailed study showed that the index of refraction of the external layer of old optical elements that had been polished that way was larger than the bulk glass index, and formed an “antireflecting coating”. During WWII a great technical development in the field of optical coatings

was driven by a need to increase the optical quality of instruments for long distance observation, as binoculars or periscopes. From that time the use of optical coatings has spread to the point that today they are present in practically all optical instruments.

As major applications of these systems it is worth mentioning antireflecting coatings, narrow band transmission filters and lossless partially reflecting mirrors, that are extremely valuable in laser devices. Some examples of recent contributions are the use of multilayer filters in optical fiber communications to flatten the erbium-doped fiber amplifiers gain spectrum², the design of active optical coatings where the optical properties of the films depend on external factors (temperature, radiation intensity, applied voltage,...)³ and the use of the so-called chirped mirrors for broadband dispersion control in femtosecond lasers⁴. Nonetheless, most of the advance has taken place in the visible and infrared spectral regions, whereas the number of contributions in spectral regions with shorter wavelengths, as far and extreme ultraviolet and soft x rays (FUV/EUV and SXR[§]), has been considerably lower.

Until the 80s, the development of optical systems for the FUV/EUV had remained in a secondary place with regard to the one performed in other spectral regions because of the optical properties displayed by matter in the mentioned spectral range. These properties will be discussed in the following section. Availability of intense radiation sources emitting in spectral ranges corresponding to wavelengths shorter and shorter (synchrotron facilities, free electron lasers, laser-induced plasma sources, high harmonic generation attosecond sources, ...) explains the growing interest from the scientific community and the importance of FUV/EUV applications. As an example, the use of radiation with wavelength around 13 nm in projection lithography systems will allow microelectronics industry to continue doubling the speed of processors every two years. Moreover, the atomic resonances of many elements are located in this interval, and therefore knowledge of optical properties of materials in the FUV/EUV may provide valuable information on their atomic structure. In a similar way, laboratory plasmas, interstellar medium and many other objects in the universe emit radiation in this spectral range, and therefore it is possible to obtain physical information about those media through observations performed in the FUV/EUV. This is the case of

[§] In this work we will refer to the EUV (Extreme UltraViolet) and FUV (Far UltraViolet), as the electromagnetic spectral regions with wavelengths going from 10 to 105 nm and from 105 to 200 nm, respectively. The SXR (Soft X-Rays) interval corresponds to wavelengths from ~1 to 10 nm. Nonetheless, there is no universal definition for these intervals, and the mentioned limits can vary among different authors in the literature.

Earth's atmosphere observations at the OII spectral line at 83.4 nm, which provide physical data on the ionosphere electron density. Another case is Sun's emission corresponding to the Lyman- α HI line, whose polarization direction is sensible to the intensity of the solar magnetic field.

In the recent past the astrophysical community has been demanding the launch of space telescopes devoted to perform FUV/EUV observations to study the interstellar medium and other objects as stellar atmospheres, quasars, white dwarfs, supernovae, etc⁵. These studies will be an opportunity to clarify several phenomena as the chemical enrichment of the universe, star formation, sun-like stars evolution and its influence on planetary systems, among others. WSO/UV is one of these telescopes, that will be launched in the following years, and that will be provided with, among other components, FUV, UV and visible band filters for imaging, and a primary broad band mirror with high reflectance in the same spectral range.

The use of even shorter wavelengths, within the SXR spectral range, promises the development of novel techniques, as high resolution microscopy in the water window (λ from 2.3 to 4.4 nm), where it will be possible to image biological tissues thanks to oxygen and hydrogen transparency combined with the strong carbon absorption.

1.1. Special features of optical coatings in the FUV/EUV

In the FUV/EUV the optical properties of materials present certain special features, which explain the above mentioned delay in instrumentation development comparing to other spectral regions. The optical properties of a material can be described mathematically through the so-called optical constants n and k , unified to form a single wavelength dependant complex quantity, the complex index of refraction $\mathcal{N} = n + ik$. Both the direction and the phase velocity of radiation change after the propagation between two media. The real part of the index of refraction describes this change. Absorption is described by the imaginary part. For shorter wavelengths in the FUV/EUV, the direction of propagation is almost unaffected by the propagation through a discontinuity between two media, which mathematically means that the real part of the index of refraction of materials approaches unity. Moreover in this spectral range all materials, including air, are very absorbent, and the absorption coefficient $4\pi k / \lambda$

becomes large (where λ is the incident radiation wavelength in vacuum). Both circumstances, that n values approach unity and that extinction coefficient values are high, make impossible the use of conventional optics that work through refraction (lenses).

A possible alternative to conventional lenses is the use of mirrors. However, in the FUV/EUV this approach presents the problem that the normal incidence reflectance of all materials is low, except for the case of non-oxidized aluminum for wavelengths longer than ~ 83 nm. After exposure to the atmosphere aluminum quickly oxidize and its reflectance is low at wavelengths shorter than ~ 200 nm. Therefore, optical systems working in normal incidence are not efficient if reflectance is not enhanced.

At glancing incidence the reflectance of all materials approaches unity, but this type of optics present several difficulties. As the angle of incidence measured from the normal increases, the mirrors cross section decreases, and in order to increase the collecting area is necessary to use very large mirrors, with the subsequent cost increment. Moreover, glancing incidence optics present more aberrations than systems working in normal incidence, that force the use of complicated configurations or aspheric mirrors, very difficult to manufacture.

Then, it is convenient to find a way to improve the normal incidence reflectance of mirrors in the FUV/EUV. The solution to this problem depends in which sub range within this region we are working. In the region with shorter wavelengths (10 – ~ 50 nm), the aforementioned problem was solved in the 70s^{6,7}, by means of the use of coatings formed by alternating a great number of two-material periods. This configuration is similar to the quarter wave multilayers used in the visible region, but in this case the thickness of the more absorbent material is reduced in order to decrease absorption losses. Taking advantage of the multiple reflections occurring inside the coating, relatively high reflectances have been obtained in spite of the absorptive nature of materials. Skulina *et al.*⁸ obtained a $\sim 70\%$ reflectance at 11.3 nm by using 70 periods in a Mo and Be multilayer, and Uspenskii *et al.*⁹ obtained a 36% reflectance at 48.1 nm by using a 10 period multilayer formed by Sc and Si.

The approach explained in the previous paragraph is not at all so effective in the spectral range from ~ 50 y 105 nm, because in this interval radiation is completely absorbed after travelling a few tens of nanometers across any material. In this range the number of layers in a coating has to be reduced with respect to the previous case, and

the reflectance increase is also reduced. In fact, there are very few publications dedicated to improve surface reflectance through the use of multilayer coatings from ~50 to 105 nm¹⁰⁻¹⁴.

For wavelengths from 105 and 200 nm, where non-oxidized aluminum presents high normal reflectance, there are a number of transparent materials that can be used as protective layers to avoid aluminum oxidation¹⁵ and preserve its high reflectance.

The aforementioned high absorption of materials in the FUV/EUV explains that the development of coatings working by transmission is also very restricted. Below 105 nm, where radiation is absorbed after traveling some tens of nanometers across any material, conventional substrates are not usable. An alternative consists on substrates formed by a thin film composed of a material with enough mechanical strength and with an acceptable transmittance, or on a self-supported coating. For wavelengths longer than 105 nm, where there are a few transparent materials, it is possible to use similar designs to the ones used in other spectral regions¹⁶, even though this statement is less true the more we approach to 105 nm, because the number of materials with adequate properties is drastically reduced.

The difficulties outlined above for the development of efficient optical coatings in the FUV/EUV can be extended to other devices as polarizers, detectors, radiation sources, and any optical element working in this spectral range.

In the precedent paragraphs we have presented a general frame where this thesis work has been performed, and we have clarified which are the interests and challenges that the development of optical coatings involves in the FUV/EUV. Among the multiple possible working lines, we have choose the optical characterization of materials in the whole FUV/EUV range and the development of optical coatings in the spectral region from 50 to 200 nm, insisting on the efficiency improvement for wavelengths lower or near to 120 nm.

1.2. Optical coatings for the spectral range 50 – 200 nm: Literature review

The first scientific contributions in the spectral range from 50 to 200 nm, that occurred during the 50s and 60s, were aimed to obtain a high normal reflectance in the FUV^{15,17,18}. At that time it was found out that it was possible to preserve the high

reflectance of non-oxidized Al by means of protecting it with a thin layer of MgF₂. This type of mirrors displayed a high reflectance for wavelengths longer than the MgF₂ transmission limit or cut-off wavelength, located at 115 nm. Protective LiF thin films instead of MgF₂ were also used to extend the high reflectance interval down to the cut-off wavelength of LiF, located at ~105 nm¹⁹. Since those pioneering works, there have been very few contributions to improve the response of these mirrors, apart from the ones derived from the improvement of vacuum technology. The work from Larruquert and Keski-Kuha²⁰ is an exception, because the authors proposed the use of the ion beam sputtering technique (IBS) for the preparation of MgF₂ films, instead of the traditionally used deposition technique, that was thermal evaporation. The proposed modification gave rise to an improvement on the mirrors efficiency in the short wavelength range near 120 nm.

At wavelengths shorter than the LiF transmission limit, normal incidence broad band mirrors have been obtained by coating surfaces with a single layer of different materials. Until the end of the 70s these materials were Ir²¹, Pt²², Os²³, Rh¹⁵ and Au²⁴. Later on it was discovered that SiC deposited by chemical vapour deposition (CVD) presents a high normal reflectance (Choyke *et al.*²⁵), and that SiC (Keski-Kuha *et al.*²⁶) and B₄C (Keski-Kuha and Blumenstock²⁷) deposited by IBS also display, to a lesser extent, high normal reflectance values when compared to most materials. These materials are today the most common alternative used to obtain a high broad band normal reflectance from ~50 to 105 nm. However, Larruquert and Keski-Kuha¹¹ have proposed a promising multilayer design, which consists in three layers of Al, MgF₂ and SiC, that presents higher normal reflectance than the single coatings composed of SiC deposited by IBS in a spectral band that goes from 57.9 to 121.6 nm. Larruquert *et al.*¹⁰ prepared bilayers of Ir overcoated with Al that provided an increase in normal reflectance with respect to single Al layers for wavelengths below ~83 nm. This configuration had been proposed decades before by Hass y Hunter²⁸, and is effective only if it is possible to avoid the quick oxidation of Al.

Another type of optical coatings that has been developed for the EUV was designed to obtain a high reflectance at 83.4 nm and at the same time a low reflectance at 121.6 nm, with no attention paid to the response of the coating in the rest of the FUV/EUV interval. These mirrors were composed of three layers of Al, MgF₂ and Ni in the case of Chakrabarti *et al.*²⁹ and of three layers of Al, MgF₂ and Mo in the case of

Larruquert and Keski-Kuha³⁰. In a similar way, Edelstein³¹ proposed multilayers designed to reflect 102.6 nm and reject 83.4 nm.

As for the preparation of selective coatings in the FUV, it is possible to find many works in the literature, performed in general during the 60s and 70s. Band pass filters working both in transmission and in reflection have been proposed, and also some others formed by the combination of transmission and reflection filters³². Most of the transmission filters were composed of metallic and dielectric layers, whereas most of the reflection filters were all-dielectric^{33 - 35}. The most successful design in the case of transmission filters has been the Fabry-Perot type, that was introduced in the FUV by Schroeder³⁶, and that has provided the best reject out of band among all the designs. Filters with single (Refs. 36, 37, 38, 39 and 40) and double (Refs. 36, 38, 41 and 42) cavities have been prepared, and also filters with first (Refs. 36, 37, 38, 39, 40, 41 and 42) and second order (Refs. 37 and 40) cavities. There have also been some designs of transmission filters composed of metallic and dielectric layers that did not belong to the Fabry-Perot⁴³ type, all-dielectric transmission filters¹⁶ and metal-dielectric reflection filters⁴⁴.

In the EUV, there have been very few band pass filter designs centered between 50 and 105 nm. As far as we know, self-supported transmission filters formed by Sn⁴⁵ and Sn/C⁴⁶ around 60 nm and by In⁴⁷ and In/Sn⁴⁶ around 80 nm have been used. As for reflection filters in this interval, filters composed of Si/Tb, SiC/Tb, Si/Nd and Si/Gd optimized to present maximum normal reflectance around 60 nm^{12 - 14} and of B₄C/La optimized around ~92 nm¹³. The spectral region going from ~70 to 90 nm is the most difficult one because here the lack of stable and relatively transparent materials is even stronger than in the rest of the FUV/EUV range (In is a rather transparent material but it is very unstable).

The almost total lack of transparent materials in the FUV/EUV makes that there is a small amount of optical coating designs for applications different than the above mentioned broad band mirrors in normal incidence and filters. For example, reflection polarizers were studied from a theoretical point of view by Hunter⁴⁸ in the 70s, and they have been prepared experimentally by Hamm *et al.*⁴⁹ in a study about the reflectance of Au and Ag layers, and more recently by Gottwald *et al.*⁵⁰ by using a MgF₂ thin film deposited onto a glass substrate and by Yang *et al.*⁵¹ in a configuration where three mirrors were coated with multilayers formed by three layers of Au, SiC and Au.

In the previous description, that is not intended to be exhaustive, designs that work in wavelengths near 200 nm have not been included because the higher amount of transparent materials makes possible the use of designs similar to the usual ones for the visible and infrared spectral ranges. This spectral region has a great interest today because the new generation of projection lithography techniques for the manufacture of smaller microprocessors has already started to work at a wavelength of 193 nm, in the FUV.

1.3. Objectives of this work

1. The preparation of optical coatings requires the precise knowledge of the optical constants of the constituent materials. In the FUV/EUV there exist many materials that have been characterized inadequately, and many others that have not been characterized at all. This is because the optical properties depend strongly on the exposure to even tiny doses of air. Moreover, optical properties in the FUV/EUV depend also on the preparation conditions. Therefore, our first objective was the optical characterization of several materials that were candidates to present interesting optical properties in the FUV/EUV, i.e. high reflectance and/or low absorption.

The selected materials were SiC, lanthanides Sc^{**}, Yb y Ce, B and SiO. SiC was studied because it is one of the materials with higher normal reflectance in the EUV, and it had not been studied *in situ* (with no exposure to the atmosphere) before this work. The lanthanides were selected because they are candidates to present a local absorption minimum in the EUV for wavelengths somewhat larger than the absorption edges O₂ and O₃ (M₂ and M₃ in the case of Sc). B was selected as a high normal reflectance candidate, considering that other simple elements placed nearby in the periodic table (Si, C, Al) and some compounds of those (SiC, B₄C) present high normal reflectance in regions of the EUV above 50 nm. Finally, the compound SiO was characterized because it combines good mechanical properties with a relatively high transparency in the EUV. The combination of these qualities makes this material very interesting as a thin film substrate and as a protective layer.

Two different methods were used for the determination of the optical constants of materials. One of them employs reflectance versus incidence angle measurements

** Actually Sc is not a lanthanide, but it has very similar chemical properties, so that it is usually considered as one of them.

performed in two perpendicular planes of incidence, while the other one uses transmittance measurements carried out on films with varied thickness. The method that uses transmittance measurements requires the measurements to be performed in a spectral range as broad as possible, so these measurements were performed in synchrotron facilities.

2. The second objective of this study was the preparation of broad band mirrors with high normal reflectance and of bandpass filters in the spectral range with wavelengths from 50 to 200 nm, with the aim of improving the efficiency of previously existing coatings and of developing novel ones. This will help to provide the Grupo de Óptica de Láminas Delgadas (in the following we shall refer to the group and laboratories with the acronym GOLD) with a varied catalogue of competitive coatings that in the future can be used for specific applications. It is worth mentioning here that one of the objectives of GOLD is to supply the scientific community with coatings for a wide range of instruments working in the FUV/EUV.

We have prepared Al and MgF₂ bilayers, which are one of the most frequently used coatings in the FUV to obtain a high normal reflectance above ~115 nm. In particular, we have observed a decrease in the reflectance of the coatings after short periods of atmosphere exposure that, as far as we know, had not been studied in detail before, despite the extended use of this type of coatings. We have also analyzed the influence of the deposition technique on the reflectance of the bilayers.

We have prepared reflecting multilayers for the EUV based on Al, MgF₂ and SiC with the aim of reproduce the results from the scarce literature, which consists of only one publication.

We have prepared Al and MgF₂ filters designed to obtain narrow transmittance bands centered at wavelengths above ~120 nm. This type of filters exists commercially, but there is scarce information in scientific articles related to their specific properties and ageing. We have studied the change of the coatings response after modifications in the deposition techniques, number and thickness of the layers and after ultra high vacuum heating of prepared samples.

Finally, we have designed, prepared and characterized an original multilayer composed of Al, Yb and SiO layers that provides a narrow band normal reflectance centered around 80 nm, and that can be tuned by means of variations of the film

thicknesses. The only precedent of a reflection filter centered in a relatively similar wavelength is the one proposed in reference 13, which was centered at ~ 92 nm.

After the design and preparation of the coatings, reflectance and/or transmittance measurements were performed *in situ*. *In situ* characterization of the coatings has been an original contribution. Measurements were performed also after different ageing periods.

1.4. Structure of the report

After this introductory chapter, chapter 2 reports on the techniques and instrumentation used along the development of this thesis. The fundamentals of the experimental techniques that have been used are described in section 2.1, and the main features of the experimental equipment are summarized in section 2.2: the ultra high vacuum system for the preparation and *in situ* characterization of optical coatings in the FUV/EUV, located at GOLD laboratories at the Instituto de Física Aplicada (IFA, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC), BEAR (ELETTRA synchrotron) and 6.3.2 (ALS synchrotron) beamlines, and finally the spectrometers from the Departamento de Metrología (IFA), and the available equipment at the Servicio de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X, Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP), CSIC.

Chapter 3 describes in detail the concepts that are necessary to understand the procedures used to obtain the experimental results. Section 3.1 explains the reflectance and transmittance calculation of a multilayer coating. The obtained equations will be used to determine the optical constants and to design several coatings. Section 3.2 describes the methods used for optical constants determination. Section 3.3 describes the compilation from the literature that was performed in order to determine the real part of the index of refraction from transmittance measurements in a broad spectral range.

Chapter 4 presents the experimental study on the optical constants, with one section devoted to each of the materials, where the performed measurements and calculations are exposed.

Chapter 5 describes the different optical coatings that have been designed, prepared and characterized at GOLD. There is a section for each of the developed coatings.

The conclusions of the work are presented in chapter 6, along with some proposals for the continuity of the work.

Finally, the calculated optical constants are compiled in the Appendix.

Referencias

- ¹ A. Macleod, "The early days of optical coatings", *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 779-783 (1999).
- ² P. G. Verly, "Design of a robust thin-film interference filter for erbium-doped fiber amplifier gain equalization", *Appl. Opt.* **41**, 3092-3096 (2002).
- ³ E. V. Strounina, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, "Optically active sulfonated polyanilines", *Synthetic Metals* **106**, 129-137 (1999).
- ⁴ R. Szpöcs, K. Ferencz, C. Spielmann, F. Krausz, "Chirped multilayer coatings for broadband dispersion control in femtosecond lasers", *Opt. Lett.* **19**, 201-203 (1994).
- ⁵ A. I. Gómez de Castro, W. Wamsteker, M. Barstow, N. Brosch, N. Kappelmann, W. Kollatschny, D. de Martino, I. Pagano, A. Lecavelier des Etangs, D. Ehenreich, D. Reimers, R. González, F. Najarro, J. Linsky, "Fundamental problems in astrophysics", *Astrophys. Space Sci.* **303**, 133-145 (2006).
- ⁶ E. Spiller, "Low-Loss reflection coatings using absorbing materials", *Appl. Phys. Lett.* **20**, 365-367 (1972).
- ⁷ E. Spiller, "Reflective multilayer coatings for the far uv region", *Appl. Opt.* **15**, 2333-2338 (1976).
- ⁸ K. M. Skulina, C. S. Alford, R. M. Bionta, D. M. Makowiecki, E. M. Gullikson, R. Soufli, J. B. Kortright, J. H. Underwood, "Molybdenum/beryllium multilayer mirrors for normal incidence in the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **34**, 3727-3730 (1995).
- ⁹ Y. A. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, V. Y. Fedotov, "High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm", *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998) y Y.A. Uspenskii, V.E. Levashov, A.V. Vinogradov, A.I. Fedorenko, V.V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, S. Mrowka, F. Schafers, "Sc-Si normal incidence mirrors for a VUV interval of 35-50 nm", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **448**, 147-151 (2000).
- ¹⁰ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Nonoxidized Al-overcoated Ir bilayers with high reflectance in the extreme ultraviolet above 50 nm", *Opt. Eng.* **41**, 1418-1424 (2002).
- ¹¹ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm", *Appl. Opt.* **38**, 1231-1236 (1999).
- ¹² D. L. Windt, J. F. Seely, B. Kjornrattanawanich, Y. A. Uspenskii, "Terbium-based extreme ultraviolet multilayers", *Opt. Lett.* **30**, 3186-3188 (2005).
- ¹³ J. F. Seely, Y. A. Uspenski, B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, "Coated photodiode technique for the determination of the optical constants of reactive elements: La and Tb", *Proc. SPIE* **6317**, 63170T-1 (2005).
- ¹⁴ B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, "Optical constants determination of neodymium and gadolinium in the 3 nm to 100 nm wavelength range", *Proc. SPIE* **6317**, 63170U (2006).
- ¹⁵ G. Hass, R. Tousey, "Reflecting coatings for the extreme ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 593-602 (1959).
- ¹⁶ M. Zukic, D. G. Torr, J. F. Spann, M. R. Torr, "Vacuum ultraviolet thin films. 2. Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters", *Appl. Opt.* **29**, 4293-4302 (1990).
- ¹⁷ P. H. Berning, G. Hass, R. P. Madden, "Reflectance-increasing coatings for the vacuum ultraviolet and their applications", *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 586-597 (1960).
- ¹⁸ L. R. Canfield, G. Hass, J. E. Waylonis, "Further studies on MgF₂-overcoated aluminium mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **5**, 45-50 (1966).
- ¹⁹ J. T. Cox, G. Hass, J. E. Waylonis, "Further studies on LiF-overcoated aluminum mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **7**, 1535-1540 (1968).
- ²⁰ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Far ultraviolet optical properties of MgF₂ films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al", *Opt. Commun.* **215**, 93-99, (2003).
- ²¹ G. Hass, G. F. Jacobus, W. R. Hunter, "Optical properties of evaporated iridium in the vacuum ultraviolet from 500 Å to 2000 Å", *J. Opt. Soc. Am.* **57**, 758-762 (1967).
- ²² W. R. Hunter, D. W. Angel, G. Hass, "Optical properties of evaporated platinum films in the vacuum ultraviolet from 2200 Å to 150 Å", *J. Opt. Soc. Am.* **69**, 1695-1699 (1979).
- ²³ J. T. Cox, G. Hass, J. B. Ramsey, W. R. Hunter, "Reflectance and optical constants of evaporated osmium in the vacuum ultraviolet from 300 to 2000 Å", *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 435-438 (1973).
- ²⁴ D. L. Windt, W. C. Cash, Jr., M. Scott, P. Arendt, B. Newnam, R. F. Fisher, A. B. Swartzlander, "Optical constants for thin films of Ti, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt, and Au from 24 Å to 1216 Å", *Appl. Opt.* **27**, 246-278 (1988) y R. Canfield, G. Hass, W. R. Hunter, "The optical properties of evaporated gold in the vacuum ultraviolet from 300 Å to 2000 Å", *J. Phys.* **25**, 124-128 (1964).

-
- ²⁵ W. J. Choyke, R. F. Farich, R. A. Hoffman, "SiC, a new material for mirrors. 1: High power lasers; 2: VUV applications", *Appl. Opt.* **15**, 2006 – 2007 (1976).
- ²⁶ R. A. M. Keski-Kuha, J. F. Osantowski, H. Herzig, J. S. Gum, A. R. Toft, "Normal incidence reflectance of ion beam deposited SiC films in the EUV", *Appl. Opt.* **27**, 2815-2816 (1988).
- ²⁷ G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, "Ion-beam-deposited boron carbide coatings for extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **33**, 5962-5963 (1994).
- ²⁸ G. Hass, W. R. Hunter, "Calculated reflectance of aluminum-overcoated iridium in the vacuum ultraviolet from 500 Å to 2000 Å", *Appl. Opt.* **6**, 2097-2100 (1967).
- ²⁹ S. Chakrabarti, J. Edelstein, R. A. M. Keski-Kuha, "Reflective coating of 834 Å for imaging O⁺ ions", *Opt. Eng.* **33**, 409-413 (1994).
- ³⁰ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings for narrow-band imaging in the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **40**, 1126-1131 (2001).
- ³¹ J. Edelstein, "Reflection/Suppression coatings for 900 – 1200 Å radiation", *Proc. SPIE* **1160**, 19-25 (1989).
- ³² M. Zukic, D. G. Torr, J. Kim, J. F. Spann, M. R. Torr, "Filters for the International Solar Terrestrial Physics mission far-ultraviolet imager", *Opt. Eng.* **32**, 3069-3074 (1993).
- ³³ M. Zukic, D. G. Torr, "Multiple reflectors as narrow-band and broadband vacuum ultraviolet filters", *Appl. Opt.* **31**, 1588-1596 (1992).
- ³⁴ A. Malherbe, "Multidielectric components for the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **13**, 1276 (1974).
- ³⁵ J. H. Park, M. Zukic, M. Wilson, C. E. Keffer, D. G. Torr, R. B. Hoover, "Design and fabrication of multilayer reflective filters for a Ritchey-Chretien Lyman α telescope", *Opt. Eng.* **35**, 1479-1482 (1996).
- ³⁶ D. J. Schroeder, "Interference transmission filters for the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 1380-1386 (1962).
- ³⁷ B. Bates, D. J. Bradley, "Interference filters for the far ultraviolet (1700 Å to 2400Å)", *Appl. Opt.* **5**, 971-975 (1966).
- ³⁸ A. Malherbe, M. Guillard, "Réalisation industrielle de filtres interférentiels pour l'ultra-violet lointain", *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **1**, 401-404 (1970).
- ³⁹ D. H. Harrison, "MDM bandpass filters for the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **7**, 210 (1968).
- ⁴⁰ E. Spiller, "Interference filters for the ultraviolet and the surface plasmon of aluminum", *Appl. Opt.* **13**, 1209-1215 (1974).
- ⁴¹ E. T. Fairchild, "Interference filters for the VUV (1200-1900 Å)", *Appl. Opt.* **12**, 2240-2241 (1973).
- ⁴² A. Malherbe, "Interference filters for the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **13**, 1275-1276 (1974).
- ⁴³ P. W. Baumeister, "Bandpass filters for the ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 911-914 (1965).
- ⁴⁴ J. F. Osantowski, A. R. Toft, "Broadband ultraviolet reflectance filters for space applications", *Appl. Opt.* **12**, 1114-1115 (1973).
- ⁴⁵ K. Codling, R. P. Madden, W. R. Hunter, D. W. Angel, "Transmittance of tin films in the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 189-192 (1966).
- ⁴⁶ S. Chakrabarti, S. Bowyer, F. Paresce, J. B. Franke, A. B. Christensen, "Long term variability of transmission of thin In-Sn and Sn-C films for EUV instrumentation", *Appl. Opt.* **21**, 3417-3418 (1982).
- ⁴⁷ W. R. Hunter, D. W. Angel, R. Tousey, "Thin films and their uses for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 891-898 (1965).
- ⁴⁸ W. R. Hunter, "Design criteria for reflexion polarizers and analyzers in the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **17**, 1259-1270 (1978).
- ⁴⁹ R. N. Hamm, R. A. MacRae, E. T. Arakawa, "Polarization studies in the vacuum ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1460-1463 (1965).
- ⁵⁰ A. Gottwald, F. Bridou, M. Cuniot-Ponsard, J. M. Desvignes, S. Kroth, U. Kroth, W. Paustian, M. Richter, H. Schöppe, R. Thornagel, "Polarization-dependent vacuum-ultraviolet reflectometry using elliptically polarized synchrotron radiation", *Appl. Opt.* **46**, 7797-7804 (2007).
- ⁵¹ M. Yang, C. Cobet, N. Esser, "Tunable thin film polarizer for the vacuum ultraviolet and soft x-ray spectral regions", *J. Appl. Phys.* **101**, 053114 (2007).

2. Técnicas y equipos experimentales

En este capítulo se describen las técnicas y los equipos experimentales que han sido utilizados a lo largo de la tesis doctoral. En la sección 2.1 se expone el fundamento de cada una de las técnicas experimentales utilizadas. Estas técnicas son: la deposición de láminas delgadas y multicapas por evaporación y *sputtering*, la caracterización óptica a través de la medida de la reflectancia y la transmitancia de las muestras, el control y la medida de los espesores de las láminas depositadas, la determinación de su densidad y la determinación de su composición por medio de la utilización de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Por último, se ha incluido un apartado en el que se describe la preparación de sustratos en lámina delgada.

En la sección 2.2 se describen los equipos experimentales que se han utilizado. Gran parte del trabajo experimental se llevó a cabo en los laboratorios de GOLD, en el IFA, CSIC. El equipo principal de estos laboratorios, que se describe en primer lugar, es un sistema de ultra alto vacío (*Ultra High Vacuum*, UHV) destinado a la preparación y caracterización de recubrimientos ópticos en el intervalo espectral comprendido entre 50 y 200 nm. En este equipo se prepararon gran parte de las muestras estudiadas y se realizaron medidas *in situ* de transmitancia y reflectancia, estudios de envejecimiento, exposiciones controladas a distintos gases y calentamientos. También en GOLD se realizaron las medidas de espesor y densidad, y la preparación de sustratos en lámina delgada. El resto de los experimentos se realizó en su mayoría en las estaciones

experimentales de las líneas de haz BEAR del sincrotrón ELETTRA y 6.3.2 del sincrotrón ALS, que se describen en segundo lugar. En la línea BEAR se prepararon muestras por evaporación térmica, se midió *in situ* su transmitancia, y se realizaron análisis de la composición por XPS. En la línea 6.3.2 se realizaron medidas de transmitancia sobre muestras que habían sido preparadas previamente en el laboratorio GOLD. Una pequeña parte de las medidas se realizó en otros equipos, de los que hablaremos en último lugar: las medidas de reflectancia y transmitancia en los intervalos ultravioleta cercano (*Near UltraViolet*, NUV), visible (VIS) e infrarrojo cercano (*Near InfraRed*, NIR), que se realizaron en dos espectrofotómetros del Departamento de Metrología del IFA, y la determinación de la composición de láminas de B, que se realizó a través del Servicio de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X que opera en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP) del CSIC.

2.1. Técnicas experimentales

2.1.1. Deposición de láminas delgadas

A continuación resumimos las características principales de las técnicas de deposición de láminas delgadas que se han utilizado en este trabajo. Todas ellas se engloban en lo que se conoce como técnicas de deposición en fase vapor (*Physical Vapour Deposition*, PVD), en las que la lámina delgada se obtiene al condensarse en la superficie de un sustrato el vapor del material que se quiere depositar. Para obtener este vapor a partir del material sólido se recurre al calentamiento por efecto Joule o al bombardeo con partículas energéticas que en general pueden ser electrones, iones o fotones. El proceso de deposición ha de realizarse en vacío para evitar la oxidación de los materiales, la dispersión de los átomos o moléculas del material depositado mediante choques con las moléculas de la atmósfera y para aumentar la pureza de las láminas depositadas. Las técnicas de preparación de láminas delgadas utilizadas en este trabajo han sido la evaporación térmica por efecto Joule o convencional (ETC), la evaporación por bombardeo con electrones (EBE) y el *sputtering* de haz de iones (*Ion Beam Sputtering*, IBS).

- *Evaporación térmica convencional (ETC):*

En el caso de la ETC, el material que se va a depositar se coloca en un recipiente conductor, denominado fuente de evaporación, por el que se hace circular una corriente eléctrica. La temperatura de la fuente, y por lo tanto del material que contiene, se incrementa por efecto Joule hasta que la presión de vapor del material sea adecuada para obtener el ritmo de deposición de trabajo. El ritmo de deposición adecuado se obtiene para presiones de vapor comprendidas entre 0.1 y 1 Pa. Aunque habitualmente se denomina a esta técnica evaporación, en realidad el material puede ser evaporado o sublimado, dependiendo de si la temperatura de trabajo está por encima o por debajo de la temperatura de fusión, respectivamente. Los conductores utilizados habitualmente para la fabricación de las fuentes de evaporación son metales de muy elevado punto de fusión, como W, Mo y Ta. Típicamente, con este tipo de fuentes se puede llegar hasta temperaturas de entre 1800 y 2100 K. La elección del material y de la forma de la fuente de evaporación dependen del material que se vaya a depositar. En la figura 2.1 se puede ser un esquema de este proceso de deposición.

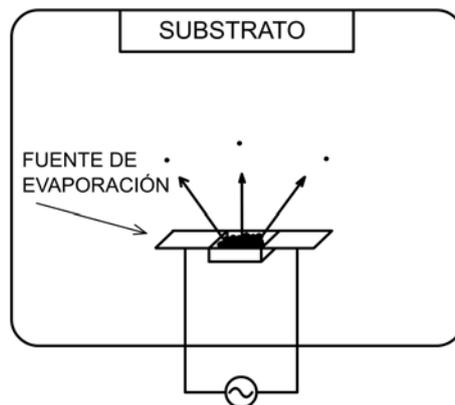


Figura 2.1. Esquema de la técnica de deposición de láminas delgadas denominada evaporación térmica convencional (ETC).

- *Evaporación por bombardeo con electrones (EBE):*

Este tipo de evaporación se realiza habitualmente utilizando un cañón de electrones, que focaliza los electrones emitidos por un filamento a alta tensión en el material que se quiere depositar. En la figura 2.2 se puede ver un esquema de este procedimiento. En el cañón de electrones que hemos utilizado en este trabajo el material se coloca en el interior de un forro, que se adapta muy ajustado en la cavidad de un crisol de cobre refrigerado por agua. Esto permite aumentar mucho más la temperatura del material que la del crisol, pudiéndose alcanzar valores de hasta ~3000 K, que son

inalcanzables con las fuentes de evaporación descritas en el apartado anterior. Por ello la EBE se suele utilizar en lugar de la ETC para depositar materiales de alta temperatura de fusión. El material del que se compone el forro se elige en función del material que se va a evaporar, pudiendo ser de cobre, grafito, carbono vítreo y otros.

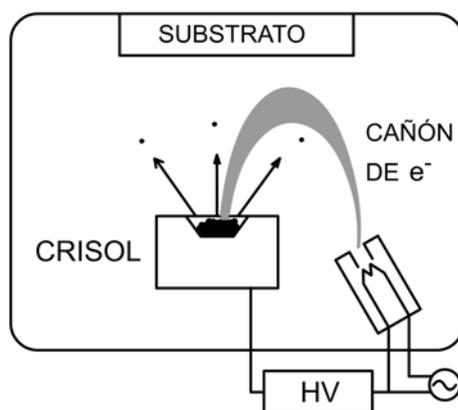


Figura 2.2. Esquema de la técnica de deposición de láminas delgadas denominada evaporación por bombardeo con electrones (EBE) con cañón.

Una variante de esta técnica, que se ha utilizado en este trabajo, consiste en calentar mediante el bombardeo con electrones un crisol que contiene el material a depositar. En este caso las limitaciones en cuanto a la temperatura máxima alcanzable son las mismas que en el caso de la ETC. La fuente que hemos utilizado se denomina TriCon¹, y fue diseñada para la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA. En esta fuente, un filamento de Ta rodea un crisol de Ta, W o Mo, dentro del cual se introduce el material que se va a evaporar o sublimar. Se hace pasar una corriente a baja tensión por el filamento, del cual se extrae una corriente de electrones hacia el crisol, que se encuentra a alta tensión positiva. De esta manera el flujo de electrones calienta el crisol y como consecuencia el material que contiene, a diferencia del cañón de electrones descrito anteriormente, en el que el flujo de electrones incide directamente sobre el material. Las ventajas de esta fuente respecto a las fuentes convencionales de ETC, que fueron descritas anteriormente, son una menor desorción durante las evaporaciones y una mayor estabilidad térmica.

- *Sputtering por haz de iones (IBS):*

La técnica de *sputtering* consiste en hacer incidir iones sobre una pieza maciza del material que se va a depositar, denominada blanco. Los iones energéticos transfieren parte de su momento a los átomos del blanco, que son arrancados y se depositan en un

substrato situado enfrente. Existen distintos tipos de deposición por *sputtering* dependiendo de la fuente utilizada para generar los iones. En el caso la técnica utilizada en este trabajo, denominada *sputtering* por haz de iones, se utiliza un cañón que produce un haz de iones colimado o focalizado que incide sobre la muestra formando cierto ángulo. En la figura 2.3 se ha esquematizado el funcionamiento de esta técnica de deposición. Los iones provienen de un gas, típicamente Ar u otro gas noble, aunque también se pueden utilizar especies reactivas si es necesario. Para evitar que los iones que forman el haz se repelan entre sí, y que en el caso de materiales aislantes el blanco se cargue positivamente, es necesario utilizar un neutralizador, que aporta cargas negativas (electrones) al haz de iones positivos.

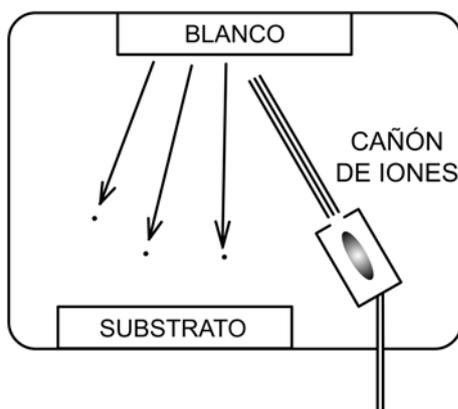


Figura 2.3. Esquema de la técnica de deposición de láminas delgadas denominada *sputtering* de haz de iones.

2.1.2. Caracterización óptica

La caracterización óptica de láminas delgadas y multicapas se ha realizado en este trabajo mediante la medida de la transmitancia y la reflectancia de las mismas. Como veremos, la determinación experimental de estas cantidades permite no sólo la caracterización de los recubrimientos preparados, sino también la determinación de las constantes ópticas de los materiales. Se han realizado medidas en distintos equipos y en los intervalos SXR, FUV/EUV, NUV, VIS y NIR.

- *Medida de la reflectancia:*

La reflectancia de una muestra es el cociente entre la intensidad de la radiación que refleja y la intensidad de la radiación incidente. Nosotros nos referiremos con este

término a la radiación reflejada en la dirección especular, no a la posible radiación esparcida en todo el hemisferio de incidencia (*scattering*).

Las radiaciones incidente y reflejada no se pueden medir simultáneamente. Para poder determinar la reflectancia se recurre a distintas soluciones, que se aplican de igual manera a las medidas de transmitancia. La más sencilla consiste en alternar varias medidas de la intensidad reflejada/transmitida y de la intensidad incidente. Este es el tipo de medida que se realiza en el equipo experimental de GOLD descrito en la sección 2.2.1. Otra posible solución consiste en disponer de una señal de referencia que sea proporcional a la señal incidente. Las señales reflejada/transmitida y de referencia se determinan simultáneamente, de manera que es posible determinar la señal incidente a partir de la señal de referencia. Este es el método utilizado en las líneas de haz BEAR y 6.3.2, donde se utiliza como referencia la corriente de electrones del anillo de almacenamiento del sincrotrón o en el caso de la línea de haz BEAR la corriente emitida por efecto fotoeléctrico por una rejilla interpuesta en el camino de la luz a la salida del monocromador. Por último, se puede dividir el haz en dos haces iguales, de manera que siempre se pueda medir la intensidad reflejada/transmitida con uno de los haces y la intensidad incidente con el otro. Los espectrofotómetros que se han utilizado en este trabajo corresponden a este tipo de configuración, denominada de doble haz.

- *Medida de la transmitancia:*

De un modo análogo a la reflectancia, la transmitancia se define como el cociente entre la intensidad transmitida por una muestra y la intensidad incidente. La discusión acerca de las distintas formas de determinar la intensidad transmitida y la incidente es idéntica a la que se ha expuesto en el apartado anterior para el caso de las medidas de reflectancia.

- *Substratos utilizados:*

En este trabajo se han utilizado varios tipos de substratos dependiendo de las medidas ópticas realizadas y del intervalo espectral en estudio. En el caso de recubrimientos donde sólo nos interesa la radiación reflejada, las láminas se depositan sobre substratos cuadrados de vidrio flotado y pulido de la casa Precision Glass and Optics, de 50.8 mm de lado y 3 mm de espesor. Estos substratos tienen una rugosidad nominal de 0.5 nm (RMS), y son totalmente opacos a la radiación FUV/EUV.

En cambio, cuando nos interesa determinar la transmitancia de las muestras estudiadas en el FUV/EUV, es necesario utilizar substratos transparentes en dicho intervalo espectral. En el caso de medidas de transmitancia en longitudes de onda mayores que 105 nm, se utilizan substratos de LiF y MgF₂ de grado UV adquiridos en la casa Crystran Ltd, que son transparentes en longitudes de onda mayores que 105 nm y 115 nm, respectivamente. Estos substratos tienen un grosor de 1 mm y un área de 12×12 mm². En su región de transparencia, los substratos de MgF₂ presentan menor absorción que los de LiF, y son más estables en contacto con vapor de agua, por lo que se prefieren a los de LiF siempre que el intervalo espectral de estudio corresponda a longitudes de onda mayores que 115 nm.

En el intervalo espectral FUV/EUV el material que transmite hasta longitudes de onda más cortas es el LiF, por lo que para efectuar medidas de transmitancia en longitudes de onda menores que 105 nm no se pueden utilizar substratos con espesores macroscópicos, que absorberían completamente la radiación. En lugar de éstos se pueden utilizar substratos en lámina delgada. En este trabajo hemos preparado substratos en lámina delgada formados por una lámina delgada de C de ~12 nm de espesor sustentada sobre una rejilla metálica. En la sección 2.1.6 se describe la técnica de preparación de estos substratos.

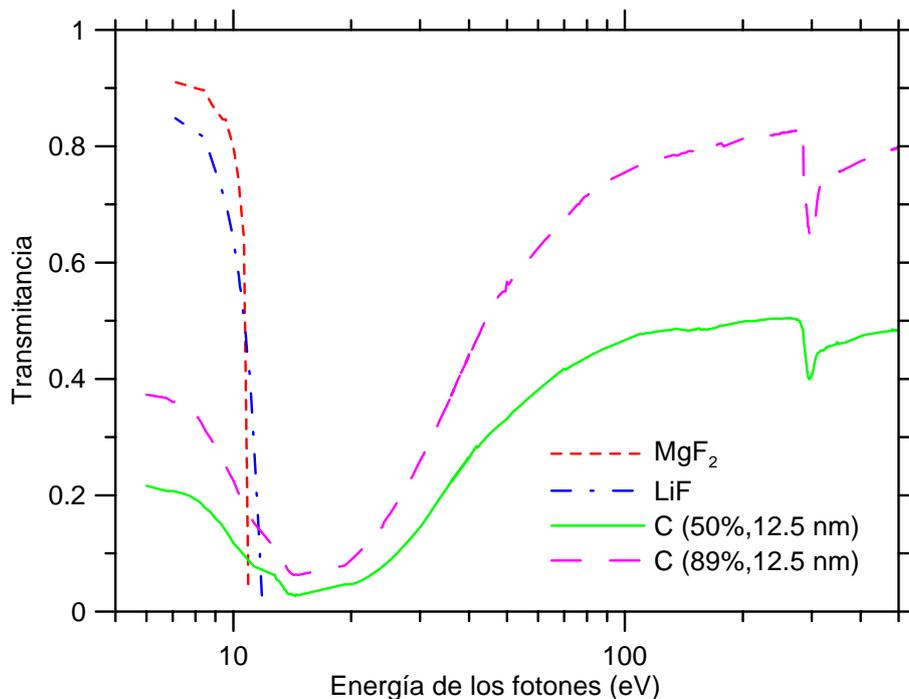


Figura 2.4. Transmitancia de algunos de los substratos de MgF₂, LiF y de lámina de C utilizados en este trabajo. En los substratos de lámina de carbono se indica entre paréntesis el área abierta porcentual de la rejilla utilizada y el espesor de la lámina de C.

En la figura 2.4 se muestra la transmitancia típica de los substratos de MgF_2 y LiF que fueron empleados en este trabajo. También se han representado las transmitancias de algunos de los substratos de lámina de C utilizados. La transmitancia se ha representado en función de la energía de los fotones en los intervalos espectrales FUV/EUV y SXR. La equivalencia entre la energía de los fotones y la longitud de onda de la radiación es $\lambda(\text{nm})=1239.842/E(\text{eV})$. Se aprecia claramente la imposibilidad de utilizar substratos convencionales por debajo de la longitud de onda de corte del LiF , donde la radiación es totalmente absorbida. En los substratos de lámina de C se aprecian claramente las absorciones correspondientes al borde de absorción C L situado entre 15 y 20 eV y al borde de absorción C K situado en 284.2 eV (véase la aclaración de la sección 2.1.5 sobre la nomenclatura utilizada para designar los bordes de absorción).

2.1.3. Control y determinación de los espesores

El control de los espesores de las láminas durante la preparación de las muestras se ha realizado en este trabajo utilizando microbalanzas de cuarzo. Como veremos, este control proporciona durante la deposición de las muestras una aproximación del espesor real, que siempre que sea posible ha de ser determinado con más exactitud después de cada deposición. Esto se realiza en nuestro caso tras la extracción de las muestras del equipo de vacío, utilizando la técnica interferométrica de Tolansky^{2, 3}. La interferometría de Tolansky también se utiliza para calibrar las microbalanzas de cuarzo.

- *Microbalanzas de cuarzo:*

Estos dispositivos están constituidos por un cristal de cuarzo refrigerado que se coloca en el interior de la cámara de deposición. Como el cuarzo es un material piezoeléctrico, se puede utilizar como oscilador. Al depositar una lámina sobre el cuarzo, la frecuencia de resonancia de éste disminuye, y esta variación depende linealmente del aumento de masa, y por lo tanto del espesor depositado. Esto se cumplirá siempre que la variación total de frecuencia sea pequeña comparada con la frecuencia original. La electrónica de control de la microbalanza, conocidos la densidad y el llamado *Z ratio* del material depositado, transforma la variación de frecuencia de resonancia en el espesor del depósito. El *Z ratio* es un parámetro que relaciona las propiedades elásticas del material que se deposita con las del cuarzo.

El ritmo de deposición sobre una superficie depende de la distancia entre dicha superficie y la fuente de evaporación y de $\cos\Theta$, donde Θ es el ángulo que forman la normal a la superficie y el eje de simetría de la fuente (habitualmente la vertical). Por lo tanto la separación geométrica entre la microbalanza y el substrato dará lugar a la deposición de láminas con espesores diferentes. Por ello la microbalanza ha de colocarse lo más cerca posible del substrato. Aún así, será necesario determinar el denominado *factor de geometría*, que es el cociente entre el espesor depositado en el substrato, determinado en nuestro caso por interferometría de Tolansky, y el espesor depositado en la microbalanza. La electrónica de la microbalanza permite incorporar el factor de geometría, de manera que una vez realizada una calibración inicial, el espesor proporcionado en adelante será bastante parecido al espesor de la lámina depositada sobre el substrato. Sin embargo, existen diversas razones por las que la lectura de estos medidores no debe tomarse como un valor definitivo. A lo largo de sucesivas deposiciones, la distribución espacial del vapor del material depositado puede cambiar, de manera que ya no sea válido el factor de geometría determinado inicialmente. Esto podría ocurrir, por ejemplo, al disminuir la cantidad del material contenido en una fuente de evaporación térmica o al cambiar la forma de la superficie de un blanco de *sputtering*. Otras posibles causas de error en la lectura de una microbalanza de cuarzo son las variaciones de temperatura y el envejecimiento. Por ello es recomendable determinar el espesor de las láminas depositadas utilizando adicionalmente la técnica interferométrica de Tolansky, que describiremos a continuación.

- *Interferometría de Tolansky:*

La técnica interferométrica de Tolansky para la determinación de espesores utiliza las franjas de interferencia que se producen al iluminar una cuña de aire entre dos superficies reflectantes. Esta técnica se aplica *ex situ*, es decir, cuando las muestras ya han sido extraídas del equipo de vacío. Para que la observación de las franjas de interferencia proporcione el espesor de la lámina depositada, es necesario que exista un escalón abrupto en el depósito. Este escalón se obtiene durante la preparación de las muestras colocando en un lado del substrato una hoja metálica afilada a modo de máscara. Cuando el substrato es de dimensiones pequeñas, como los substratos utilizados para la determinación de la transmitancia, se utiliza un testigo de vidrio rectangular colocado cerca del substrato sobre el que a su vez se coloca la máscara.

En la figura 2.5 se puede ver un esquema de la cuña que se produce al poner en contacto un vidrio plano, que tiene un recubrimiento parcialmente reflectante, con la muestra o testigo donde se ha producido el escalón. El vidrio plano ha de ser parcialmente reflejante para permitir la iluminación del conjunto a su través. Si las dos superficies son suficientemente planas y están iluminadas con luz monocromática desde el infinito, se produce un patrón de finas franjas oscuras paralelas a la arista de la cuña y localizadas en ésta que se observa por reflexión, cuya separación es igual a $\lambda/2$, donde λ es la longitud de onda con la que se está iluminando. En nuestro caso la iluminación proviene de una lámpara de Na ($\lambda = 589.3$ nm, que corresponde a la semisuma de cada una de las líneas de un doblete).

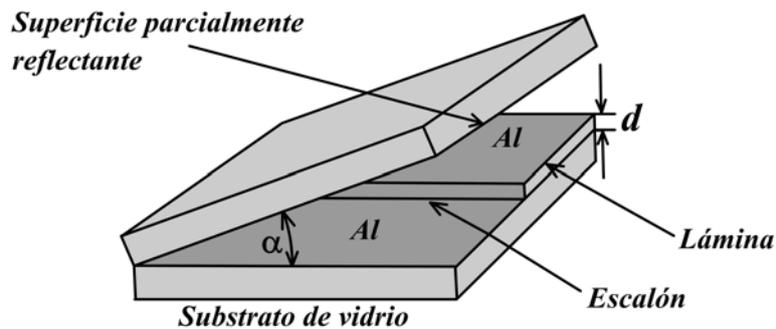


Figura 2.5. Esquema de la cuña de aire entre dos superficies en contacto. El substrato opaco se coloca debajo, y encima del mismo se apoya una superficie parcialmente reflectante. El ángulo que forman las dos superficies, exagerado en la figura, es α , y el espesor de la lámina problema es d .

Al observar las franjas con ayuda de una lupa binocular, el campo de observación se elige de modo que el escalón se sitúe en el centro del campo. Esto se traduce en dos patrones de franjas idénticos desplazados por un salto abrupto, que se debe al desfase existente entre la radiación reflejada en cada una de las dos zonas de la muestra situadas a los lados del escalón. Dicho desfase depende de la diferencia de espesor y de la diferencia de las constantes ópticas de las zonas a ambos lados del escalón. Recubrir toda la muestra con un metal elimina el desfase debido a la diferencia de constante ópticas, al tiempo que nos permite trabajar con reflectancias más altas y obtener franjas de interferencia más finas. Por ello tras la extracción de la muestra o testigo del equipo de vacío, la región donde se encuentra el escalón se recubre con una lámina delgada de Al. El recubrimiento reproduce fielmente el escalón presente en la muestra, aunque hace inservible la región recubierta para usos posteriores. Por último, la determinación del desplazamiento entre los dos patrones de franjas respecto de la

separación entre las franjas proporciona el espesor de la lámina. La incertidumbre absoluta de las medidas de espesor obtenidas utilizando esta técnica se estima en ± 1 nm.

- *Determinación de espesores por ajuste de la transmitancia en altas energías:*

La técnica interferométrica de Tolansky presenta el inconveniente de que la muestra problema ha de ser extraída del equipo de vacío para la determinación de su espesor. En el capítulo 4 veremos que hemos caracterizado algunos materiales muy reactivos (Sc, Yb y Ce) en la línea de haz BEAR del sincrotrón ELETTRA. Como la reacción de estos materiales con la atmósfera podría producir un cambio en el espesor de las láminas o alterar la superficie del material hasta el punto de hacerla inutilizable para medidas interferométricas, hemos utilizado las medidas de transmitancia realizadas *in situ* en la región espectral SXR para determinar el espesor de las láminas de Sc, Yb y Ce. Esto se puede hacer porque en la región espectral SXR con energías de los fotones del orden de $10^2 - 10^3$ eV, y lejos de los bordes de absorción, las constantes ópticas de los materiales se pueden obtener con bastante exactitud a partir de la base de datos del *Center for X-Ray Optics*⁴ (CXRO). A partir de estas constantes ópticas se puede obtener por cálculo la transmitancia de un material en función del espesor y ajustar éste por comparación con las medidas experimentales.

2.1.4. Determinación de la densidad

En general, la densidad de un material en lámina delgada es inferior a la del mismo material cuando se encuentra en forma masiva. Esta disminución depende del material, de la técnica utilizada para preparar la lámina y de los parámetros utilizados en la deposición. Las técnicas de deposición por *sputtering* suelen proporcionar láminas más densas que las técnicas de evaporación debido a la mayor energía que poseen los átomos al llegar a la superficie del sustrato.

En este trabajo hemos obtenido la densidad de varios materiales en lámina delgada mediante la determinación de la masa de láminas de volumen conocido. El procedimiento consiste en depositar una lámina delgada del material cuya densidad se quiere conocer sobre una hoja de papel de Al que se ha pesado previamente. Este pedazo de papel envuelve parcialmente durante la deposición un sustrato de vidrio que sirve a la vez de soporte y de testigo de área y espesor. A continuación se determina la masa del conjunto formado por la lámina y el papel de Al, lo que por sustracción de la

masa del papel proporciona la masa de la lámina. La balanza utilizada en las medidas de masa tiene una incertidumbre de ± 0.01 mg, y las láminas cuya densidad se ha medido en este trabajo tenían masas comprendidas entre ~ 0.5 y 3.5 mg. El espesor se mide por interferometría de Tolansky y el área utilizando un comparador óptico.

2.1.5. Caracterización de la composición: Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica espectroscópica conocida como espectroscopía fotoelectrónica de rayos X o XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) se fundamenta en el análisis de los electrones emitidos por los átomos del material en estudio cuando éste se ilumina con un haz de fotones de alta energía⁵. El impacto de estos fotones produce la ionización del material, que emite electrones cuya energía es característica del nivel atómico del que proceden, y por lo tanto del elemento químico.

Para que un fotón de energía E_p pueda ionizar un átomo extrayendo un electrón de un nivel determinado, su energía ha de ser mayor que la energía de ligadura E_B de dicho nivel. La sección eficaz de la ionización depende de la energía del fotón incidente, que ha de ser significativamente mayor que la energía de ligadura para que el proceso de ionización sea eficiente ($E_p > \sim 5 \cdot E_B$). La energía cinética del electrón emitido será $E_c = E_p - E_B$. Las variaciones en el estado de oxidación del material, en el entorno molecular, y en la posición de los átomos en la red cristalina producirán cambios en la energía de ligadura de los niveles, que se traducirán en un desplazamiento de las energías de los máximos del espectro XPS. Por lo tanto la técnica XPS sirve para caracterizar no sólo la concentración de los átomos presentes en una muestra, sino también su estado químico.

Dado que los electrones emitidos en el seno del material se recombinan tras recorrer una cierta distancia (igual al recorrido libre medio), sólo es posible detectar electrones provenientes de los átomos más superficiales, situados entre 0.5 y 2 nm de profundidad. Sin embargo, la utilización de un cañón de iones para eliminar capas superficiales permite la realización de análisis XPS en profundidad.

Esta técnica ha de realizarse en UHV para evitar la dispersión de los electrones antes de llegar al detector y la contaminación superficial de los materiales analizados. Para obtener fotones con energías suficientemente altas se utilizan fuentes de rayos X. Éstas pueden utilizar la emisión discreta de un ánodo de Al o Mg, o bien un haz de

rayos X monocromático en una instalación sincrotrón. La determinación de la energía de los electrones detectados se realiza con la ayuda de un analizador de electrones, que por medio de campos electromagnéticos hace llegar al detector solamente aquellos electrones con energía cinética dentro de cierta ventana de energías (E , $E + \Delta E$) variable. En la figura 2.6 se puede ver un esquema del funcionamiento de la técnica XPS.

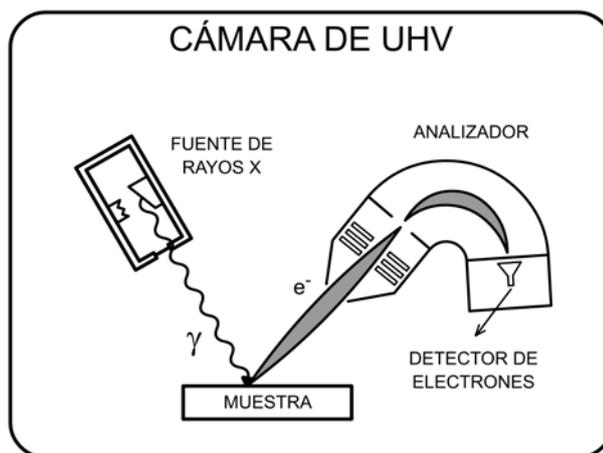


Figura 2.6. Esquema del funcionamiento de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para el análisis de la composición de muestras.

El análisis del espectro XPS, que es la distribución de los electrones emitidos en función de su energía cinética, se realiza determinando la energía central y el área de los máximos existentes. La energía de cada máximo está asociada a un elemento en un estado químico, y su área al número de átomos por unidad de volumen.

Cabe aquí un pequeño apunte acerca de la notación utilizada para designar los máximos en los espectros XPS, que además también se utiliza para designar los bordes de absorción presentes en las curvas de transmitancia o del coeficiente de extinción en altas energías obtenidas en el capítulo 4. Un máximo de un espectro XPS se designa con la letra del elemento que lo produce seguida de la nomenclatura del nivel atómico del que proceden los electrones de ese máximo. De forma similar, un máximo de absorción presente en la transmitancia o en el coeficiente de extinción de un material en altas energías se designa con el símbolo del elemento seguido del nivel atómico al que pertenece el electrón responsable de la absorción. Los niveles atómicos se denotan asociándoles una letra que corresponde al número cuántico principal n . Así, cuando n toma los valores $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, la letra utilizada es K, L, M, N, \dots , respectivamente. Además, se utiliza un subíndice numérico para designar los distintos niveles que

comparten el mismo número cuántico principal, siendo el número más pequeño el correspondiente a la mayor de las energías de ligadura. Así, el símbolo K corresponde al nivel fundamental, $n = 1$. Los símbolos L_1 , L_2 y L_3 corresponden, respectivamente, a los niveles atómicos con número cuántico principal $n = 2$ y $l = 0, j = 1/2$, $l = 1, j = 1/2$ y $l = 1, j = 3/2$. La secuencia continúa de forma similar para $n > 2$.

2.1.6. Preparación de sustratos en lámina delgada

En este trabajo hemos utilizado sustratos consistentes en una lámina delgada de C depositada sobre una rejilla de Ni que aporta la necesaria resistencia mecánica. El C es el material que hemos elegido porque forma láminas continuas con un espesor de tan solo 5 nm e incluso menor, con pocos agujeros y relativamente resistentes. En la práctica, para asegurar la robustez de la lámina y disminuir la presencia accidental de roturas, hemos utilizado un espesor de entre 10 y 12.5 nm. También se han preparado láminas autosoportadas de monóxido de silicio con objeto de realizar medidas de su transmitancia utilizando este mismo procedimiento.

Tipo	Casa	Área abierta	barra	agujero	espesor
750	Stork-Veco	50%	8 μm	25 μm	8-9 μm
333	InterNet, Inc.	70%	12.5 μm	64 μm	10 μm
117	InterNet, Inc.	88.60%	12.7 μm	203 μm	15 μm

Tabla 2.1. Características de las rejillas de Ni utilizadas en los sustratos de lámina de C.

La técnica para depositar las láminas de C en las rejillas es la misma que se utiliza para la preparación de soportes para muestras en microscopía electrónica⁶. En primer lugar se cubre la rejilla con una lámina de colodión. Para ello se deja caer una gota de colodión disuelto en acetato de amilo en un recipiente con agua destilada. La disolución se extiende instantáneamente sobre la superficie del agua y, cuando se evapora el disolvente, se forma una película de colodión que queda flotando en la superficie del agua. Previamente se ha introducido la rejilla en el recipiente, que se extrae ahora desde debajo de la lámina de colodión, para que éste quede encima. Así, la lámina de colodión cubre por completo y uniformemente la rejilla. Tras el secado de la muestra, se deposita por EBE una lámina de C sobre el colodión soportado por la rejilla. Finalmente, se disuelve el colodión para dejar solamente la película de carbono. El

colodión se disuelve colocando la muestra sobre papel de filtro impregnado en acetato de amilo. Este proceso de disolución se realiza tres veces para asegurar la eliminación completa del colodión. En la tabla 2.1 se muestran las características de las distintas rejillas que se han utilizado en este trabajo. La clasificación de las mismas se realiza en función del número de períodos (barra + agujero) por pulgada.

2.2. Equipos experimentales utilizados en este trabajo

2.2.1. Equipo de deposición de láminas delgadas y reflectometría del Grupo de Óptica de Láminas Delgadas

El equipo de deposición de láminas delgadas y reflectometría de GOLD está destinado a la preparación y caracterización óptica de recubrimientos ópticos para el intervalo espectral con longitudes de onda comprendidas entre 50 y 200 nm. Los sistemas experimentales destinados a la realización de medidas de reflectometría en este intervalo espectral presentan ciertas peculiaridades, derivadas de la ya comentada alta absorción de todos los materiales. Por un lado, la propagación de la radiación ha de realizarse en vacío, ya que incluso el aire es absorbente. Además, las propiedades de los materiales en lámina delgada en el FUV/EUV pueden cambiar al entrar en contacto incluso con dosis muy pequeñas de aire, por lo que es importante que las medidas se realicen en sistemas de UHV. La preparación de las muestras debe entonces realizarse en el mismo equipo que la caracterización, para que las muestras no sean expuestas a la atmósfera en ningún momento. En este caso hablamos de medidas realizadas *in situ*.

El equipo experimental del grupo GOLD, que se ha esquematizado en planta en la figura 2.7, reúne todas las características anteriores. La primera versión de este equipo fue construida en el período 1986 – 1990, y a partir de entonces ha sido ampliado progresivamente^{7,8,9}. En su origen se trataba de un equipo destinado a la preparación y caracterización óptica *in situ* y en UHV de láminas delgadas de Al sin oxidar en el intervalo espectral FUV/EUV^{7,10,11}. La reflectancia en incidencia normal del Al es muy alta en longitudes de onda por encima de 83 nm, pero se degrada enormemente tras la exposición a especies oxidantes. La motivación de aquella investigación era aprovechar la incomparable reflectancia del Al sin oxidar en longitudes de onda por encima de 83 nm para obtener espejos de alta eficiencia.

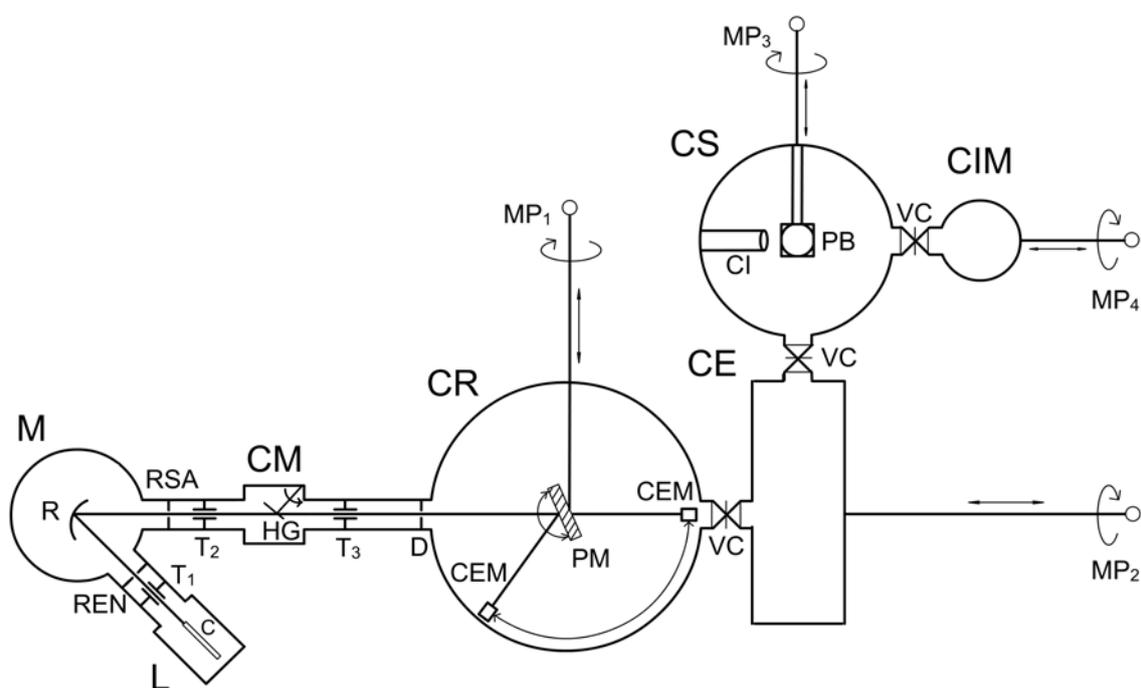


Figura 2.7. Esquema en planta del equipo de UHV destinado a la deposición y caracterización óptica *in situ* en el FUV/EUV de recubrimientos ópticos. C, capilar y electrodo; L, lámpara; M, monocromador; R, red de difracción; REN, rendija de entrada; RSA, rendija de salida; CM, cámara de modulación; HG, hoja giratoria; D, diafragma; CR, cámara de reflectometría; CEM, detector multiplicador de electrones; MP₁, MP₂, MP₃, MP₄, manipuladores de muestras; PM, portamuestras; T₁, T₂, T₃, tubos de baja conductancia; CE, cámara de evaporaciones; CS, cámara de *sputtering*; CI, cañón de iones; PB, portablancos; CIM, cámara de introducción de muestras; VC, válvula de compuerta.

El equipo disponía de un sistema de oxidación controlada mediante oxígeno molecular y atómico, que permitía simular el envejecimiento de los recubrimientos de Al en un hipotético telescopio espacial situado en una órbita de baja altura. La especie oxidante más abundante en esas órbitas es el oxígeno atómico, aunque también hay trazas de oxígeno molecular. En la primera etapa se extrajeron conclusiones importantes sobre la posibilidad de evaporar láminas de Al en órbita y posteriormente realuminizar los espejos, cuando su envejecimiento lo requiriese^{12,13}.

En etapas posteriores fueron ampliándose las posibilidades y objetivos del equipo experimental, entre los que cabe destacar el intento de preservación de la reflectancia del Al mediante la utilización de una capa protectora de C₆₀⁹, la utilización de bicapas de Ir y Al para mejorar la reflectancia de este último por debajo de 83 nm¹⁴ y, ya fuera de la investigación sobre láminas de Al, el estudio de las propiedades ópticas de láminas delgadas de haluros alcalinos de interés como fotocátodos en detectores de radiación FUV/EUV¹⁵ y la caracterización óptica de materiales altamente reactivos, como el Sc¹⁶ y el Yb¹⁷.

En la figura 2.8 se puede ver una fotografía de todo el equipo. El equipo se compone de distintas cámaras de UHV conectadas entre sí, y se puede dividir en dos partes, una dedicada a la reflectometría en el FUV/EUV, y la otra a la deposición de materiales en lámina delgada y al tratamiento de las muestras.

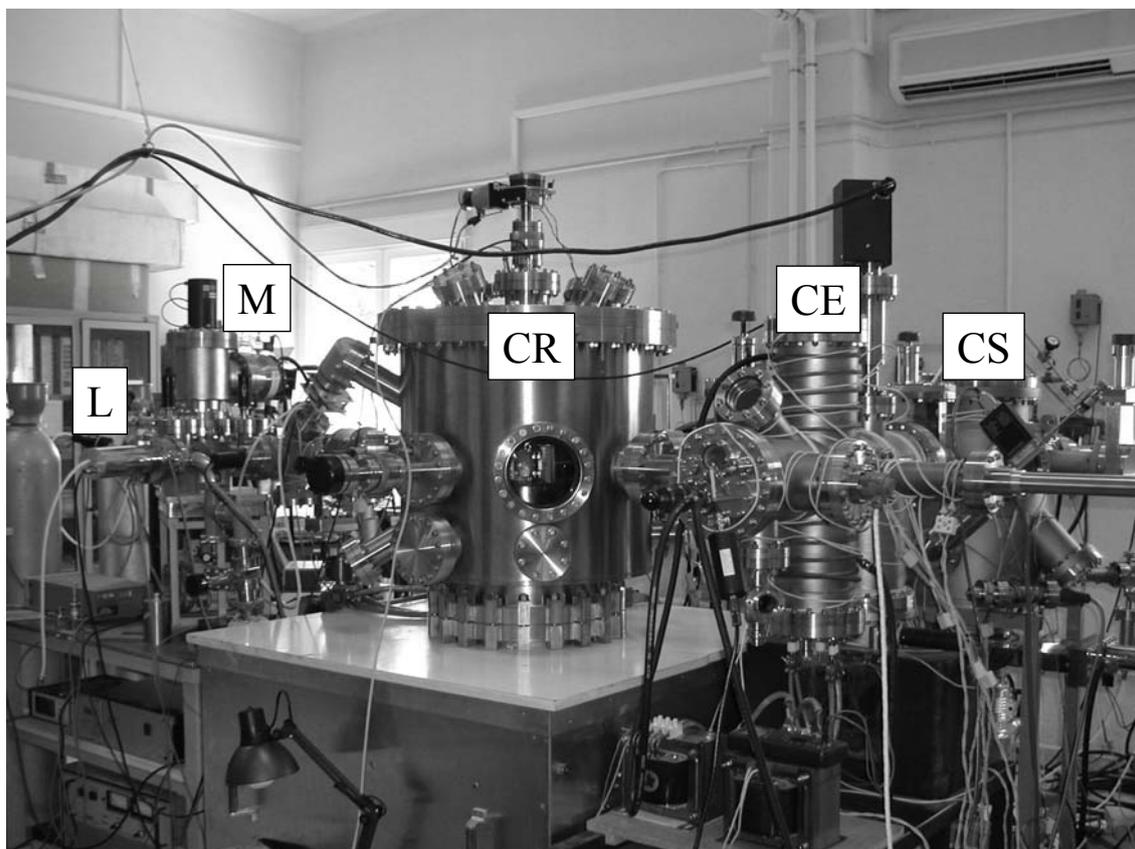


Figura 2.8. Fotografía del equipo experimental de UHV de GOLD. Destacamos algunos de los elementos más importantes: De derecha a izquierda se encuentran la cámara de sputtering (CS), la cámara de evaporaciones (CE), la cámara de reflectometría (CR), el monocromador (M) y la lámpara (L).

En la sección 2.2.1.I describimos la parte del equipo dedicada a la reflectometría, y en la sección 2.2.1.II la parte dedicada a la preparación de las muestras. A continuación hablaremos de la utilidad de la cámara de introducción de muestras en la sección 2.2.1.III, de cómo se realiza el transporte de las muestras en el interior del equipo en la sección 2.2.1.IV, y del horneado del sistema en la sección 2.2.1.V.

2.2.1.I. Reflectometría

A continuación describimos la parte del equipo dedicada a la reflectometría. Para ello seguiremos el mismo camino que la radiación, que se genera en la lámpara, pasa luego por el monocromador, después por la cámara de modulación y finalmente llega a la cámara de reflectometría.

- *Fuente de radiación (L):*

La fuente de radiación ultravioleta es una lámpara de descarga capilar y cátodo hueco (modelo CSW-772 de la casa Acton Research Corporation) de 500 W de potencia y que trabaja con un flujo continuo de gas. Entre 50 y 105 nm no existe ningún material que transmita la radiación, así que no se puede utilizar una ventana de separación que evite el paso de este gas desde la lámpara al resto del sistema. Para reducir drásticamente el flujo de gas que llega al reflectómetro se utiliza un sistema de vacíos diferenciales, que será descrito más adelante en esta misma sección. La lámpara dispone de una bomba rotatoria de 20.5 m³/h, una válvula de regulación para la entrada de gases y un manómetro tipo Pirani.

El espectro del haz emitido con esta lámpara, compuesto en general por líneas discretas, viene dado por la emisión del gas que fluye a su través. Los gases nobles además emiten radiación continua proveniente de transiciones moleculares en algunas bandas espectrales. Sin embargo, la excitación de ese continuo requiere una elevada presión en la lámpara, la cual es incompatible con nuestro sistema de vacíos diferenciales en la mayoría de los casos. Únicamente hemos podido utilizar el continuo del He, situado entre 60 y 100 nm, trabajando a una presión medida por el manómetro de la lámpara de ~60 Pa. El resto de gases nobles requiere presiones muy superiores¹⁸.

La selección de los gases se basa principalmente en la existencia de emisión discreta o continua entre 50 y 200 nm. Además, los gases utilizados deben ser tan inertes como sea posible. Esta condición garantiza que la pequeña fracción de gas que alcanza la cámara de reflectometría durante las medidas no reaccione con los materiales en estudio. Por último, la descarga obtenida debe ser estable. En ocasiones, para obtener una descarga estable es necesario utilizar mezclas de gases. Así, un gas que por sí sólo produce una descarga inestable puede proporcionar una estable cuando forma parte de una mezcla determinada de gases, como es el caso del nitrógeno en la lámpara utilizada

en este trabajo. Los valores típicos de la presión en la lámpara están comprendidos entre 10 y 100 Pa.

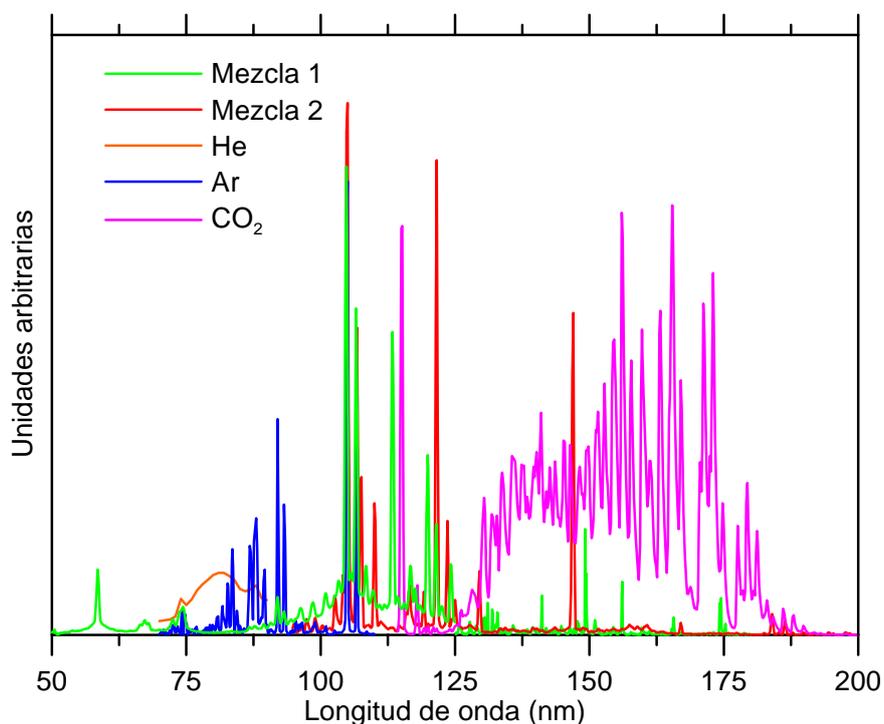


Figura 2.9. Espectros obtenidos con la lámpara de descarga capilar para distintos gases puros o en mezcla.

Para obtener el máximo número de líneas espectrales que cubran el intervalo entre 50 y 200 nm, se utilizó una mezcla de gases (Mezcla 1) compuesta por el 93% de He, el 3% de Ar, el 3% de Ne y el 1% de N₂ y otra (Mezcla 2) compuesta por el 86% de Ar, el 3% de Ne, el 3% de Kr, el 3% de He, el 3% de Xe y el 2% de H₂. Además de estas mezclas, se emplearon gases puros: He, Ar y CO₂. En la figura 2.9 se han representado los espectros correspondientes a los distintos gases, donde hay que tener en cuenta que dichos espectros se tomaron en condiciones distintas de presión en la lámpara y tensión aplicada al detector.

Como se dijo antes, para evitar tanto como sea posible que los gases introducidos en la lámpara lleguen a la cámara de reflectometría, y dado que la utilización de una ventana no es posible en el intervalo espectral entre 50 y 200 nm, se utiliza un sistema de vacíos diferenciales. Dicho sistema consiste en una serie de tubos de baja conductancia que se introducen entre las diferentes cámaras en las posiciones indicadas en la figura 2.7 (T₁, T₂ y T₃), y que se complementan con la utilización de bombes independientes en la lámpara, el monocromador, la cámara de modulación y la

cámara de reflectometría. De este modo se limita de forma severa el flujo de gases pero se permite el paso de la luz.

La conductancia de un tubo depende de sus dimensiones, de la naturaleza del gas utilizado y de la forma de la sección del tubo (circular, rectangular, ...) ¹⁹. Los tubos empleados en este equipo tienen conductancias de 0.05 – 0.08 l/s para Ar y de 0.24 – 0.25 l/s para He. Con este sistema se obtiene un gradiente de presiones que va desde 10 a 100 Pa en la sección de la lámpara donde se encuentra el manómetro hasta $\sim 10^{-7}$ Pa en el reflectómetro, con presiones intermedias en el monocromador y la cámara de modulación. Es importante destacar que aunque la presión total en el reflectómetro durante las medidas sea de $\sim 10^{-7}$ Pa, la contribución principal a esta presión proviene de los gases inertes introducidos en la lámpara. La presión parcial de especies oxidantes, es decir de oxígeno y vapor de agua, es menor que 10^{-8} Pa.

- *Monocromador (M):*

La selección de la longitud de onda se lleva a cabo con un monocromador de UHV, modelo UHVM-502T-B de la casa Acton Research Corporation, cuyos brazos forman un ángulo de 64°. La distancia focal es de 0.2 m, y la apertura f/4.5. Consta de una red de difracción cóncava, holográfica, y corregida de aberraciones, de 1200 líneas/mm, que está optimizada en el primer orden de difracción. La dispersión lineal recíproca es de 4 nm por mm. Se han utilizado redes de difracción recubiertas con Ir y con Al/MgF₂, que proporcionan, respectivamente, reflectancias mayores por debajo y por encima de 120 nm. La anchura de las rendijas de entrada y salida se puede variar entre 5 μ m y 3 mm. El bombeo en esta cámara se realiza con una bomba turbomolecular de 200 l/s apoyada por una rotatoria de 16 m³/h.

Aunque la lámpara emite radiación no polarizada, la red de difracción introduce cierto grado de polarización desconocido *a priori*. En nuestro equipo, el grado de polarización se puede determinar utilizando medidas de reflectancia realizadas en dos planos perpendiculares entre sí. El proceso de determinación del grado de polarización se detalla en la sección 3.2.2.

- *Cámara de modulación (CM):*

La cámara de modulación, situada entre el monocromador y la cámara de reflectometría, cumple la finalidad de modular la señal mediante el giro sincronizado de

dos cruces coaxiales, una situada en el interior de la cámara para la modulación de la radiación FUV/EUV y otra situada en el exterior. La cruz exterior interrumpe periódicamente el haz de luz emitido por un diodo emisor de luz, que es detectado por un fotodiodo. La señal de dicho fotodiodo (S_F) constituye una referencia por tener la misma modulación que la señal que llega al reflectómetro (S_R). Un amplificador de tipo *lock-in* se encarga de extraer de la señal S_R , que es muy ruidosa, la componente que tenga la misma modulación que la señal de referencia S_F . El bombeo de esta cámara se realiza mediante una bomba turbomolecular de 200 l/s apoyada por una rotatoria de 8 m³/h, y la presión se controla con un manómetro de tipo Bayard-Alpert.

- *Cámara de reflectometría (CR):*

La cámara de reflectometría es una cámara cilíndrica de 60 cm de diámetro que está situada inmediatamente después de la cámara de modulación en el sentido de propagación de la luz. En ella se pueden realizar medidas de transmitancia y reflectancia en función del ángulo en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí. El bombeo se realiza mediante una bomba iónica tríodo de 240 l/s y otra de sublimación de titanio provista de panel criogénico, de manera que la presión base en esta cámara es de 10^{-8} Pa después de un horneado a 470 K. La necesidad de hornear el sistema, así como el procedimiento, se explica en una sección posterior. La presión total se controla con un manómetro de ionización tipo Bayard-Alpert. La cámara está equipada con un manipulador de precisión de la serie EM 200 de la casa Thermionics Northwest, donde se aloja el portamuestras. Este manipulador permite desplazar la muestra a lo largo de las direcciones X, Y (vertical y horizontal respectivamente, y ambas perpendiculares al brazo del manipulador) y Z (en la dirección del brazo del manipulador) y rotar 360° alrededor del eje Z ya definido y ~95° alrededor de otro eje, perpendicular a Z, que denotaremos eje F. El propio eje F gira a su vez cuando rotamos el manipulador alrededor de Z, y está contenido en el plano de la superficie externa de la muestra. El giro en torno a los ejes F y Z permite reflejar la luz en los planos horizontal y vertical, respectivamente, que como veremos es donde se encuentran los detectores.

Como la radiación que entra en la cámara de reflectometría tiene un grado de polarización en principio desconocido, es conveniente que la medida de reflectancias en ángulos alejados de la normal pueda realizarse en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí. El promedio de las reflectancias medidas en los dos planos perpendiculares entre sí es igual a la reflectancia que se mediría con luz no polarizada.

En la sección 3.2.2 se explican los detalles de un procedimiento que permite la obtención de las constantes ópticas de los materiales y que además proporciona el grado de polarización. La realización de medidas en dos planos implica que son necesarios dos detectores. Uno de ellos rota en el plano horizontal y el otro lo hace en el vertical. Estos detectores son multiplicadores de electrones de canal (*Channel Electron Multiplier*, CEM) de las casas Galileo Electro-Optics Corporation y Burle Industries Inc., modelo Channeltron 4800. Cada detector se monta en el extremo de una de las dos varillas curvadas que giran en torno a los ejes vertical y horizontal de la cámara de reflectometría. Los detectores describen trayectorias circulares en los planos horizontal y vertical, permitiendo la realización de medidas en ángulos de incidencia comprendidos entre ~ 3 y 87° . La incertidumbre relativa de las medidas de reflectancia y transmitancia realizadas en este equipo se estima en $\pm 0.01 - \pm 0.02$.

El fotocátodo de los detectores CEM utilizados en este trabajo tiene forma cónica o rectangular y está recubierto de CsI. En la figura 2.10 puede verse una fotografía de dos de estos detectores, de funcionamiento similar al de los fotomultiplicadores y que permiten la medida de señales muy débiles. Estos detectores tienen la ventaja de ser horneables a 470 K y de presentar un nivel bajo de ruido si los comparamos con los detectores de Si. Cuando los CEM no tienen ningún recubrimiento, son sensibles a longitudes de onda inferiores a ~ 120 nm. El recubrimiento de CsI extiende su sensibilidad a longitudes de onda de hasta ~ 200 nm. Estos detectores se alimentan con alta tensión, de valores típicos entre 1.5 – 3.0 kV, y la señal se amplifica por medio de un amplificador de transresistencia con ganancia regulable hasta 10^9 V/A.



Figura 2.10. Fotografía de dos detectores multiplicadores de electrones modelo Channeltron 4800, con aberturas circular (Galileo Electro-Optics Corporation) y rectangular (Burle Industries Inc.).

2.2.1.II. Preparación de láminas delgadas y multicapas

La parte del sistema dedicada a la deposición de láminas delgadas está formada por dos cámaras de UHV conectadas entre sí. En una de ellas (CE) se realizan deposiciones por evaporación, ya sea térmica convencional o con cañón de electrones, y en la otra (CS) se realizan deposiciones por *sputtering*. Como ya se ha mencionado anteriormente, las cámaras de deposición están conectadas en UHV al reflectómetro, siendo posible entonces caracterizar las láminas recién depositadas sin que en ningún momento entren en contacto con la atmósfera.

- *Cámara de evaporación (CE):*

En esta cámara hemos preparado láminas delgadas tanto por ETC como por EBE con cañón de electrones. En concreto, en este trabajo hemos depositado láminas de Al, MgF₂, SiO e Yb utilizando el primero de los métodos, y láminas delgadas de B utilizando el segundo. En el caso del Al hemos utilizado fuentes formadas por varios hilos rectos de W unidos entre sí. Para el resto de los materiales depositados hemos utilizado fuentes en forma de caja, de Mo (para evaporar MgF₂) o Ta (para evaporar SiO o Yb).

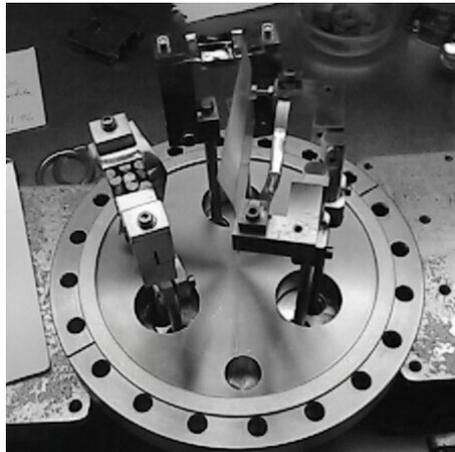


Figura 2.11. Brida de tres pasajes eléctricos para la cámara de evaporación (CE). En un pasaje se ha montado una fuente con Al, y en los otros dos se han dispuesto dos fuentes de Ta en forma de caja para evaporar Yb y SiO.

En la figura 2.11 se puede ver una fotografía de una de las bridas de la CE, equipada con tres pasajes eléctricos, en los que se han instalado fuentes para la ETC de Al, Yb y SiO. Podemos ver la fuente para evaporar Al a la derecha y las dos cajitas de Ta, una vacía en la parte superior de la imagen y la otra, a la izquierda, llena con trozos

de Yb. El cañón de electrones utilizado en GOLD es el modelo Hanks HM² 6kW de la casa Thermionics.

La presión base tras el horneado de la CE es de 10^{-8} Pa, que se obtiene con un sistema de bombeo formado por una bomba iónica y una bomba de sublimación de Ti. Un manómetro Bayard-Alpert indica la presión total. Un espectrómetro de masas modelo HAL 201 de la casa Hidden situado en el interior de esta cámara permite la determinación de las presiones parciales de los gases residuales correspondientes a masas de hasta 200 u.m.a. El control de espesores durante las evaporaciones, que hemos descrito en la sección 2.1.3, se realiza mediante el uso de una microbalanza de cuarzo, previamente calibrada por interferometría de Tolansky.

- *Cámara de sputtering de haz de iones (CS):*

Durante la realización de esta tesis doctoral se ha añadido al equipo una cámara de UHV, diseñada íntegramente en GOLD, destinada a la preparación de muestras por *sputtering* de haz de iones. Los iones se generan en un cañón de iones de cátodo hueco de la casa Veeco Instruments, que produce un haz de 3 cm de diámetro, y que dispone de un neutralizador también de cátodo hueco. La introducción del gas, en este caso Ar, en el neutralizador se realiza a través de un controlador de flujo modelo 1179A de la casa MKS Instruments, mientras que para su introducción en el cañón se utiliza una válvula de aguja.

El bombeo se realiza con una bomba turbomolecular de 700 l/s apoyada con una rotatoria de 16 m³/h. La presión base tras el horneado alcanza 5×10^{-8} Pa, y se controla mediante un manómetro de cátodo frío o Penning. El equipo dispone de un espectrómetro de masas modelo PRISMA QMS 200 de la casa Pfeiffer Vacuum para controlar la presión parcial de los gases residuales.

Un portablancos giratorio refrigerado por agua que fue diseñado en GOLD y construido en el IFA permite la deposición de hasta cuatro materiales en la misma multicapa. La distancia entre el portamuestras y el substrato es de 150 mm. En este trabajo presentaremos resultados obtenidos con láminas delgadas de Al, MgF₂ y SiC depositadas utilizando la técnica IBS. Al igual que en la cámara de evaporación, el control de espesores durante la preparación de las muestras se realiza con una microbalanza de cuarzo calibrada por interferometría de Tolansky.

2.2.1.III. Cámara de introducción de muestras (CIM) y limpieza iónica

La cámara de introducción de muestras (CIM) está conectada directamente a la CS, y separada de ella por una válvula de compuerta. Las muestras se introducen primero en esta cámara, y cuando la presión alcanza un valor de $\sim 10^{-4}$ Pa, se abre la válvula y se introduce la muestra utilizando un manipulador magnético. El bombeo se realiza con una bomba turbomolecular de 200 l/s y una bomba rotatoria de apoyo de 16 m³/h, que permiten alcanzar la presión de transferencia en unos treinta minutos. Gracias al uso de esta cámara se puede evitar la introducción de aire en el equipo cada vez que se carga una muestra, lo que obligaría a un largo período de bombeo y horneado posterior. Además, la cámara de introducción de muestras cumple otra función, ya que en ella se realiza la limpieza iónica de los substratos antes de cada deposición.

La limpieza iónica es un proceso fundamental para disminuir al máximo el número de agujeros presentes habitualmente en los recubrimientos en lámina delgada, y aumentar la adherencia de los mismos. Como veremos en el capítulo 5, en este trabajo hemos encontrado que en algunos casos la limpieza iónica también sirve para recuperar las características ópticas iniciales de un recubrimiento que ha sufrido un cierto envejecimiento después de su exposición a la atmósfera. Para efectuar la limpieza iónica, la CIM dispone de un electrodo conectado al exterior por un pasaje eléctrico de alta tensión con el que se pueden producir descargas iónicas luminiscentes. Para efectuar la limpieza iónica, se introduce un flujo de aire hasta alcanzar una presión en la cámara de ~ 1 Pa. Al poner el electrodo a una tensión negativa de ~ 1.5 kV, manteniendo las paredes de la cámara a tierra, se produce la descarga. La limpieza del sustrato sometido a la descarga iónica se produce al impactar los iones contra su superficie. La descarga se mantiene durante unos 15 minutos.

2.2.1.IV. Transporte de las muestras

Las muestras se alojan en un portamuestras que se sujeta fácilmente al eje de los manipuladores (MP_i con $i = 1, 2, 3,$ y 4 en la figura 2.7), que funcionan por acoplamiento magnético. La sujeción del portamuestras al eje de los manipuladores se realiza mediante un sistema que fue diseñado en GOLD. Durante las deposiciones el portamuestras permanece unido a los manipuladores, mientras que en el transcurso de

las medidas de reflectancia o transmitancia se inserta en el dispositivo de sujeción asociado al manipulador de precisión de la CR que se describió en el apartado 2.2.1.I.

En la figura 2.12(a) y (b) se pueden ver dos fotografías, una de la parte frontal (figura 2.12(a)) y otra de la parte trasera (figura 2.12(b)) del portamuestras, que está diseñado para albergar dos tipos de sustratos. El primer tipo corresponde a los sustratos de $50 \times 50 \times 3$ mm destinados a la realización de medidas de reflectancia. Para medir transmitancias el portamuestras dispone de una ventana de 10×10 mm, que se puede ver en la figura 2.12.

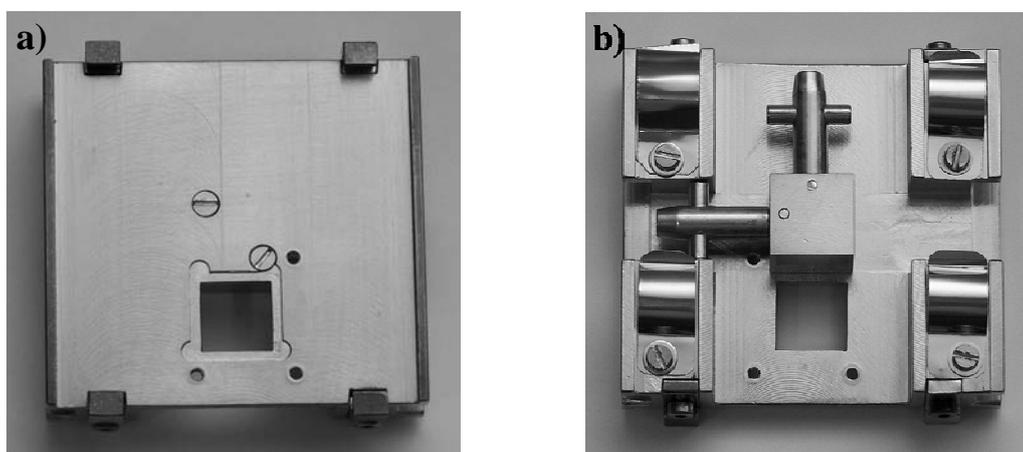


Figura 2.12. (a) Parte frontal del portamuestras utilizado en el equipo de UHV en GOLD. (b) Parte trasera, donde se puede ver el sistema de sujeción a los manipuladores de acoplamiento magnético.

En la figura 2.12(b) se puede ver el sistema de sujeción del portamuestras al eje de los manipuladores. La existencia de dos sujeciones perpendiculares entre sí permite la transferencia desde un manipulador hasta otro que sea perpendicular al primero. Con este sistema se traslada el portamuestras tanto de la CIM a la CS como de ésta a la CE, en ambos sentidos. La transferencia de la CE a la CR se realiza deslizando el portamuestras en el sistema de sujeción asociado al manipulador de precisión de la CR. Los grados de libertad de dicho manipulador permiten el centrado de la muestra y la realización de los giros en los dos planos de incidencia perpendiculares entre sí donde se encuentran los detectores, tal y como se explicó en la sección 2.2.1.I. Por lo tanto, para colocar el portamuestras en el reflectómetro es necesario realizar una triple transferencia. Como las muestras pueden circular entre las dos cámaras de deposición y el reflectómetro, es posible conocer el comportamiento óptico de las mismas en estadios intermedios de su preparación y sin que se produzca contacto alguno con la atmósfera.

2.2.1.V. Horneado del equipo de UHV

Para alcanzar un nivel de vacío en la escala de 10^{-8} Pa no es suficiente con disponer de una capacidad de bombeo alta. Además es necesario acelerar el proceso de desorción de los gases adsorbidos en la superficie interna de los equipos de vacío y de sus componentes, ya que esta desorción constituye la contribución fundamental a la presión total en los mismos una vez se ha bombeado el gas presente en su volumen¹⁹. El ritmo de desorción puede aumentarse en gran manera mediante el calentamiento de las paredes interiores del equipo y de los instrumentos que contiene. A este calentamiento se le suele denominar horneado. Cuando la temperatura disminuye de nuevo hasta el valor de temperatura ambiente, el ritmo de desorción, y por tanto la presión, es menor que antes del calentamiento, y esta disminución depende principalmente de la temperatura de horneado. En el equipo de GOLD el horneado se realiza a una temperatura de unos 470 K, durante un tiempo de al menos doce horas. La necesidad de hornear obliga a que todos los dispositivos dentro de una cámara de UHV sean compatibles con estas altas temperaturas. El horneado se realiza en la CR utilizando un cajón aislante del calor provisto de resistencias calefactoras que se monta alrededor de la cámara, rodeándola por completo. En la CE y la CS, se utilizan resistencias flexibles que rodean el exterior de las cámaras, que son posteriormente recubiertas con varias capas de papel reflectante de aluminio. La temperatura se controla mediante medidores de tipo termopar distribuidos en distintos puntos del interior y el exterior de las cámaras.

2.2.2. Líneas de haz de instalaciones sincrotrón

Las instalaciones sincrotrón presentan la ventaja de proporcionar a los usuarios una fuente de radiación continua e intensa en un espectro muy amplio de longitudes de onda. Como contrapartida a estas extraordinarias prestaciones tienen el inconveniente de su alta complejidad y coste, que restringen su disponibilidad. El motivo de realizar medidas en instalaciones sincrotrón en este trabajo fue precisamente que el espectro es mucho más amplio que el cubierto en GOLD. En esta memoria presentaremos los resultados que se obtuvieron en la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA y en la 6.3.2 del sincrotrón ALS, a partir de medidas de transmitancia de láminas de distinto espesor. En la línea BEAR las muestras analizadas se depositaron *in situ* en el mismo equipo de vacío en el que se caracterizaron. En la línea 6.3.2 las muestras fueron preparadas en

GOLD, y después caracterizadas en la línea de haz. A continuación describimos las características principales de ambas estaciones experimentales.

2.2.2.I. La línea BEAR del sincrotrón ELETTRA

La línea BEAR (*Bending Magnet for Emission Absorption and Reflectivity*) está dedicada al estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los materiales en el intervalo espectral comprendido entre ~ 3 y 1600 eV (0.77 – 400 nm). ELETTRA es un sincrotrón de tercera generación que acelera los electrones en el anillo de almacenamiento hasta una energía de 2 GeV, con una corriente tras la inyección de 300 mA. La radiación disponible en la línea proviene de un imán de curvatura (*bending magnet*). Entre las técnicas de caracterización disponibles destacan la reflectometría, tanto especular como difusa, la medida de la transmitancia de materiales, y la espectroscopía XPS. El equipo experimental de la línea BEAR está compuesto por la cámara experimental y la cámara de preparación, que son dos cámaras de UHV que están conectadas entre sí. En la cámara experimental (presión base de 10^{-8} Pa) se realizan las medidas de reflectometría, XPS, etc, mientras que en la cámara de preparación (presión base de 2×10^{-8} Pa) se depositan las muestras. Estas características hacen de esta línea un sistema idóneo para la caracterización óptica de materiales reactivos en las regiones SXR y FUV/EUV.

No entraremos en detalles respecto al diseño óptico de la línea de haz. El lector interesado puede dirigirse a las referencias 20 y 21, que describen en detalle los componentes de la misma. En la línea se utilizan dos redes de difracción. La red de incidencia normal (*Grating of the Normal Incidence Monochromator*, GNIM) tiene 1200 líneas/mm, y se utiliza entre 3 y 50 eV. Entre 40 y 1600 eV se utiliza la red de incidencia rasante (G1200), también de 1200 líneas/mm. La resolución espectral $\lambda/\Delta\lambda$ es mayor o igual a 3000 en todo el intervalo espectral.

La eliminación de la radiación de órdenes superiores es un problema importante en las fuentes de radiación extensa y continua. Por debajo de 100 eV el problema se soluciona en BEAR utilizando filtros de LiF, In, Si o Al, dependiendo de la energía de la radiación incidente. Por encima de 100 eV, la radiación de órdenes superiores se minimiza seleccionando el ángulo de incidencia de un espejo plano asociado a la red G1200, que puede variar entre 2.5° y 12.5° respecto de la rasante. La radiación reflejada

en este espejo incide sobre la red de difracción con una componente de segundo orden mucho menor. El ángulo de incidencia rasante se selecciona de modo que la reflectancia para la radiación de segundo orden, cuya energía es el doble de la energía del primer orden, sea lo más pequeña posible. La variación de este ángulo implica que también hay que modificar la posición angular de la red. En la figura 2.13 se ha representado la reflectancia de un espejo de Pt en dos energías, 90 eV y 180 eV, correspondiente al segundo orden. También se ha señalado el ángulo de incidencia del espejo asociado a la red de difracción que se usa en BEAR cuando se quiere utilizar radiación con energía igual a 90 eV. Cuando el ángulo es 12.5° respecto de la rasante, la reflectancia de la componente con energía igual a 90 eV es casi 8 veces mayor que la de componente con energía igual a 180 eV. Esta proporción variará con la energía del primer orden.

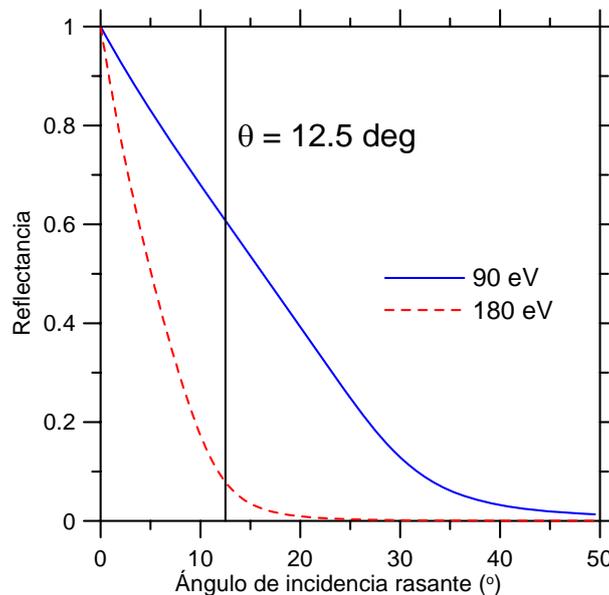


Figura 2.13. Reflectancia de un espejo de Pt en función del ángulo de incidencia rasante para dos valores de la energía de los fotones, 90 y 180 eV. La línea vertical indica el ángulo de incidencia del espejo asociado a la red de difracción G1200 utilizado para una energía de los fotones igual a 90 eV. En este caso, la reflectancia del espejo es ~ 0.60 en 90 eV y ~ 0.08 en 180 eV.

El tamaño típico del spot de luz en la muestra es de $30 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ (vertical \times horizontal). Justo antes de entrar en la cámara experimental, el haz atraviesa una rejilla de W que se encuentra a un potencial negativo de 100 V, y que por efecto fotoeléctrico genera una corriente que es proporcional a la señal incidente. De este modo la corriente generada por la rejilla sirve para monitorizar las fluctuaciones y el decaimiento temporal del haz. La eficiencia de este proceso depende de la energía de los fotones, siendo en ocasiones demasiado pequeña como para que la corriente de la rejilla pueda ser utilizada como referencia. Por ello en estos casos se utiliza como referencia la corriente de

electrones dentro del anillo de almacenamiento. La señal que llega al reflectómetro se mide utilizando un fotodiodo de Si modelo IRD AXUV-100.

Para determinar la transmitancia de una muestra se mide la señal que llega al fotodiodo I y la señal de referencia R . La señal de referencia puede ser, como se dijo antes, la corriente de la rejilla de W o la corriente de electrones en el anillo de almacenamiento. Tanto I como R han de medirse con la muestra fuera (intensidad directa, subíndice D) y dentro (intensidad transmitida, subíndice T) del camino de la radiación incidente para cada valor de la energía de los fotones. Además, se determina la corriente de oscuridad del fotodiodo (I_B) y de la señal de referencia (R_B) calculando el valor promedio de intensidad en un barrido temporal de 30 segundos de duración realizado con las válvulas del equipo cerradas. Entonces la transmitancia (\mathcal{T}) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\mathcal{T} = \frac{(I_T - I_B)/(R_T - R_B)}{(I_D - I_B)/(R_D - R_B)}. \quad (2.1)$$

En el caso de realizar la normalización utilizando la corriente del anillo de almacenamiento no tiene sentido hablar de corriente de oscuridad y por lo tanto $R_B = 0$. La incertidumbre relativa de las medidas de transmitancia realizadas en la línea de haz BEAR se ha estimado en ± 0.02 .

En la cámara experimental es posible utilizar la técnica XPS que describimos en el apartado 2.1.5. La cámara está dotada con un analizador de electrones esférico capaz de determinar la energía de los electrones entre 1 y 1000 eV con una resolución de 20 meV.

La deposición de láminas delgadas se realiza en la cámara de preparación de muestras, conectada en UHV a la cámara experimental, donde se realizan las medidas *in situ*. La técnica de deposición utilizada para este trabajo fue la EBE, con la fuente TriCon que fue diseñada para este equipo, y que describimos en la sección 2.1.1. Los materiales estudiados en la línea de haz BEAR fueron Sc, Yb y Ce.

2.2.2.II. La línea 6.3.2 del sincrotrón ALS

La línea 6.3.2 del sincrotrón ALS (*Advanced Light Source*) en el Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (USA), está destinada a la caracterización de elementos ópticos en el ultravioleta extremo y rayos X blandos. Una descripción completa de la línea de haz puede encontrarse en las referencias 22 y 23. ALS es un sincrotrón de tercera generación que acelera los electrones en el anillo de almacenamiento hasta una energía de 1.9 GeV, con una corriente tras la inyección de 400 mA. La línea de haz 6.3.2 consiste en un reflectómetro y un monocromador acoplados a la salida de un imán de curvatura. Las características fundamentales de este equipo son la alta pureza y resolución espectrales y la gran precisión en el posicionamiento de las muestras, tanto angular (0.002°) como lineal ($4 \mu\text{m}$ en cada uno de los tres ejes). La radiación tiene una energía comprendida entre 25 y 1200 eV, o lo que es lo mismo, una longitud de onda entre ~ 1 y 50 nm.

La selección de la longitud de onda se realiza mediante el giro de una red de difracción plana con espaciado entre líneas variable de 80, 200, 600 y 1200 líneas/mm. El tamaño del spot de luz en la muestra es de $10 \times 300 \mu\text{m}$, y la resolución espectral $\lambda/\Delta\lambda$ es del orden de 7000.

La detección se realiza mediante fotodiodos de Si o GaAsP con un área de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. La pequeña corriente generada por el detector es amplificada por un amplificador Keithley 428 que transforma la corriente de entrada del orden de los pA en una señal de voltaje entre 0 y 10 V. La amplificación se puede seleccionar entre 10^3 y 10^{11} V/mA. Para tener en cuenta el decaimiento temporal de la señal del sincrotrón, se normalizan todas las medidas con respecto a la corriente del anillo de almacenamiento. Por otro lado se tiene en cuenta el ruido del detector substrayendo a todas las medidas la corriente de oscuridad. El cálculo de transmitancias se efectúa igual que en la línea BEAR a través de la ecuación 2.1. La incertidumbre relativa de las medidas de transmitancia que hemos realizado se estima en ± 0.02 .

Para eliminar la radiación de órdenes superiores y la luz difusa se utilizan dos dispositivos: una rueda de filtros, con filtros de Al, Be, B, Si, C, Ti, Cr, Co y Cu, y un supresor de órdenes superiores que consiste en un montaje de tres espejos que funcionan en incidencia rasante, con los ángulos adecuados para que el haz no sufra desviación. Los espejos están recubiertos en una parte con C y en otra con Ni, de manera que se

puede seleccionar cualquiera de los dos recubrimientos. Tanto el recubrimiento como el ángulo de incidencia, que varía entre 6.1 y 10° respecto de la rasante, se seleccionan mediante manipuladores para utilizar la combinación más adecuada en función del intervalo espectral en el que se esté trabajando. La pureza espectral que se obtiene es mejor que 99.9%.

La cámara de reflectometría alcanza la presión de trabajo, de $\sim 10^{-4}$ Pa, en aproximadamente treinta minutos, y el bombeo se realiza mediante una bomba criogénica. Además, para evitar el deterioro de muestras frágiles, existe la posibilidad de comenzar el bombeo a través de un tubo de baja conductancia que disminuye la velocidad de bombeo durante los primeros minutos.

2.2.3. Otros equipos utilizados

Además de los equipos que hemos descrito con relativo detalle en las secciones 2.2.1 y 2.2.2, se utilizaron el equipo de espectroscopía XPS del Servicio de Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X del ICP (CSIC), y dos espectrofotómetros de la casa Perkin-Elmer modelo lambda 9 y lambda 900 del Departamento de Metrología del IFA (CSIC).

El equipo de espectroscopía del ICP, que se ha utilizado en este trabajo para analizar la composición de muestras de B depositadas por EBE en GOLD, es un modelo VG Escalab 200 R, con detector hemisférico y fuente de rayos X con ánodo doble Al/Mg, que dispone de un cañón de iones para la realización de análisis en profundidad.

Los espectrofotómetros, que se utilizaron para realizar medidas de reflectancia en incidencia cuasi-normal y de transmitancia en los intervalos NUV, VIS y NIR, son instrumentos de doble haz que cubren el intervalo espectral comprendido entre 200 y ~ 3300 nm.

Referencias

-
- ¹ R. Verucchi, S. Nannarone, "Triode electron bombardment evaporation source for ultrahigh vacuum thin film deposition", *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 3444-3450 (2000).
- ² S. Tolansky, *Multiple-beam interferometry of surfaces and films* (Clarendon Press Oxford, 1943 y Dover Publications, 1970).
- ³ S. Tolansky, "New Contributions to Interferometry. Part V. New Multiple Beam White Light Interference Fringes and Their Applications", *Philos. Mag. Ser. 7* **36**, 225 (1945).
- ⁴ El *Center for X-Ray Optics* pertenece al Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, USA. http://wwwwxcro.lbl.gov/optical_constants/.
- ⁵ M. Fernández, *Láminas Delgadas y Recubrimientos*, Capítulo 16: Espectroscopías electrónicas (Auger y XPS). Editor: José M. Albella, (Biblioteca de ciencias, CSIC, 2003).
- ⁶ P. J. Goodhew, Specimen Preparation in Materials Science, Vol. I of Practical Methods in Electron Microscopy, A. M. Glauert, ed. (North-Holland, Amsterdam, 1972), Part 1, pp. 164-167.
- ⁷ 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).
- ⁸ J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, "Far ultraviolet absolute reflectometer for optical constants determination of ultra high vacuum prepared thin films", *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 497-502 (1996).
- ⁹ J. A. Méndez, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, "Preservation of far-UV aluminum reflectance by means of overcoating with C 60 films", *Appl. Opt.* **39**, 149-156 (2000).
- ¹⁰ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Far-ultraviolet reflectance measurements and optical constants of unoxidized aluminum films", *Appl. Opt.* **34**, 4892-4899 (1995).
- ¹¹ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Optical constants of aluminum films in the extreme ultraviolet interval of 82 -77 nm", *Appl. Opt.* **35**, 5692-5697 (1996).
- ¹² J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Degradation of far ultraviolet reflectance of aluminum films exposed to atomic oxygen. In-orbit coating application", *Opt. Commun.* **124**, 208-215 (1996).
- ¹³ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Life prolongation of far ultraviolet reflecting aluminum coatings by periodic recoating of the oxidized surface", *Opt. Commun.* **135**, 60-64 (1997).
- ¹⁴ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Nonoxidized Al-overcoated Ir bilayers with high reflectance in the extreme ultraviolet above 50 nm", *Opt. Eng.* **41**, 1418-1424 (2002).
- ¹⁵ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, A. S. Tremsin, O. H. W. Siegmund, "Optical properties and quantum efficiency of thin-film alkali halides in the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **41**, 2532-2540 (2002).
- ¹⁶ 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).
- ¹⁷ J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, J. Calvo-Angós, "Optical Properties of Ytterbium Films in the Far and the Extreme Ultraviolet", *Appl. Opt.* **42**, 4566-4572 (2003).
- ¹⁸ R. E. Huffman, J. C. Larrabee, Y. Tanaka, "Rare Gas Continuum Light Sources for Photoelectric Scanning in the Vacuum Ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 1581-1588 (1965).
- ¹⁹ A. Roth, *Vacuum Technology* (North-Holland, Amsterdam, 1990), 3^a Ed.
- ²⁰ S. Nannarone, F. Borgatti, A. De Luisa, B. P. Doyle, G. C. Gazzadi, A. Giglia, P. Finetti, N. Mahne, L. Pasquali, M. Pedio, G. Selvaggi, G. Naletto, M. G. Pelizzo, G. Tondello, "The BEAR beamline at ELETTRA", T. Warwick, J. Arthur, H. A. Padmore, J. Stöhr, eds., *AIP Conference Proceedings* **705**, 450-453 (2004).
- ²¹ L. Pasquali, A. De Luisa, S. Nannarone, "The UHV Experimental Chamber For Optical Measurements (Reflectivity and Absorption) and Angle Resolved Photoemission of the BEAR Beamline at ELETTRA", T. Warwick, J. Arthur, H.A. Padmore, J. Stöhr, eds., *AIP Conference Proceedings* **705**, 1142-1145 (2004).
- ²² J. H. Underwood, E. M. Gullikson, "High-resolution, high-flux, user friendly VLS beamline at the ALS for the 50-1300 eV energy region," *J. Electr. Spectr. Rel. Phenom.* **92**, 265-272 (1998).
- ²³ E. M. Gullikson, S. Mrowka, B. B. Kaufmann, "Recent developments in EUV reflectometry at the Advanced Light Source," in *Emerging Lithographic Technologies V*, E. A. Dobisz eds., *Proc. SPIE* **4343**, 363-373 (2001).

3. Cálculo de la reflectancia y la transmitancia de una multicapa y métodos de obtención de constantes ópticas

En este capítulo vamos a exponer los conceptos teóricos que serán necesarios en el capítulo 4 para obtener las constantes ópticas de varios materiales en lámina delgada a partir de datos experimentales de reflectancia y transmitancia y en el capítulo 5 para diseñar varios recubrimientos ópticos. En la sección 3.1 mostraremos cómo calcular la reflectancia y la transmitancia de una multicapa. En la sección 3.2 veremos que, utilizando las ecuaciones obtenidas en la sección 3.1, se puede determinar el índice de refracción complejo $\mathcal{N} = n + ik$ de un material, tanto a través de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia como de medidas de transmitancia en un intervalo espectral ancho. En este último caso es necesario utilizar el análisis de Kramers-Kronig, que describiremos en la misma sección. Para utilizar adecuadamente este análisis se debe conocer un parámetro óptico del material, en nuestro caso el coeficiente de extinción, en todo el espectro electromagnético. En la sección 3.3 discutiremos cómo se ha obtenido el coeficiente de extinción de los materiales en las regiones del espectro donde no se pudieron realizar medidas.

3.1. Cálculo de la reflectancia y la transmitancia de una multicapa

Una multicapa está constituida por una serie de láminas delgadas apiladas unas sobre otras, y que en este trabajo supondremos homogéneas, isotrópicas y plano-paralelas. Como aquí nos ocupamos de multicapas destinadas a aplicaciones ópticas, los espesores de las láminas serán del orden de la longitud de onda de la radiación incidente, lo que en el caso de radiación FUV/EUV se traduce en espesores de entre aproximadamente 1 y 100 nm.

3.1.1. Ecuaciones de Fresnel

Cuando una onda plana incide sobre la superficie de separación o interfaz entre dos medios, se divide en una onda plana reflejada y en una onda plana transmitida. La reflexión y la transmisión modifican tanto la amplitud de los campos como su fase. En la figura 3.1 podemos ver un esquema de la geometría de este fenómeno.

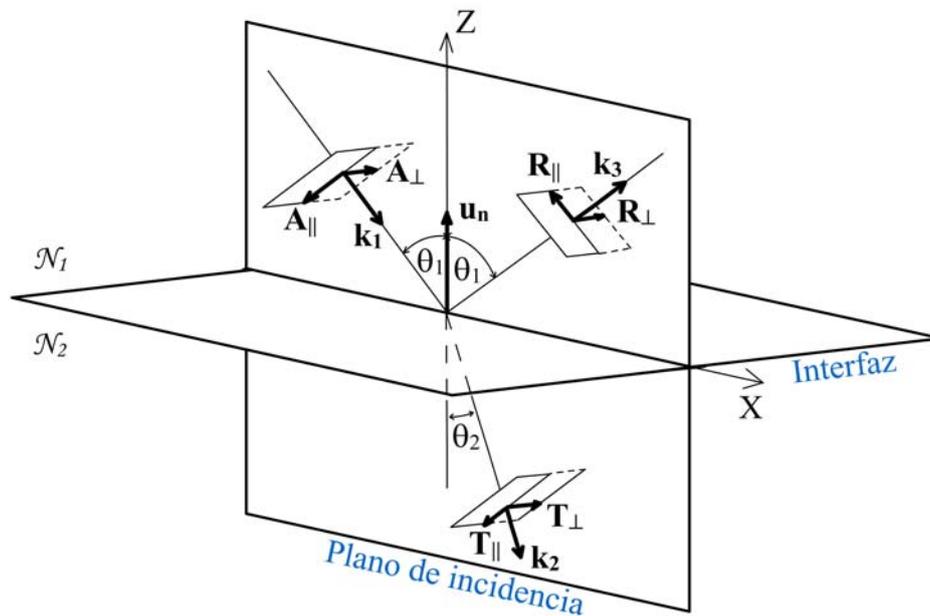


Figura 3.1. Onda plana incidente en la frontera entre dos medios homogéneos e isotrópicos de índices de refracción \mathcal{N}_1 y \mathcal{N}_2 .

Las ecuaciones de Fresnel expresan las amplitudes complejas de las ondas reflejada y transmitida en función de la amplitud compleja de la onda incidente, del ángulo de incidencia θ_1 y de los índices de refracción complejos de los dos medios, \mathcal{N}_1

y \mathcal{N}_2 . El ángulo de incidencia se define como el ángulo que forma el vector de onda de la onda incidente \vec{k}_1 con la normal a la interfaz \vec{u}_n . En la figura 3.1 observamos que el plano de incidencia es el plano que contiene los vectores \vec{k}_1 y \vec{u}_n , ya definidos. Las condiciones de contorno de los campos electromagnéticos, de las que se deducen la ley de la reflexión, la ley de la refracción y las ecuaciones de Fresnel, implican que en el plano de incidencia se encuentran también los vectores de onda de la onda transmitida (\vec{k}_2) y reflejada (\vec{k}_3). Los ángulos que forman los vectores de onda de la onda transmitida y reflejada con \vec{u}_n son $\pi - \theta_2$ y θ_1 . $\vec{A}_\parallel, \vec{A}_\perp$, $\vec{R}_\parallel, \vec{R}_\perp$ y $\vec{T}_\parallel, \vec{T}_\perp$ son, respectivamente, las componentes paralela y perpendicular al plano de incidencia de la amplitud del campo incidente, reflejado y transmitido, que dado que hemos supuesto que la onda incidente es una onda plana, se encuentran en planos perpendiculares al vector de onda correspondiente. El convenio de signos utilizado es tal que los vectores serán positivos cuando tengan el mismo sentido que los de la figura.

La ley de la reflexión afirma que el vector de onda de la onda reflejada se encuentra en el plano de incidencia, y que el ángulo de reflexión es igual a θ_1 . De manera análoga, la ley de la refracción o ley de Snell afirma que el vector de onda de la onda transmitida está contenido en el plano de incidencia y que la relación entre el ángulo de refracción y el ángulo de incidencia es:

$$\mathcal{N}_1 \text{sen}(\theta_1) = \mathcal{N}_2 \text{sen}(\theta_2). \quad (3.1)$$

Suponiendo que los materiales constituyentes no son magnéticos (y por lo tanto tienen permeabilidad relativa (μ) igual a la unidad) y aplicando de nuevo las condiciones de contorno de los campos, que exigen la continuidad en la interfaz entre los medios de las componentes de los vectores \vec{E} y \vec{H} tangenciales a la misma, se obtienen las *ecuaciones de Fresnel*¹:

$$r_{12}^p = \frac{R_\parallel}{A_\parallel} = \frac{\mathcal{N}_1 \cos \theta_2 - \mathcal{N}_2 \cos \theta_1}{\mathcal{N}_2 \cos \theta_1 + \mathcal{N}_1 \cos \theta_2}, \quad (3.2)$$

$$r_{12}^s = \frac{R_\perp}{A_\perp} = \frac{\mathcal{N}_1 \cos \theta_1 - \mathcal{N}_2 \cos \theta_2}{\mathcal{N}_1 \cos \theta_1 + \mathcal{N}_2 \cos \theta_2}, \quad (3.3)$$

$$t_{12}^p = \frac{T_{\parallel}}{A_{\parallel}} = \frac{2\mathcal{N}_1 \cos \theta_1}{\mathcal{N}_2 \cos \theta_1 + \mathcal{N}_1 \cos \theta_2}, \quad (3.4)$$

$$t_{12}^s = \frac{T_{\perp}}{A_{\perp}} = \frac{2\mathcal{N}_1 \cos \theta_1}{\mathcal{N}_1 \cos \theta_1 + \mathcal{N}_2 \cos \theta_2}. \quad (3.5)$$

Estas ecuaciones se cumplen en la interfaz entre los dos medios y proporcionan la reflectancia y la transmitancia en amplitud de las componentes del campo paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia. Como vemos en las ecuaciones anteriores, el tratamiento de las componentes del campo paralela y perpendicular se realiza de forma independiente. Esto no supone ninguna limitación si tenemos en cuenta que cualquier polarización (lineal, circular, elíptica o luz no polarizada) se puede tratar como la superposición de dos ondas polarizadas linealmente, una paralela y la otra perpendicular al plano de incidencia. Teniendo en cuenta que $\vec{A}_{\parallel}, \vec{A}_{\perp}, \vec{R}_{\parallel}, \vec{R}_{\perp}$ y $\vec{T}_{\parallel}, \vec{T}_{\perp}$ son cantidades complejas que contienen información acerca de la amplitud y la fase de los campos, la reflectancia y la transmitancia en amplitud serán también números complejos. El módulo de la reflectancia (transmitancia) en amplitud es el cociente entre la amplitud del campo reflejado (transmitido) y la amplitud del campo incidente, y su fase es igual al desfase existente entre dichos campos. Una vez determinados los cambios de la amplitud y la fase de los campos en la frontera, la propagación producirá cambios adicionales en la amplitud a través de la parte imaginaria del índice de refracción del medio de propagación (k) y en la fase a través de la parte real (n).

Hasta el momento hemos supuesto que la interfaz de separación entre los dos medios es completamente lisa. Sin embargo, en algunas ocasiones será necesario tener en cuenta la rugosidad de esta superficie, que producirá en general una disminución de la fracción de la radiación reflejada y transmitida en la dirección dada por las leyes de la reflexión y la refracción, en adelante denominada dirección especular. Esto irá acompañado de un esparcimiento de la radiación en todas las demás direcciones (*scattering*) y/o de su absorción, originada por la excitación de plasmones superficiales.

La rugosidad de una superficie se puede describir mediante la función $g(\vec{k})$, que es la densidad espectral de potencia (*Power Spectrum Density*, PSD). Esta función se obtiene como el cuadrado de la transformada de Fourier de la topografía de la superficie tomada con respecto al plano medio $h(x,y)$, que se puede determinar experimentalmente utilizando, por ejemplo, un microscopio de fuerzas atómicas. La PSD se suele ajustar

con alguna función, como una gaussiana, una lorentziana, o una combinación de ambas, descritas mediante dos parámetros, el valor RMS de las alturas $h(x,y)$ (σ) y la longitud de autocorrelación (T), que está relacionada con el tamaño de grano. Una vez conocida $g(\vec{k})$, se pueden calcular de forma aproximada las amplitudes complejas de la reflectancia y la transmitancia en la interfaz rugosa entre los dos medios. Para ello utilizaremos el formalismo de Croce², con la generalización y notación que introdujeron Larruquert *et al.*³. La teoría de Croce es la teoría más general que hemos encontrado en la literatura, ya que tiene en cuenta cualesquiera índices de refracción, ángulos de incidencia, polarización de la radiación incidente, y rugosidades con vectores de onda espaciales menores o mayores que ω/c , con ω la frecuencia de la radiación incidente y c la velocidad de la luz en el vacío. La única restricción, derivada de la naturaleza perturbativa de segundo orden de la descripción matemática utilizada por Croce, es que el valor RMS de la altura de las irregularidades (σ) ha de ser mucho menor que la longitud de onda de la radiación. La altura h de las irregularidades se toma respecto de la superficie media de la interfaz, que consideraremos un plano. Los nuevos coeficientes de Fresnel se calculan de la siguiente manera:

$$r^p = r_0^p \left\{ 1 - 2k_{1n}k_{2n}\sigma^2 + \frac{k_{1n}(k_2^2 - k_1^2)}{k_{1n}k_{2n} - k_t^4} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk'_t \int_0^{2\pi} d\Lambda k'_t g(|\vec{k}'_t - \vec{k}_t|) \right. \\ \left. \times \left[\frac{(k_{2n}k_{1n}' \cos \Lambda + k_t k_t')(k_{2n}k_{2n}' k_1^2 \cos \Lambda - k_t k_t' k_2^2)}{k_{2n}' k_1^2 + k_{1n}' k_2^2} + \frac{k_{2n}^2 k_1^2 \sin^2 \Lambda}{k_{1n}' + k_{2n}'} \right] \right\} \quad (3.6)$$

$$r^s = r_0^s \left\{ 1 - 2k_{1n}k_{2n}\sigma^2 + k_{1n}(k_2^2 - k_1^2) \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty dk'_t \int_0^{2\pi} d\Lambda k'_t g(|\vec{k}'_t - \vec{k}_t|) \right. \\ \left. \times \left[\frac{k_{1n}' k_{2n}' \sin^2 \Lambda}{k_{2n}' k_1^2 + k_{1n}' k_2^2} + \frac{\cos^2 \Lambda}{k_{1n}' + k_{2n}'} \right] \right\} \quad (3.7)$$

$$t^p = t_0^p \left\{ 1 + (k_{1n} - k_{2n})^2 \frac{\sigma^2}{2} + \frac{(k_{1n} - k_{2n})(k_2^2 - k_1^2)}{k_{1n}k_{2n} + k_t^2} \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dk'_t \int_0^{2\pi} d\Lambda k'_t g(|\vec{k}'_t - \vec{k}_t|) \right. \\ \left. \times \left[\frac{(k_{2n}k_{1n}' \cos \Lambda + k_t k_t')(k_{1n}k_{2n}' \cos \Lambda + k_t k_t')}{k_{2n}' k_1^2 + k_{1n}' k_2^2} + \frac{k_{1n}k_{2n} \sin^2 \Lambda}{k_{1n}' + k_{2n}'} \right] \right\} \quad (3.8)$$

$$t^s = t_0^s \left\{ 1 + (k_{1n} - k_{2n}) \frac{\sigma^2}{2} + (k_{1n} - k_{2n}) (k_2^2 - k_1^2) \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dk'_t \int_0^{2\pi} d\Lambda k'_t g(|\vec{k}'_t - \vec{k}_t|) \right. \\ \left. \times \left[\frac{k_{1n}' k_{2n}' \sin^2 \Lambda}{k_{2n}' k_1^2 + k_{1n}' k_2^2} + \frac{\cos^2 \Lambda}{k_{1n}' + k_{2n}'} \right] \right\} \quad (3.9)$$

Donde $r_0^{p,s}$ y $t_0^{p,s}$ son, respectivamente, los coeficientes de Fresnel de las ondas p y s para el caso de una interfaz lisa, calculados utilizando las ecuaciones 3.2 – 3.5. Los vectores \vec{k}_1 y \vec{k}_2 ya fueron definidos anteriormente, y se pueden descomponer en sus componentes tangencial y normal a la interfaz: $\vec{k}_i = \vec{k}_t + \vec{k}_{in}$, con $i = 1, 2$ y donde se ha tenido en cuenta que la componente tangencial es la misma en ambos casos. Siendo \vec{k} el vector de onda espacial de la superficie rugosa, se definen los vectores \vec{k}'_1 y \vec{k}'_2 del siguiente modo:

- Su componente tangencial a la interfaz (\vec{k}'_t), que es la misma en los dos casos, es la suma vectorial de la componente tangencial a la interfaz del vector de onda de la radiación incidente y del vector de onda espacial de la superficie: $\vec{k}'_t = \vec{k}_t + \vec{k}$. Los vectores \vec{k}'_t y \vec{k}_t forman entre sí el ángulo Λ .
- Su componente normal a la interfaz (\vec{k}'_{in} , $i = 1, 2$) es tal que se cumple la relación: $k_i'^2 = k_i^2$, y por lo tanto $k_{in}'^2 = k_t^2 + k_{in}^2 - k_t'^2$.

En las ecuaciones anteriores se ha supuesto que la PSD es isótropa, lo cual es perfectamente razonable si tenemos en cuenta que no existen direcciones privilegiadas durante la preparación de las muestras. Así, se puede hacer la simplificación $g(\vec{k}) \rightarrow g(k)$, desapareciendo los términos cruzados que aparecen en la descripción general de Croce², que de no ser nulos darían lugar a una componente de la radiación reflejada/transmitida perpendicular (paralela) cuando la radiación incidente tiene polarización paralela (perpendicular).

3.1.2. Reflectancia y transmitancia en amplitud de una lámina delgada

Pasemos ahora a calcular la reflectancia \mathcal{R} y la transmitancia \mathcal{T} de una lámina delgada de índice de refracción \mathcal{N}_l inmersa entre dos medios semi-infinitos de índices \mathcal{N}_0 y \mathcal{N}_2 . Las múltiples reflexiones que tienen lugar cuando una onda plana incide sobre

una lámina delgada, de superficies lisas y espesor d_1 , se han esquematizado en la figura 3.2. En dicha figura la onda incidente forma un ángulo θ_2 respecto de la normal a las interfaces. θ_1 y θ_0 son los ángulos que forman los rayos en el interior de la lámina y en el medio de salida, respectivamente, con la normal a las interfaces. Estos ángulos se calculan utilizando la ley de Snell. Cuando el material es absorbente, el ángulo θ_1 se convierte en un número complejo que no tiene un significado intuitivo pero que formalmente permite que sigan cumpliéndose las ecuaciones presentadas hasta el momento. Tras cada incidencia en la frontera entre dos medios de índices \mathcal{N}_i y \mathcal{N}_j (con $j = i \pm 1 ; i, j = 0, 1, 2$), cada rayo se divide en un rayo reflejado y uno transmitido, cuya amplitud y fase en la interfaz, respecto de la onda incidente, vienen dadas por los coeficientes de Fresnel que vimos en la sección anterior ($r_{ij}^{p,s}, t_{ij}^{p,s}$).

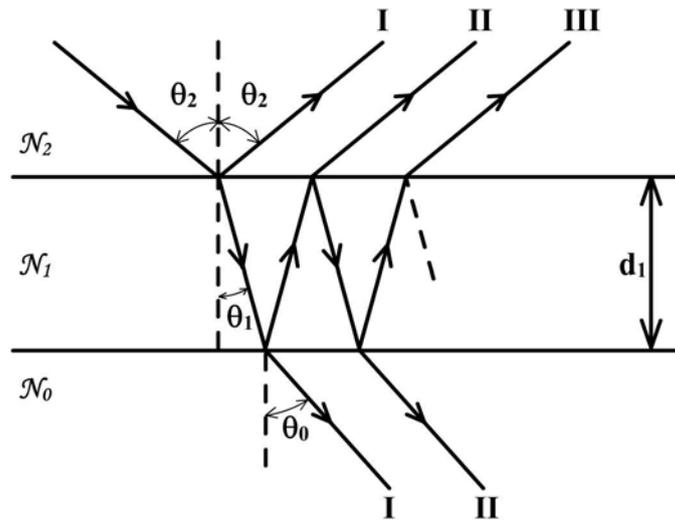


Figura 3.2. Esquema de las reflexiones múltiples que se producen en el interior de una lámina delgada de espesor d_1 e índice de refracción \mathcal{N}_1 , inmersa entre dos medios de índices de refracción \mathcal{N}_0 y \mathcal{N}_2 .

Podemos ahora definir la reflectancia en amplitud en la interfaz entre el medio de incidencia y la lámina como la suma de las reflectancias en amplitud de los infinitos rayos $r_{I}, r_{II}, r_{III}, \dots$, que se muestran en la figura 3.2. Esta reflectancia en amplitud, que denotaremos r_1 , nos proporciona la amplitud y la fase del campo reflejado proveniente de las reflexiones múltiples y por lo tanto tiene en cuenta la interferencia de los rayos. Según la notación utilizada aquí, cuando usemos el subíndice “1” nos estaremos refiriendo a la reflectancia en amplitud de una lámina, el “2” a la de dos láminas, etc., mientras que cuando utilicemos dos subíndices nos estaremos refiriendo a la

reflectancia en amplitud en la superficie de separación entre dos medios. Lo mismo es válido para la transmitancia en amplitud t_1 definida en la interfaz entre la lámina y el medio de salida, que será igual a la suma de las transmitancias en amplitud de los sucesivos rayos transmitidos $t_1, t_{II}, t_{III}, \dots$. Podemos calcular r_1 de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} r_1 &= r_I + r_{II} + r_{III} \dots = r_{21} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{i\beta_1} + t_{21}r_{10}t_{12}e^{i\beta_1}(r_{12}r_{10}e^{i\beta_1}) + \dots \\ &= r_{21} + r_{II} + r_{II}x + r_{II}x^2 + \dots \end{aligned} \quad (3.10)$$

donde hemos definido $x = r_{12}r_{10}e^{i\beta_1}$ y β_1 es:

$$\beta_1 = \frac{4\pi}{\lambda} \mathcal{N}_1 d_1 \cos \theta_1. \quad (3.11)$$

La parte real de β_1 es el desfase introducido entre dos rayos consecutivos debido a la diferencia de camino óptico recorrido, mientras que la parte imaginaria introduce la atenuación de los campos debida a la absorción. Teniendo en cuenta que cuando $|x| < 1$ la suma de la serie de la ecuación 3.10 es:

$$\sum_{n=0}^{\infty} ax^n = \frac{a}{1-x}, \quad (3.12)$$

y que $r_{21} = -r_{12}$ y $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$, obtenemos para r_1 la ecuación:

$$r_1 = \frac{r_{21} + r_{10}e^{i\beta_1}}{1 + r_{10}r_{21}e^{i\beta_1}}. \quad (3.13)$$

De un modo similar podemos calcular la transmitancia en amplitud de la lámina:

$$t_1 = \frac{t_{10}t_{21}e^{i\beta_1/2}}{1 + r_{10}r_{21}e^{i\beta_1}}. \quad (3.14)$$

Por otro lado, para incluir el efecto de las interfaces rugosas bastaría con utilizar las ecuaciones 3.6–3.9 para obtener los valores corregidos de los coeficientes de Fresnel.

3.1.3. Reflectancia y transmitancia de una multicapa

Para entender cómo se generaliza el cálculo de la reflectancia y la transmitancia en amplitud de una lámina simple al correspondiente a una multicapa obsérvese la figura 3.3, que esquematiza el procedimiento iterativo utilizado.

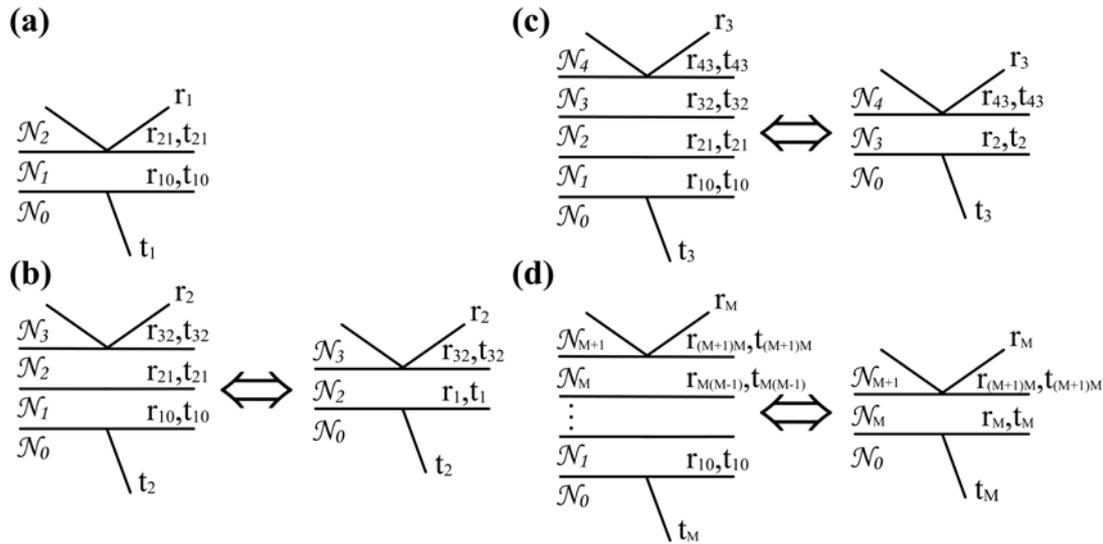


Figura 3.3. Esquema del proceso iterativo utilizado en la determinación de \mathcal{R} y \mathcal{T} de una multicapa.

Supongamos que queremos calcular la reflectancia y la transmitancia en amplitud de la multicapa formada por M láminas que se muestra en la figura 3.3(d). Comenzaremos, como se muestra en la figura 3.3(a), calculando mediante las ecuaciones 3.13 y 3.14 la reflectancia r_1 y la transmitancia t_1 en amplitud de la lámina más profunda, de índice de refracción \mathcal{N}_1 , inmersa entre los medios de índices \mathcal{N}_0 y \mathcal{N}_2 . El siguiente paso, que se muestra en la figura 3.3(b), consiste en calcular la reflectancia r_2 y la transmitancia t_2 en amplitud de la multicapa formada por dos láminas de índices \mathcal{N}_1 y \mathcal{N}_2 inmersas en los medios de índices \mathcal{N}_0 y \mathcal{N}_3 . Para hacer esto utilizaremos de nuevo las ecuaciones 3.13 y 3.14, donde sustituiremos r_{10} por r_1 y t_{10} por t_1 . El proceso se repite como se indica en 3.3(c), hasta completar la multicapa como se indica en la figura 3.3(d). Evidentemente, si queremos incluir el efecto de la rugosidad de las

interfaces debemos corregir previamente todos los coeficientes de Fresnel como se ha indicado en las ecuaciones 3.6–3.9. Obsérvese que las multicapas intermedias no se corresponden con las que uno obtendría progresivamente al depositar una lámina tras otra en el laboratorio, ya que en el cálculo el medio de incidencia es el de la siguiente lámina, y no el vacío. La forma iterativa de las ecuaciones 3.13 y 3.14 es la siguiente:

$$r_j = \frac{r_{j+1,j} + r_{j-1} e^{i\beta_j}}{1 + r_{j-1} r_{j+1,j} e^{i\beta_j}}, \quad (3.15)$$

$$t_j = \frac{t_{j-1} t_{j+1,j} e^{i\beta_j/2}}{1 + r_{j-1} r_{j+1,j} e^{i\beta_j}}, \quad (3.16)$$

donde $r_{j+1,j}$ y $t_{j+1,j}$ son, en general, los coeficientes de Fresnel determinados por las ecuaciones 3.2 a 3.9, r_j y t_j son la reflectancia y la transmitancia en amplitud de la multicapa con j capas y $\beta_j = \frac{4\pi}{\lambda} \mathcal{N}_j d_j \cos \theta_j$. Obsérvese que en el caso de medios absorbentes, con índices de refracción complejos, la parte imaginaria de dicho índice dará lugar a la atenuación de la onda a través de un factor multiplicativo de la forma e^{-ad} , donde a es una constante y d es el espesor de la lámina. El ángulo θ_j se calcula utilizando la ley de Snell: $\mathcal{N}_j \sin(\theta_j) = \mathcal{N}_N \sin(\theta_N)$. Las ecuaciones finales para r_N y t_N serán válidas tanto para la onda p como para la onda s , siempre que se utilicen los coeficientes de Fresnel correspondientes. La determinación de \mathcal{R} y \mathcal{T} vendrá dada por el cuadrado de los coeficientes de Fresnel del siguiente modo:

$$\mathcal{R}_{p,s} = |r_{p,s}|^2; \quad \mathcal{T}_{p,s} = \frac{\mathcal{N}_0 \cos \theta_0}{\mathcal{N}_N \cos \theta_N} |t_{p,s}|^2. \quad (3.17)$$

Utilizando las ecuaciones anteriores podemos determinar \mathcal{R} y \mathcal{T} para las polarizaciones paralela (p) y perpendicular (s) al plano de incidencia. Para conocer \mathcal{R} y \mathcal{T} tal y como se medirían con uno de nuestros detectores debemos conocer el *grado de polarización* p de la radiación incidente, definido como:

$$p = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s}, \quad (3.18)$$

con I_p e I_s las fracciones de la intensidad incidente que tienen el vector eléctrico paralelo o perpendicular al plano de incidencia, respectivamente. Podemos expresar entonces \mathcal{R} y \mathcal{T} de la siguiente manera:

$$\mathcal{R} = \frac{1+p}{2} \mathcal{R}_p + \frac{1-p}{2} \mathcal{R}_s, \quad (3.19)$$

$$\mathcal{T} = \frac{1+p}{2} \mathcal{T}_p + \frac{1-p}{2} \mathcal{T}_s. \quad (3.20)$$

3.2. Obtención de constantes ópticas

Uno de los objetivos de este trabajo es la determinación de constantes ópticas de materiales en lámina delgada. Hemos abordado este problema de dos maneras diferentes. Por un lado hemos utilizado el sistema experimental del laboratorio GOLD para la determinación de constantes ópticas mediante la realización de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia. Por otro lado hemos aprovechado la disponibilidad de radiación en un intervalo espectral muy ancho que existe en las instalaciones sincrotrón, para utilizar medidas de transmitancia en la determinación de constantes ópticas. Antes de describir el fundamento de estos dos métodos, haremos una revisión de los distintos métodos existentes y de su adecuación al caso particular que nos ocupa.

3.2.1. Métodos para la determinación de las constantes ópticas de los materiales

Así como el problema de calcular la reflectancia o la transmitancia de una multicapa tiene una solución directa a través de las ecuaciones de Fresnel, el problema inverso, en el que se determinan las constantes ópticas de un material a partir de medidas ópticas, no es trivial en absoluto. En la literatura existen multitud de soluciones, que se diferencian principalmente en cuáles son las cantidades determinadas de forma experimental. Así, podemos dividir los diferentes métodos existentes en

aquellos que utilizan medidas de reflectancia o transmitancia, en los que utilizan medidas elipsométricas y por último en aquellos basados en técnicas interferométricas. Aunque queda fuera del objetivo de este trabajo describir cada una de las técnicas posibles para la determinación de las constantes ópticas de los materiales en lámina delgada, sí justificaremos la elección de las técnicas adoptadas aquí.

El principal factor que hay que tener en cuenta para decidir qué método es más adecuado es el intervalo espectral en estudio. Como ya mencionamos anteriormente, la principal característica óptica de los materiales en el FUV/EUV es su gran absorción. Es precisamente esta característica la que ha hecho que hasta la fecha los métodos elipsométricos e interferométricos para la determinación de constantes ópticas en el FUV/EUV hayan sido los menos utilizados.

En el caso de la elipsometría, la gran absorción de los materiales en el FUV/EUV ha impedido el desarrollo de polarizadores eficientes. La utilización de polarizadores imperfectos para realizar medidas elipsométricas complica enormemente la configuración del equipo, aunque no impide estrictamente su utilización⁴.

Los métodos interferométricos se basan en la determinación de la diferencia de camino óptico recorrido por dos haces, cuando uno de ellos interacciona con el material en estudio y el otro no. La necesidad de dividir la radiación incidente utilizando divisores de haz, máscaras u otros dispositivos, implica una disminución de la intensidad. Esta disminución es aún mayor en el intervalo entre 50 y 105 nm debido a la consabida alta absorción y baja reflectancia de los materiales. Teniendo en cuenta que la intensidad de la fuente de radiación utilizada en GOLD es baja, y que no disponemos de detectores bidimensionales eficientes, como las cámaras CCD disponibles en otras regiones espectrales, es evidente que el uso de técnicas interferométricas para la determinación de constantes ópticas no es la opción más adecuada en el caso del equipo experimental disponible en GOLD.

Las complicaciones que acabamos de mencionar aconsejan entonces el uso de métodos que utilicen medidas de reflectancia y transmitancia. Dentro de esta opción caben a su vez varias posibilidades. En el caso del equipo del laboratorio GOLD, donde disponemos de un intervalo espectral discreto y relativamente estrecho, es necesario poder determinar las constantes ópticas a partir de medidas realizadas en una sola longitud de onda. Por el contrario, cuando disponemos de un intervalo espectral ancho, como en el caso de la radiación sincrotrón, es posible utilizar métodos que utilicen algún tipo de relación entre las constantes ópticas y la longitud de onda. Este es el caso

del formalismo de Kramers-Kronig⁵ y de los métodos que utilizan ecuaciones de dispersión $(n(\lambda), k(\lambda))$ ⁶.

- *Determinación de constantes ópticas en GOLD:*

De entre los métodos que utilizan medidas en una sola longitud de onda, existen también distintas posibilidades. Hunter hace un resumen de las posibles combinaciones de medidas en la referencia 7:

- 1) Medidas de reflectancia en incidencia normal. Estas medidas proporcionan el valor de n sólo en el caso de medios transparentes.
- 2) Medidas de reflectancia en dos ángulos de incidencia. Permite el uso de luz natural o polarizada.
- 3) Dos medidas de $\mathcal{R}_p/\mathcal{R}_s$ en dos ángulos de incidencia fuera de la normal.
- 4) \mathcal{R}_s y \mathcal{R}_p en un solo ángulo de incidencia fuera de la normal.
- 5) Pseudo ángulo de Brewster^{††} y \mathcal{R}_s , \mathcal{R}_p o $\mathcal{R}_p/\mathcal{R}_s$ en ese u otro ángulo.

De todos los métodos anteriores, sólo el método 2) es adecuado en nuestro caso si consideramos las características del sistema experimental en GOLD, donde no disponemos de luz polarizada p o s . Por lo tanto en GOLD se determinaron las constantes ópticas utilizando el método de reflectancia en función del ángulo de incidencia. Como el número de cantidades a determinar en cada longitud de onda es dos (suponiendo que el espesor de la lámina se determina utilizando otro método), se necesitan al menos dos medidas de reflectancia realizadas en dos ángulos de incidencia diferentes. En la práctica, la existencia de incertidumbres en las medidas de reflectancia, en el posicionamiento de los ángulos, etc., hace más recomendable la realización de medidas en más de dos ángulos.

- *Determinación de constantes ópticas en líneas de haz de instalaciones sincrotrón:*

En este caso hemos decidido utilizar el formalismo de Kramers-Kronig porque disponemos de un intervalo muy ancho de medidas, condición imprescindible para obtener buenos resultados con este método. La otra alternativa, que como dijimos utiliza ecuaciones de dispersión, tiene el inconveniente de que es necesario presuponer una

^{††} El ángulo de Brewster se define en el caso de materiales transparentes como el ángulo en el que $\mathcal{R}_p = 0$. Cuando el material no es transparente, el valor de \mathcal{R}_p no será cero en ningún ángulo de incidencia, pero tomará un valor mínimo en el denominado pseudo ángulo de Brewster.

dependencia concreta del índice de refracción complejo del material. Esta presunción es difícil de hacer en el FUV/EUV porque las constantes ópticas de los materiales en este intervalo experimentan variaciones bruscas.

El formalismo de Kramers-Kronig, que será descrito con más detalle en la sección 3.2.3.II, relaciona las partes real e imaginaria de diferentes cantidades complejas que describen la respuesta de un sistema causal. Algunos ejemplos de estas cantidades son la constante dieléctrica, el índice de refracción o la cantidad $\ln(\sqrt{\mathcal{R}}e^{i\theta})$, donde \mathcal{R} es la reflectancia y θ es el desfase entre las ondas incidente y reflejada. Nosotros hemos optado por utilizar los valores de la parte imaginaria del índice de refracción, k , obtenidos a partir de medidas de transmitancia, para determinar la parte real n del índice de refracción. Las medidas de transmitancia tienen ciertas ventajas respecto de las medidas de reflectancia, que serán señaladas en un apartado posterior.

Al margen del tipo de medidas utilizadas, todos los métodos tienen en común la necesidad de adoptar un modelo para la lámina en estudio. La elección del modelo es muy importante, ya que cuando éste no es el adecuado es imposible determinar las constantes ópticas con exactitud. Nuestro modelo de lámina supone homogeneidad, isotropía e interfaces plano-paralelas. También hemos supuesto que la radiación incidente es plana, monocromática y que tiene la suficiente coherencia. Estas suposiciones se han realizado teniendo en cuenta las características tanto de los equipos utilizados como de las muestras que vamos a caracterizar.

3.2.2. Determinación de constantes ópticas a través de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia

Como hemos visto en la sección 3.1.2, la reflectancia de una lámina delgada depositada sobre un sustrato se puede calcular si conocemos su espesor y el índice de refracción del medio de incidencia, de la lámina y del sustrato, y la topografía de las superficies. En este apartado veremos cómo se puede realizar el cálculo inverso para determinar las constantes ópticas del material en lámina delgada a partir de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia.

Supongamos que hemos depositado una capa del material cuyas constantes ópticas queremos determinar sobre un sustrato opaco. Además, supongamos que conocemos el grado de polarización p de la radiación incidente, el espesor de la lámina

d , el índice de refracción complejo del sustrato ($\mathcal{N}_0 = n_0 + ik_0$) y la PSD de la rugosidad de las interfaces, $g(k)$. El índice de refracción del medio de incidencia, el vacío, es $\mathcal{N}_2 = 1$. A continuación efectuaremos medidas de reflectancia en m ángulos de incidencia comprendidos entre 0 y 90 grados respecto de la normal, de modo que dispondremos de un conjunto de cantidades determinadas experimentalmente:

$$\mathcal{R}_{\text{exp}}(\theta_{2,1}), \mathcal{R}_{\text{exp}}(\theta_{2,2}), \dots, \mathcal{R}_{\text{exp}}(\theta_{2,m}). \quad (3.21)$$

También podemos calcular de forma teórica otro conjunto de cantidades a través de las ecuaciones de la sección 3.1, utilizando los datos fijos p , d , n_0 , k_0 , los parámetros que describen la PSD, σ y T , cada uno de los ángulos $\theta_{2,i}$ y dos valores de prueba para las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo del material que queremos caracterizar (n_1, k_1):

$$\mathcal{R}_{\text{cal}}(\theta_{2,1}, n_1, k_1), \mathcal{R}_{\text{cal}}(\theta_{2,2}, n_1, k_1), \dots, \mathcal{R}_{\text{cal}}(\theta_{2,m}, n_1, k_1). \quad (3.22)$$

La obtención de la parte real (n_l) y la parte imaginaria (k_l) del índice de refracción complejo del material en lámina delgada se realiza mediante la utilización de un algoritmo de Monte Carlo, que modifica de forma aleatoria los valores de n_l y k_l hasta encontrar un mínimo de la siguiente función de mérito:

$$f(n_1, k_1) = \sum_{i=1}^m \left[\mathcal{R}_{\text{exp}}(\theta_{2,i}) - \mathcal{R}_{\text{cal}}(\theta_{2,i}, n_1, k_1) \right]^2. \quad (3.23)$$

Si el índice de refracción complejo del sustrato no se conoce, habrá que determinarlo previamente utilizando un método similar. En las referencias 8 y 9 se puede encontrar una discusión detallada de los posibles errores en este tipo de determinaciones.

Hasta ahora hemos supuesto que conocemos el grado de polarización de la radiación incidente. En el sistema experimental del laboratorio GOLD el grado de polarización no se conoce *a priori*, pero puede ser determinado por el procedimiento que se detalla a continuación. De hecho el grado de polarización debe determinarse cada

vez que cambien las características de la red de difracción, que es el elemento que introduce cierto grado de polarización en el haz no polarizado procedente de la lámpara.

Veamos cuál es el procedimiento de determinación de constantes ópticas cuando no conocemos el grado de polarización. Sean $\mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2$ las reflectancias medidas en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí, y sean p_1 y p_2 el grado de polarización de la luz incidente en cada uno de dichos planos. Por ser los planos perpendiculares entre sí, se cumplirá que $p_2 = -p_1$. Por lo tanto, de la ecuación 3.19, obtenemos que $\frac{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2}{2} = \frac{\mathcal{R}_p + \mathcal{R}_s}{2}$, cantidad que corresponde a la reflectancia obtenida cuando la radiación incidente tiene un grado de polarización igual a cero. Si para cada ángulo de incidencia midiéramos la reflectancia en dos planos de incidencia perpendiculares, bastaría con usar en la ecuación 3.23 el valor promedio de las reflectancias medidas en los dos planos como valor experimental, y el valor de la reflectancia correspondiente a $p = 0$ como valor calculado. Sin embargo, este procedimiento no proporciona el grado de polarización de la radiación incidente, y por lo tanto su utilización obligaría a realizar medidas en dos planos perpendiculares en cada experimento para la determinación de las constantes ópticas de un material. Por el contrario, si determinamos el grado de polarización una vez, no será necesario hacerlo de nuevo hasta que cambien las características de la red de difracción. Para determinar el grado de polarización se utiliza la siguiente función de mérito, que emplea valores de reflectancia medidos en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí:

$$f_{pol}(n_1, k_1, p) = \sum_{\substack{i=1, \dots, m \\ j=1, 2}} \left[\mathcal{R}_{\text{exp}}^j(\theta_{2,i}) - \mathcal{R}_{\text{cal}}(\theta_{2,i}, n_1, k_1, p(j)) \right]^2, \quad (3.24)$$

donde $j = 1, 2$ indica cada uno de los planos de incidencia donde se realizaron las medidas, $p(1) = -p(2)$ y se utilizan los datos fijos d , n_0 y k_0 . En cada longitud de onda donde apliquemos la ecuación (3.24), los valores de prueba (n_1, k_1, p) que proporcionen el valor más pequeño de f_{pol} , calculados con un algoritmo de Monte Carlo, corresponderán a las constantes ópticas de la lámina y al grado de polarización de la radiación.

3.2.3. Determinación de constantes ópticas a través de medidas de transmitancia

La existencia de fuentes de radiación continuas e intensas en un intervalo espectral ancho (instalaciones sincrotrón), que puede incluir el intervalo espectral cubierto actualmente en nuestro laboratorio (50 – 200 nm), ha abierto la posibilidad de determinar las constantes ópticas de distintos materiales utilizando medidas de transmitancia.

- *Ventajas de la utilización de medidas de transmitancia:*

Respecto a las medidas de reflectancia, este tipo de medidas tiene la ventaja de realizarse en incidencia normal y por lo tanto requerir un posicionamiento angular menos preciso. Esto es así porque la transmitancia es poco sensible a pequeñas variaciones angulares en incidencia normal. Por otro lado, al no ser necesaria la medida en varios ángulos de incidencia, estos experimentos se pueden hacer en períodos de tiempo más cortos. Adicionalmente, las medidas de transmitancia dependen menos de la rugosidad y de la contaminación de las muestras que las medidas de reflectancia. Por último, el procedimiento de cálculo de constantes ópticas que utiliza medidas de transmitancia permite disminuir aún más la contribución de posibles contaminantes presentes en la superficie de las muestras.

- *Inconvenientes de la utilización de medidas de transmitancia:*

El método que utiliza medidas de transmitancia también tiene algunas desventajas. En primer lugar, la disponibilidad de las instalaciones sincrotrón para usuarios externos es muy limitada. Otro inconveniente es que para medir transmitancias es necesario que las muestras utilizadas sean suficientemente transparentes. Como en gran parte del intervalo espectral estudiado la absorción de los materiales es muy alta, las medidas de transmitancia requieren láminas muy finas, de espesores en ocasiones en torno a 10 nm, que estén depositadas sobre un sustrato también suficientemente transparente. Por lo tanto la utilización de sustratos convencionales, de algunos milímetros de espesor, no es posible y debemos recurrir a un sustrato en lámina delgada como los sustratos de carbono que se describieron en la sección 2.1.6. Por último, la determinación del coeficiente de extinción con sólo datos de transmitancia no

siempre es posible, dependiendo de cuáles sean las constantes ópticas del material estudiado.

El método que presentamos en esta sección se divide en dos partes. En primer lugar, el coeficiente de extinción se determina utilizando medidas de transmitancia de láminas de distintos espesores depositadas sobre un substrato previamente caracterizado. En segundo lugar el conjunto de valores del coeficiente de extinción obtenido se utiliza para determinar la parte real del índice de refracción, n . Este paso requiere la aplicación del formalismo de Kramers-Kronig sobre un conjunto de datos disponible en un intervalo espectral lo más ancho posible.

3.2.3.I. Determinación del coeficiente de extinción k

Supongamos que disponemos de una muestra consistente en un substrato de lámina delgada de espesor d_s e índice de refracción complejo \mathcal{N}_s sobre el que hemos depositado sucesivamente varias láminas de espesores $d_{l,i}$ del material que queremos caracterizar, que tiene un índice de refracción complejo desconocido $\mathcal{N}_l = n_l + ik_l$. En primer lugar hemos medido la transmitancia del substrato, \mathcal{T}_s . Una vez depositada cada lámina sobre el mismo, mediremos la transmitancia del conjunto substrato + lámina, que denominamos $\mathcal{T}_{ls,i}$. El cálculo de k_l a partir de la transmitancia se simplifica en gran medida cuando se supone que las reflexiones múltiples que se producen en el interior de la lámina son despreciables. Con esta suposición, cuando una onda de intensidad I_0 incide sobre una de las bicapas que hemos descrito, obtendremos una onda reflejada de intensidad I_r independiente del espesor de la bicapa, y una onda transmitida de intensidad:

$$I_t \approx (I_0 - I_r) \cdot e^{-\alpha_s d_s} \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}}, \quad (3.25)$$

donde $\alpha_{s,l} = 4\pi k_{s,l} / \lambda$ es el coeficiente de absorción del substrato y de la lámina. Por lo tanto la transmitancia $\mathcal{T}_{ls,i}$ de la bicapa de espesor $d_{l,i}$ será:

$$\mathcal{T}_{ls,i} = \frac{I_t}{I_0} \approx \left(1 - \frac{I_r}{I_0}\right) \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}} \cdot e^{-\alpha_s d_s} = (1 - \mathcal{R}_{ls}) \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}} \cdot e^{-\alpha_s d_s}, \quad (3.26)$$

donde \mathcal{R}_{ls} es la reflectancia de la bicapa. De un modo análogo se deduce que

$$\mathcal{T}_s \approx (1 - \mathcal{R}_s) \cdot e^{-\alpha_s d_s}, \quad (3.27)$$

donde d_s es un espesor fijo. Por lo tanto,

$$\frac{\mathcal{T}_{ls,i}}{\mathcal{T}_s} \approx \frac{1 - \mathcal{R}_{ls}}{1 - \mathcal{R}_s} \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}} \approx A \cdot e^{-\frac{4\pi k_l}{\lambda} d_{l,i}}. \quad (3.28)$$

Utilizando la ecuación anterior podemos determinar k_l si conocemos la pendiente de la recta obtenida al representar los valores experimentales de $\ln(\mathcal{T}_{ls,i} / \mathcal{T}_s)$ frente a los del espesor $d_{l,i}$. Obsérvese que la utilización de la ecuación 3.26 sería suficiente para determinar el coeficiente de extinción a partir de la pendiente de la recta resultante al representar $\ln(\mathcal{T}_{ls,i})$ frente a $d_{l,i}$. Sin embargo, hemos preferido determinar también la transmitancia del substrato porque, como veremos en el capítulo 4, se utilizaron distintos substratos en cada experimento, que podrían presentar variaciones de transmitancia debidas a diferencias en su preparación o almacenamiento, o incluso estar depositados sobre rejillas de diferentes características.

Como se dijo anteriormente, la utilización de medidas de la transmitancia de láminas de distinto espesor permite descontar parcialmente el efecto de contaminantes (óxidos, hidrocarburos, ...), que pueden estar presentes en la superficie de las láminas estudiadas. Si utilizamos un razonamiento similar al anterior obtenemos que la transmitancia de una lámina de espesor $d_{l,i}$ depositada sobre un substrato de espesor d_s y en cuya superficie existe una capa de contaminantes es:

$$\mathcal{T}_{ls,i} = \frac{I_t}{I_0} \approx (1 - \mathcal{R}_{ls}) \cdot e^{-\alpha_c d_c} \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}} \cdot e^{-\alpha_s d_s}, \quad (3.29)$$

donde d_c es el espesor de la capa de contaminante y α_c el coeficiente de absorción. Por lo tanto,

$$\frac{\mathcal{T}_{ls,i}}{\mathcal{T}_s} \approx \frac{1 - \mathcal{R}_{ls}}{1 - \mathcal{R}_s} \cdot e^{-\alpha_c d_c} \cdot e^{-\alpha_l d_{l,i}} \approx A' \cdot e^{-\frac{4\pi k_l}{\lambda} d_{l,i}}, \quad (3.30)$$

y obtenemos una ecuación equivalente a la 3.28. Obsérvese que para que el análisis anterior sea correcto, se debe cumplir que el espesor de la capa de contaminantes sea el mismo en todas las muestras estudiadas, independientemente de cuál sea el espesor $d_{l,i}$. Esta suposición podría no cumplirse, debido a que las distintas láminas pueden haber estado en contacto con los gases residuales de la cámara de vacío durante períodos de tiempo diferentes. Incluso en el caso de láminas que hayan estado expuestas a la presión residual durante el mismo tiempo no podemos descartar diferencias en el espesor o en el coeficiente de extinción de la capa de contaminantes. Por último, el efecto de la presencia de contaminantes en el volumen de las láminas no puede ser descontado.

El método que acabamos de describir para la determinación del coeficiente de extinción a partir de medidas de transmitancia se ha usado a menudo en la literatura^{10 - 14}. Sin embargo, no siempre se establecen claramente las condiciones de aplicabilidad de la ecuación 3.28. En la referencia 7 puede encontrarse una descripción del método y las posibles fuentes de error. Para que la ecuación 3.28 sea correcta, es necesario que se cumpla la condición mencionada, es decir, que la contribución a la reflectancia y la transmitancia proveniente de reflexiones múltiples en el interior de las láminas sea despreciable. Esta suposición será tanto más válida cuanto mayor sea el grado de absorción de la radiación en la lámina (producto $k_l \times d / \lambda$) y cuanto menor sea la reflectancia en las interfaces. Por lo tanto el cumplimiento de la ecuación 3.28 depende de las constantes ópticas de los materiales implicados, que a su vez dependen de la longitud de onda. En el caso de materiales no transparentes y para una longitud de onda determinada, siempre existirá un conjunto de espesores lo suficientemente grande como para que la contribución de las reflexiones internas sea despreciable. En el caso del intervalo espectral FUV/EUV, en las longitudes de onda más largas la absorción es normalmente muy grande, mientras que en las longitudes de onda más cortas la reflectancia es muy pequeña. Por lo tanto es razonable pensar que este método es aplicable en dicho intervalo espectral.

La pregunta que surge entonces es cómo podemos saber qué espesores son apropiados si no conocemos las constantes ópticas del material. La solución que hemos adoptado consiste en realizar medidas de transmitancia en un conjunto amplio de espesores, dentro de lo que la sensibilidad del equipo experimental permita, y utilizar solamente los espesores para los que la representación de $\ln(\mathcal{T}_{l_s,i} / \mathcal{T}_s)$ frente a $d_{l,i}$ constituya una recta. Este método debe proporcionar valores de k_l cercanos a los valores

reales. En las figuras 3.4(a) y (b) se muestra una comprobación *a posteriori* de la validez del procedimiento. Utilizando las constantes ópticas del Ce y del C obtenidas en la sección 4.2.3, hemos calculado de forma exacta, utilizando las ecuaciones 3.13 a 3.17 y 3.20, el cociente de transmitancias $T_{ls,i} / T_s$ en función del espesor de la lámina de Ce.

En la figura 3.4(a) hemos representado en trazo continuo el logaritmo neperiano de dicho cociente en función del espesor de la lámina de Ce para distintas longitudes de onda. Además, se ha representado con trazo discontinuo la recta correspondiente a los puntos $4\pi k_l d / \lambda$, cuya pendiente proporciona de forma exacta el coeficiente de extinción k_l . Es evidente que, para espesores pequeños y en determinadas longitudes de onda, las pendientes de ambas curvas no coinciden, y por lo tanto el uso de espesores pequeños conduciría a valores erróneos de k_l . Sin embargo a medida que los espesores aumentan la pendiente de las dos curvas tiende al mismo valor. Se puede apreciar que en todas las longitudes de onda existe un espesor umbral a partir del cual ambas funciones tienen la misma pendiente.

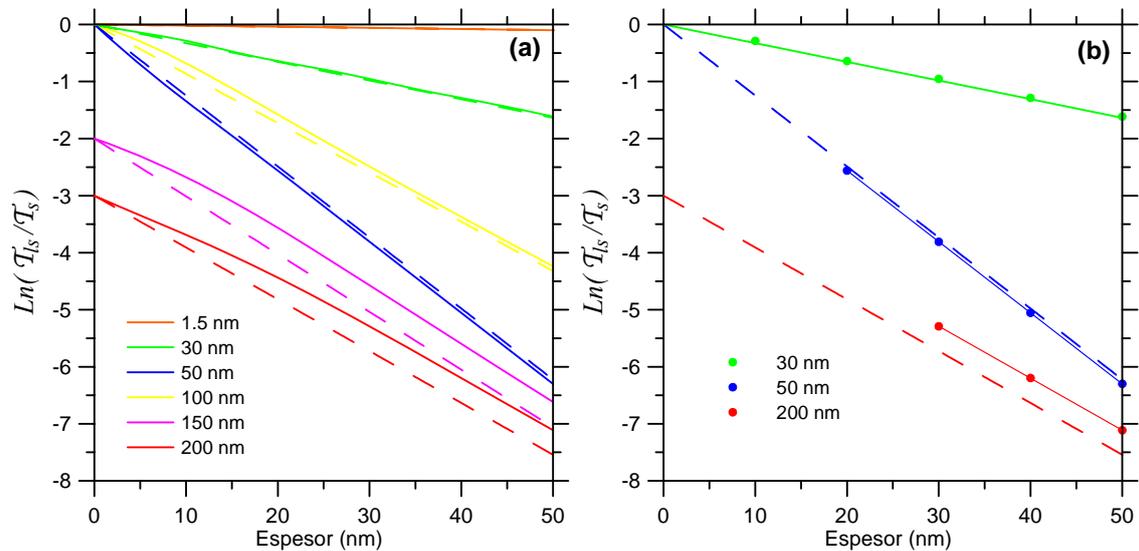


Figura 3.4. Ejemplo de la determinación del coeficiente de extinción k_l a través de medidas de la transmitancia de láminas de distinto espesor depositadas sobre un sustrato de lámina de carbono. Las distintas curvas corresponden a distintas longitudes de onda. Para mayor claridad, las curvas correspondientes a 150 nm están desplazadas 2 unidades hacia abajo, y las correspondientes a 200 nm están desplazadas 3 unidades. (a) Los trazos continuos corresponden al cálculo exacto de $\ln(T_{ls,i}/T_s)$, mientras que el trazo discontinuo corresponde a la recta $4\pi k_l d / \lambda$. (b) Los puntos corresponden al cálculo exacto de $\ln(T_{ls,i}/T_s)$ en algunos espesores, las líneas continuas son ajustes lineales de dichos puntos, y las líneas discontinuas son las rectas $4\pi k_l d / \lambda$. Las líneas continuas y discontinuas con igual pendiente indican que con los espesores utilizados obtendremos un valor aceptable de k_l .

En la figura 3.4(b) hemos representado $\ln(\mathcal{T}_{ls,i}/\mathcal{T}_s)$ solamente en algunos puntos, que equivaldrían a los valores derivados de las medidas experimentales. Hemos utilizado sólo aquellos espesores que proporcionan buenos ajustes lineales (representados en la figura 3.4(b) mediante líneas continuas), que como vemos tienen una pendiente similar a $4\pi k_l/\lambda$. Puede verse que en algunas longitudes de onda, como 30 nm, es posible utilizar espesores pequeños, mientras que en otras, como 200 nm, tenemos que limitarnos sólo a los espesores más grandes. Una apropiada elección de espesores en cada longitud de onda nos proporcionará valores de k_l aceptables, con incertidumbres no superiores a las derivadas de la incertidumbre experimental de las medidas de transmitancia.

3.2.3.II. Determinación del índice de refracción n . Formalismo de Kramers-Kronig

El índice de refracción complejo \mathcal{N} de un material describe la respuesta física del mismo a un estímulo, el campo electromagnético. Cuando la respuesta de un sistema es lineal y causal, como supondremos en todo momento, se puede demostrar⁵ que la parte real n y la parte imaginaria k de la respuesta están relacionadas a través de las relaciones de dispersión conocidas como relaciones de Kramers-Kronig⁵. En concreto, se puede expresar la parte real n en función de la parte imaginaria k del siguiente modo:

$$n(E)-1 = \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{\infty} \frac{E' k(E')}{E'^2 - E^2} dE', \quad (3.31)$$

donde $E = hc/\lambda$ es la energía de los fotones incidentes y \mathcal{P} es el valor principal de Cauchy. Una ecuación similar permite obtener k a partir de n . La ecuación anterior implica que para determinar n en un solo valor de la energía de los fotones es necesario conocer k en todo el espectro electromagnético. Debido a la gran diferencia que existe en las propiedades ópticas de los materiales a lo largo de todo el espectro, un único experimento difícilmente puede proporcionar todos los valores del coeficiente de extinción. Por ello, para llevar a cabo el cálculo de la ecuación 3.31 es preciso combinar datos provenientes de distintos experimentos y utilizar extrapolaciones. Esto hace imprescindible disponer de alguna técnica para determinar la bondad de los datos utilizados. Existen una serie de identidades, conocidas como reglas de suma, que

proporcionan un modo de evaluar la exactitud y congruencia de los datos de partida. Estas reglas consisten en integrales en todo el espectro electromagnético de diferentes funciones que tienen como variables las constantes ópticas, las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica, etc. Se ha derivado una gran cantidad de reglas de suma, que se pueden dividir en dos tipos: las que dan como resultado un valor que depende del número de electrones del material, y las que dan resultado nulo. Entre las del primer tipo se encuentra la llamada regla f ¹⁵:

$$\int_0^{\infty} E' k(E') dE' = \frac{\pi N_{el} e^2 h^2}{4 \varepsilon_0 m} = \frac{\pi N_{at} e^2 h^2}{4 \varepsilon_0 m} Z^*, \quad (3.32)$$

donde N_{el} es el número de electrones que hay en el material por unidad de volumen, e es la carga del electrón, h es la constante de Planck, ε_0 la permitividad del vacío, m la masa del electrón, N_{at} el número de átomos por unidad de volumen y Z^* es el número atómico reducido por la corrección relativista:

$$Z^* = Z - \Delta, \text{ con } \Delta \approx (Z/82.5)^{2.37}, \quad (3.33)$$

donde Z es el número atómico. Existen otras dos reglas semejantes a la 3.32, que también se suelen denominar regla f , y que se obtienen sin más que sustituir k por la parte imaginaria de la constante dieléctrica, o por la función de pérdidas $Im(1/\varepsilon)$. La expresión 3.33 fue derivada en la referencia 16 por medio de un ajuste de los datos de Δ tabulados en la referencia 17.

La regla de suma expresada en la ecuación 3.32 sólo contiene el coeficiente de extinción, y por lo tanto puede ser utilizada para evaluar globalmente los datos experimentales de k . Si en lugar de efectuar la integral en todo el espectro lo hacemos sólo hasta cierta energía E , el número atómico corregido Z^* se convertirá en el número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a las propiedades ópticas del material hasta esa energía, $n_{eff}(E)$. Por lo tanto:

$$n_{eff}(E) = \frac{4 \varepsilon_0 m}{\pi N_{at} e^2 h^2} \int_0^E E' k(E') dE', \quad (3.34)$$

que en el límite de energía infinita debe converger a Z^* , que conocemos a través de la ecuación 3.33.

Para evaluar la congruencia del índice de refracción obtenido mediante la ecuación 3.31 se utiliza la regla de suma inercial¹⁵, que pertenece al segundo tipo de las reglas mencionadas antes:

$$\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE = 0. \quad (3.35)$$

Esta relación expresa matemáticamente que el promedio en todo el espectro del índice de refracción de un material es igual a la unidad. Shiles *et al.*¹⁸ establecieron una regla para evaluar cuantitativamente si la integral anterior calculada con los datos experimentales se acerca o no de forma aceptable al cero. Para ello definieron el siguiente parámetro ζ :

$$\zeta = \frac{\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE}{\int_0^{\infty} |n(E) - 1| dE}, \quad (3.36)$$

y sugirieron que un buen valor del parámetro ζ es tal que $|\zeta| < 0.005$. En el capítulo 4 se han utilizado las ecuaciones 3.34 y 3.36 junto con el criterio de Shiles *et al.*¹⁸ para comprobar, respectivamente, la exactitud de los valores experimentales del coeficiente de extinción y de la parte real del índice de refracción que hemos obtenido.

3.3. Extensión de los datos experimentales del coeficiente de extinción. Tablas de datos del CXRO y del NIST

En el capítulo siguiente veremos que varios de los materiales que hemos estudiado han sido caracterizados no sólo en el FUV/EUV, sino también en longitudes de onda por debajo de 10 nm, pertenecientes al intervalo SXR (entre ~1 y 10 nm) y en longitudes de onda mayores que 200 nm, pertenecientes al UV ordinario y al visible. Al margen del interés intrínseco de estas determinaciones, la extensión del intervalo espectral se realizó porque la utilización del análisis de Kramers-Kronig para determinar la parte real del índice de refracción (n) requiere el conocimiento de la parte imaginaria (k) en todo el espectro electromagnético. Para extender aún más el conjunto de valores de k , se utilizaron valores procedentes de la literatura, tanto teóricos como empíricos y semi-empíricos, y también extrapolaciones. La procedencia de los datos experimentales

se detallará en cada caso particular dentro del capítulo 4. Los valores semi-empíricos o teóricos del coeficiente de extinción proceden, respectivamente, de las tablas de datos atómicos recopiladas por el Center for X-ray Optics (CXRO)¹⁹ y por el National Institute of Standards and Technology (NIST)²⁰, y que en ambos casos están disponibles en la web. Estas tablas contienen información acerca del coeficiente de absorción másico α/ρ (con α el coeficiente de absorción y ρ la densidad del material), de los elementos con número atómico entre 1 y 92, y que en parte fue obtenida a través de los factores de scattering atómico. El origen y validez de los datos de ambas tablas serán discutidos brevemente a continuación. Para completar el resto del espectro electromagnético se utilizaron interpolaciones lineales ($k = aE + b$) o de la forma $k = (E(eV)/\varepsilon)^\beta$ (lineal en escala doble logarítmica) y extrapolaciones a energía cero y energía infinito, de las que hablamos en la sección 3.3.3.

3.3.1. Factores de scattering atómico

El factor de scattering atómico (FSA) se define como un factor multiplicativo que hay que aplicar a la amplitud del campo eléctrico dispersado por un electrón libre (E_{e^-}) para obtener la amplitud del campo eléctrico dispersado por un átomo aislado ($E_{átomo}(\vec{r}, t)$), es decir: $E_{átomo}(\vec{r}, t) = FSA \times E_{e^-}$, donde el FSA depende de la frecuencia ω de la radiación incidente y en general de la dirección de observación. De la definición anterior se deduce que cuando la energía de los fotones incidentes es mucho mayor que las energías de ligadura de todos los electrones de un átomo (energías por encima del borde de absorción K), el FSA se aproxima al número atómico Z , ya que todos los electrones se comportarán aproximadamente como electrones libres. El número atómico deberá ser reducido ligeramente en los casos en los que las correcciones relativistas sean significativas, como se comentó en la sección anterior.

- *Aproximación de átomos independientes:*

Los FSA se definen para un átomo aislado, pero si se cumple la aproximación de átomos independientes, en la que la contribución al scattering de todos los átomos de un material es igual a la suma de las contribuciones de los átomos aislados, el índice de refracción complejo \mathcal{N} se puede expresar en función del FSA del siguiente modo²¹:

$$\mathcal{N} = n + ik = 1 - \frac{1}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j N_j FSA_j, \quad (3.37)$$

donde N_j es la densidad atómica de los átomos de tipo j , r_0 es el radio clásico del electrón y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. En la ecuación anterior se puede apreciar que, cuando un material está compuesto por distintas especies atómicas, el cálculo del índice de refracción se realiza sumando directamente las contribuciones de cada una de las especies pesadas con la densidad atómica correspondiente.

La aproximación de átomos independientes se puede aplicar siempre que las propiedades ópticas no se vean afectadas por la presencia de átomos en la vecindad. Esto ocurrirá para energías de los fotones mayores que ~ 30 eV (longitudes de onda menores que ~ 41 nm) y lejos de los bordes de absorción. Esto es así porque los niveles electrónicos de valencia o conducción, que son sensibles al entorno químico, entran en juego en la interacción radiación-materia para el caso de fotones con energías menores que ~ 30 eV¹⁶. Además, el entorno químico de los átomos determina la estructura fina que existe en el coeficiente de absorción cerca de los bordes de absorción.

- *Aproximación de longitudes de onda largas:*

Una aproximación que facilita el cálculo de los FSA tiene lugar si la longitud de onda de la radiación incidente es grande comparada con las dimensiones del átomo. En este caso los FSA se simplifican a los FSA hacia adelante (FSA^0), que no dependen de la dirección de observación, y cuya formulación matemática es más simple. El nombre “factor de scattering atómico hacia adelante” proviene de que este factor coincide con el valor que toma el FSA en la dirección de la radiación incidente. El límite de aplicación de los FSA^0 impuesto por la condición de que la longitud de onda sea mayor que las dimensiones del átomo se encuentra en torno a 3×10^4 eV, aunque puede estar situado en una energía inferior en el caso de los elementos más ligeros, que tienen orbitales atómicos más extensos debido a la menor atracción coulombiana impuesta por el núcleo.

3.3.2. Las bases de datos del CXRO y del NIST

Como ya comentamos anteriormente, para extender los datos experimentales del coeficiente de extinción fuera del intervalo de estudio, hemos utilizado los datos provenientes de las bases de datos del CXRO y del NIST. En la base de datos del CXRO se proporcionan directamente los valores del coeficiente de extinción k en el intervalo espectral comprendido entre 30 y 3×10^4 eV. En la base de datos del NIST se proporcionan los valores de α/ρ en un intervalo espectral que puede variar entre 1 – 10 eV y 0.4 – 1.0 MeV, dependiendo del material. En ambos casos, y con algunas excepciones en el caso de las tablas del CXRO, los datos proceden de valores del FSA, y por lo tanto están sujetos a las restricciones impuestas por la aproximación de átomos independientes, i. e., no son válidos por debajo de ~ 30 eV ni cerca de los bordes de absorción.

La mayor parte de los datos del CXRO proviene del trabajo previo de Henke *et al.*¹⁶. En este trabajo se proporcionaron los FSA⁰ y el coeficiente de absorción másico α/ρ calculados a partir de datos experimentales cuando éstos existían. En el resto de los casos se utilizaron interpolaciones de los datos experimentales y modelos teóricos²², en los que se utilizaba la aproximación de longitudes de onda largas. En las interpolaciones incluso se usaron datos de elementos adyacentes en la tabla periódica cuando no existían datos experimentales. Además, los datos del CXRO correspondientes a algunos materiales y en algunos intervalos espectrales se han actualizado desde la fecha de publicación de las tablas de Henke *et al.*, sustituyéndolos por nuevos valores determinados experimentalmente.

En el caso de las tablas del NIST, que recopilan los resultados de Chantler *et al.*²³, el origen de los datos es completamente teórico, y no está sujeto a la aproximación de longitudes de onda largas. De ahí que proporcione valores de los FSA en energías mucho mayores que la base de datos del CXRO. El lector interesado puede encontrar información adicional acerca del cálculo de los FSA del NIST en el trabajo de Chantler *et al.*

De lo dicho en los párrafos anteriores se deduce que tanto en el caso de las tablas del CXRO como en el de las tablas del NIST, hemos de tener en cuenta que la validez de los datos está restringida por la aproximación de átomos independientes. Adicionalmente, la validez de los datos de las tablas del CXRO, cuando provengan de

cálculos teóricos, estará restringida a su vez por la aproximación de longitudes de onda largas. Todo esto hace que los datos de las mencionadas tablas, aunque constituyen una buena aproximación en general, deban ser tratados con cautela y actualizados utilizando determinaciones experimentales siempre que sea posible.

3.3.3. Extrapolaciones a energía cero e infinito

Como se ha indicado con anterioridad, la integración de la ecuación 3.31 hace necesario el uso de valores del coeficiente de extinción k en todo el espectro electromagnético. En el capítulo 4 discutiremos en cada caso particular qué valores del coeficiente de extinción procedentes de la literatura se han considerado suficientemente fiables como para ser utilizados en el cálculo de la parte real del índice de refracción. Esta decisión se ha basado principalmente en las características de la preparación y de la caracterización de las muestras de la literatura. Con este tipo de información tendremos datos de k desde una energía mínima (E_{min}) comprendida entre 0.04 y 0.5 eV, dependiendo del material. En el intervalo espectral de altas energías ($E > \sim 1$ keV), se han utilizado los valores del coeficiente de extinción procedentes de las bases de datos del CXRO y del NIST, que cubren el espectro electromagnético hasta una energía (E_{max}) comprendida entre 1.43×10^4 eV y 4.3×10^5 eV, dependiente también del caso particular. Por lo tanto debemos ampliar estos datos con valores del coeficiente de extinción en los intervalos $(0, E_{min})$ y (E_{max}, ∞) . Para ello hemos extrapolado los datos disponibles como se detalla a continuación:

- *Extrapolación a energía cero:*

En el caso de materiales metálicos, donde se cumple que $k \rightarrow \infty$ cuando $E \rightarrow 0$ ¹³, se utilizó el modelo de Drude, que proporciona la constante dieléctrica compleja en términos de la frecuencia de plasma (ω_p) y del tiempo de relajación (τ) para el caso ideal de un metal de electrones libres:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \left[1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] + i \left[\frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \right]. \quad (3.38)$$

La constante dieléctrica $\varepsilon = (n + ik)^2$ está relacionada con las partes real e imaginaria del índice de refracción complejo del siguiente modo:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ y } \varepsilon_2 = 2nk, \quad (3.39)$$

Así, se ajustarán los datos de la constante dieléctrica en el intervalo de menor energía donde exista este tipo de información en la literatura a la ecuación 3.38, obteniéndose las constantes ω_p y τ . El modelo de electrones libres es una idealización, y como tal proporciona una estimación de la constante dieléctrica (o del coeficiente de extinción) del material.

Para el caso de materiales semiconductores, debe cumplirse que $k \rightarrow 0$ cuando $E \rightarrow 0$. La extrapolación se hizo ajustando los datos disponibles de k en el intervalo de menor energía a una recta del tipo $k = (E(eV)/\varepsilon)^\beta$, con $\beta > 0$.

- *Extrapolación a energía infinito:*

La extrapolación a energía infinito se realizó ajustando los datos disponibles en el intervalo de mayor energía a una ecuación del tipo $k = (E(eV)/\varepsilon)^\alpha$, con $\alpha < 0$, ya que se debe cumplir que $k \rightarrow 0$ cuando $E \rightarrow \infty$.

Por último, es importante señalar que en la ecuación 3.31, los valores del coeficiente de extinción tienen cada vez menos influencia sobre el valor de n obtenido en una energía E cuanto más nos alejamos de dicha energía. Por eso la determinación del coeficiente de extinción en los extremos del espectro electromagnético por medio de las aproximaciones que acabamos de mencionar no conlleva un error importante en los valores de n obtenidos en el FUV/EUV.

Referencias

- ¹ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge Univ. Press, New York, 1980), Sexta edición.
- ² P. Croce, “Sur l’effet des couches très minces et des rugosités sur la réflexion, la transmission et la diffusion de la lumière par un dioptre,” *J. Opt.* **8**, 127–139 (1977).
- ³ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, “Far UV reflectance measurements and optical constants of unoxidized Al films”, *Appl. Opt.* **34**, 4892-4899 (1995).
- ⁴ J. Barth, R. L. Johnson, M. Cardona, “Spectroscopy ellipsometry in the 6-35 eV region”, Capítulo 10 en *Handbook of Optical Constants of Solids* Vol. II (Editor, E. D. Palik, Academic Press, 1991).
- ⁵ V. Lucarini, J.J. Saarinen, K. E. Peiponen, E. M. Vartiainen, *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*, (Springer, 2005).
- ⁶ J. A. Dobrowolski, F. C. Ho, and A. Waldorf, “Determination of optical constants of thin film coating materials based on inverse synthesis”, *Appl. Opt.* **22**, 3191-3200 (1983).
- ⁷ W. R. Hunter, “Measurement of optical constants in the vacuum ultraviolet spectral region”, Capítulo 4, sección E, en *Handbook of Optical Constants of Solids*, Editor E. D. Palik (Academic Press, 1998) y W. R. Hunter, “Measurement of optical properties of materials in the vacuum ultraviolet spectral region”, *Appl. Opt.* **21**, 2103-2114 (1982).
- ⁸ W. R. Hunter, “Errors in using the Reflectance vs Angle of Incidence Method for Measuring Optical Constants”, *J. Opt. Soc. Am.* **55**, 1197-1204 (1965).
- ⁹ W. R. Hunter, “On the Cause of Errors in Reflectance vs Angle of Incidence Measurements and the Design of Reflectometers to Eliminate the Errors”, *Appl. Opt.* **6**, 2140-2150 (1967).
- ¹⁰ E. M. Gullikson, P. Denham, S. Mrowka, J. H. Underwood, “Absolute photoabsorption measurements of Mg, Al and Si in the soft-x-ray region below the $L_{2,3}$ edges”, *Phys. Rev. B* **49**, 16283-16288 (1994).
- ¹¹ R. Soufli, E. M. Gullikson, “Absolute photoabsorption measurements of molybdenum in the range 60–930 eV for optical constant determination”, *Appl. Opt.* **37**, 1713-1719 (1998).
- ¹² B. Sae-Lao, R. Soufli, “Measurements of the refractive index of yttrium in the 50–1300-eV energy region”, *Appl. Opt.* **41**, 7309-7316 (2002).
- ¹³ H. J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, “Optical constants from the far infrared to the X-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al_2O_3 ,” DESY report SR-74/7, Deutsches Elektron-Synchrotron, Hamburg, (1974), y resumen publicado como H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz, “Spatial coherence measurements of Rayleigh-scattered light”, *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 742-744, (1975).
- ¹⁴ H. R. Philipp, H. Ehrenreich, “Optical constants in the X-Ray range”, *J. Appl. Phys.* **35**, 1416-1419 (1964).
- ¹⁵ M. Altarelli, D. L. Dexter, H. M. Nussenzveig, “Superconvergence and sum rules for the optical constants”, *Phys. Rev.* **6**, 4502-4509 (1972).
- ¹⁶ B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at $E=50-30000$ eV, $Z=1-92$ ”, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **54**, 181-342 (1993).
- ¹⁷ L. Kissel, R. H. Pratt, “Corrections to tabulated anomalous-scattering factors”, *Acta Crystallogr. Sec A* **46**, 170-175 (1990).
- ¹⁸ E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D. Y. Smith, “Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: applications to aluminium”, *Phys. Rev. B* **22**, 1612-1628 (1980).
- ¹⁹ http://wwwxcro.lbl.gov/optical_constants/.
- ²⁰ <http://physics.nist.gov/ffast>.
- ²¹ D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University Press, 1999).
- ²² G. Doolen, D. A. Liberman, “Calculations of Photoabsorption by Atoms Using a Linear Response Method”, *Phys. Scripta* **36**, 77-79 (1987).
- ²³ C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597-1048 (2000) y C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71-643 (1995).

4. Búsqueda de nuevos materiales para el FUV/EUV y determinación de sus constantes ópticas

Para diseñar un recubrimiento óptico la situación óptima sería aquella en la que conociéramos las constantes ópticas de todos los materiales en el intervalo espectral de trabajo, además de sus propiedades químicas y mecánicas. Las propiedades químicas de los materiales que componen un recubrimiento son importantes porque determinan su reactividad con los gases atmosféricos y la reacción y difusión entre las distintas láminas. Las propiedades mecánicas influyen en la adherencia. En este sentido, la situación en la región FUV/EUV dista mucho de ser la óptima, ya que existen muchos materiales cuyas constantes ópticas no se conocen en este intervalo espectral, y muchos otros que no han sido caracterizados adecuadamente.

La caracterización inadecuada de los materiales se debe a que en el FUV/EUV la exposición a especies gaseosas produce cambios en sus propiedades ópticas. A lo anterior hay que añadir que en general las constantes ópticas de los materiales en lámina delgada dependen de las condiciones de preparación. Esto explica la diferencia existente entre las constantes ópticas de un mismo material provenientes de distintas fuentes de la literatura. De entre los distintos factores que influyen en las constantes ópticas de un material depositado en lámina delgada cabe destacar la técnica de deposición utilizada,

el espesor de las láminas, la temperatura del sustrato y las presiones parciales en la cámara de vacío durante la deposición. Por todo esto es aconsejable la determinación de las constantes ópticas de los materiales que componen un recubrimiento incluso si éstas están disponibles en la literatura, ya que ciertos cambios son esperables al cambiar las características de la preparación.

Finalmente, a medida que nos adentramos en el intervalo FUV/EUV desde longitudes de onda más largas, la absorción de los materiales aumenta, y al mismo tiempo disminuye su reflectancia. Por eso es necesario buscar nuevos materiales que no hayan sido caracterizados anteriormente, y que puedan tener constantes ópticas más apropiadas que los materiales conocidos, dentro de la gran restricción que impone la naturaleza.

En este capítulo hemos realizado una búsqueda y caracterización de materiales en lámina delgada candidatos a formar parte de recubrimientos ópticos en el FUV/EUV, poniendo énfasis en garantizar la pureza de las láminas estudiadas. Los materiales seleccionados fueron el compuesto carburo de silicio (SiC), los lantánidos escandio (Sc), yterbio (Yb) y cerio (Ce), el boro (B), y el compuesto monóxido de silicio (SiO). Como ya se ha señalado anteriormente, el Sc no es estrictamente un lantánido, pero se suele considerar como tal por tener propiedades químicas similares¹. La selección de casi todos estos materiales se hizo porque sus constantes ópticas se desconocían total o parcialmente en dicho intervalo y se sospechaba que podían presentar baja absorción o alta reflectancia en el FUV/EUV. En el caso del SiC, se sabe que este material tiene una reflectancia alta en el EUV, pero hasta este trabajo no había sido caracterizado sin haber sido expuesto a la atmósfera. Por ello fue seleccionado para su caracterización *in situ*.

En lo que respecta a las propiedades ópticas, los lantánidos fueron elegidos porque en estos materiales los bordes de absorción O_2 y O_3 (M_2 y M_3 en el caso del Sc) están situados en el EUV, y por tanto son candidatos a presentar un mínimo local de absorción en longitudes de onda algo mayores que la correspondiente a dichos bordes. A nivel atómico, esta menor absorción en el EUV se debe a que las capas electrónicas más externas están parcialmente pobladas. El B fue seleccionado porque algunos elementos simples cercanos al B en la tabla periódica (Si, C, Al) y algunos compuestos de los anteriores (SiC, B_4C) presentan una alta reflectancia en zonas del FUV/EUV por encima de 50 nm. A diferencia del SiC y el B_4C , el B se puede depositar por evaporación. El SiO se eligió por sus buenas propiedades mecánicas y por su relativamente baja absorción.

En cuanto al desconocimiento previo de las constantes ópticas de los materiales estudiados, en el caso del B en lámina delgada éstas no habían sido determinadas con anterioridad en todo el FUV/EUV. El Yb, Ce, SiO y el SiC habían sido estudiados en algunas porciones del FUV/EUV, y en los dos últimos casos sólo tras la exposición de las muestras a la atmósfera. Por último, el Sc había sido caracterizado *in situ* en una parte del FUV/EUV, mientras que en el resto del intervalo se habían realizado medidas *ex situ*, si bien el Sc se había protegido con capas de otros materiales.

Una parte de los resultados que presentamos en este capítulo constituyen un paso previo necesario antes de poder diseñar y preparar algunos de los recubrimientos ópticos que se presentan en el capítulo 5. En la primera parte se muestran las constantes ópticas calculadas a partir de medidas de reflectancia en distintos ángulos de incidencia. Utilizando este método se han calculado las constantes ópticas del SiC depositado por *sputtering* de haz de iones (IBS). En la segunda parte presentamos las constantes ópticas del resto de los materiales, Sc, Yb, Ce, B y SiO, depositados por evaporación por bombardeo con electrones (EBE) en todos los casos excepto en el del SiO, que se depositó por evaporación térmica convencional (ETC). Dichas constantes ópticas fueron calculadas utilizando medidas de transmitancia en un intervalo espectral muy ancho (FUV/EUV y SXR), y utilizando el formalismo de Kramers-Kronig. En el Apéndice se han recopilado todas las constantes ópticas obtenidas en forma de tablas.

4.1. Resultados: Constantes ópticas determinadas a partir de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia

Como hemos señalado anteriormente, una de las posibles formas de determinar las constantes ópticas de un material en lámina delgada emplea medidas de reflectancia efectuadas en varios ángulos de incidencia. Este método se describió en la sección 3.2.2, y consiste en encontrar las constantes ópticas para las que la reflectancia de una lámina del material problema, calculada utilizando el formalismo de la sección 3.1, se acerca más a los valores experimentales, simultáneamente para todos los ángulos de incidencia. Esto equivale a conseguir que la función de mérito de la ecuación 3.24 tome el valor mínimo. Aunque este método requiere una mayor dedicación de tiempo a la realización de las medidas que el método que emplea medidas de transmitancia, la versatilidad y disponibilidad del equipo experimental en GOLD, que reúne todas las características

necesarias para la medida de reflectancias en el intervalo espectral entre 50 y 200 nm, ha hecho posible la caracterización óptica de numerosos materiales²⁻⁷. En este trabajo hemos utilizado este método para determinar las constantes ópticas del SiC. Tanto la preparación de las muestras como la realización de las medidas de reflectancia se llevaron a cabo *in situ* en el equipo de UHV de GOLD descrito en la sección 2.2.1. Como veremos, la realización de medidas *in situ* nos permitirá aportar nuevos datos acerca de las propiedades ópticas del SiC sin exponer a la atmósfera.

4.1.1. Constantes ópticas del carburo de silicio (SiC)

El Al sin oxidar es el material con mayor reflectancia en el UV y FUV/EUV hasta aproximadamente su longitud de onda de plasma, situada en 83 nm. Sin embargo, tras la exposición a dosis de oxígeno tan pequeñas como 100 L^{‡‡}, comienza a crecer en su superficie una capa de óxido que puede alcanzar, tras exposiciones mayores, un espesor de entre 2 y 5 nm. Dicha capa superficial de óxido reduce la reflectancia del Al en longitudes de onda menores que 200 nm, de tal modo que en 90 nm la reflectancia del Al pasa de un valor antes de la oxidación tan alto como el 90% hasta tan solo el 10% tras la exposición a la atmósfera. Como en la práctica es muy difícil evitar que el Al esté en contacto con especies oxidantes, y no existen capas protectoras que sean transparentes en el EUV, en este intervalo se utilizan en su lugar recubrimientos de SiC. Después del Al sin oxidar, este material es el material estable con mayor reflectancia en el intervalo espectral entre ~50 y 105 nm^{8,9}, en particular cuando se prepara por deposición química en fase vapor (CVD, *Chemical Vapour Deposition*). Por encima de 105 y 115 nm se utilizan recubrimientos de Al protegidos, respectivamente, con láminas delgadas de LiF y MgF₂, que en estas longitudes de onda son transparentes.

El SiC es un material de gran importancia en el desarrollo de ópticas en incidencia normal en el EUV para instrumentos utilizados en misiones de exploración del espacio, donde el tamaño y el peso de los componentes ópticos son factores críticos en el coste de las misiones. El instrumento para la exploración de la atmósfera solar SUMER (*Solar Ultraviolet Measurements of Emitted Radiation*), que fue lanzado en el satélite SOHO (*SOlar Heliospheric Observatory*), constituye un ejemplo del uso de

^{‡‡} La exposición de una muestra a un determinado gas se define como el producto de la presión parcial del gas por el tiempo que la muestra está expuesta a dicha presión. Un Langmuir (L) equivale a la dosis de gas que recibe una superficie a una presión de 10⁻⁶ Torr durante 1 s (1 Torr = 133 Pa).

recubrimientos de SiC preparado por CVD (en adelante CVD-SiC) en las ópticas de un instrumento espacial^{10,11}. Al margen de sus propiedades ópticas, el CVD-SiC es también un material con excelentes propiedades de estabilidad bajo grandes flujos de radiación energética, con bajo coeficiente de dilatación térmica, gran estabilidad química y baja tasa de desorción. Todo ello hace del CVD-SiC un material adecuado para su uso como recubrimiento reflectante en ópticas de instalaciones sincrotrón y en láseres de alta potencia¹². Como contrapartida ofrece grandes dificultades de pulido y un proceso de fabricación caro. En la preparación de CVD-SiC es necesario aumentar la temperatura del sustrato hasta valores de ~900 °C. Esto hace inviable la deposición de láminas de CVD-SiC sobre ópticas y redes de difracción, ya que éstas no soportan tan altas temperaturas sin ser deformadas. Como alternativa para recubrir este tipo de superficies, el SiC depositado por IBS a temperatura ambiente ha demostrado tener propiedades que se acercan a las del CVD-SiC, aunque su reflectancia es algo menor y además se degrada parcialmente con el paso del tiempo.

Windt y Bach¹³ propusieron por primera vez la utilización de la técnica de *sputtering* para la preparación de láminas de SiC. Sin embargo la reflectancia de sus muestras, depositadas por IBS, resultó ser muy inferior a la de las muestras de CVD-SiC. Los autores atribuyeron la baja reflectancia del IBS-SiC a la contaminación y/o oxidación de las muestras durante su preparación. En cambio, Keski-Kuha *et al.*⁹ depositaron con éxito láminas delgadas de SiC utilizando la misma técnica de deposición, y presentaron valores de reflectancia en incidencia normal de muestras con distintos grados de envejecimiento. Los autores midieron la reflectancia de las láminas expuestas a la atmósfera y observaron una degradación importante de ésta, sobre todo durante los tres primeros meses de almacenamiento en desecador. En 92 nm, la reflectancia pasó de ser un 35% tras un período de exposición corto no especificado a un 28% tras 4 meses de exposición a la atmósfera. Kortright y Windt¹⁴ utilizaron la técnica de *sputtering* magnetrón para depositar láminas de SiC, y obtuvieron una reflectancia en incidencia normal del 32% en 92 nm. Además, determinaron las constantes ópticas de muestras expuestas a la atmósfera a partir de medidas de reflectancia en función del ángulo de incidencia. Schwarz y Keski-Kuha^{15,16} estudiaron el proceso de degradación de láminas de IBS-SiC mediante la realización de medidas de reflectancia y de espectroscopia XPS a lo largo de las primeras horas de exposición a la atmósfera. También trataron de mejorar la estabilidad de las láminas mediante tres vías: La adición de Si durante el proceso de deposición para mejorar la estequiometría de las

muestras, que eran inicialmente ricas en C, la asistencia con haz de iones para aumentar la densidad de las capas depositadas, y finalmente la utilización de Xe en lugar de Ar en la deposición. Ninguna de las tres alternativas dio lugar a una menor degradación de la reflectancia de las láminas obtenidas, ni a mejores valores iniciales de la misma. Larruquert y Keski-Kuha¹⁷ determinaron por primera vez las constantes ópticas de láminas de IBS-SiC, que habían sido expuestas a la atmósfera durante varios minutos. Finalmente, Garoli *et al.*¹⁸ estudiaron cómo dependían las constantes ópticas de láminas de SiC depositado por *sputtering* magnetrón al modificar la proporción de átomos de C por cada átomo de Si.

A continuación mostraremos el cálculo de las constantes ópticas en el intervalo espectral comprendido entre 58.6 y 149.4 nm de láminas delgadas de SiC depositadas mediante la técnica IBS en el equipo de deposición de láminas delgadas y reflectometría del laboratorio GOLD, que se describió en la sección 2.2.1. Estas constantes ópticas, que fueron determinadas a partir de medidas de reflectancia realizadas *in situ*, no sólo nos permitirán diseñar uno de los recubrimientos ópticos presentados en el siguiente capítulo, sino que hasta donde sabemos constituyen el primer conjunto de constantes ópticas de láminas de IBS-SiC sin exponer a la atmósfera.

Las láminas de SiC se depositaron en la cámara de *sputtering* (CS) sobre los substratos de vidrio descritos en la sección 2.1.2. Las características de la CS y del sistema de deposición por IBS se describieron en detalle en el apartado 2.2.1.II. El blanco de SiC utilizado fue un blanco de CVD-SiC de pureza mejor que 99.9995% adquirido en la casa Rohm and Haas Advanced Materials. Durante las deposiciones la presión total de Ar en la cámara fue de 7×10^{-2} Pa. Las deposiciones se hicieron con una corriente de iones de 45 mA y una energía de los iones de 1100 eV. El ritmo de deposición se mantuvo en torno a 0.09 nm/s. En cada muestra se colocó una máscara para realizar *ex situ* la determinación del espesor por interferometría de Tolansky. Las medidas de reflectancia se realizaron *in situ*, en el reflectómetro de UHV que fue descrito en el apartado 2.2.1.I, en distintos ángulos de incidencia y en dos planos perpendiculares entre sí. En la figura 4.1 se puede ver la reflectancia en incidencia cuasi-normal (5°) de una de las muestras caracterizadas *in situ*, de 41.0 nm de espesor, en el intervalo espectral FUV/EUV, junto con las reflectancias *ex situ* de CVD-SiC⁹ y de IBS-SiC¹⁷. También se ha representado la reflectancia en incidencia normal de una lámina de Ir¹⁹ por tener una reflectancia moderadamente alta en el EUV. Los datos de la referencia 17 se obtuvieron después de aproximadamente 5 minutos de exposición a la

atmósfera. Podemos ver que las reflectancias *in situ* son entre tres y cuatro puntos porcentuales mayores que las provenientes de la literatura para el caso de muestras expuestas preparadas utilizando la misma técnica de deposición. La reflectancia es mayor que el 40% en longitudes de onda por encima de 87 nm, llegando casi a alcanzar los valores de las láminas de CVD-SiC en algunas longitudes de onda. En 92 nm las muestras preparadas en este trabajo tienen una reflectancia *in situ* de 0.416, mientras que en esa misma longitud de onda las muestras de Larruquert y Keski-Kuha¹⁷ tienen una reflectancia de 0.383. Hasta donde sabemos, estos valores de reflectancia son los más altos que se han medido en láminas delgadas de SiC depositadas por IBS. La reflectancia de CVD-SiC sigue siendo la mayor de todas, con un valor de 0.432 en 92 nm.

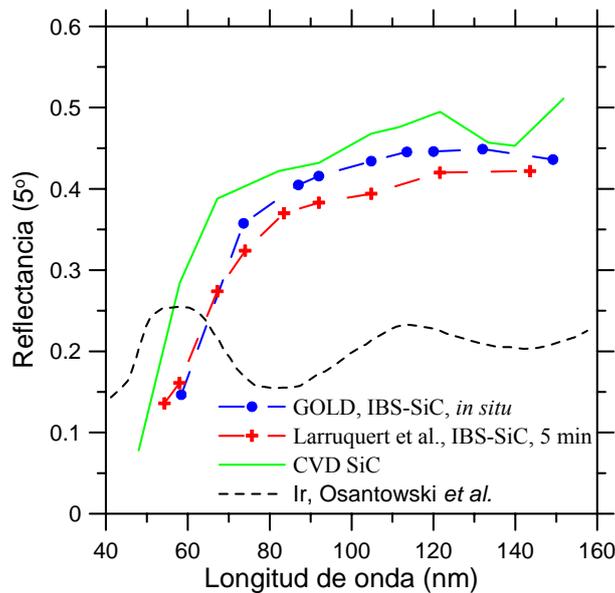


Figura 4.1. Reflectancia *in situ* a 5° de incidencia respecto de la normal a la muestra de una lámina de IBS-SiC depositada en GOLD de 41.0 nm de espesor, así como datos procedentes de la literatura correspondientes a una lámina de IBS-SiC expuesta durante 5 minutos¹⁷, y correspondientes a CVD-SiC⁹. También se ha representado la reflectancia de una lámina de Ir¹⁹.

Como ya se ha dicho, en la literatura⁹ ya se había observado que la reflectancia de las láminas de IBS-SiC disminuye tras la exposición a la atmósfera. Schwarz y Keski-Kuha¹⁵ determinaron a partir de extrapolaciones de las medidas de reflectancia en función del tiempo de exposición que la reflectancia de las láminas de IBS-SiC disminuía incluso durante su almacenamiento en la cámara de deposición, que tenía una presión base menor que 8×10^{-6} Pa. Sin embargo, nosotros no hemos observado ninguna disminución de la reflectancia durante el tiempo que las muestras permanecieron en UHV, que llegó a ser de varios días.

Como la reflectancia de las láminas de IBS-SiC disminuye incluso cuando son expuestas a la atmósfera durante períodos de tiempo de algunos minutos, es necesaria la determinación de las constantes ópticas *in situ*. La causa de la disminución de la reflectancia cuando el material entra en contacto con la atmósfera se atribuyó en la referencia 15 a la oxidación del SiC, ya que un análisis XPS mostró en la superficie del IBS-SiC expuesto a la atmósfera una mezcla de SiC, SiO_xC_y y SiO₂ que ocupaba al menos 5 nm de espesor desde la superficie.

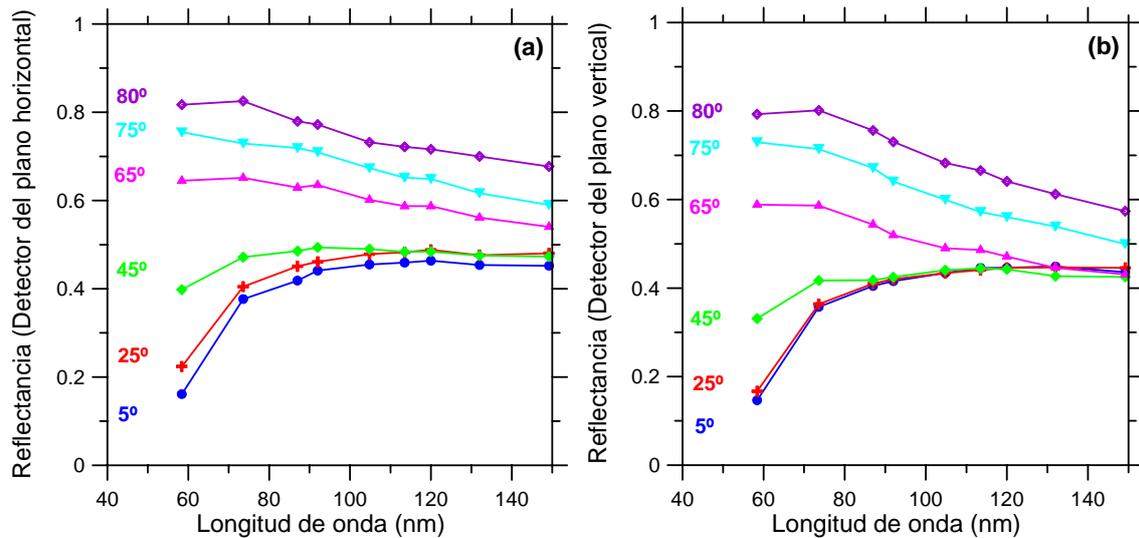
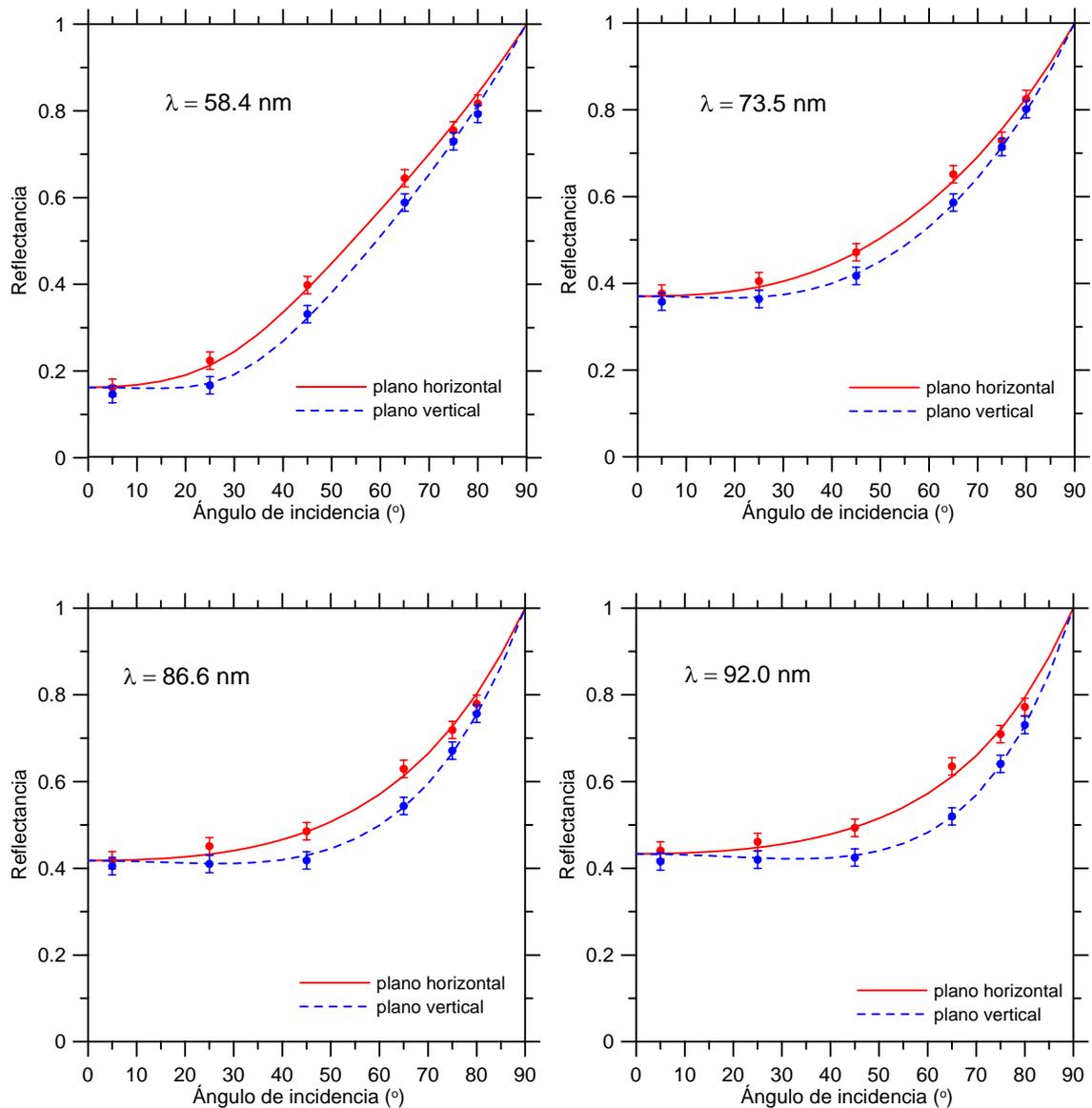


Figura 4.2. Reflectancia *in situ* de una lámina de IBS-SiC depositada en GOLD en función de la longitud de onda y para distintos ángulos de incidencia medidos desde la normal a la muestra. (a) Medidas realizadas con el detector que gira en el plano horizontal. (b) Medidas realizadas con el detector que gira en el plano vertical.

En las figuras 4.2(a) y (b) se muestra la reflectancia en el FUV/EUV de una lámina de SiC de 41.0 nm de espesor depositada sobre un sustrato de vidrio, en función de la longitud de onda y para distintos ángulos de incidencia (5, 25, 45, 65, 75 y 80 grados respecto de la normal a la muestra). En la figura 4.2(a) las medidas se realizaron con el detector que gira en el plano horizontal, mientras que en la figura 4.2(b) se realizaron con el detector que gira en el plano vertical.

El cálculo de constantes ópticas se realizó utilizando un algoritmo de Monte Carlo para minimizar la función de mérito 3.24. Recordemos que la utilización de medidas realizadas en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí es necesaria porque el grado de polarización de la radiación incidente es desconocido. El cálculo de la reflectancia se realizó considerando que las interfaces de separación del recubrimiento no tienen rugosidad. La validez de esta aproximación se demostró en la referencia 17, donde se determinó que la rugosidad RMS de las láminas de IBS-SiC

depositadas sobre sustratos de vidrio similares a los utilizados en este trabajo era de 0.7 nm, y que esta rugosidad resulta en una disminución de la reflectancia despreciable. En concreto, la disminución calculada de la reflectancia especular en incidencia normal debida a una rugosidad RMS de 0.7 nm sería sólo de 0.003 en la longitud de onda 54.3 nm, e incluso menor en longitudes de onda mayores y ángulos de incidencia más alejados de la normal.



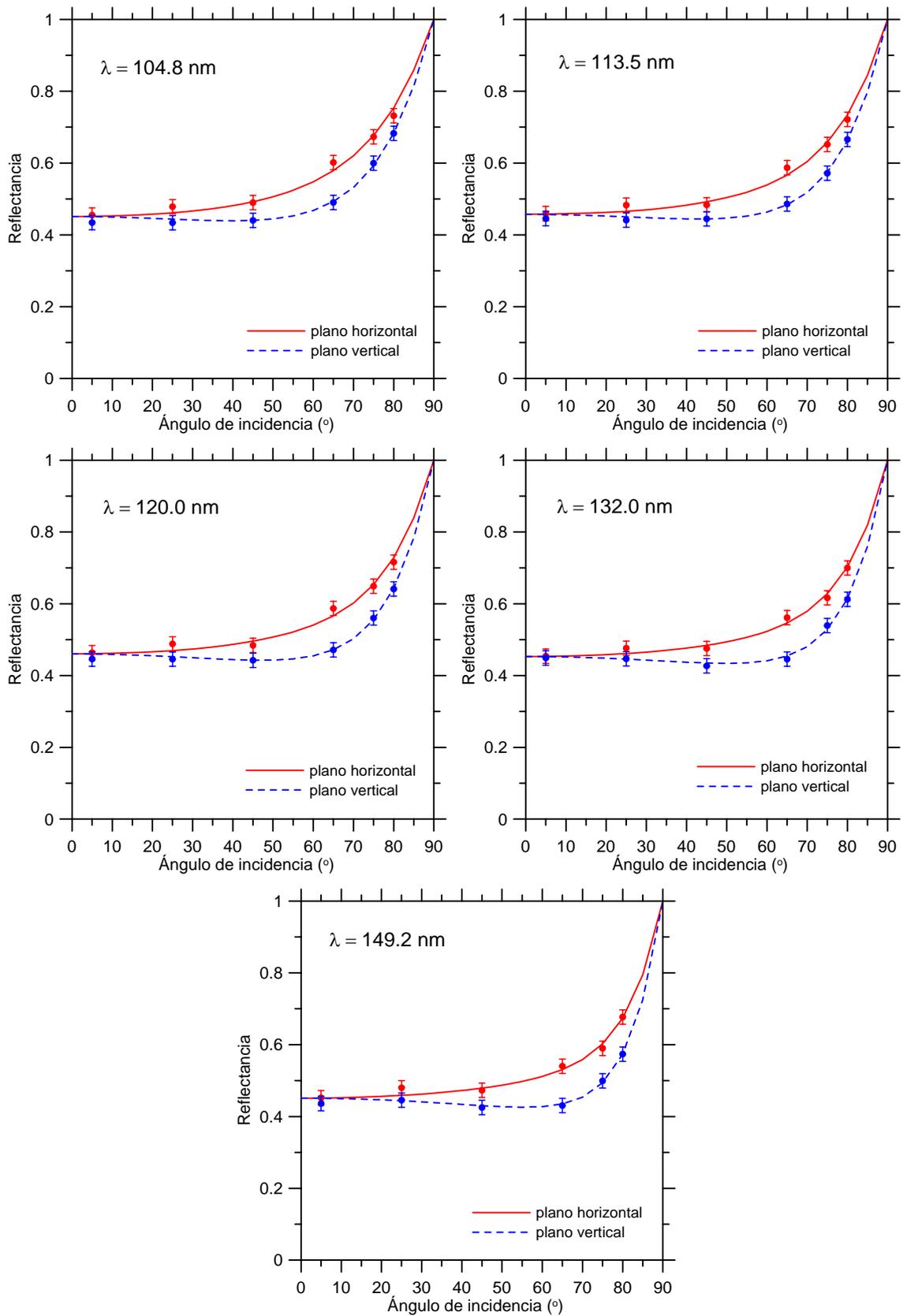


Figura 4.3. Reflectancia en función del ángulo de incidencia en dos planos perpendiculares entre sí, y en longitudes de onda entre 58.4 y 149.2 nm. Los puntos corresponden a datos experimentales, y las líneas a datos calculados utilizando el método de Monte Carlo para minimizar la función de mérito 3.24.

En la figura 4.3 se muestran las curvas de reflectancia en función del ángulo de incidencia para cada longitud de onda estudiada en el intervalo 58.4 – 149.2 nm. Los puntos corresponden a los datos experimentales, mientras que las curvas corresponden a las reflectancias calculadas utilizando los índices y el grado de polarización que minimizaban la función de mérito. En la figura 4.3 hemos asignado a las medidas experimentales unas barras de error en términos absolutos de ± 0.02 . Considerando estas barras de error la coincidencia entre los datos experimentales y los datos calculados es excelente.

En la figura 4.4(a) se muestran las constantes ópticas que hemos obtenido por el procedimiento anterior. Se han representado también los valores procedentes de la referencia 17. Observamos una diferencia entre los dos conjuntos de constantes ópticas que atribuimos a la oxidación del SiC de las muestras expuestas de la literatura y a posibles diferencias en las condiciones de preparación y en los materiales de partida. En el Apéndice se pueden encontrar tabulados los valores de n y k que hemos determinado. La medida de $R(\theta)$ en dos planos de incidencia perpendiculares entre sí ha permitido la determinación de las constantes ópticas sin conocer el grado de polarización de la radiación incidente introducido por la red de difracción.

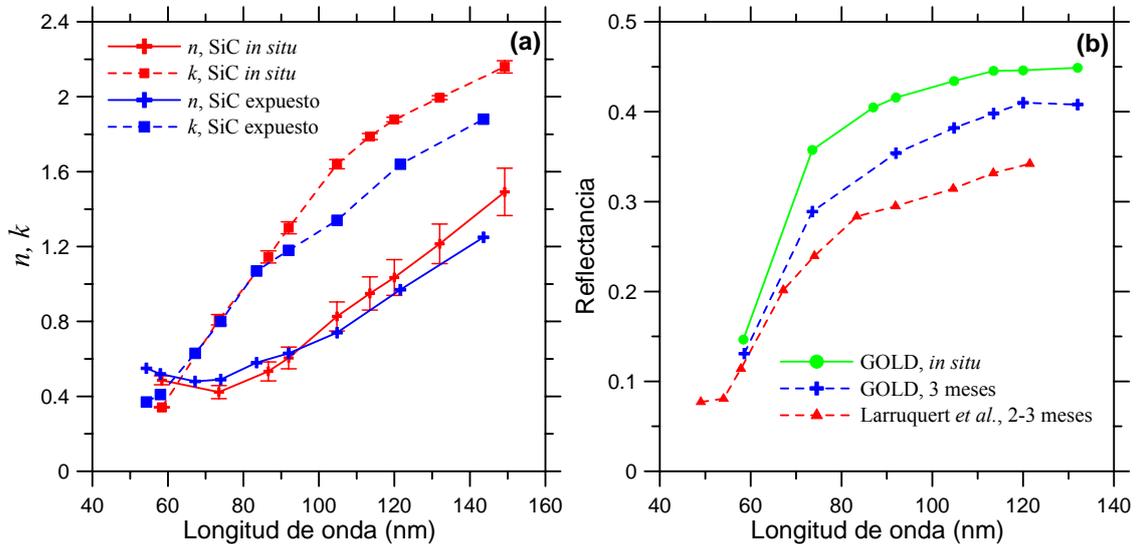


Figura 4.4. (a) Constantes ópticas de IBS-SiC en función de la longitud de onda. Estas cantidades fueron calculadas a partir de medidas de reflectancia en varios ángulos de incidencia y en dos planos perpendiculares entre sí. Se han representado también los valores de las constantes ópticas procedentes de la referencia 17, que corresponden a muestras expuestas durante aproximadamente 5 minutos. (b) Reflectancia de láminas de IBS-SiC en incidencia cuasi-normal procedentes de este trabajo (*in situ* y tras 3 meses de exposición) y de Larruquert *et al.*¹⁷.

Las barras de error de la figura 4.4(a) fueron estimadas del siguiente modo: Primero se modificaron los valores de todas las reflectancias experimentales sumando la

estimación que hicimos antes para la incertidumbre absoluta de las medidas, es decir, 0.02. Después, se obtuvieron nuevos valores para las constantes ópticas, que denominaremos n_+ , y k_+ . De un modo análogo se calcularon n_- y k_- , utilizando las reflectancias experimentales esta vez reducidas la misma cantidad que antes se sumó, 0.02. Finalmente, las barras de error se calcularon así:

$$\Delta n = \max(|n - n_+|, |n - n_-|); \Delta k = \max(|k - k_+|, |k - k_-|); \quad (4.1)$$

En la figura 4.4(b) se ha representado la reflectancia en incidencia cuasi-normal (5°) de láminas de IBS-SiC preparadas en GOLD y de una lámina de IBS-SiC procedente de la literatura (Larruquert *et al.*¹⁷). Los datos de las láminas de GOLD se obtuvieron con medidas realizadas *in situ* y tras 3 meses de almacenamiento en un desecador. En la literatura no existen datos obtenidos *in situ*, pero la reflectancia representada en 4.4(b) corresponde a un período de almacenamiento similar al de la muestra envejecida de GOLD. Observamos que la reflectancia de las muestras de este trabajo es considerablemente mayor que la de las muestras de la literatura. Este diferencia podría deberse a la menor presión base de la cámara de *sputtering* de GOLD o a diferencias en los parámetros de la deposición o en la composición del blanco de SiC utilizado.

4.2. Resultados: Constantes ópticas determinadas a través de medidas de transmitancia combinadas con el análisis de Kramers-Kronig

En este apartado se muestra el cálculo de las constantes ópticas de varios materiales a partir de medidas de la transmitancia de láminas delgadas de distinto espesor. Tal y como se explicó en la sección 3.2.3, la parte imaginaria del índice de refracción, k , se determina a partir de las medidas de transmitancia utilizando la ecuación 3.30. La aplicación del formalismo de Kramers-Kronig (ecuación 3.31) proporciona la parte real del índice de refracción, n . Para obtener un buen resultado con el análisis de Kramers-Kronig es necesario disponer de valores de k en un intervalo espectral lo más ancho posible. Por este motivo las medidas correspondientes a los materiales caracterizados utilizando este método se realizaron en instalaciones

sincrotrón, pudiéndose de este modo extender el intervalo de estudio desde el FUV/EUV hasta ~ 1 nm (~ 1 keV^{§§}). En algunos casos las medidas realizadas en instalaciones sincrotrón se complementaron con otras efectuadas en el equipo de UHV de GOLD. En la sección 3.2.3 se puede encontrar una discusión acerca de las ventajas e inconvenientes de este método comparado con el que hemos utilizado en el apartado anterior.

En algunos trabajos de la literatura^{20–22} se ha utilizado un método similar al que utilizamos aquí para determinar las constantes ópticas de algunos materiales en el FUV/EUV. Este método consiste en la determinación experimental de la transmitancia de una lámina del material problema depositada directamente sobre el detector con el que se realizan las medidas. Esta lámina problema está protegida a su vez con una lámina delgada de Si. Siguiendo a los autores de este trabajo, este método tiene la ventaja, respecto del que utiliza medidas de reflectancia, de depender muy poco de la rugosidad y de la contaminación superficial de las muestras. El método que utilizamos en esta tesis doctoral, y que fue descrito en la sección 3.2.3, es similar al de la literatura, y presenta la ventaja de que no requiere el uso de láminas protectoras. Además, en el método de las referencias 20–22 es necesario suponer que todos los detectores y láminas protectoras utilizados en el experimento son exactamente iguales. Por el contrario, salvo unas pocas excepciones, en este trabajo no fue necesaria ninguna suposición similar a ésta, ya que no se usaron capas protectoras y cada substrato utilizado se caracterizó antes de ser recubierto con el material problema.

En todas las secciones, cada una dedicada al estudio de un material, se ha seguido el mismo esquema de trabajo. En primer lugar se muestra un repaso bibliográfico del material en cuestión, y se justifica el interés de su caracterización en el FUV/EUV. Después se muestran las transmitancias determinadas experimentalmente y algunos ejemplos del ajuste de las rectas $\ln(T_s/T_s)$ frente al espesor, que sirve para la determinación de k . A continuación se obtiene el conjunto de valores del coeficiente de extinción necesario para realizar el análisis de Kramers-Kronig y calcular los valores de n , que incluye tanto los valores determinados en este trabajo como los valores más adecuados encontrados en la literatura. Una vez calculada la parte real del índice de refracción, se utilizan las reglas de suma expuestas en la sección 3.2.3.II, que nos

^{§§} Siguiendo la nomenclatura más habitual en porciones del EUV y en el intervalo SXR, utilizaremos la energía de los fotones $E = hc/\lambda$ además de la longitud de onda para caracterizar la radiación.

proporcionan un parámetro de evaluación global del conjunto de constantes ópticas obtenidas.

Los tres primeros materiales estudiados, Sc, Yb y Ce, pertenecen al grupo de los lantánidos (considerando los argumentos expuestos anteriormente en el caso del Sc). Las propiedades ópticas de estos materiales han sido muy poco estudiadas debido a su gran reactividad tras entrar en contacto con la atmósfera. También hemos utilizado este método para determinar las constantes ópticas del B y del SiO.

4.2.1. Constantes ópticas del escandio (Sc) entre 20 y 1000 eV

El Sc en lámina delgada ha sido utilizado en varios diseños de multicapas^{23,24} que operaban en energías algo menores que las correspondientes a los bordes $M_{2,3}$ (situados en ~ 28.3 eV) y $L_{2,3}$ (403.6 y 398.7 eV) del Sc. Sin embargo, las citadas multicapas fueron diseñadas sin que se hubiera determinado experimentalmente a través de medidas ópticas el índice de refracción del material. Un mejor conocimiento de las constantes ópticas de este material podría proporcionar multicapas con mayores reflectancias. Teniendo en cuenta que el Sc presenta una banda de baja absorción entre ~ 20 y 30 eV, otra posible aplicación podría encontrarse en el desarrollo de filtros de transmisión, muy escasos en ese intervalo espectral.

- *Repaso bibliográfico:*

Brousseau-Lahaye *et al.*¹ utilizaron medidas de espectroscopía EEL (*Electron Energy Loss*) combinadas con el análisis de Kramers-Kronig para determinar la constante dieléctrica entre ~ 5 y 60 eV de láminas de Sc evaporadas en alto vacío (presiones $\sim 10^{-6}$ Torr), sin especificar claramente cuáles fueron las características de la preparación y de la manipulación de las muestras. Uspenskii *et al.*²⁰ determinaron las constantes ópticas entre 18 y 70 eV de láminas de Sc depositado por *sputtering* magnetrón mediante el uso de detectores recubiertos con una lámina delgada de Sc y una capa protectora de Si de 5 nm de espesor. Aquila *et al.*²⁵ midieron la transmitancia en el intervalo espectral entre 50 y 1300 eV de láminas de Sc depositadas por *sputtering* magnetrón, protegidas con láminas delgadas de Si por ambos lados y autosoportadas. En el procedimiento de preparación se sumergían las muestras en acetona. En los dos últimos casos la parte real del índice de refracción se calculó utilizando el análisis de

Kramers-Kronig aplicado a los valores del coeficiente de extinción. Por último, Larruquert *et al.*⁷ determinaron las constantes ópticas del Sc entre 7.1 y 23.1 eV a partir de medidas realizadas *in situ* y entre ~41 y 185 eV a partir de medidas *ex situ* de la transmitancia y la reflectancia de láminas de Sc depositadas por ETC. En el caso de las medidas *ex situ* las láminas de Sc se protegieron con una lámina de C. De todas las medidas citadas antes, sólo las últimas⁷ en el intervalo entre 7.1 y 23.1 eV fueron realizadas *in situ* en UHV sobre láminas de Sc sin recubrir. El trabajo de Brousseau-Lahaye¹ no constituye una medida directa de las propiedades ópticas del material, sino que se necesitan correcciones teóricas para obtener la función de pérdida de energía $-\text{Im}(1/\epsilon)$ de los espectros EEL²⁶. En las referencias 1, 20 y 25 y en los datos de la referencia 7 entre 41 y 185 eV existe la posibilidad de contaminación bien sea por la manipulación de las muestras, por la realización *ex situ* de las medidas, o por la utilización de capas protectoras.

En lo referente a las constantes ópticas del Sc fuera de los intervalos FUV/EUV y SXR, Sigrist *et al.*²⁷ determinaron la constante dieléctrica de láminas de Sc entre 0.27 y 5.5 eV utilizando medidas de reflectancia en incidencia cuasi-normal realizadas *in situ* y el análisis de Kramers-Kronig. Los datos en energías mayores que 5.5 eV utilizados en este análisis provenían de muestras expuestas a la atmósfera. Weaver y Olson²⁸ realizaron medidas de absorción en monocristales de Sc entre 0.2 y 5 eV, y Weaver *et al.*²⁹ recopilaron las constantes ópticas obtenidas en la referencia 28, aunque sus datos comienzan en 0.1 eV en lugar de en 0.2 eV.

- *Procedimiento experimental:*

A continuación presentaremos los resultados obtenidos a partir de medidas de la transmitancia *in situ* de láminas de Sc de distintos espesores recién depositadas y mantenidas en UHV. Tanto la deposición de las muestras como las medidas se realizaron en la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA. La línea de haz, la estación experimental y la fuente de evaporación TriCon se describieron brevemente en el apartado 2.2.2.I.

En total se depositaron tres láminas sucesivas sobre el mismo sustrato utilizando la técnica EBE, Sc de pureza 99.999% de la casa Standford Materials y un crisol de W. Se utilizaron sustratos de lámina delgada de C como los descritos en el apartado 2.1.6. En este caso la rejilla utilizada, del tipo 750, tenía agujeros hexagonales de 25 μm que dejaban un área abierta del 50% (véase la tabla 2.1). El sustrato de

lámina de C se caracterizó antes de las deposiciones mediante la medida de su transmitancia en el mismo intervalo espectral (20 – 1000 eV) y en la misma posición donde después se efectuaron las medidas de transmitancia del conjunto Sc más substrato de C. La posición de las muestras se determinó con una precisión de 0.5 mm. La medida de la transmitancia del substrato permite descontar su contribución, tal y como se explicó en la sección 3.2.3.I. La uniformidad del substrato se comprobó midiendo la señal transmitida en distintas posiciones dentro de un área de 4 mm × 4 mm centrada en la muestra. En la figura 2.4 se puede ver la transmitancia de un substrato de lámina de carbono sobre una rejilla de tipo 750.

La fuente de evaporación se encontraba a 10 cm de distancia del substrato, y los substratos permanecieron a temperatura ambiente durante la preparación de las muestras. El ritmo de deposición, controlado mediante el uso de una microbalanza de cuarzo que se colocó justo antes y justo después de la evaporación en la misma posición que la muestra, se mantuvo entre 0.03 y 0.05 nm/s. La presión en la cámara de preparación durante las evaporaciones se mantuvo por debajo de 2×10^{-7} Pa.

Después de la primera evaporación de Sc, la muestra se transfirió a la cámara experimental, y tras la medida de su transmitancia se volvió a transferir a la cámara de preparación para depositar la segunda lámina. El proceso se repitió hasta que las tres láminas depositadas se hubieron caracterizado. Después de cada deposición de Sc se hicieron medidas de la señal transmitida en distintas posiciones de la muestra para comprobar la uniformidad de la lámina depositada, obteniéndose variaciones relativas menores que el 3% en 20 eV y que el 0.4% en 200 eV. Es importante señalar que todas las transferencias se hicieron en UHV, de manera que las láminas experimentaron una mínima exposición a las especies oxidantes residuales presentes en las cámaras, como vapor de agua y oxígeno.

Se utilizó la máxima rendija vertical, lo que corresponde a un grado de polarización (ecuación 3.18) igual a -0.5. El ensanchamiento espectral en la configuración de rendijas utilizada es de 0.1 eV entre 20 y 200 eV y de 0.5 eV entre 200 y 1000 eV. El tamaño del spot de luz sobre la muestra resultó ser de 0.4 mm × 0.2 mm. El cálculo de transmitancias se llevó a cabo utilizando la ecuación 2.1. La normalización de las señales incidente y transmitida se realizó utilizando la corriente del anillo de almacenamiento del sincrotrón. La incertidumbre relativa de las medidas de transmitancia se estimó en ± 0.02 .

- *Determinación de k:*

En la figura 4.5 puede verse la transmitancia de las muestras dividida por la transmitancia del sustrato. Observamos un pronunciado descenso de la transmitancia asociado a los bordes de absorción $M_{2,3}$ en ~ 28.3 eV y $L_{2,3}$ en ~ 400 eV del Sc. El espesor de cada lámina se determinó utilizando un ajuste de los datos de la página web del CXRO³⁰ a los datos experimentales en altas energías, tal y como se explicó en la sección 2.1.3. De este modo obtuvimos unos espesores de 63, 155 y 205 nm. No se utilizó la técnica interferométrica de Tolansky porque la inevitable exposición de las muestras a la atmósfera durante algunos días podría dar lugar a un ligero cambio de espesor debido a la alta reactividad del material, ya que podrían formarse compuestos de Sc con los gases atmosféricos.

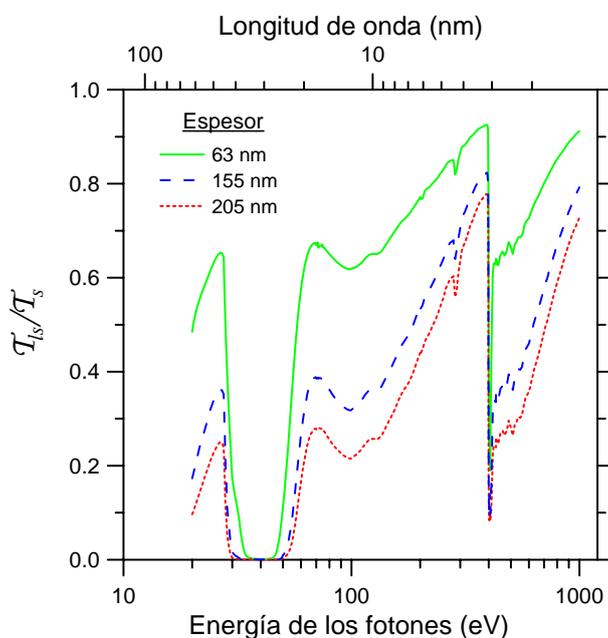


Figura 4.5. Transmitancia experimental de varias láminas de Sc de distinto espesor, dividida por la transmitancia del sustrato.

La densidad de las láminas de Sc se determinó utilizando el método descrito en la sección 2.1.4. El valor de densidad obtenido fue de 2.84 ± 0.06 g/cm³, que equivale al 95.1% de la densidad del escandio masivo (2.985 g/cm³).

En la figura 4.6(a) puede verse un ejemplo del procedimiento seguido para determinar el coeficiente de extinción a partir de medidas de transmitancia de muestras de distinto espesor, detallado en la sección 3.2.3.I, para tres valores de la energía de los fotones. Los puntos se encuentran perfectamente alineados para formar una recta, lo que indica que es correcto suponer que la contribución a la transmitancia de las muestras

proveniente de reflexiones internas es despreciable. En la región de alta absorción comprendida entre 34 y 45 eV, correspondiente al borde $M_{2,3}$, la transmitancia de las láminas de 155 y 205 nm sobre el substrato era menor o del orden de 0.002, lo que implica una baja relación señal-ruido en este intervalo espectral concreto (la relación señal-ruido depende de la región espectral, ya que ni la intensidad de la radiación ni la sensibilidad del detector son constantes a lo largo de todo el espectro). A esto hay que añadir que la radiación incidente de energía E puede tener una pequeña componente de órdenes superiores (energía $2E$, $3E$, ...). Entre 34 y 45 eV la absorción del Sc es mucho mayor que la correspondiente a los órdenes superiores. Así, cuanto más gruesa sea la muestra, más contribuirán estos órdenes superiores a la señal transmitida. Por eso la determinación del coeficiente de extinción en torno al borde de absorción $M_{2,3}$ se hizo utilizando solamente la transmitancia de la lámina más delgada, de 63 nm de espesor.

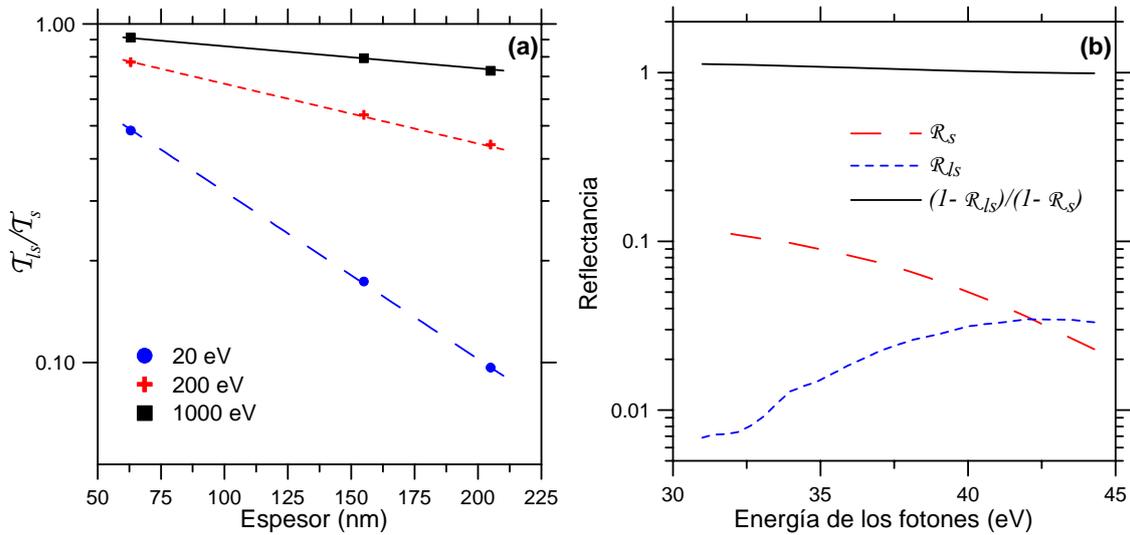


Figura 4.6. (a) Determinación del coeficiente de extinción del Sc mediante el cálculo de la pendiente de los puntos $\ln(T_{Is}/T_s)$ vs. d para tres valores de la energía de los fotones. Las líneas corresponden a ajustes lineales de los puntos. (b) Comprobación de la aplicabilidad de la ecuación 3.30 utilizando una sola lámina, entre 34 y 45 eV.

Para poder utilizar la ecuación 3.30 es necesario o disponer de más de una medida, o que el valor de $(1-R_{Is})/(1-R_s)$, donde R_s es la reflectancia del substrato y R_{Is} la del Sc sobre el substrato, sea conocido e independiente del espesor de la lámina de Sc. Utilizando valores de constantes ópticas procedentes de Uspenskii *et al.*²⁰ en el caso del Sc y unas constantes ópticas del C cuya deducción mostraremos en una sección posterior, hemos comprobado que $(1-R_{Is})/(1-R_s)$ se aproxima a la unidad y es aproximadamente constante en el intervalo donde sólo hemos utilizado una lámina

(34 – 45 eV). En la figura 4.6(b) se muestran los valores de \mathcal{R}_s , \mathcal{R}_{L_s} y $(1-\mathcal{R}_{L_s})/(1-\mathcal{R}_s)$. A la vista de la figura, la utilización de una sola lámina está justificada.

El coeficiente de extinción calculado se muestra en la figura 4.7, junto con los valores de la literatura de las referencias 7, 20 y 25 y los datos procedentes de la base de datos del CXRO, que a su vez provienen de Henke *et al.*³¹. Los dos máximos de absorción a la vista en la figura corresponden a los bordes $M_{2,3}$ y $L_{2,3}$. La ausencia de un pico cerca del borde K del oxígeno, situado en 532 eV, indica que no existe una capa de óxido en la superficie de las láminas, el procedimiento de cálculo de k elimina su influencia. De todos modos no debería existir una oxidación importante, ya que las muestras permanecieron continuamente en UHV. La menor absorción en el EUV se produce en 27 eV (45.9 nm), con $k = 0.024$. Los datos de Uspenskii *et al.*²⁰ están en buena concordancia con los que presentamos en este trabajo.

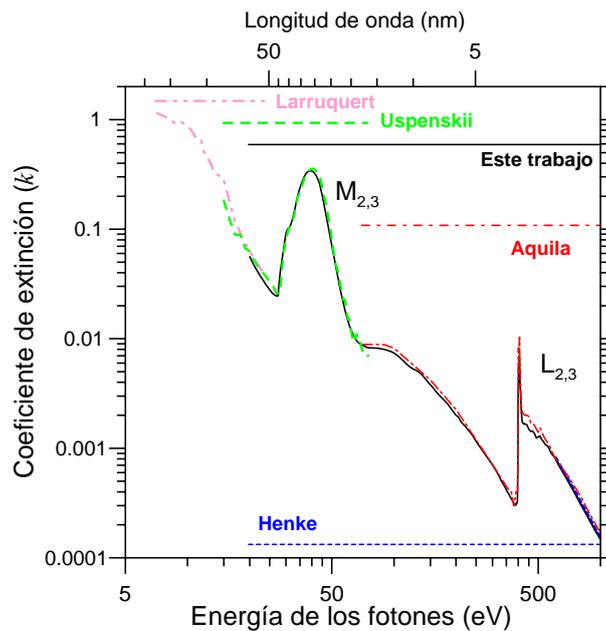


Figura 4.7. Coeficiente de extinción obtenido en el intervalo espectral en estudio en escala doble logarítmica. Se muestran también valores procedentes de la literatura.

En la figura 4.8 se muestra en detalle el borde $L_{2,3}$. Existe una diferencia de escala si comparamos nuestros datos en torno al borde $L_{2,3}$ con los datos de Aquila *et al.*²⁵. Este desacuerdo podría ser ficticio en el caso de que las medidas de Aquila *et al.* se hubieran efectuado con una mayor resolución espectral. Otra posible explicación podría encontrarse en que las muestras de la referencia 25 fueron depositadas utilizando la técnica de *sputtering* magnetrón en lugar de por evaporación.

Tanto en esta figura como en la 4.7 vemos, como se dijo en la sección 3.3.2, que las predicciones semi-empíricas de Henke *et al.*³¹ fallan en torno a los bordes de absorción.

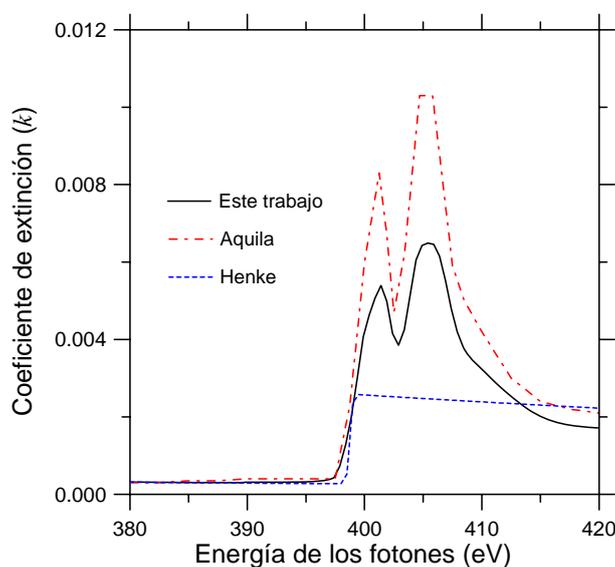


Figura 4.8. Coeficiente de extinción del Sc en torno al borde L_{2,3}.

- *Estimación de la incertidumbre de k:*

Un cálculo preciso de las incertidumbres de los datos obtenidos está fuera del ámbito de este trabajo. Sin embargo, trataremos de dar una estimación de las incertidumbres del coeficiente de extinción obtenido mediante la determinación de las pendientes de la representación gráfica de $\ln(\mathcal{T}_s / \mathcal{T}_s)$ frente al espesor d . La obtención de barras de error muy precisas requeriría la repetición de las medidas, lo que no es posible en estos experimentos por falta de tiempo en las líneas de haz. Una forma de estimar la incertidumbre del coeficiente de extinción determinado mediante un ajuste por mínimos cuadrados de puntos experimentales consiste en simular que los puntos $(d, \ln(\mathcal{T}_s / \mathcal{T}_s))$ varían de forma aleatoria dentro de los límites impuestos por sus respectivas incertidumbres. Cada una de estas variaciones de todos los puntos simultáneamente da lugar a un nuevo valor del coeficiente de extinción. La desviación estándar del conjunto de valores de k , obtenida tras un número grande de repeticiones, se puede interpretar como la incertidumbre de k .

El cálculo anterior se llevó a cabo utilizando un algoritmo que realizaba $n = 200$ variaciones de los valores experimentales, considerando que la incertidumbre relativa de la transmitancia es ± 0.02 y la del espesor es ± 0.05 . El resultado se muestra en la figura

4.9, donde hemos representado los valores extremos que podría tomar k , $k_+ = k + \delta k / 2$ y $k_- = k - \delta k / 2$, donde δk es la desviación estándar de todos los valores k_i obtenidos:

$$\delta k = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (k_i - \langle k \rangle)^2} ; \langle k \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n k_i \quad (4.2)$$

La desviación estándar del conjunto de coeficientes de extinción obtenido es, en términos relativos, de entre un ± 2 y un $\pm 5\%$, siendo más alta en las zonas donde k toma valores muy pequeños (en torno a 400 eV y a partir de ~ 700 eV).

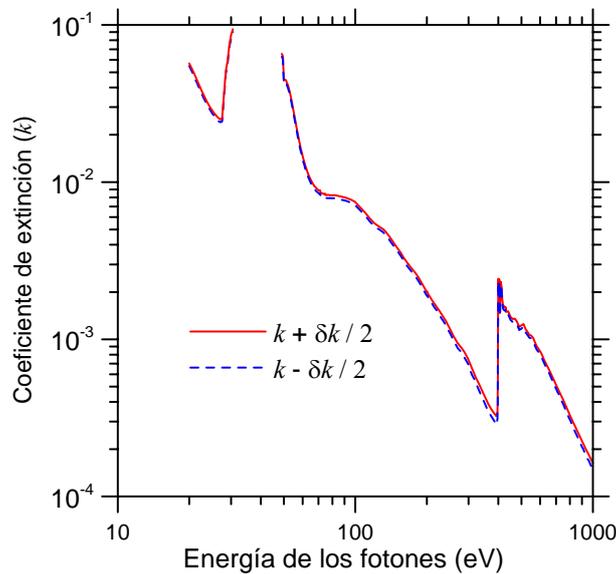


Figura 4.9. Estimación de los límites superior e inferior del coeficiente de extinción, calculada simulando la repetición de las medidas cuando la transmitancia tiene una incertidumbre relativa de ± 0.02 y el espesor de ± 0.05 .

- *Análisis de Kramers-Kronig:*

Las relaciones de dispersión de Kramers-Kronig permiten calcular la parte real del índice de refracción n a partir de los valores de la parte imaginaria k en todo el espectro a través de la ecuación 3.31, tal y como se explicó en la sección 3.2.3.II.

Para extender los datos fuera del intervalo entre 20 y 1000 eV se utilizaron los siguientes datos de la literatura: Los de Larruquert *et al.*⁷ entre 7.1 y 23.1 eV, que también se obtuvieron a través de medidas realizadas *in situ*. Los de Henke *et al.*³¹ entre 10^3 y 3×10^4 eV, obtenidos a través de la página web del CXRO³⁰. En bajas energías, utilizamos los valores del coeficiente de extinción de Sigrist *et al.*²⁷ entre 0.27 y 5.5 eV y los de Weaver *et al.*²⁹ entre 0.1 y 0.27 eV. Al no existir bordes de absorción en

energías mayores que 3×10^4 eV, no fue necesario utilizar la base de datos del NIST. Las extrapolaciones se realizaron tal y como se explicó en la sección 3.3.3, utilizando el modelo de Drude y los datos experimentales de Weaver *et al.*²⁹ para la extrapolación a energía cero. Entre 5.5 y 7.1 eV se hizo una interpolación lineal. En la figura 4.10 puede verse el conjunto total de valores utilizados en el análisis de Kramers-Kronig, excepto en las regiones de extrapolación.

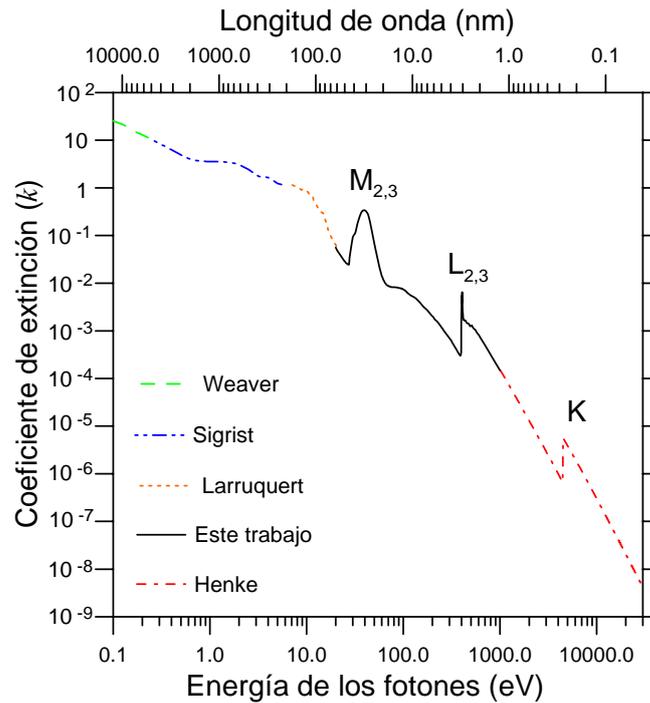


Figura 4.10. Conjunto de valores del coeficiente de extinción en función de la energía de los fotones utilizado en el análisis de Kramers-Kronig para determinar la parte real del índice de refracción. Además de los valores determinados en este trabajo, correspondientes a energías de los fotones comprendidas entre 20 y 1000 eV, se utilizaron los valores procedentes de la literatura indicados en la figura.

En las figuras 4.11 y 4.12(a) y (b) se han representado los valores de $\delta = 1 - n$ obtenidos por integración de la ecuación 3.31 a partir de los datos de la figura 4.10. Observamos una buena concordancia de δ con los datos de la literatura, excepto por la pequeña diferencia observada al comparar con los datos de Aquila *et al.*²⁵ en torno al borde $L_{2,3}$. Los valores de las constantes ópticas se han tabulado en el Apéndice.

Podemos comprobar la validez del coeficiente de extinción obtenido a través de la regla f expresada en la ecuación 3.34. A través de la regla f podemos evaluar los datos obtenidos de k en conjunto, no individualmente. El límite en altas energías del número eficaz de electrones que contribuyen a las propiedades ópticas de un átomo resulta ser 20.3 en lugar de 21, que es el número atómico del Sc. Los valores de $n_{eff}(E)$, obtenidos

utilizando la ecuación 3.34, se muestran en la figura 4.13. El valor de n_{eff} deducido de dicha integración es sólo un 3.3% menor que Z , por lo que concluimos que la regla f se cumple satisfactoriamente. En este caso la corrección relativista, $\Delta \approx 0.04$, es despreciable.

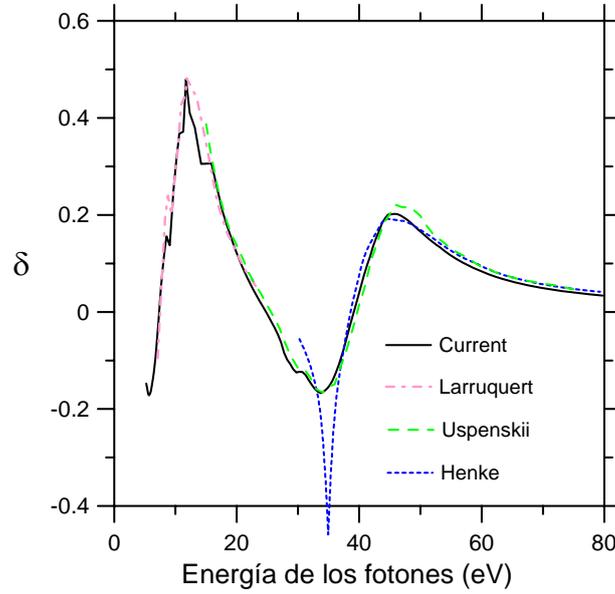


Figura 4.11. $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción, determinada mediante el análisis de Kamers-Kronig, en la zona del espectro de bajas energías.

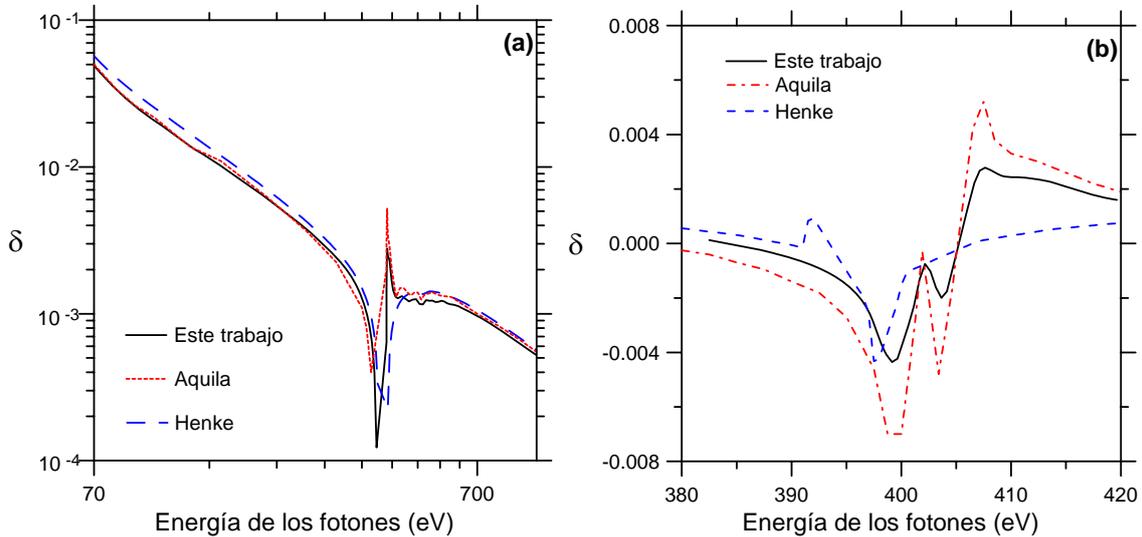


Figura 4.12. $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción, determinado mediante el análisis de Kramers-Kronig, en (a) altas energías y (b) en torno al borde $L_{2,3}$ del Sc.

La validez del conjunto de datos de la parte real del índice de refracción se puede evaluar utilizando la ecuación 3.35 o regla de suma inercial. Siguiendo a Shiles *et al.*³², cuando el parámetro ζ cumple que $|\zeta| < 0.005$, se considera que la ecuación 3.35 se cumple satisfactoriamente. En este caso obtuvimos $\zeta = -0.008$. Aunque el módulo

de ζ es algo mayor que el valor máximo estipulado por Shiles *et al.*, lo consideramos aceptable teniendo en cuenta la multitud de fuentes bibliográficas utilizadas en el análisis de Kramers-Kronig, que en algunos casos correspondían a medidas realizadas *ex situ* o procedían de muestras de naturaleza diferente a la de las láminas delgadas, como es el caso de los monocristales estudiados por Weaver y Olson²⁸. Creemos que una determinación más precisa de las constantes ópticas del Sc fuera del intervalo entre 7.1 y 1000 eV, donde se realizaron medidas *in situ*, daría lugar a un mejor resultado de esta regla de suma.

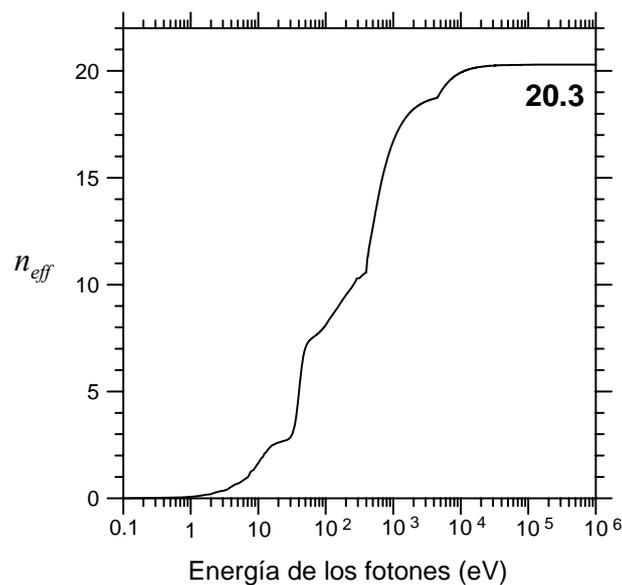


Figura 4.13. Número efectivo de electrones en un átomo de Sc que contribuyen a la absorción en función de la energía de los fotones. Se ha representado la zona del espectro donde n_{eff} experimenta una variación no despreciable.

4.2.2. Constantes ópticas del yterbio (Yb) entre 23.1 y 1700 eV

Las propiedades ópticas del Yb son poco conocidas en los intervalos espectrales FUV/EUV y SXR, pero podrían ser interesantes para la producción de recubrimientos ópticos. Hasta ahora pocos autores habían dedicado esfuerzos a la caracterización de este material.

- *Repaso bibliográfico:*

Sólo hemos encontrado tres trabajos anteriores en los que se determinaran las constantes ópticas del Yb en el FUV/EUV y SXR. Endriz y Spicer³³ determinaron la constante dieléctrica del Yb entre 0.3 y 11.5 eV a partir de medidas de la reflectancia realizadas *in situ* de láminas depositadas por evaporación en UHV, y utilizando el análisis de Kramers-Kronig. Entre 7.1 y 23.1 eV, Larruquert *et al.*⁶ determinaron las constantes ópticas del Yb a partir de medidas *in situ* de reflectancia en función del ángulo de incidencia y de transmitancia, efectuadas sobre láminas depositadas por evaporación térmica. Por último, Gribovskii y Zimkina³⁴ determinaron el coeficiente de extinción de láminas de Yb depositadas por evaporación en alto vacío a partir de medidas de absorción realizadas *in situ* entre 70 y 500 eV. Por lo tanto, hasta donde sabemos no existen datos experimentales del coeficiente de extinción del Yb ni entre 23.1 y 70 eV ni por encima de 500 eV, y tampoco de la parte real del índice de refracción para fotones con energías mayores que 23.1 eV. Tras el trabajo de Larruquert *et al.*⁶ sabemos que el Yb es un material prometedor por la baja absorción que presenta en el intervalo ~12–23 eV.

En energías menores, Idczak y Żukowska³⁵ midieron la reflectancia *ex situ* de muestras de Yb preparadas por evaporación en alto vacío entre 0.05 y 6.2 eV, y calcularon las constantes ópticas a través del análisis de Kramers-Kronig. Müller³⁶ midió la reflectancia de láminas de Yb depositadas en ventanas de zafiro entre 0.3 y 5 eV. Pétrakian³⁷ calculó la conductividad de láminas de Yb a partir de medidas de su reflectancia y transmitancia efectuadas entre ~1.5 y 6 eV, en un trabajo donde no queda claro si las láminas fueron expuestas a la atmósfera antes de la realización de las medidas. Chander y Kumar³⁸ midieron la densidad óptica de láminas de Yb protegidas con una lámina delgada de LiF entre 0.83 y 10.3 eV.

- *Procedimiento experimental:*

Siguiendo el mismo procedimiento experimental que en el caso del Sc, se han determinado las constantes ópticas del Yb entre 23.1 y 1700 eV, y se ha comprobado el cumplimiento de las reglas de suma 3.34 y 3.35. Tanto la preparación como la caracterización *in situ* de las muestras se llevó a cabo en UHV en la estación experimental de la línea de haz BEAR en ELETTRA. Como los detalles experimentales de este tipo de trabajo ya fueron explicados en el apartado anterior, nos limitaremos a explicar sólo aquellos que se hayan modificado.

Un total de cinco láminas de Yb fueron depositadas por EBE utilizando la fuente de evaporación TriCon (véase la sección 2.1.1) sobre tres substratos diferentes de lámina de C iguales a los descritos anteriormente (rejilla tipo 750, 12.5 nm de C depositados por EBE, véase la tabla 2.1). En concreto se depositaron dos láminas consecutivas sobre cada uno de los dos primeros substratos, y una más sobre el último de ellos. Así se disminuye la exposición de las muestras a la presión residual de la cámara de vacío, maximizando la pureza del material estudiado. Antes de las deposiciones cada substrato fue caracterizado midiendo su transmitancia en el intervalo espectral de interés. Después de cada deposición de Yb se hizo lo mismo. La polarización, el ensanchamiento y la precisión espectrales, el tamaño del haz y la precisión de las medidas son similares a las del apartado anterior. La fuente de evaporación TriCon se utilizó con un crisol de Ta en el que se dispusieron trozos de Yb de pureza 99.9% de la casa Sigma-Aldrich. El ritmo de evaporación se mantuvo en todos los casos en torno a 0.1 nm/s. Después de cada deposición y antes de realizar las medidas de transmitancia se comprobó la uniformidad de las láminas depositadas a través de la medida de la señal transmitida para una energía de los fotones igual a 200 eV. El resultado fue de una uniformidad en un área de 4 mm × 4 mm mejor que el 2%. El espesor se controló durante las evaporaciones con una microbalanza de cuarzo. Dada la alta reactividad de las láminas de Yb, y que no disponíamos de un sistema para la medida de espesores en la propia instalación, los espesores definitivos se determinaron ajustando las medidas de transmitancia con los datos de Henke *et al.*³¹ (obtenidos a través de la página web del CXRO) en altas energías, y utilizando el valor de densidad determinado experimentalmente.

Para determinar la composición superficial de las muestras se realizaron medidas adicionales de espectroscopía XPS en la cámara experimental. El funcionamiento de

esta técnica y las características del analizador se explicaron brevemente en las secciones 2.1.5 y 2.2.2.I.

- *Determinación de k:*

En la figura 4.14 se ha representado la transmitancia de las muestras de Yb después de ser dividida por la transmitancia del substrato. Los bordes de absorción presentes en la figura son los $O_{2,3}$ (30.3 y 24.1 eV) y $M_{4,5}$ (1576.3 y 1527.8 eV). El espesor de las cinco láminas de Yb determinado con el ajuste de los datos del CXRO fue de 32, 47, 51, 85, y 114 nm.

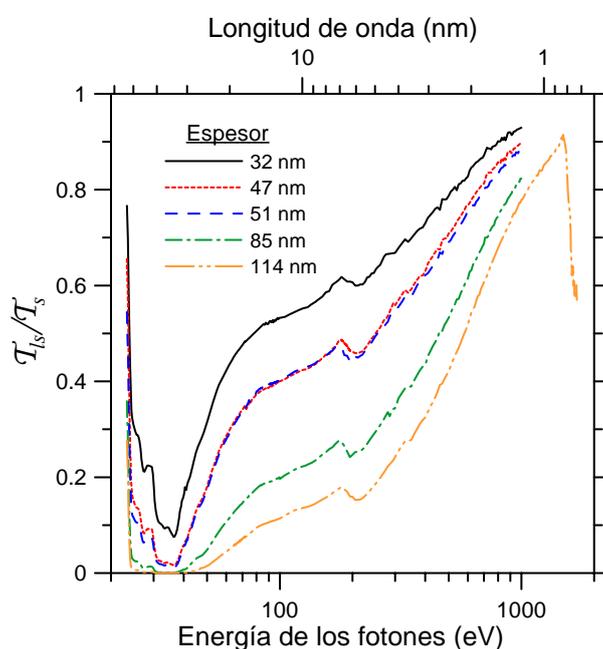


Figura 4.14. Transmitancia experimental de varias láminas de Yb de distinto espesor dividida por la transmitancia del substrato.

Para comprobar la concordancia de estas medidas con las existentes en la literatura se han representado en la figura 4.15 los datos de transmitancia obtenidos en este trabajo junto con los que obtuvieron Larruquert *et al.*⁶, en la zona de bajas energías. Los nuevos resultados permiten completar la información disponible anteriormente en la banda de baja absorción, situada aproximadamente entre 12 y 24 eV. Teniendo en cuenta las pequeñas diferencias entre los espesores de las distintas láminas existe una buena concordancia con los valores de la literatura. A pesar de lo prometedor de esta banda de baja absorción, queda abierto el problema de la gran reactividad del Yb en contacto con la atmósfera, que ya fue analizada en la referencia 6.

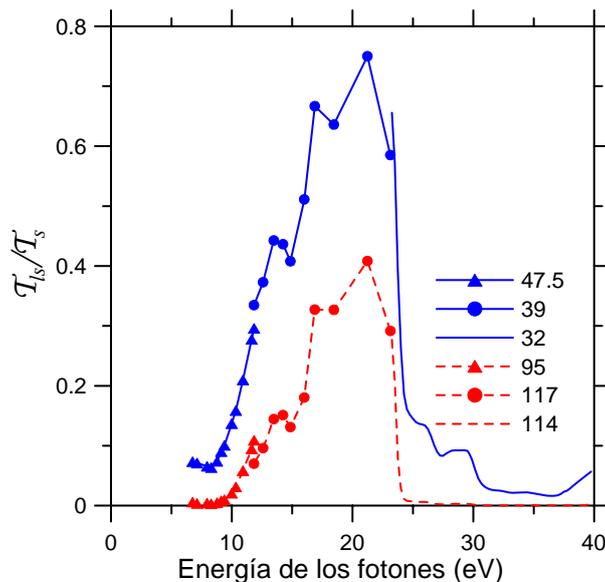


Figura 4.15. Transmitancia de láminas de Yb de distinto espesor en función de la energía de los fotones, procedentes de este trabajo (líneas) y de Larraquert *et al.*⁶ (puntos). Las pequeñas diferencias se pueden explicar por diferencias de espesor.

La densidad se determinó utilizando una lámina de Yb depositada en GOLD en condiciones similares a las láminas depositadas en la línea de haz BEAR, por el procedimiento detallado en la sección 2.1.4. El valor de densidad obtenido fue de $6.81 \pm 0.17 \text{ g/cm}^3$. Si comparamos este valor con el correspondiente al Yb masivo (6.903 y 6.966 g/cm^3 para Yb cristalino de tipo α y β , respectivamente), vemos que la densidad de las láminas de Yb evaporadas es ligeramente menor que la del Yb masivo, aunque coinciden si tenemos en cuenta las barras de error.

La obtención del coeficiente de extinción en el intervalo espectral de trabajo se realizó utilizando la ecuación 3.30. Un ejemplo para cinco valores distintos de la energía de los fotones se puede ver en la figura 4.16(a). En la determinación de k se utilizaron todas las láminas preparadas excepto en el intervalo espectral comprendido entre 25 y 40 eV, donde se utilizaron las tres láminas de menor espesor por no ser despreciable en el resto de las medidas la contribución de los órdenes superiores. En energías por encima de 10³ eV sólo se realizaron medidas en la lámina más gruesa. En estas altas energías la reflectancia es totalmente despreciable, por lo que puede utilizarse una sola lámina para calcular el coeficiente de extinción.

En la figura 4.16(b) se encuentra representado el conjunto de valores del coeficiente de extinción que hemos obtenido. Se han representado también valores de la literatura provenientes de Gribovskii y Zimkina³⁴ y de Henke *et al.*³¹. Se observa que los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan muy bien con los de Gribovskii y

Zimkina, excepto por el pequeño pico centrado en 180 ± 5 eV, que está presente en los datos de la literatura y no en los nuestros. Johansson *et al.*³⁹ observaron que la oxidación del Yb produce un pico en torno a 180 eV, por lo tanto el pequeño pico de los datos de Gribovskii y Zimkina se puede atribuir a que sus muestras fueron depositadas en un vacío mucho más pobre ($\sim 10^{-3}$ Pa) que el utilizado en este trabajo. Los datos de Henke *et al.* se calcularon a través de la página del CXRO utilizando la densidad que obtuvimos experimentalmente.

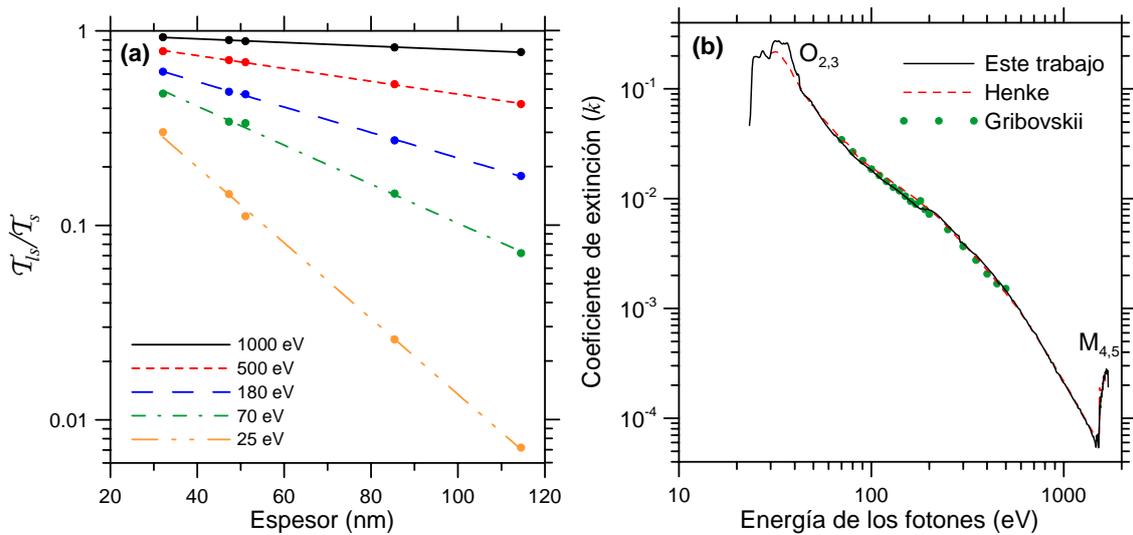


Figura 4.16. (a) Cálculo del coeficiente de extinción del Yb mediante la pendiente de los puntos $\ln(T_s / T_s)$ vs. d para cinco valores de la energía de los fotones. (b) Coeficiente de extinción obtenido en el intervalo espectral en estudio. Se muestran también valores procedentes de la literatura.

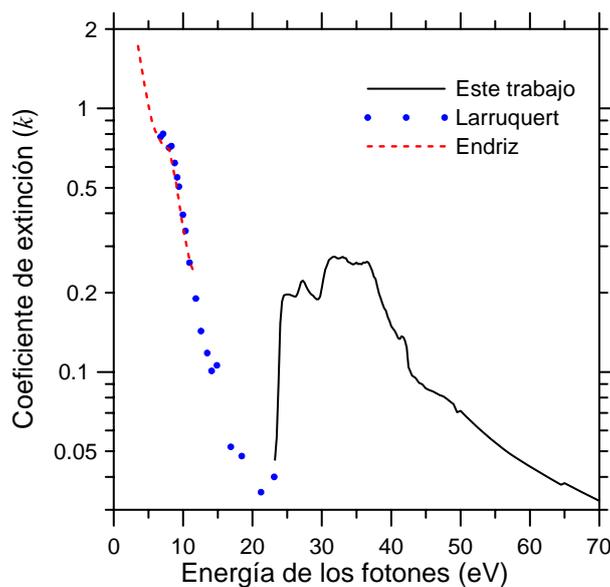


Figura 4.17. Coeficiente de extinción del Yb en la zona de bajas energías. Se han representado también valores de la literatura.

En la figura 4.17 podemos ver los datos del coeficiente de extinción obtenidos en este trabajo en la zona de bajas energías. También se han representado los datos de Endriz y Spicer³³ y Larruquert *et al.*⁶. La conexión entre los datos de Larruquert *et al.* y los de este trabajo es muy buena. Con las nuevas medidas la banda de baja absorción del Yb queda completamente definida. La energía de menor absorción está situada en 21.2 eV (58.5 nm), con un valor de k de 0.035. Hasta la fecha sólo se conocen dos materiales con bandas de baja absorción situadas en una región similar a la del Yb, que son el In (entre ~11.8–16.5 eV) y el Sn (entre ~15.5–24.8 eV). El Yb, con su banda de baja absorción entre 12 y 24 eV, combina las bandas de los dos otros materiales.

- *Estimación de la incertidumbre de k :*

El cálculo de la incertidumbre del coeficiente de extinción se realizó tal y cómo se explicó en el caso del Sc. En la figura 4.18 se muestra el resultado. La incertidumbre relativa es de aproximadamente ± 0.02 .

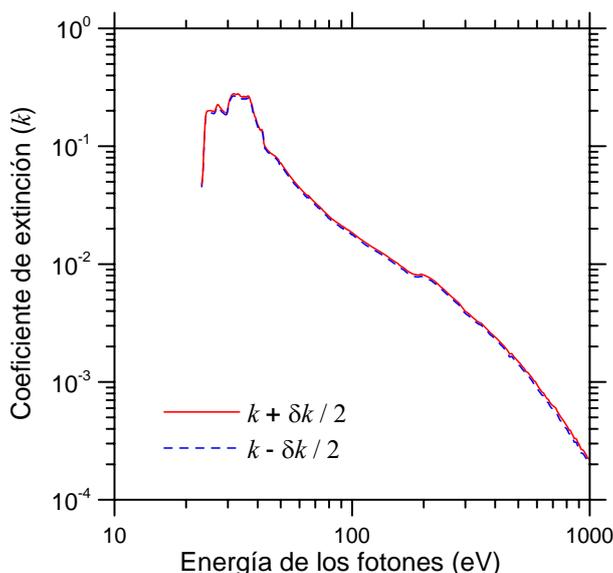


Figura 4.18. Estimación de los límites superior e inferior del coeficiente de extinción, calculados simulando la repetición de las medidas cuando la transmitancia tiene una incertidumbre relativa de ± 0.02 y el espesor de ± 0.05 .

- *Análisis de Kramers-Kronig:*

A continuación se muestra la determinación de la parte real del índice de refracción a partir de un conjunto de valores del coeficiente de extinción que combina los que se han calculado en este trabajo con algunos datos de la literatura. Los datos más fiables de la literatura son los correspondientes a medidas realizadas *in situ*, es decir, los de Larruquert *et al.*⁶ entre 8.3 y 23 eV y los de Endriz y Spicer³³ entre 0.3 y 8.3 eV. Con

estos datos y los determinados en esta tesis cubrimos todo el espectro desde 0.3 hasta 1700 eV.

Se consideró la posibilidad de prolongar los valores de k hasta la energía más baja donde existen valores experimentales, es decir, la correspondiente a los datos de Idczak y Żukowska³⁵, que llegan hasta 0.05 eV. Sin embargo, las reflectancias y el coeficiente de extinción proporcionados por este trabajo son considerablemente menores que los de Endriz y Spicer en la región de coincidencia (0.3 – 6.2 eV). Teniendo en cuenta que Endriz y Spicer dan información detallada acerca del modo de preparación de las muestras en UHV, y que sus medidas se realizaron *in situ*, hemos considerado más fiables los valores del coeficiente de extinción de Endriz y Spicer, y no usaremos los de Idczak y Żukowska. Recordemos que las medidas de Idczak y Żukowska se habían realizado *ex situ* utilizando muestras depositadas en alto vacío.

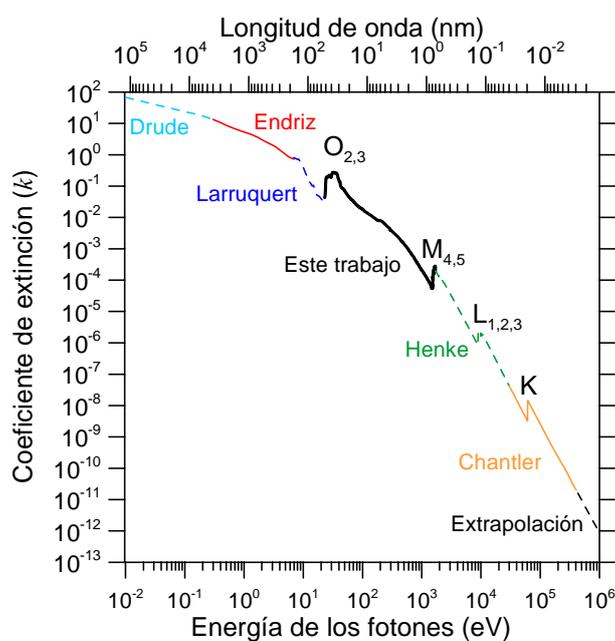


Figura 4.19. Coeficiente de extinción en función de la energía de los fotones utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

Entre 0 y 0.3 eV se utilizó el modelo de electrones libres de Drude, cuyos parámetros se obtuvieron por ajuste de las medidas de Endriz y Spicer. En energías más altas que 1700 eV, hemos utilizado hasta 3×10^4 eV los datos de Henke *et al.*³¹ obtenidos de la base de datos del CXRO³⁰, y entre 3×10^4 y 4.3×10^5 eV los cálculos de Chantler *et al.*⁴⁰ obtenidos de la base de datos del NIST⁴¹ (véase la sección 3.3.2). Manteniendo constante la pendiente de estos últimos datos representados en escala doble logarítmica en altas energías se obtiene la extrapolación a energía infinita. En la figura 4.19 puede

verse el conjunto de valores del coeficiente de extinción que se ha utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

El valor de $\delta = 1 - n$, con n calculado mediante la ecuación 3.31, puede verse en las figuras 4.20(a) y (b), en bajas y altas energías, respectivamente, junto con valores de la literatura. En la zona de bajas energías, la coincidencia con los datos de Larruquert *et al.* es buena en todos los puntos excepto en el punto situado en 7.1 eV. En cambio la coincidencia con Endriz y Spicer es peor, a pesar de que por debajo de 8.3 eV los datos de k provenían de esta referencia. La explicación de esta diferencia podría encontrarse en que Endriz y Spicer, en el análisis de Kramers-Kronig que realizaron a partir de medidas de reflectancia, utilizaron medidas realizadas en un intervalo espectral (desde 1.0 hasta 11.6 eV) mucho más estrecho que el utilizado por nosotros.

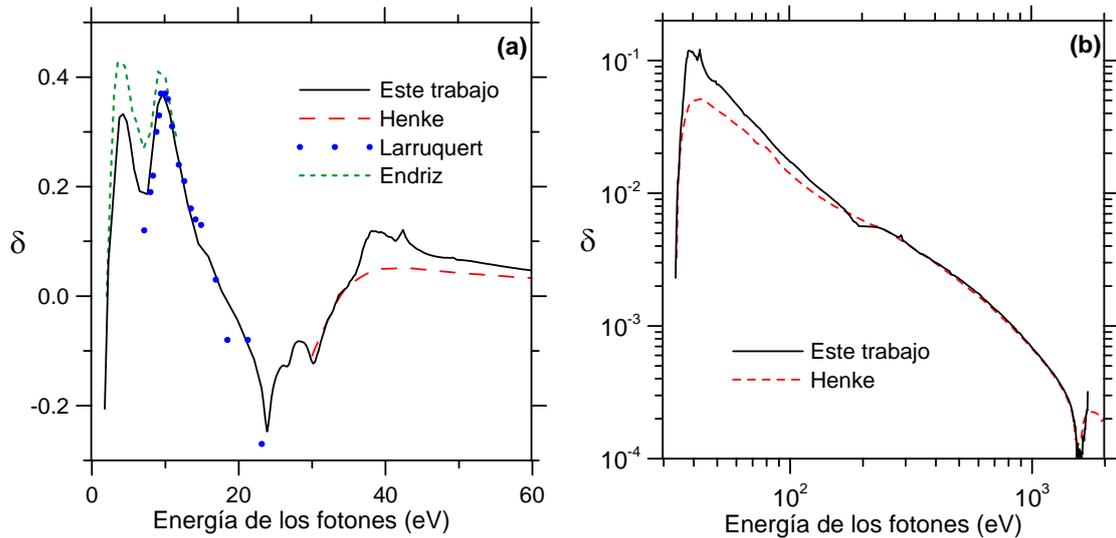


Figura 4.20. $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción, determinado mediante el análisis de Kramers-Kronig, (a) en bajas energías y (b) en altas energías.

En la figura 4.20(b) observamos que los resultados experimentales difieren de los de Henke *et al.* por debajo de aproximadamente 200 eV. Los valores de las constantes ópticas se han tabulado en el Apéndice. Tal y como se hizo en la sección anterior, hemos evaluado las reglas de suma 3.34 y 3.35. En el caso del Yb la corrección relativista no es despreciable. Con $Z = 70$, le corresponde un número atómico corregido $Z^* = 69.32$. En la figura 4.21 podemos ver la dependencia del número efectivo de electrones que contribuyen a las propiedades ópticas del material con la energía de los fotones. El cálculo de n_{eff} en $E \rightarrow \infty$ a partir de los valores experimentales de k proporciona un valor experimental de $Z^* = 70.27$. Este valor es sólo un 1.4% mayor que

el valor teórico, lo que indica que el conjunto de los valores experimentales de k cumple satisfactoriamente la regla f . La aplicación de la segunda regla de suma resulta en un valor del parámetro de control de $\zeta = -0.0027$, cuyo módulo es menor que el límite superior propuesto en la literatura³² (0.005).

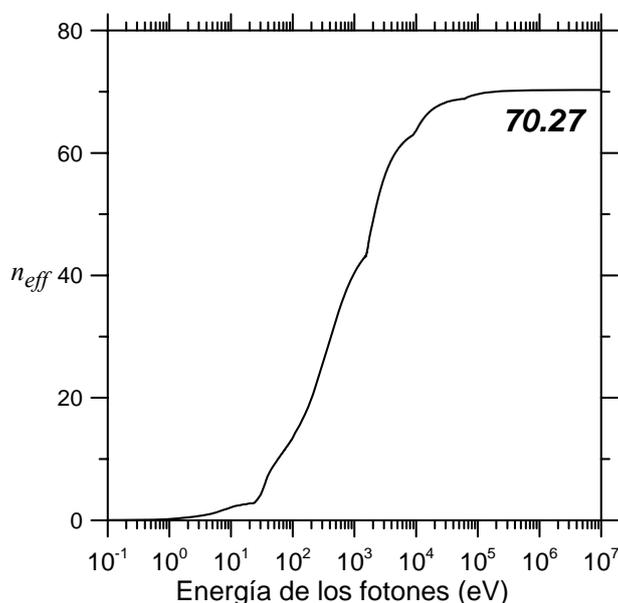


Figura 4.21. Número efectivo de electrones en un átomo de Yb que contribuyen a la absorción en función de la energía de los fotones. Se ha representado la zona del espectro donde n_{eff} experimenta una variación no despreciable.

- *Análisis de la contaminación superficial:*

Para determinar el grado de contaminación de la superficie de las láminas de Yb, se realizaron análisis *in situ* de la composición de las mismas mediante la técnica XPS en la cámara experimental de la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA. Estas determinaciones se llevaron a cabo inmediatamente después de la realización de las medidas de transmitancia.

En la figura 4.22 se muestran tres espectros tomados con una energía de los fotones incidentes de 650 eV, y una resolución en la energía de los fotoelectrones analizados de 0.5 eV. El eje de las abscisas corresponde a la energía cinética de los electrones analizados, mientras que el eje de las ordenadas representa en unidades arbitrarias el número de electrones detectados para cada valor de energía cinética. En la figura se puede apreciar el máximo correspondiente al borde O K en ≈ 110 eV, y a los bordes Yb N₃ en ≈ 305 eV y Yb N_{4,5} en ≈ 455 eV. La presencia del máximo O K indica que, a pesar de trabajar en UHV y de haber reducido todo lo posible el tiempo de exposición de las muestras, existe algo de oxígeno en la superficie de las láminas analizadas.

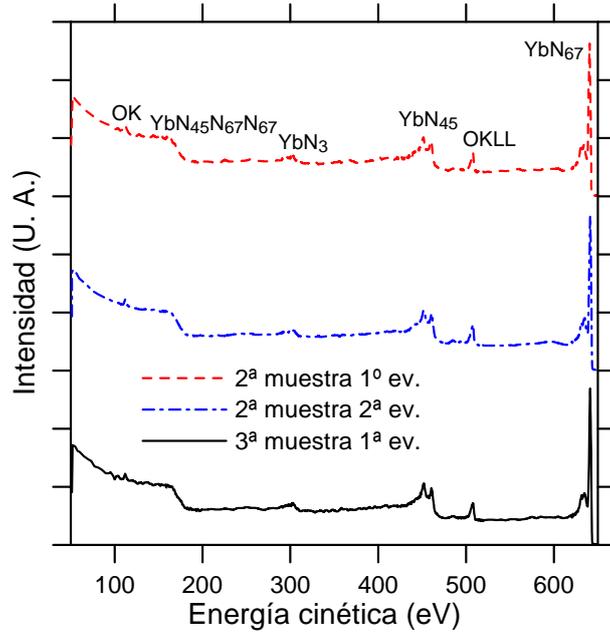


Figura 4.22. Espectros XPS tomados con fotones de energía igual a 650 eV para tres de las muestras estudiadas en este trabajo.

Es posible estimar el espesor de la capa de óxido en la superficie de las muestras utilizando las áreas de los máximos de fotoemisión correspondientes a los niveles O K e Yb N_{4,5}. Las áreas de los máximos se calculan después de restar el fondo de Shirley⁴². Para calcular el espesor de óxido utilizaremos la siguiente ecuación, que relaciona el área de un máximo situado en la energía de ligadura E (I_E) con el número de átomos del material que lo originan:

$$I_E \propto n \times a \times \Lambda_E \times \sigma_E \times T_E, \quad (4.3)$$

donde n es el número de átomos por unidad de volumen, a el área sobre la inciden los fotones, Λ_E es el recorrido libre medio de los electrones de energía E , σ_E es la sección eficaz del nivel atómico correspondiente y T_E es un factor de eficiencia del analizador, que depende también de la energía de los electrones detectados⁴³. Suponiendo que la muestra consiste en una lámina homogénea de Yb₂O₃ de espesor d sobre una substrato de Yb, el cálculo del espesor de óxido se realiza del siguiente modo:

$$d = \frac{\left(\frac{R \Lambda_{YbN} \sigma_{YbN} T_{YbN} \rho_{Yb}}{A_{Yb}} \right)}{\left(\frac{c_O \sigma_{OK} T_{OK} \rho_{Yb_2O_3}}{c_O A_O + c_{Yb} A_{Yb}} \right) + \left(\frac{R \sigma_{YbN} T_{YbN} \rho_{Yb}}{A_{Yb}} \right)}, \quad (4.4)$$

donde R es el cociente entre las áreas de los dos bordes O K e Yb N, Λ_{YbN} es el recorrido libre medio de los electrones provenientes del nivel Yb N, T_{YbN} y T_{OK} corresponden a la eficiencia del analizador para electrones provenientes de los niveles Yb N y O K, ρ_{Yb} y $\rho_{Yb_2O_3}$ son la densidad del Yb y del óxido, A_{Yb} y A_O son la masa atómica de los átomos de Yb y O, y por último c_O y c_{Yb} son las fracciones de átomos de O y de Yb en la molécula Yb_2O_3 .

La utilización de la ecuación 4.4 dio como resultado un espesor comprendido entre 0.3 y 0.4 nm para las tres muestras representadas en la figura 4.22. El efecto en la transmitancia de un espesor de óxido tan pequeño en comparación con el espesor total de Yb es despreciable. Además, en el momento de la realización de los espectros XPS las muestras habían estado expuestas a la presión residual durante más tiempo que cuando se realizaron las medidas de transmitancia.

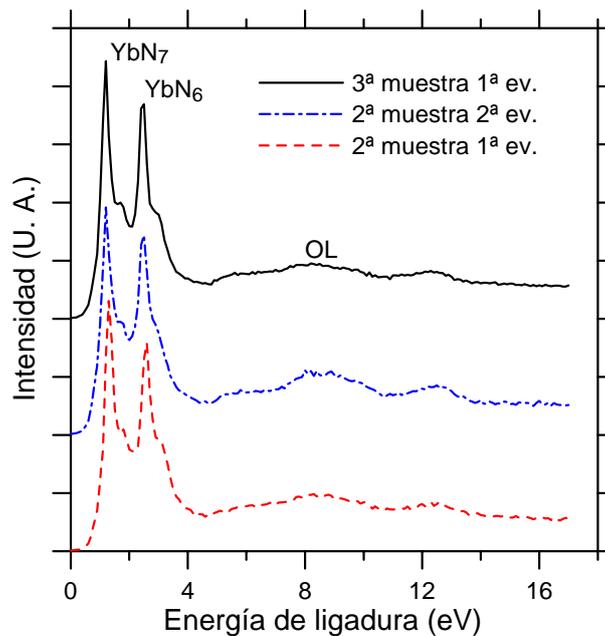


Figura 4.23. Espectros XPS tomados con fotones de energía 150 eV para tres de las muestras estudiadas.

Dávila *et al*⁴⁴. realizaron espectros XPS de Yb puro e Yb ligeramente oxidado con una energía de los fotones incidentes de 150 eV. Estos mismos espectros fueron realizados en este trabajo, y se muestran en la figura 4.23, con una resolución del analizador de electrones de 0.1 eV y en esta ocasión frente a la energía de ligadura de los electrones. Los dos máximos con energía de ligadura de 1.5 y 3 eV se corresponden con los bordes N₇ y N₆ del Yb puro³⁹. En torno a 8–9 eV y 12–13 eV podemos observar dos máximos ensanchados que se pueden atribuir a Yb oxidado⁴⁴. Esto confirma la

existencia de una pequeña cantidad de O en la superficie de las muestras, en concordancia con el análisis que hicimos de la figura 4.22.

4.2.3. Constantes ópticas del cerio (Ce) entre 6 y 1200 eV

Al igual que el resto de los lantánidos, el Ce es un material candidato a tener baja absorción en la zona espectral por debajo del borde $O_{2,3}$ situado en el EUV (en 19.8 y 17 eV), y la determinación de sus constantes ópticas presenta ciertas complicaciones debido a su alta reactividad.

- *Repaso bibliográfico:*

En la literatura la mayoría de los trabajos en los que se estudió la absorción del Ce se centraron en torno a los bordes $M_{4,5}$ (902.4 y 883.8 eV) y $N_{4,5}$ (109.0 y 107.6 eV). Ottewell *et al.*⁴⁵ midieron *in situ* en el intervalo ~870–950 eV el coeficiente de absorción de láminas de Ce preparadas por evaporación térmica en un equipo de presión base del orden de 10^{-6} Pa. Entre ~870 y 905 eV, Bonnelle *et al.*⁴⁶ proporcionaron valores de la absorción en unidades arbitrarias, determinados a partir de medidas efectuadas sobre láminas de Ce evaporadas, y protegidas con Al. Sin embargo, la posición de los máximos en las dos referencias anteriores no coincide. Yağci⁴⁷ midió el coeficiente de absorción de láminas de Ce evaporadas en torno al borde de absorción $M_{4,5}$. Thole *et al.*⁴⁸ proporcionaron espectros de absorción de varios lantánidos, entre ellos el Ce, en unidades arbitrarias. En torno al borde $N_{4,5}$ Haensel *et al.*⁴⁹ y Suzuki *et al.*⁵⁰ determinaron *in situ* el coeficiente de extinción de láminas de Ce evaporadas. En el caso de la referencia 49 la presión base del equipo era menor que $\sim 10^{-4}$ Pa, mientras que en la referencia 50 se trabajó en un equipo de UHV. Gribovskii y Zimkina³⁴ proporcionaron valores del coeficiente de absorción másico entre 70 y 500 eV de láminas de Ce depositadas por evaporación en alto vacío. Por último, Zimkina *et al.*⁵¹ y Fomichev *et al.*⁵² midieron en los intervalos entre 95 y 520 eV y entre 100 y 115 eV, respectivamente, el producto del coeficiente de extinción por el espesor de láminas de Ce. Dado que el espesor no fue proporcionado, no es posible extraer valores absolutos del coeficiente de extinción. Fuera del intervalo entre 6 y 1200 eV, Kirillova *et al.*⁵³ determinaron a partir de medidas de elipsometría efectuadas en UHV las constantes ópticas de Ce masivo en el intervalo 0.18 – ~6 eV. Éste constituye el

único trabajo en el que se ha proporcionado información de la parte real del índice de refracción.

- *Procedimiento experimental:*

A continuación mostramos los resultados obtenidos a partir de medidas realizadas *in situ* de la transmitancia de siete láminas de Ce de distintos espesores depositadas por EBE en UHV en la línea BEAR del sincrotrón ELETTRA. Con estas medidas hemos determinado las constantes ópticas del Ce entre 6 y 1200 eV. Las láminas se depositaron sobre los substratos en lámina delgada descritos en la sección 2.1.6, consistentes en una lámina de C de ~12.5 nm soportada sobre una rejilla de Ni. Se utilizaron dos tipos diferentes de rejillas: 750 y 333 (véase la tabla 2.1). Se depositaron hasta tres láminas sucesivas de Ce en el mismo substrato, y tres substratos diferentes. Antes de depositar las láminas de Ce, se determinó la transmitancia del substrato. El Ce utilizado como material de partida se adquirió en la casa LTS Chem. Inc., y su pureza era del 99.95%. El material se dispuso en un crisol de Ta en la fuente de evaporación TriCon (véase la sección 2.1.1), y el ritmo de evaporación, controlado con una microbalanza de cuarzo, se mantuvo en torno a 0.02 nm/s. Al igual que en los casos anteriores, no disponíamos de un sistema para la medida de espesores en la propia instalación, y por lo tanto los espesores definitivos se determinaron ajustando las medidas de transmitancia con los datos de Henke *et al.*³¹ (obtenidos a través de la página web del CXRO³⁰) en altas energías. De este ajuste se obtuvieron los siguientes espesores: 12.0, 17.5, 20.5, 29.0, 46.8, 79.0, y 97.0 nm.

Casi en su totalidad, los parámetros concernientes a la configuración del monocromador, el reflectómetro y la cámara de preparación son idénticos a los que se describieron en los dos apartados anteriores. Para reducir la potencia irradiada sobre las láminas de Ce, que podría causar un calentamiento excesivo y el consiguiente deterioro de las muestras, se aumentó el tamaño del haz sobre la muestra hasta 2×2 mm². Además, en esta ocasión se extendió el intervalo de medidas hasta 6 eV. Por último, en esta ocasión el control de los espesores con la microbalanza de cuarzo se realizó durante toda la evaporación, y no sólo antes y después, como se había hecho en los experimentos anteriores. Se comprobó antes de cada serie de medidas que la uniformidad de la señal transmitida por todas las láminas era mejor que el 2% en 100 eV.

- *Determinación de k :*

En la figura 4.24 se ha representado la transmitancia de algunas de las láminas de Ce, dividida por la transmitancia del substrato. Existe una banda de transmitancia relativamente alta, con el máximo situado en 16.1 eV. Además, se observan los bordes de absorción $O_{2,3}$ en ~ 28 eV, $N_{4,5}$ en ~ 125 eV y $M_{4,5}$ en ~ 900 eV.

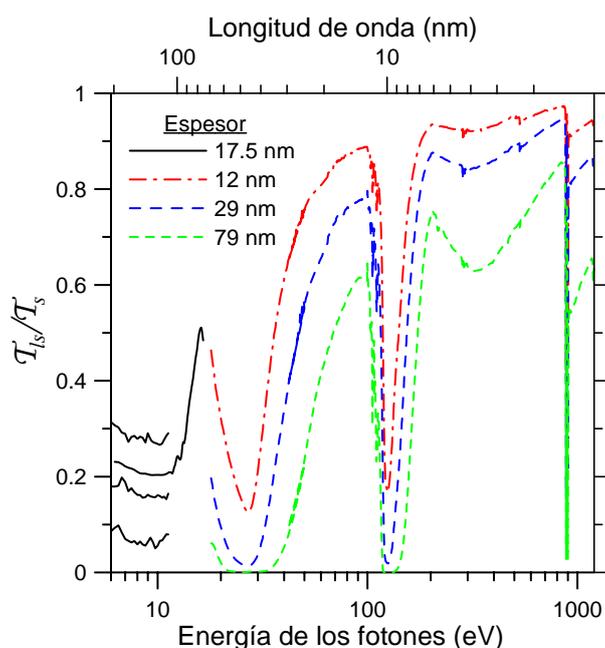


Figura 4.24. Transmitancia experimental de varias láminas de Ce de distinto espesor dividida por la transmitancia del substrato.

Siguiendo el procedimiento habitual hemos determinado el coeficiente de extinción utilizando la ecuación 3.30. En la figura 4.25(a) se muestran algunos ejemplos del cálculo de k para distintos valores de energía. Entre 6 y 12 eV sólo las cuatro muestras más finas tenían una transmitancia que pudiera ser medida con una relación señal-ruido aceptable, por lo tanto sólo las medidas efectuadas en las láminas de 12.0, 17.5, 20.5 y 29.0 nm se utilizaron en la determinación de k . Entre 12 y 18 eV la absorción del conjunto substrato más lámina de Ce es aún más grande, mientras que la intensidad de la radiación incidente es pequeña. Por ello, sólo una de las láminas utilizadas proporcionó valores de transmitancia con una relación señal-ruido lo suficientemente grande. Como vimos en el caso del Sc, cuando la cantidad $(I - \mathcal{R}_s)/(I - \mathcal{R}_c)$ es conocida, es posible determinar k utilizando la transmitancia de una sola lámina.

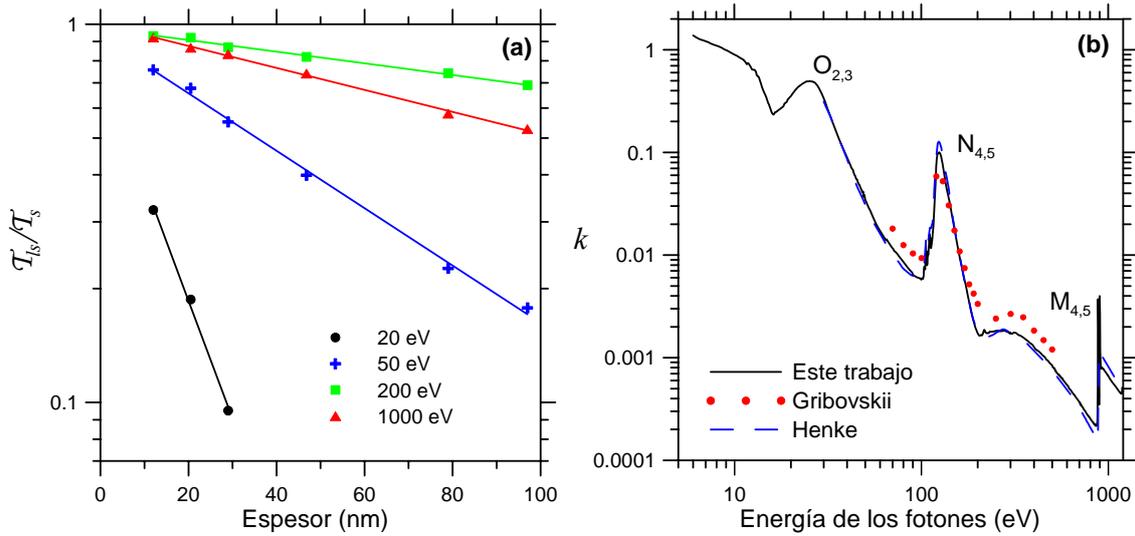


Figura 4.25. (a) Determinación del coeficiente de extinción del Ce mediante el cálculo de la pendiente de los puntos $\ln(T_s/T_s)$ vs. d para cinco valores de la energía de los fotones. (b) Coeficiente de extinción obtenido en el intervalo espectral en estudio. Se muestran también valores procedentes de la literatura.

En el caso del Sc disponíamos de suficientes datos provenientes de la literatura como para evaluar si se podía o no determinar k a partir de la transmitancia de una sola lámina. Sin embargo, en el caso del Ce no existen valores del índice de refracción complejo del material en el intervalo 12–18 eV, donde sólo disponemos de valores de transmitancia de una lámina. Entonces el cálculo de k en este intervalo de energías se tuvo que realizar de una forma diferente. En primer lugar se calculó un primer conjunto de valores de k en el intervalo 12–18 eV aplicando la expresión $k \cong \ln(T_s/T_s) \cdot \lambda / 4\pi$. Este conjunto preliminar de datos se combinó con los valores de k disponibles en el resto del espectro, obtenidos con el método que utiliza las pendientes, y con valores procedentes de la literatura (véase el siguiente párrafo) para aplicar el formalismo de Kramers-Kronig y obtener n . De este modo se obtuvo un primer conjunto de constantes ópticas $\{n(E), k(E)\}_0$ en el intervalo 12–18 eV. Con este conjunto de valores, y utilizando unas constantes ópticas para el C obtenidas como se indicará a continuación, se calculó la transmitancia teórica de una bicapa de C y Ce y la de una lámina de C, utilizando las ecuaciones de Fresnel descritas en la sección 3.1. El cociente de dichas transmitancias se comparó con el experimental, y los valores de k del Ce en 12–18 eV se modificaron para hacer coincidir ambas cantidades. Con el nuevo conjunto de valores de k se calculó un nuevo conjunto de valores de n , utilizando de nuevo el análisis de Kramers-Kronig. Este procedimiento se puede iterar hasta que la coincidencia entre las transmitancias experimentales y las calculadas sea aceptable. En este caso la

convergencia se obtuvo tras la primera iteración, ya que los valores de k entre 12 y 18 eV no se modificaron significativamente en sucesivas iteraciones.

Las constantes ópticas del C fueron determinadas mediante un procedimiento similar, comenzando con valores de k obtenidos a partir de las medidas de transmitancia de los substratos, y recopilando datos de la literatura⁵⁴ y de la base de datos del CXRO.

En la figura 4.25(b) se muestra el conjunto de valores de k obtenido a partir de las medidas de la transmitancia de las láminas de Ce, junto con los datos de Gribovskii y Zimkina³⁴ y los de Henke *et al.*³¹, estos últimos calculados utilizando un valor de densidad de 6.771 g/cm³. Los resultados de Gribovskii y Zimkina se separan notablemente de los de Henke *et al.* y de los de este trabajo.

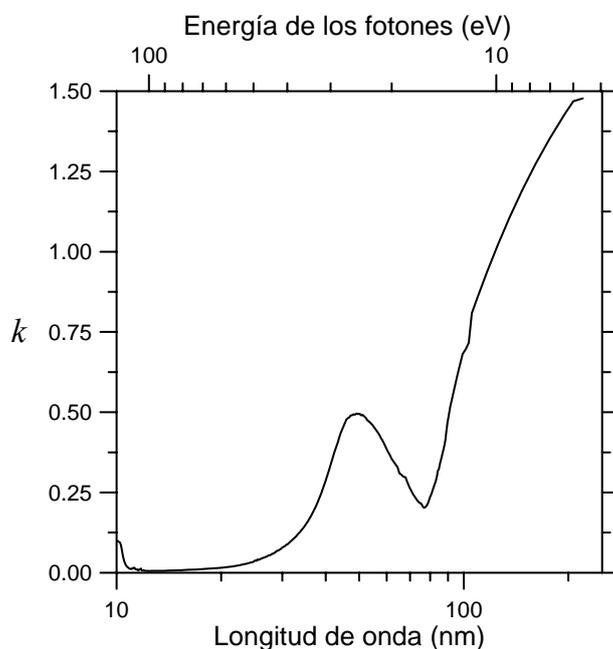


Figura 4.26. Coeficiente de extinción del Ce entre 10 y 250 nm.

En la figura 4.26 se muestran los valores de k entre 5 y ~100 eV, donde los valores entre 6 y 70 eV han sido obtenidos de forma experimental por primera vez en este trabajo. La menor absorción en este intervalo, con un valor del coeficiente de extinción $k \cong 0.20$, tiene lugar en 16.1 eV (77 nm). Podemos comparar este valor con la correspondiente energía de mayor transmitancia en el EUV de otros lantánidos: Sc^{7,20,25} en 27 eV, Yb⁵⁵ en 21.2 eV, Tb²¹ en ~19.5 eV, La²¹ en 16.5 eV, Nd²² en 17.1 eV y Ga²² en 20 eV. La longitud de onda de mayor transmitancia del Ce es la mayor de todas las anteriores, lo que convierte al Ce en un material adecuado para su uso en multicapas de

alta reflectancia o filtros de transmisión en el difícil intervalo espectral con longitudes de onda entre ~ 70 y 90 eV.

En la figura 4.27(a) se han representado los valores obtenidos de k en torno al borde $N_{4,5}$. También se han representado los valores procedentes de las referencias 34 y 49, además de los datos de Henke *et al.*³¹. Por claridad no se representaron también los de la referencia 50, que concordaban bien con las otras dos. Se observa que nuestros valores de k son mayores que los datos de dichas referencias y menores que los de Henke *et al.* Se ha ampliado la escala en la zona de las absorciones centradas entre 103 y 112 eV. En este caso también se observa una diferencia de escala, pero la posición de los máximos concuerda con la de los de Haensel *et al.*⁴⁹ a pesar de que en la zona del máximo principal los datos de Gribovskii y Zimkina³⁴ son menores que los presentados en este trabajo, en el resto del espectro son un factor ~ 1.5 mayores.

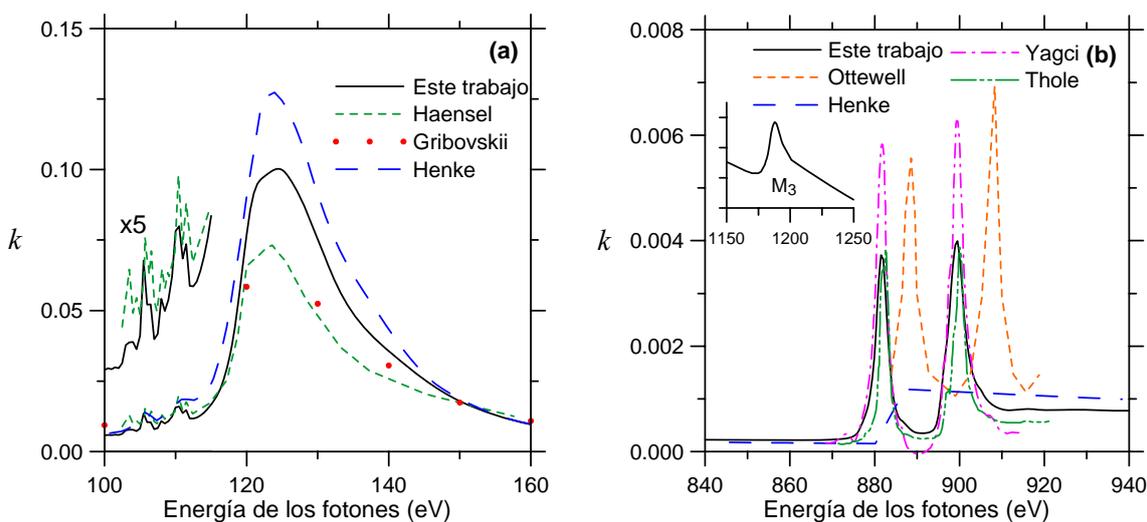


Figura 4.27. Coeficiente de extinción del Ce (a) en torno al borde $N_{4,5}$ y (b) en torno al borde $M_{4,5}$, junto con otros valores de la literatura.

En la figura 4.27(b) se puede ver el coeficiente de extinción del Ce en torno al borde $M_{4,5}$, junto con datos procedentes de la literatura. Los datos de Thole *et al.*⁴⁸, que tenían unidades arbitrarias de absorción, han sido escalados para tener la misma altura que los datos que hemos obtenido en este trabajo. Es evidente que existen discrepancias acerca de la posición exacta de los máximos correspondientes al borde de absorción $M_{4,5}$. Las posiciones de los picos obtenidas en este trabajo coinciden con las de Thole *et al.*⁴⁸ y Yağci⁴⁷, mientras que las del trabajo de Ottewell *et al.*⁴⁵ están separadas. Las posiciones obtenidas fueron 881.5 - 882.0 y 899.0 - 899.5 eV. En la figura 4.27(b) también se observa el máximo correspondiente al borde M_3 del Ce, situado en 1188 eV.

- *Estimación de la incertidumbre de k :*

En la figura 4.28 se muestra la estimación de la incertidumbre del coeficiente de extinción que hemos obtenido utilizando el método que describimos en la sección 4.2.1. El valor de la incertidumbre relativa es de entre ± 0.02 y ± 0.03 en todo el intervalo.

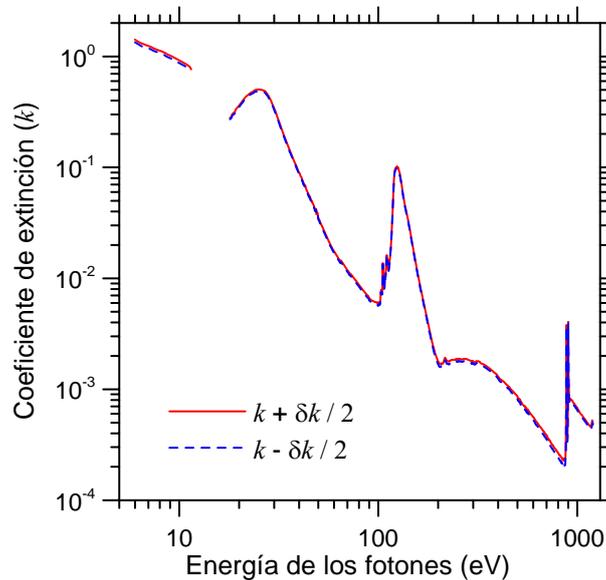


Figura 4.28. Estimación de los límites superior e inferior del coeficiente de extinción del Ce, calculados simulando la repetición de las medidas cuando la transmitancia tiene una incertidumbre relativa de ± 0.02 y el espesor de ± 0.05 .

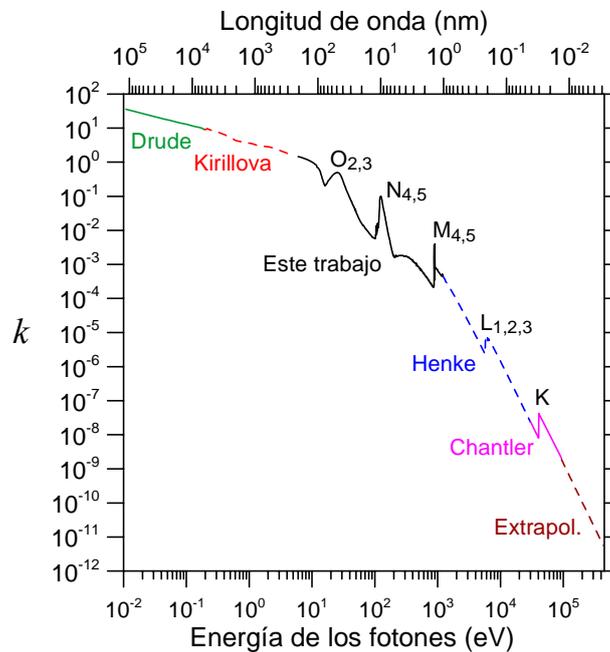


Figura 4.29. Coeficiente de extinción del Ce en función de la energía de los fotones utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

- *Análisis de Kramers-Kronig:*

La recopilación de datos fuera del intervalo de estudio para el cálculo de n mediante el análisis de Kramers-Kronig se hizo como sigue: Entre 0.18 y ~ 6 eV se

utilizaron los valores de k de Kirillova *et al.*⁵³. Entre 1200 y 3×10^4 eV se utilizaron los datos de Henke *et al.*³¹ obtenidos de la página web del CXRO, y los cálculos de Chantler *et al.*⁴⁰ desde 3×10^4 eV hasta 9.5×10^4 eV. La extrapolación al infinito se hizo de la forma habitual. La extrapolación a energía cero se hizo ajustando el modelo de Drude a los datos de Kirillova *et al.* En la figura 4.29 se muestra el conjunto completo de valores de k . En las figuras 4.30(a) y (b) y 4.31(a) y (b) se muestran los valores de n y $\delta = 1 - n$ en distintos intervalos, obtenidos utilizando la ecuación 3.31 con los datos de la figura 4.29.

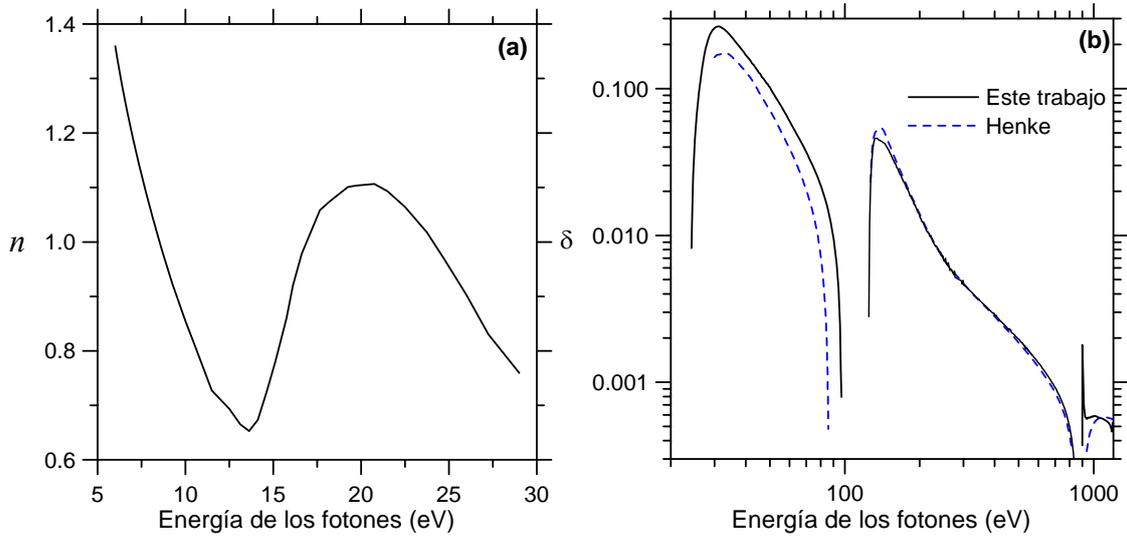


Figura 4. 30. n y $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción del Ce, en función de la energía.

A continuación se muestra el cálculo de las reglas de suma. La utilización de la ecuación 3.34 con los valores experimentales de k en el límite $E \rightarrow \infty$ proporciona un valor del número efectivo de electrones igual a 58.53. En la figura 4.32 se muestra el valor de n_{eff} en función de la energía de los fotones. La mayor contribución proviene del intervalo $\sim 2 - 2 \times 10^5$ eV. La anterior cifra experimental hay que compararla con el número atómico, que es $Z^* = 57.57$, una vez aplicada la corrección relativista. El valor experimental de Z^* es entonces un 1.7% superior al valor teórico. Concluimos entonces que la regla f de la suma se cumple satisfactoriamente. Por otro lado, la aplicación de la regla de la suma inercial, o ecuación 3.35, da lugar a un parámetro de control $\zeta = -0.0005$, cuyo módulo es claramente inferior al valor máximo propuesto por Shiles *et al.*³² (0.005). Por lo tanto el conjunto de valores de n calculados mediante el análisis de Kramers-Kronig cumple también satisfactoriamente la regla de suma inercial.

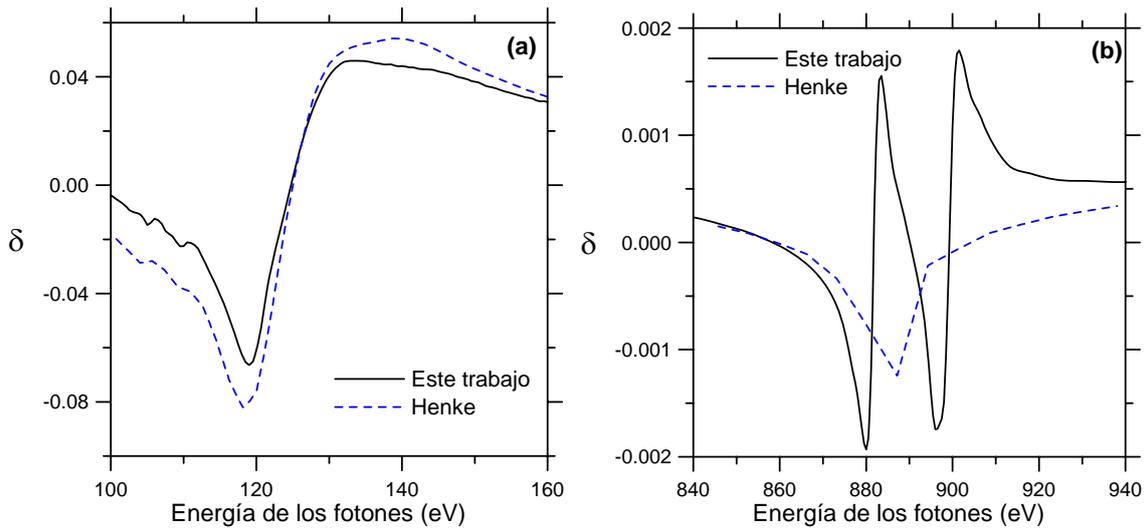


Figura 4.31. Valor de $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción del Ce en función de la energía, (a) en torno a 125 eV y (b) en torno a 900 eV.

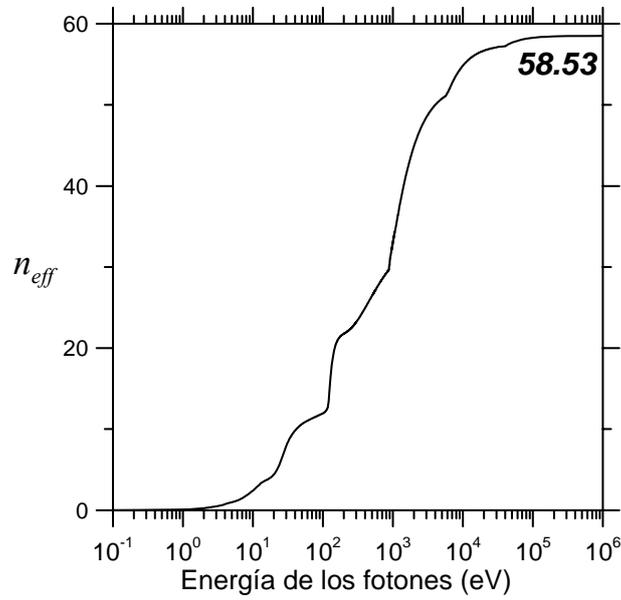


Figura 4.30. Número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a la absorción del Ce en función de la energía de los fotones.

4.2.4. Constantes ópticas del boro (B) entre 6.8 y 900 eV

Apenas existen trabajos experimentales donde se hayan determinado las constantes ópticas del B. Elementos simples cercanos al B en la tabla periódica (Si, C, Al) y compuestos de algunos de los anteriores (SiC, B₄C) presentan una alta reflectancia en zonas del FUV/EUV por encima de 50 nm. Esto hace prever que el B también pueda tener una alta reflectancia en la misma zona del espectro. Por ello hemos realizado un trabajo de investigación para caracterizar las propiedades ópticas del B en los intervalos espectrales FUV/EUV y SXR. Como veremos, existen algunas medidas de transmitancia de láminas de B en la literatura, y de hecho el B se utiliza como filtro entre 107 y 181 eV en la propia línea de haz 6.3.2 del ALS donde se realizó parte del trabajo experimental que presentamos aquí.

- *Repaso bibliográfico:*

La cantidad de información disponible en la literatura acerca de las constantes ópticas del B es muy escasa. Hasta la fecha sólo hemos encontrado valores de n y k de láminas delgadas de B depositadas con cañón de electrones en dos publicaciones^{56,57} de los años 1954 y 1975, que corresponden al intervalo 0.5 – 3.5 eV. En la referencia 57 también se determinaron las constantes ópticas de B policristalino macizo en la fase β . Existen datos de las constantes ópticas del B en muestras macizas monocristalinas en la fase β en un intervalo espectral ligeramente más extenso⁵⁸, que se extiende en el UV hasta 200 nm (1.2 – 6 eV). Spitzer *et al.*⁵⁹ determinaron la reflectancia y la transmitancia de muestras masivas policristalinas de B en el intervalo entre 0.04 – 1.77 eV, pero no determinaron las constantes ópticas. Lo mismo ocurre con los resultados de Lebov *et al.*⁶⁰, que determinaron la transmitancia de una lámina autosoportada de B de 100 nm entre 5.4 y 248 eV, además de en dos longitudes de onda en el visible, pero no proporcionaron valores de las constantes ópticas del material. En ninguno de los dos casos, material en lámina delgada o macizo, se hicieron medidas sobre superficies que no hubieran sido expuestas a la atmósfera.

Es por tanto sorprendente que se encuentren numerosas propuestas de multicapas con láminas de boro. Makowiecki *et al.*⁶¹ prepararon multicapas de Ti/B por *sputtering* magnetrón como una posible alternativa a multicapas ya existentes que utilizan C como espaciador. Según los autores el uso de B en lugar de C puede ser

ventajoso porque el B es más transparente que el C en todo el intervalo SXR excepto entre 177 y 248 eV. Esa investigación fue posible gracias al desarrollo previo de blancos densos de B⁶². Kearney *et al.*⁶³⁻⁶⁵ prepararon por evaporación con cañón de electrones multicapas Pd/B, Ag/B y Si/B diseñadas para trabajar entre 99.2 y 185.1 eV. Ravet *et al.*⁶⁶ desarrollaron multicapas B/Si depositadas por *sputtering* de haz de iones destinadas a distintas aplicaciones en el intervalo espectral comprendido entre 31 y 95 eV.

En ninguno de los casos anteriores las multicapas fueron caracterizadas en el intervalo espectral donde pretendían ser usadas, sino que los autores se limitaron a estudiar la cristalinidad y morfología de las láminas y las interfaces que forman estos recubrimientos, dejando abiertas futuras investigaciones acerca del comportamiento óptico de las multicapas. Otros recubrimientos que utilizan láminas de B sí que fueron caracterizados en las regiones espectrales de trabajo, como en el caso de las multicapas de B/Ca de Bavdaz *et al.*⁶⁷ y de B/Mo de Montcalm *et al.*⁶⁸. El denominador común de todos los trabajos anteriores es que en ningún caso se usaron constantes ópticas experimentales para el diseño de las multicapas. No es de extrañar entonces que las reflectancias experimentales difirieran de los valores calculados, tal y como se describe en las referencias 67 y 68. En todos los casos las constantes ópticas utilizadas provenían de la referencia Henke *et al.*³¹. Teniendo en cuenta que en el caso del B las constantes ópticas de Henke *et al.* fueron calculadas a partir de factores de *scattering* atómico interpolados utilizando los factores de *scattering* atómico de elementos vecinos al B en la tabla periódica, y que en general las constantes ópticas provenientes de Henke *et al.* no son válidas en las zonas cercanas a los bordes de absorción (*i. e.* cerca del borde B K en 188 eV) ni en energías por debajo de 30 eV, podemos concluir que la determinación experimental de las constantes ópticas de este material es necesaria para que se pueda realizar correctamente el diseño de las multicapas antes mencionadas, y para determinar el interés de la utilización de B en recubrimientos para la región entre 50 y 200 nm, donde las constantes ópticas de este material son totalmente desconocidas.

Como hemos indicado al principio de este capítulo, además del conocimiento de las constantes ópticas de los materiales involucrados en el diseño de una multicapa, existen otros factores importantes que determinan el resultado final, como son la morfología de los materiales depositados en lámina delgada, la calidad de las interfaces (baja rugosidad de las mismas y baja difusión entre los materiales) y el grado de reactividad del material más superficial, que será el expuesto a la atmósfera. La

morfología del B depositado por *sputtering* y cañón de electrones es adecuada porque el B presenta un crecimiento amorfo, y poco columnar⁶¹, que da lugar a láminas con poca rugosidad y buenas propiedades mecánicas. En cuanto a la reactividad del B, varios autores afirman que éste interacciona con la atmósfera^{63,68}, pero no hemos encontrado datos concretos acerca de las características de dicha interacción. Sólo en la referencia 68 se afirma que el B se debe oxidar porque la energía libre de Gibbs correspondiente a la formación del compuesto B₂O₃ es -1193 kJ/mol, que es mayor que la de otros óxidos comunes. Por ello es necesario determinar si las propiedades del B varían al entrar en contacto con la atmósfera.

- *Procedimiento experimental:*

Todas las muestras se prepararon en el laboratorio GOLD por EBE en el sistema de UHV descrito en la sección 2.2.1. Las medidas de transmitancia realizadas en el intervalo entre 6.8 y 23.1 eV se llevaron a cabo en el laboratorio GOLD, mientras que las medidas realizadas entre 27.6 y 900 eV se obtuvieron en la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS. El B utilizado como material de partida era de pureza 99.7% de la casa Aldrich. En el cañón de electrones se utilizó un crisol de Cu, y un forro de grafito pirolítico. Los substratos no fueron ni calentados ni refrigerados durante las deposiciones. La presión en la CE durante las evaporaciones subió hasta valores entre 1×10^{-6} y 7×10^{-6} Pa, y el ritmo de deposición se mantuvo en ~ 0.04 nm/s. Se colocó un testigo de vidrio a pocos milímetros de cada muestra para determinar por interferometría de Tolansky el espesor, una vez terminadas las medidas en el reflectómetro. Teniendo en cuenta que la distancia de la fuente a la muestra es de 380 mm y que el forro del cañón es de 16 mm de diámetro, se estimó que en el área donde se encuentran la muestra y el testigo de espesor, que es de ~ 50 mm \times 50 mm, la máxima variación de espesor puede ser de un 1%. Esto nos asegura que el espesor medido en el testigo es muy similar al de la propia muestra.

i) Medidas de transmitancia entre 6.8 y 23.1 eV:

Las muestras se depositaron en dos tipos de substratos. Los substratos de LiF son transparentes por debajo de 11.8 eV, por lo que se utilizaron en las medidas en la zona espectral entre 6.8 y 11.8 eV. Por encima de 11.8 eV (~ 105 nm) ya no existen substratos convencionales transparentes y por lo tanto se utilizaron los substratos de

lámina delgada de C descritos en la sección 2.1.6. En la figura 2.4, donde se representaban las transmitancias de los distintos tipos de sustratos utilizados, se aprecia claramente el beneficio de utilizar dos tipos de sustratos aprovechando así la alta transmitancia del LiF por debajo de 11.8 eV. En cuanto a los sustratos de lámina de C, en esta ocasión utilizamos rejillas de Ni de tipo 117 (véase la tabla 2.1), que tienen una transmitancia nominal del 88.6%. En ambos sustratos el área utilizable era de 10 mm × 10 mm. Las medidas de transmitancia se realizaron *in situ* pocos minutos después de la deposición de las muestras. Los espesores, determinados por interferometría de Tolansky, fueron de 10.5, 17.9, 25.3 y 32.7 nm en el caso de las láminas depositadas sobre LiF, y de 11.5, 19.5 y 27.5 nm en el caso de las láminas depositadas sobre el sustrato de lámina de C.

ii) Medidas de transmitancia entre 27.6 y 900 eV:

Las medidas en la zona espectral de altas energías se realizaron *ex situ*. En el momento de las medidas las muestras habían estado almacenadas durante dos semanas en aire normal. Los sustratos de lámina de C se recubrieron parcialmente con B, dejando libre la mitad de los mismos de modo que se pudiera determinar en la misma serie de medidas la transmitancia de la lámina de C sobre la rejilla y la de la lámina de B depositada sobre ella. La rejilla de los sustratos era en esta ocasión de tipo 750, con una transmitancia nominal del 50%. Las características de las rejillas se pueden consultar en la tabla 2.1. Los espesores de las tres muestras investigadas fueron de 29.3, 58.1 y 93.4 nm, y se determinaron por interferometría de Tolansky. Como en este caso el tamaño del haz era del orden del de los agujeros de la rejilla, fue necesario un posicionamiento preciso de la muestra para maximizar la señal antes de cada medida.

- *Determinación de k:*

En las figuras 4.31(a) y (b) se muestra la transmitancia de las muestras estudiadas en los intervalos de bajas y altas energías, respectivamente. En ambos casos la transmitancia que se muestra es el resultado de dividir la transmitancia de la lámina de B sobre el sustrato entre la transmitancia del sustrato.

En la figura 4.31(b) se observa claramente el borde B K en torno a 188 eV. Se han representado también los valores de transmitancia de la referencia 60, que corresponden a una lámina autosoportada de B de 100 nm de espesor. Teniendo en cuenta la diferencia de espesor, los datos que presentamos en este trabajo concuerdan

bien con los de la literatura. La densidad de láminas delgadas de B fue determinada por el método descrito en la sección 2.1.4. El valor obtenido fue de $2.1 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$, mientras que la densidad del B masivo es de 2.34 g/cm^3 . Entonces la densidad de las láminas de B depositadas por EBE con cañón de electrones es aproximadamente un 10% menor que el valor de densidad del material masivo.

Para determinar el coeficiente de extinción hemos utilizado el mismo procedimiento que en los casos anteriores (ecuación 3.30). La figura 4.32(a) muestra la transmitancia de las muestras dividida por la transmitancia del sustrato en función del espesor para algunos valores de la energía de los fotones. Es importante señalar que cualquier contribución a la absorción que provenga de una hipotética capa de óxido o de hidrocarburos, que pudiera estar presente en la superficie de las tres láminas de B expuestas a la atmósfera antes de la realización de las medidas, sería eliminada tras la aplicación del método descrito para determinar k siempre que dicha capa tenga el mismo espesor en todas las muestras.

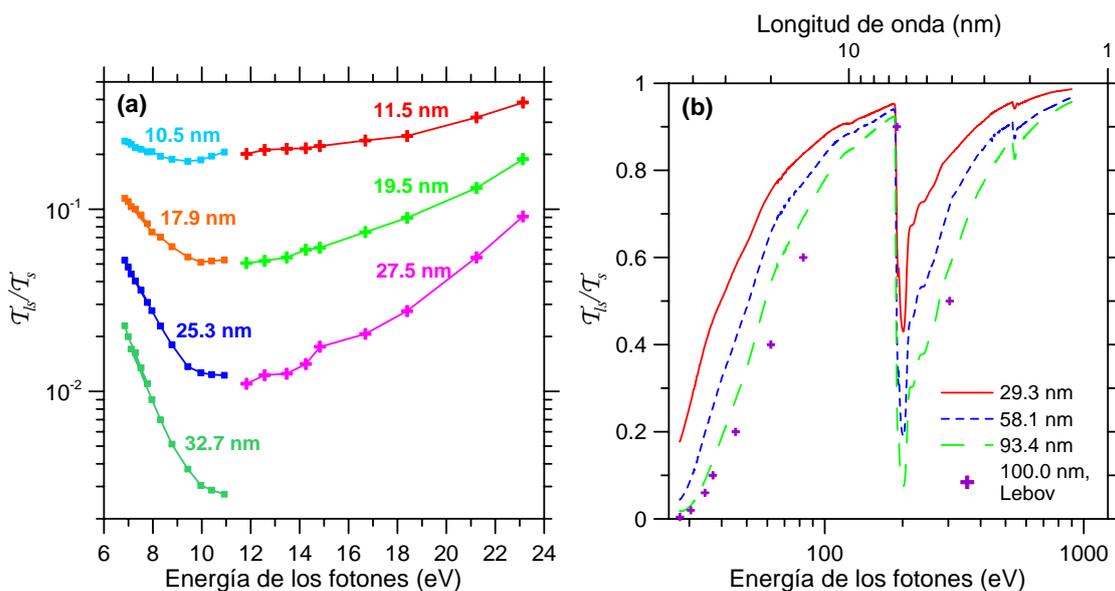


Figura 4.31. Transmitancia experimental de varias láminas de B de distinto espesor, dividida por la transmitancia del sustrato en el caso de las muestras caracterizadas (a) en GOLD y (b) en ALS.

En la figura 4.32(b) se muestran en escala doble logarítmica los valores obtenidos del coeficiente de extinción en el intervalo espectral entre 6.8 y 900 eV. También se observan oscilaciones correspondientes a la estructura fina NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*) en energías mayores que las del borde K en 188 eV. También se han representado los datos procedentes de la referencia 31 obtenidos a partir de la página web del CXRO, correspondientes a una densidad igual a la

determinada experimentalmente. Si comparamos ambos conjuntos de datos, observamos que existe una buena coincidencia desde el borde B K hasta el borde del oxígeno O K, situado en 532 eV, pero para energías por encima o por debajo de este intervalo los dos grupos de datos difieren entre sí.

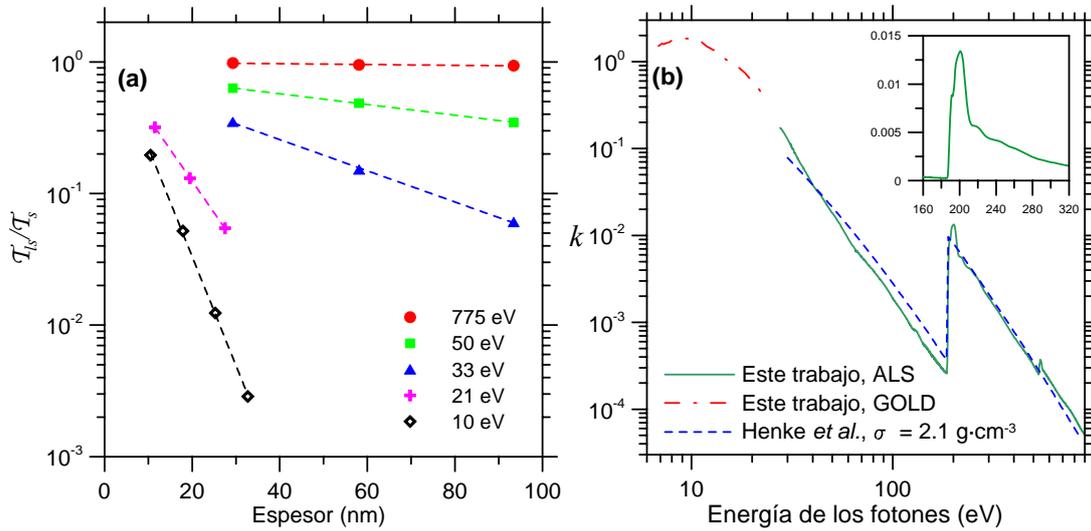


Figura 4.32. (a) Determinación del coeficiente de extinción del B mediante el cálculo de la pendiente de los puntos $\ln(T_B/T_S)$ vs. d para cinco valores de la energía de los fotones. (b) Coeficiente de extinción obtenido en el intervalo espectral en estudio. Se muestran también valores procedentes de la literatura.

En la región por debajo del borde B K, entre 30 y 188 eV, el desacuerdo es importante y los datos de Henke *et al.* son menores que los valores experimentales por encima de 40 eV, y mayores por debajo de dicha energía. Los datos experimentales son un factor 1.5 menores que los datos de Henke *et al.* desde 60 eV hasta el borde B K. En la referencia 69 se observó un desacuerdo similar entre el coeficiente de extinción del Be determinado experimentalmente y el predicho por Henke *et al.* En aquel caso los autores atribuyeron la diferencia a que el Be es un material ligero con un número atómico bajo y por lo tanto en la zona por debajo del borde K, que corresponde a electrones de la capa más externa, no obedece a la aproximación de átomos independientes asumida en la referencia 31. Como el B es un material también ligero, con $Z = 5$, se puede aplicar el mismo razonamiento que se aplicó para el Be.

En la región por encima del borde O K creemos que la discrepancia de los datos que hemos obtenido cuando los comparamos con los de Henke *et al.* se debe a la presencia de oxígeno en las muestras estudiadas. Al final de esta sección se muestra un estudio acerca de esta posible contaminación.

- *Estimación de la incertidumbre de k :*

En la figura 4.33 se muestra el cálculo de la incertidumbre del coeficiente de extinción para el caso del B. Aunque la incertidumbre relativa en gran parte del intervalo se encuentra entre ± 0.02 y ± 0.03 , en energías algo menores que la correspondiente al borde B K (188 eV) y en las energías más altas del intervalo estudiado el error aumenta hasta alcanzar valores del 50%. Para obtener valores de k más precisos sería necesario utilizar láminas con espesores mayores que los que hemos utilizado en este trabajo en las regiones donde k toma valores muy pequeños.

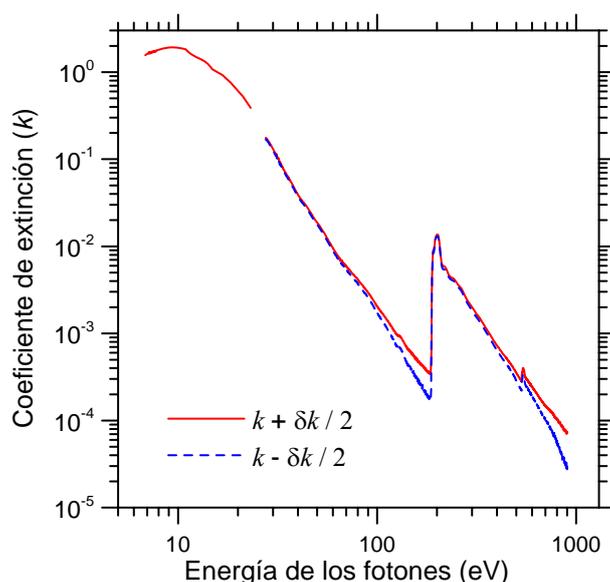


Figura 4.33. Estimación de los límites superior e inferior del coeficiente de extinción del B, calculados simulando la repetición de las medidas cuando la transmitancia tiene una incertidumbre relativa de ± 0.02 y el espesor de ± 0.05 .

- *Análisis de Kramers-Kronig:*

A través del uso de las relaciones de Kramers-Kronig, y basándonos en los datos experimentales que hemos determinado y en una recopilación de datos de la literatura, hemos determinado la parte real del índice de refracción de las láminas de B.

Para completar los valores del coeficiente de extinción, hemos usado los datos de Morita y Yamamoto^{56,57} de láminas de B amorfo entre 0.5 y 3.4 eV, y los de Henke *et al.*³¹ entre 900 y 14300 eV. Los datos de Kierzek-Pecold *et al.*⁵⁸ no fueron utilizados porque no concordaban bien con el resto de datos disponibles. Los datos de la base de datos del NIST tampoco se utilizaron porque son equivalentes a la extrapolación de los datos de Henke *et al.* En cuanto a la extrapolación a energía cero, ésta se llevó a cabo utilizando los datos de Morita y Yamamoto, teniendo en cuenta, como se explicó en la

sección 3.3.3, que para materiales semiconductores se cumple que cuando $k \rightarrow 0$, $E \rightarrow 0$.

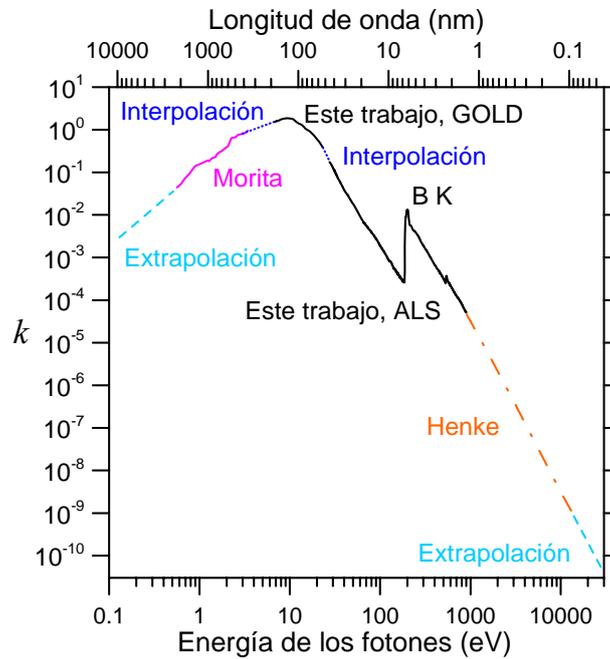


Figura 4.34. Coeficiente de extinción del B en función de la energía de los fotones utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

En la extrapolación al infinito, mantuvimos constante la pendiente de la representación doble logarítmica de los datos de Henke *et al.* En la figura 4.34 se puede ver el conjunto total de valores de k . La utilización de la ecuación 3.31 con los datos de la figura 4.34 proporciona los valores del índice de refracción, que están representados en las figuras 4.35(a) y (b) y 4.36. En bajas energías hemos representado n , mientras que en las energías altas, donde el índice de refracción es muy parecido a la unidad, hemos representado $\delta = 1 - n$. El número efectivo de electrones que contribuyen a la absorción en función de la energía de los fotones se calculó en la forma habitual, y se muestra en la figura 4.37.

El límite en altas energías es $n_{eff} = 4.854$, es decir un 3% menor que el límite teórico de $n_{eff} = Z = 5$. La contribución principal al número efectivo de electrones se encuentra entre 2 y 4×10^3 eV. Entre 2 y 3.4 eV los datos de k provienen de las referencias 56 y 57, donde las láminas de B fueron depositadas en condiciones de vacío pobres, con presiones durante las evaporaciones entre 10^{-5} y 10^{-3} Pa. Además, entre 3.4 y 6.8 eV los valores de k fueron interpolados a partir de los intervalos adyacentes. Por lo tanto podemos atribuir una parte de la diferencia del 3% entre el valor teórico y el

experimental del número efectivo de electrones en altas energías a imprecisiones en los datos correspondientes al intervalo 2 – 6.8 eV. La regla de la suma inercial a su vez proporciona un valor del parámetro de control $\zeta = 0.0018$, que cumple el criterio propuesto en la referencia 32 ($|\zeta| < 0.005$).

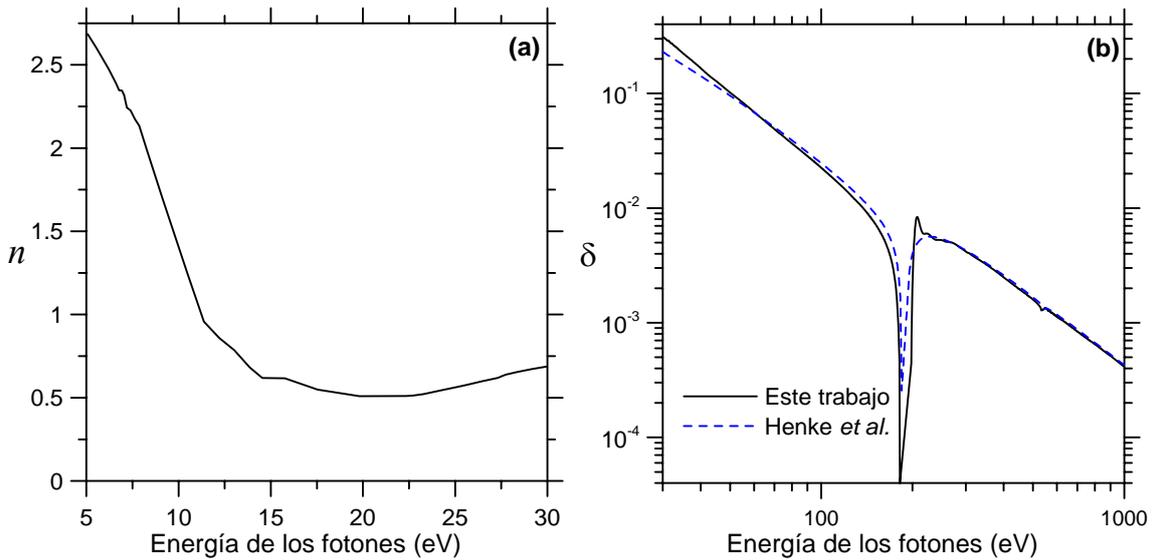


Figura 4.35. (a) Parte real del índice de refracción n del B en bajas energías. (b) $\delta = 1 - n$ en altas energías.

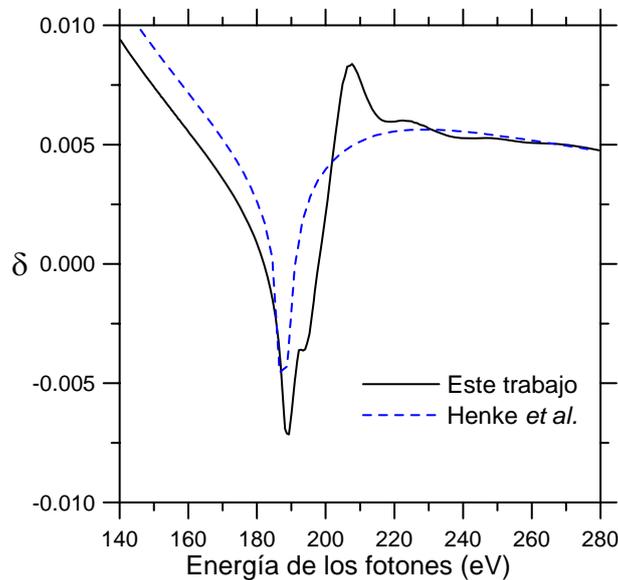


Figura 4.36. Valor de $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción del B, en función de la energía en torno al borde B K en 188 eV.

Con las constantes ópticas obtenidas podemos calcular la reflectancia de una lámina de B, y comprobar si efectivamente este material es adecuado para recubrir espejos en la región espectral EUV. En la figura 4.38 se ha representado la reflectancia calculada de una lámina de B de 40 nm de espesor depositada sobre un sustrato de

vidrio cuyas constantes ópticas se habían determinado en GOLD en un trabajo anterior a esta tesis.

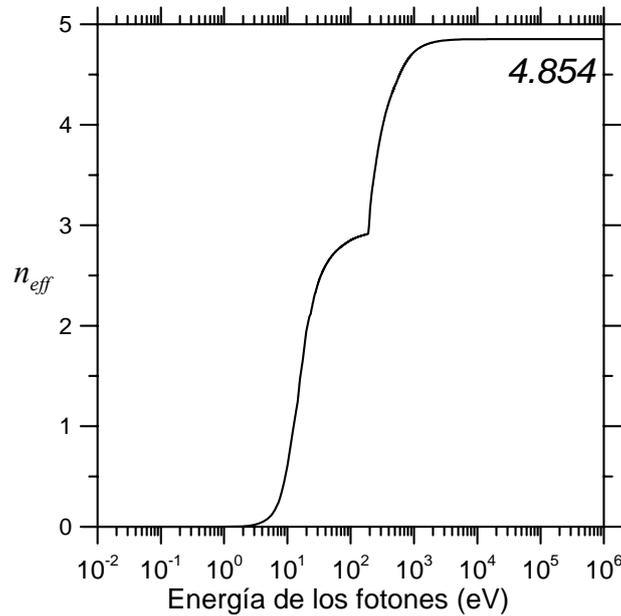


Figura 4.37. Número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a la absorción del B en función de la energía de los fotones.

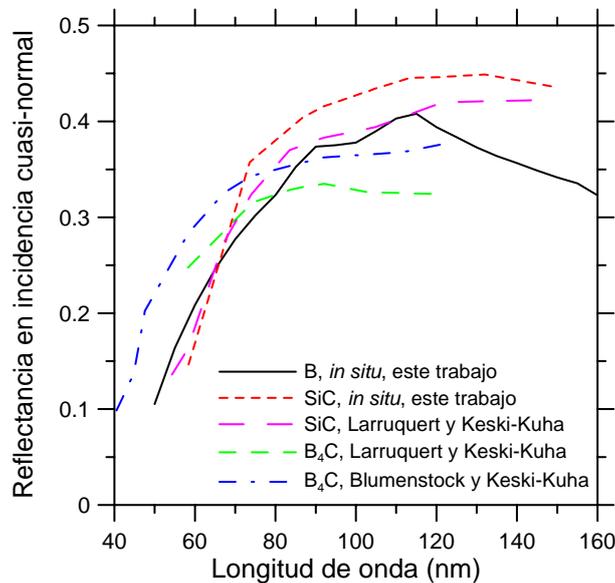


Figura 4.38. Reflectancia en incidencia normal de una lámina de B de 40 nm de espesor depositada sobre un sustrato de vidrio, calculada a partir de las constantes ópticas obtenidas en este trabajo, así como datos experimentales correspondientes a una lámina de IBS-SiC procedentes de este trabajo y de la literatura⁷⁰, y a una lámina de IBS-B₄C procedentes de las referencias 70 y 71.

En la figura 4.38 también se ha representado la reflectancia experimental de láminas de otros dos materiales que están establecidos como recubrimientos de alta reflectancia en el EUV: SiC y B₄C, ambos depositados por IBS. Los datos de SiC proceden de este mismo trabajo y de Larruquert y Keski-Kuha⁷⁰, y los de B₄C de los

trabajos de Larruquert y Keski-Kuha⁷⁰ y de Blumenstock y Keski-Kuha⁷¹. Todos los datos procedentes de la literatura corresponden a medidas realizadas *ex situ* tras un tiempo corto de exposición a la atmósfera, mientras que los datos de este trabajo proceden de medidas realizadas *in situ*.

A la vista de la figura 4.38, podemos concluir que el B se encuentra entre los materiales con mayor reflectancia en el intervalo EUV, similar a la de los recubrimientos de SiC y B₄C depositados por IBS. El estudio de su rugosidad y su envejecimiento determinarán si este material puede ser utilizado en la práctica.

- *Análisis de la contaminación superficial:*

El pequeño pico que se observa en la figura 4.32(b) en ~532 eV indica la presencia de O en las muestras que, al contrario que en el caso del Yb, no pudo ser eliminada por completo en el proceso de determinación de *k*. Por lo tanto se consideró necesario realizar un estudio adicional por medio de espectroscopia XPS con objeto de determinar si existía una capa superficial de óxido y cuál era la profundidad de la misma. Estas medidas, realizadas sobre dos láminas de B depositadas en condiciones similares a las que se estudiaron para determinar las constantes ópticas, se realizaron en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica del ICP (CSIC), utilizando el espectrómetro del Servicio de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X mencionado en la sección 2.2.3, equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV). Las energías de ligadura (E_L) de los bordes B K y O K fueron referidas al borde C K en 284.9 eV. La incertidumbre de la E_L es de ± 0.1 eV. Las intensidades de los máximos se calcularon a través del cálculo de su área después de restar el fondo. Los cocientes atómicos O/B se estimaron a partir de las áreas de los máximos, usando los factores de corrección correspondientes⁷². En el momento de las medidas, una de las muestras había estado expuesta a la atmósfera durante una semana, mientras que la otra lo había estado durante 5 meses. El ajuste del espectro en torno al borde B K reveló dos componentes, que se pueden ver en la figura 4.39(a).

La principal está asociada a una energía de ligadura de 187.3–187.4 eV, y por tanto se atribuyó a enlaces B – B, y la secundaria está situada en 188.9 eV, y se asoció a un subóxido de B⁷³. Se observó la presencia del borde O K, en 531.7 eV, que confirma un cierto grado de oxidación en las láminas estudiadas. El cociente atómico O/B calculado a partir de las áreas de los máximos fue de 0.12 para la muestra almacenada

una semana y de 0.18 para la almacenada durante 5 meses. Así, la proporción de átomos de O respecto de átomos de B es mucho menor que 3/2, que es la proporción correspondiente al B_2O_3 .

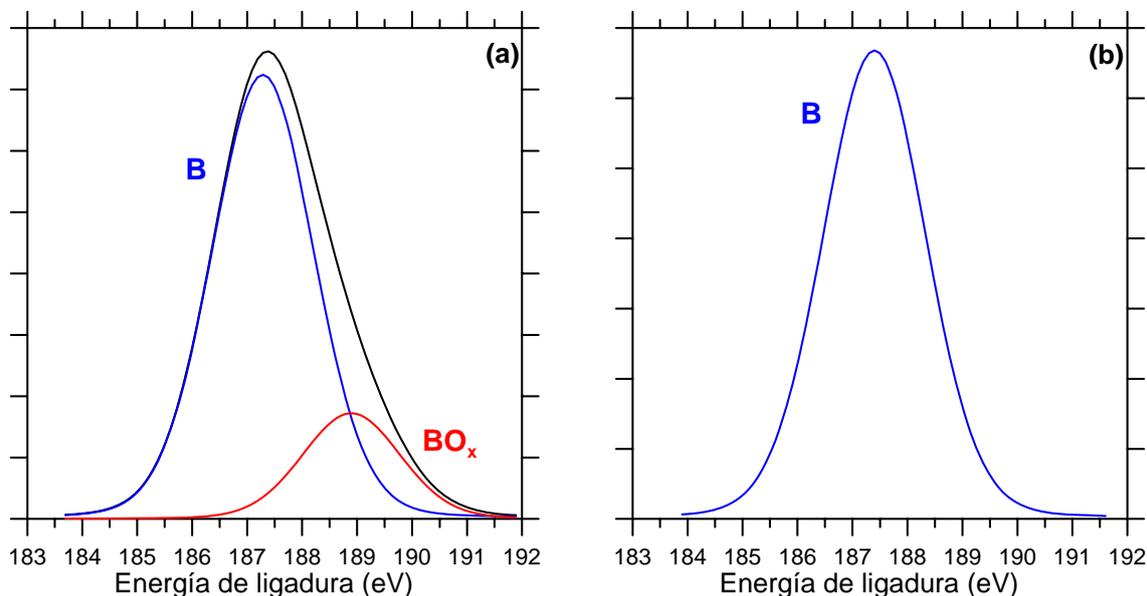


Figura 4.39. Máximos del espectro XPS de las láminas de B (a) antes del decapado y (b) después de eliminar ~2 nm de material con un haz de iones.

Con la intención de determinar hasta qué profundidad de las láminas de B se produce la oxidación, se realizó un decapado de la superficie de las muestras durante dos minutos, utilizando un haz de iones de Ar de 1.7 keV. La profundidad de material arrancado se estimó en ~2 nm. Después del decapado el máximo asociado al borde B K, que se muestra en la figura 4.39(b), resultó ser un único máximo centrado en 187.4 eV, lo que indica la ausencia de óxido de boro en las muestras. Esta afirmación fue corroborada por la total ausencia del borde O K. Por lo tanto podemos concluir que las láminas de B depositadas con cañón de electrones tienen, tanto después de una semana como de 5 meses de exposición a la atmósfera, una capa de óxido en su superficie de profundidad menor que 2 nm.

4.2.5. Constantes ópticas del monóxido de silicio (SiO) entre 7.1 y 800 eV

El SiO en forma de lámina delgada ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a su utilidad en el IR como lámina protectora de espejos⁷⁴ y como espaciador en multicapas⁷⁵, así como por su utilización como recubrimiento antirreflejante en el visible⁷⁶. Sin embargo, las propiedades ópticas de este material aún no han sido caracterizadas en la mayor parte de los intervalos espectrales EUV y SXR. Una de las propiedades más atractivas del SiO es su alta presión de vapor. Este material evapora a una temperatura mucho menor que el Si o el SiO₂, y por lo tanto condensa en sustratos fríos formando láminas más uniformes y adherentes. De ahí su uso como lámina protectora y en la preparación de réplicas y de láminas de soporte en microscopía electrónica⁷⁷. La posible utilidad de este material en el EUV se basa en que el SiO es más transparente que el SiO₂ en la zona espectral entre 11 y 25 eV. En cambio, es más absorbente que el dióxido de silicio en el UV y el visible.

- *Repaso bibliográfico:*

Philipp⁷⁸ calculó la constante dieléctrica compleja de láminas de SiO entre ~2 y 26 eV mediante el análisis de Kramers-Kronig de datos de reflectancia en incidencia normal entre 1.5 y 25 eV y utilizando datos de transmitancia entre 1.5 y 9 eV. Tarrío *et al.*⁷⁹ utilizaron espectros de *scattering* inelástico de electrones (*Inelastic Electron Scattering*, IES) de láminas de SiO para determinar el coeficiente de absorción α entre 90 y 170 eV, la parte imaginaria de ϵ entre 2 y 20 eV y la función $\text{Im}(-1/\epsilon)$ entre 2 y 40 eV. Como estos resultados no están basados en medidas ópticas, sería deseable la determinación de las constantes ópticas basada en medidas de transmitancia y/o reflectancia en el EUV.

Fuera de los intervalos FUV/EUV y SXR, Hass y Salzberg⁷⁴ determinaron el coeficiente de extinción de láminas de SiO entre 0.089 y 0.155 eV y entre 2.25 y 5.17 eV, y el índice de refracción entre 0.089 y 5.17 eV. Los autores también estudiaron la dependencia de la estequiometría de las muestras con las condiciones de preparación, principalmente la presión residual y el ritmo de evaporación. Se encontró que tanto una evaporación lenta en alto vacío ($P \sim 10^{-4}$ Pa) como el calentamiento de las muestras en aire producían una variación en la estequiometría de las láminas, de manera que el

número de átomos de O por cada átomo de Si era mayor que la unidad. Las láminas de SiO_x ($x > 1$) resultantes en cualquiera de los dos casos mostraron menor absorción en el UV y menor índice de refracción que las láminas de SiO en todo el espectro estudiado. Hjortsberg *et al.*⁸⁰ calcularon la constante dieléctrica compleja de láminas de SiO entre 0.0376 y 0.155 eV, y sus resultados concuerdan bien con los de la referencia 74 en la zona de superposición. López *et al.*⁸¹ y Pérez *et al.*^{75,82} determinaron el índice de refracción complejo $N = n + ik$ a partir de medidas de transmitancia de láminas de SiO depositadas sobre sustratos mantenidos a diferentes temperaturas durante la deposición en el intervalo espectral entre 0.207 y 0.992 eV. En todos estos casos las láminas de SiO fueron depositadas por evaporación térmica en alto vacío, y ninguna de las medidas se realizó *in situ*. Cremer *et al.*⁸³, Hirose *et al.*⁸⁴ y Rawlings⁸⁵ proporcionaron valores de los coeficientes de absorción/extinción de láminas de SiO en los intervalos 2.48 – 3.81 eV, 2.07 – 4.96 eV y 1.46 – 2.76 eV, respectivamente.

- *Procedimiento experimental:*

El objetivo de este trabajo ha sido obtener un conjunto de constantes ópticas determinado a partir de medidas de la transmitancia de láminas delgadas de SiO efectuadas entre 7.1 y 800 eV. Las láminas fueron preparadas por ETC en GOLD. En este intervalo espectral estos datos o bien no existen, o si existen no proceden de medidas ópticas, como en el caso del trabajo de Tarrío *et al.*⁷⁹, o se obtuvieron de láminas expuestas a la atmósfera, como en los casos de los trabajos de Tarrío *et al.*⁷⁹ y Philipp⁷⁸. Las medidas entre 7.1 y 23 eV se realizaron en UHV *in situ* en GOLD, mientras que se realizaron *ex situ* en la línea 6.3.2 del sincrotrón ALS, en energías en el intervalo 28.5 – 800 eV. Como en los casos anteriores el coeficiente de extinción se calculó a partir de la pendiente de la recta formada por la representación de la transmitancia de varias láminas en función de su espesor. Este cálculo eliminaría una hipotética capa superficial de óxido u otro contaminante que fuera común a todas las muestras. No descartamos la presencia de dichos contaminantes en el caso de las muestras que se midieron *ex situ*, pero esperamos que su contribución a la transmitancia sea similar en todas ellas.

i) Medidas de transmitancia entre 7.1 y 23.1 eV:

Las medidas de transmitancia entre 7.1 y 23.1 eV se realizaron *in situ* en UHV en el laboratorio GOLD, utilizando muestras recién depositadas en UHV por ETC. En la literatura se han establecido las condiciones de deposición adecuadas para preparar láminas de SiO en alto vacío⁸⁶ con una estequiometría correcta. Según la referencia 86, si la temperatura de la fuente de evaporación es mayor que ~1520 K, el material de partida en la fuente de evaporación se puede descomponer en Si + SiO₂, obteniéndose láminas de SiO_x, con $x < 1$. La misma referencia aconseja también que la temperatura de la fuente de evaporación sea lo más alta posible (sin rebasar el límite que acabamos de mencionar), ya que si las láminas se depositan lentamente terminan por tener un mayor contenido de oxígeno procedente de la atmósfera residual, y la estequiometría resultante es SiO_x con $x > 1$. Sin embargo, esta última condición no es tan importante en el caso de láminas depositadas en UHV, pues la presión residual de especies oxidantes es varios órdenes de magnitud menor que la existente en los equipos de alto vacío. Para garantizar que la temperatura de la fuente no superase el valor máximo de 1520 K, se utilizaron unos parámetros eléctricos para calentar la fuente de evaporación similares a los que se determinaron como óptimos en el caso de las muestras depositadas en alto vacío (véase la siguiente sección). Esto se puede hacer porque las fuentes de evaporación y los pasajes eléctricos utilizados tenían las mismas características.

Las muestras consistían en un substrato de lámina de C sobre rejilla tipo 117 sobre el que se depositaron cuatro láminas consecutivas de SiO de espesores acumulados 17.3, 27.2, 37.1 y 47.0 nm, determinados por interferometría de Tolansky. La preparación de los substratos y las características de este tipo de rejilla se explicaron en la sección 2.1.6 (véase la tabla 2.1). La fuente de evaporación utilizada fue una cestilla de Ta, situada a 38 mm del substrato. La presión en la CE durante las evaporaciones se mantuvo en el intervalo $2 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-6}$ Pa, y el ritmo de evaporación fue de entre 0.05 y 0.08 nm/s. El SiO utilizado como material de partida procedía de la casa Cerac Inc., y tenía una pureza del 99,97%. Los espesores se determinaron utilizando el espesor total medido por interferometría de Tolansky en un testigo de vidrio y teniendo en cuenta las proporciones entre los distintos espesores nominales proporcionados por el cuarzo. Los espesores apropiados se habían calculado previamente para que la hipótesis de despreciar en la ecuación 3.30 las reflexiones múltiples fuera correcta. Para ello se calculó la transmitancia del conjunto SiO sobre C en función del espesor de la lámina de SiO, utilizando las constantes ópticas del SiO

provenientes de la referencia 78 y las constantes ópticas del C que se obtuvieron como se explicó en la sección 4.2.3. Dicho cálculo se realizó para distintos valores de la energía de los fotones. En cada energía se determinó el espesor a partir del cual la pendiente se hacía constante y muy próxima a $4\pi k / \lambda$. Como sabemos, ese espesor es el valor inferior que se puede utilizar para que el método de las pendientes proporcione buenos resultados de k . Para energías por debajo de 11.8 eV, la lámina de espesor 17.3 nm está por debajo de dicho límite inferior, y por lo tanto no fue utilizada. Para energías por encima de 11.8 eV la lámina más gruesa, de 47.0 nm, no fue utilizada porque la transmitancia era del orden de 0.001, y por tanto la relación señal-ruido era muy pequeña. En la figura 4.40(a) se muestra la transmitancia de las distintas láminas depositadas sobre el sustrato de lámina de C. A diferencia de en ocasiones anteriores, no fue necesario determinar la transmitancia del sustrato, ya que todas las láminas se depositaron sobre el mismo. Por ello las transmitancias que se presentan en la figura 4.40(a) no han sido normalizadas.

ii) Medidas de transmitancia entre 28.5 y 800 eV:

Las muestras utilizadas en el intervalo espectral entre 28.5 y 800 eV fueron depositadas en el laboratorio GOLD en un equipo de alto vacío evacuado con un grupo de bombeo consistente en una bomba turbomolecular y una bomba rotatoria. La presión base del equipo era de 8×10^{-5} Pa. La distancia entre la fuente y el sustrato era de 30 cm, y el material de partida fue SiO de la casa Balzers y de pureza 99.8%. El ritmo de deposición se mantuvo en torno a 0.1 nm/s. Los espesores se controlaron durante las deposiciones con una microbalanza de cuarzo, y se determinaron *ex situ* por interferometría de Tolansky. Para calibrar los parámetros eléctricos que dan lugar a una temperatura en la fuente de ~1520 K se utilizó un pirómetro, y los parámetros resultantes fueron una tensión de 1.5 V y una corriente de 98 A. Durante el calentamiento de calibración la fuente de evaporación estaba vacía, por lo que la temperatura durante las evaporaciones tuvo que ser algo más baja.

Para depositar las láminas de SiO se utilizaron como sustrato láminas de colodión sobre rejillas de tipo 117, cuyas características se pueden consultar en la tabla 2.1. El colodión fue retirado posteriormente para dejar la lámina de SiO sobre la rejilla, siguiendo el mismo procedimiento que el utilizado en el caso de las láminas de C que sirven como sustrato en los casos anteriores, y que se explicó en la sección 2.1.6. Por lo tanto en esta ocasión las láminas estudiadas eran láminas autosoportadas. En la

literatura se han utilizado este tipo de láminas de SiO como soporte de muestras analizadas por microscopía electrónica⁷⁷. En total se depositaron cinco muestras de espesores 19.4, 39.7, 58.4, 118.0 y 160.5 nm.

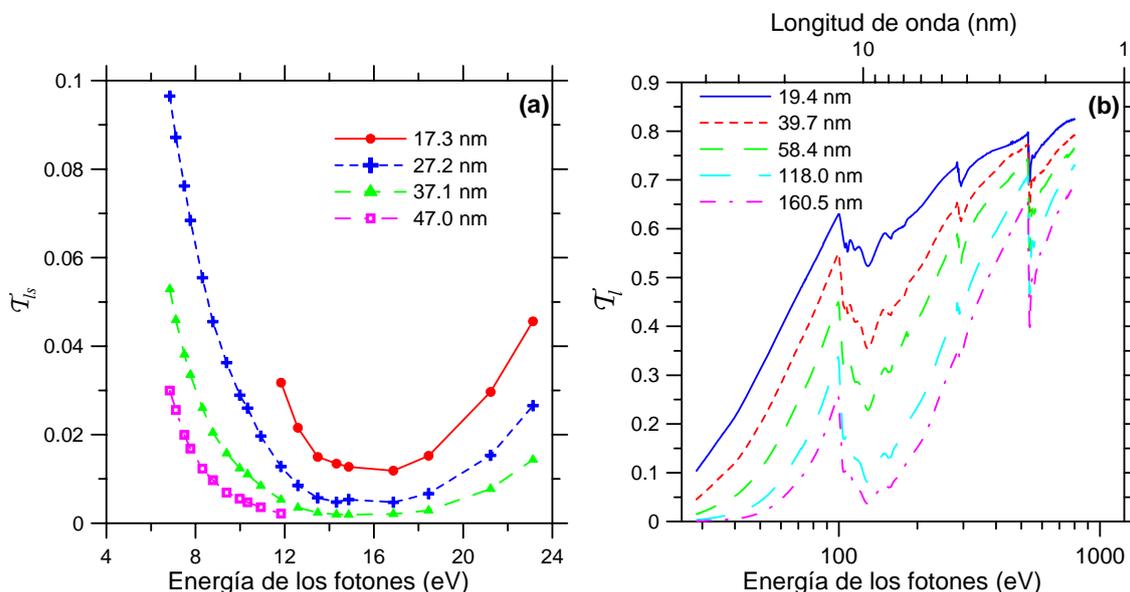


Figura 4.40. Transmitancia experimental de varias láminas de SiO de distinto espesor, (a) de las muestras caracterizadas en GOLD y (b) de las muestras autosoportadas que fueron caracterizadas en ALS.

En la figura 4.40(b) se muestra la transmitancia de algunas de las láminas utilizadas. Se puede observar el borde $L_{2,3}$ del Si, situado en 99.8 y 99.2 eV, y el borde K del O en 532 eV. También hay un máximo que corresponde al borde K del C en 284 eV. La presencia de C en las muestras es esperable, ya que durante el proceso de preparación intervienen materiales como el colodión o el acetato de amilo.

- *Determinación de k:*

El cálculo de k a través del método de las pendientes para algunas energías se muestra en la figura 4.41(a), y el resultado en todo el intervalo espectral estudiado se puede ver en la figura 4.41(b), junto con valores procedentes de la literatura. En las figuras 4.42(a) y (b) hemos representado de nuevo el coeficiente de extinción en torno al borde $L_{2,3}$ del Si y en torno al borde K del O, respectivamente, junto con los valores disponibles de la literatura. En torno al borde $L_{2,3}$ del Si los únicos valores experimentales que hemos encontrado en la literatura corresponden al trabajo de Tarrío *et al.*⁷⁹. Si los comparamos con los que hemos obtenido aquí (figura 4.42 (a)), observamos una diferencia significativa. Los valores del CXRO representados en la misma figura no provienen de datos experimentales de SiO, sino de la combinación de

los datos disponibles para el Si y el O. Por lo tanto los datos presentados en este trabajo constituyen los únicos datos experimentales entre 28.5 y 800 eV procedentes de medidas de naturaleza óptica.

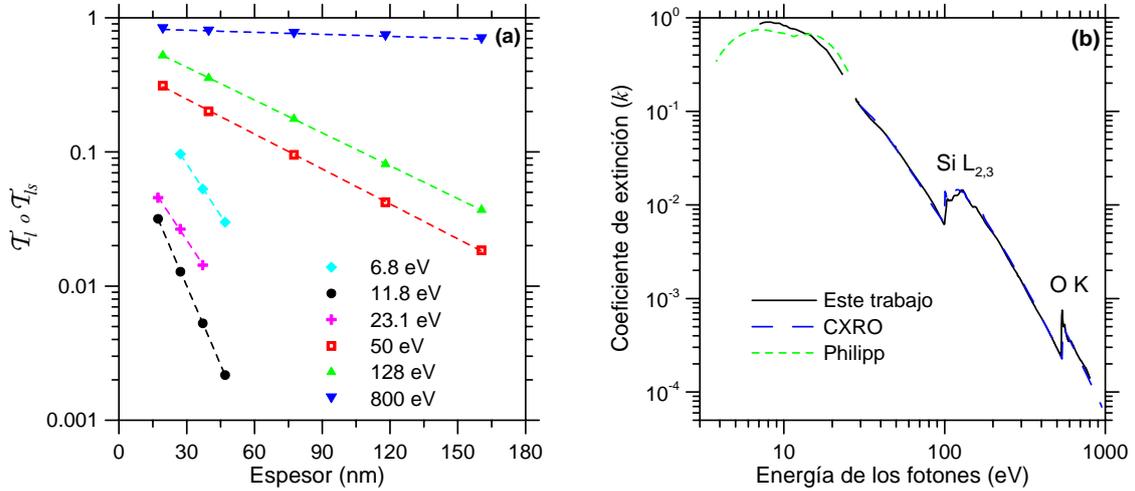


Figura 4.41. (a) Determinación del coeficiente de extinción del SiO mediante el cálculo de la pendiente de los puntos $\ln(T_{Is})$ o $\ln(T_I)$ (dependiendo de la energía) vs. d para cinco valores de la energía de los fotones. (b) Coeficiente de extinción obtenido en el intervalo espectral en estudio. Se muestran también valores procedentes de la literatura.

- *Estimación de la incertidumbre de k:*

En la figura 4.43 se ha representado la estimación de la incertidumbre del coeficiente de extinción, que toma valores entre $\sim \pm 0.01$ y ± 0.04 .

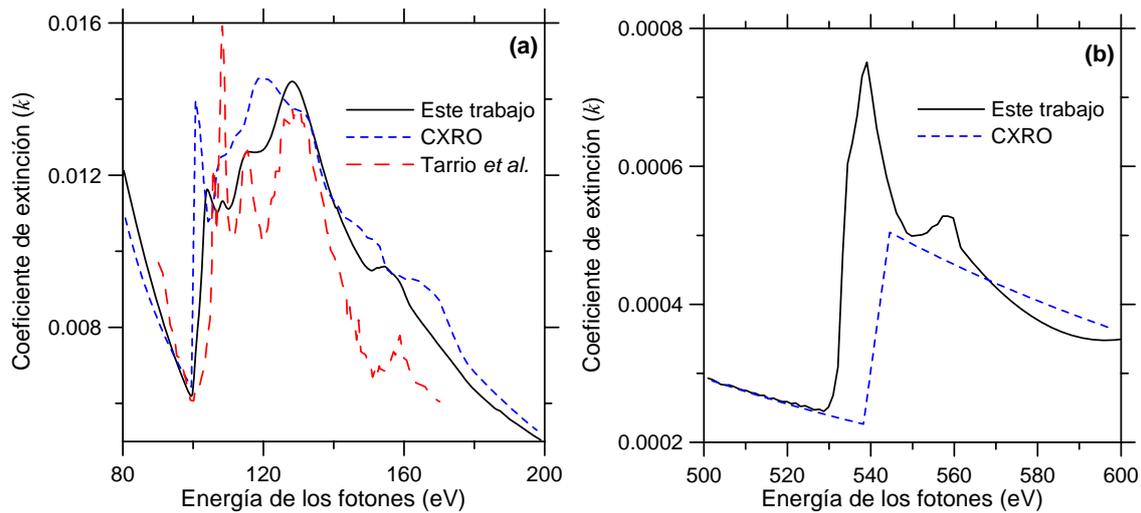


Figura 4.42. Coeficiente de extinción del SiO (a) en torno al borde $L_{2,3}$ del Si y (b) en torno a borde K del O, junto con otros valores de la literatura.

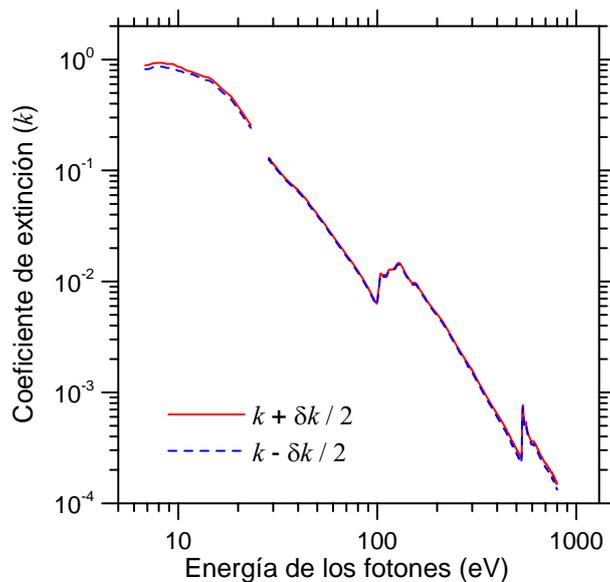


Figura 4.43. Estimación de los límites superior e inferior del coeficiente de extinción del SiO, calculados simulando la repetición de las medidas cuando la transmitancia tiene una incertidumbre relativa de ± 0.02 y el espesor de ± 0.05 .

- *Análisis de Kramers-Kronig:*

La recopilación de datos de la literatura, utilizada en el análisis de Kramers-Kronig para calcular la parte real del índice de refracción, se muestra en la figura 4.44 junto con los datos que hemos obtenido en este trabajo.

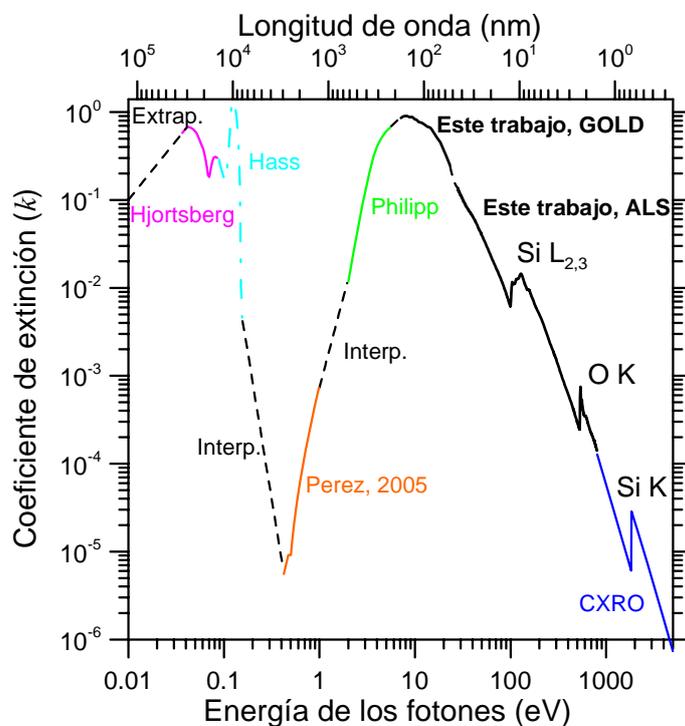


Figura 4.44. Coeficiente de extinción del SiO en función de la energía de los fotones utilizado en el análisis de Kramers-Kronig.

Para completar nuestros datos hemos utilizado los datos de Hjortsberg *et al.*⁸⁰ entre 0.0376 y 0.089 eV, los de Hass *et al.*⁷⁴ entre 0.089 y 0.155 eV, los de Pérez *et al.*⁸² entre 0.42 y 0.992 eV y los de Philipp⁷⁸ entre 2 y 5.5 eV. En la figura 4.44 las líneas punteadas corresponden a interpolaciones lineales entre los intervalos adyacentes, y la línea recta en bajas energías corresponde a la extrapolación a energía cero, que se realizó ajustando los datos de Hjortsberg *et al.* correspondientes a las energías más bajas. Los datos provenientes de Henke *et al.*³¹, obtenidos de la página web del CXRO para un valor de la densidad igual al determinado experimentalmente, que fue $\rho = 2.17 \pm 0.05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, se utilizaron hasta una energía de los fotones de $3 \times 10^4 \text{ eV}$. La extrapolación a energía infinita se realizó manteniendo constante la pendiente de la figura 4.44 en altas energías. La utilización de la ecuación 3.31 con los datos de la figura 4.44 proporciona la parte real del índice de refracción.

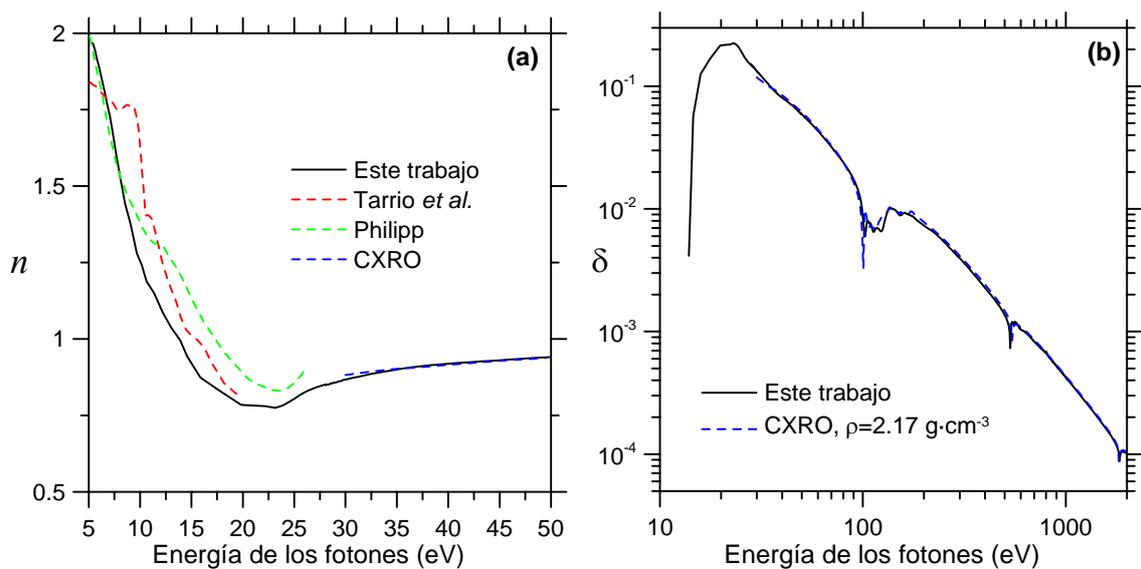


Figura 4.45. (a) Parte real del índice de refracción (n) del SiO en función de la energía entre 5 y 50 eV y (b) en altas energías.

En la figura 4.45(a) se ha representado el valor de n entre 5 y 50 eV, junto con valores de la literatura. Los datos que hemos obtenido en este trabajo coinciden con los del CXRO, para una densidad igual a la determinada experimentalmente, y con los valores de Philipp⁷⁸ en energías menores que $\sim 8 \text{ eV}$. Sin embargo entre 8 y 25 eV los datos de Philipp son diferentes a los que hemos obtenido en este trabajo. Siguiendo al propio Philipp en la referencia 87, es necesaria cierta cautela al utilizar sus datos en energías por encima de 12 eV, debido a la dependencia en esta zona de la constante dieléctrica con la extrapolación utilizada en altas energías. En la referencia 87 se

recomienda que se efectúen nuevas medidas por encima de 25 eV para mejorar la calidad de los datos en altas energías. Los datos de Tarrío *et al.*⁷⁹ son diferentes a los nuestros y a los de Philipp, como era de esperar teniendo en cuenta la diferencia en los valores de k . En la figura 4.45(b) se ha representado $\delta = 1 - n$ en energías mayores que ~ 30 eV. La coincidencia con los datos del CXRO es buena exceptuando los valores en torno a los bordes de absorción. En las figuras 4.46(a) y (b) se ha representado δ en torno a dichos bordes, junto con los datos del CXRO.

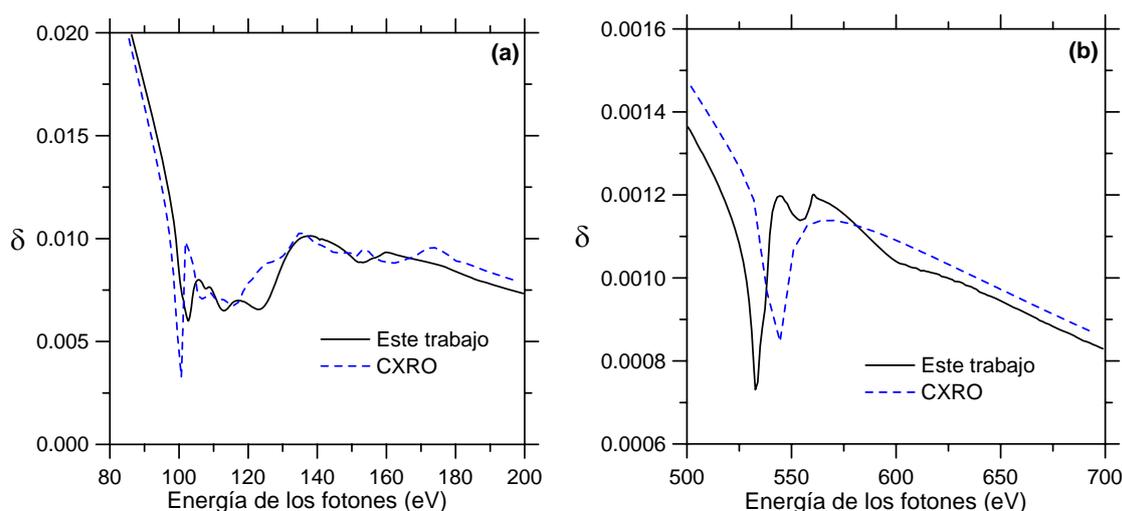


Figura 4.46. Valor de $\delta = 1 - n$, con n la parte real del índice de refracción del SiO en función de la energía, (a) en torno a 100 eV y (b) en torno a 532 eV.

Finalmente, se evaluaron las reglas de suma habituales utilizando las ecuaciones 3.34 y 3.35. El número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a la absorción del material en función de la energía de los fotones se muestra en la figura 4.47. La contribución principal al número efectivo de electrones proviene del intervalo entre 4 y 10^4 eV. El número de electrones que contribuyen a las propiedades ópticas del material en altas energías es 21.43. Considerando que este valor ha de ser igual a la suma de los números atómicos del Si y el O, $Z_{\text{Si}} + Z_{\text{O}} = 22$, el error del n_{eff} calculado a partir de los valores de k es de un 2.7%, que podemos considerar satisfactorio. La regla de suma inercial a su vez proporciona un valor del parámetro de control $\zeta = -0.00083$, que cumple ampliamente el requisito propuesto en la referencia 32, según el cual $|\zeta|$ ha de ser menor que 0.005.

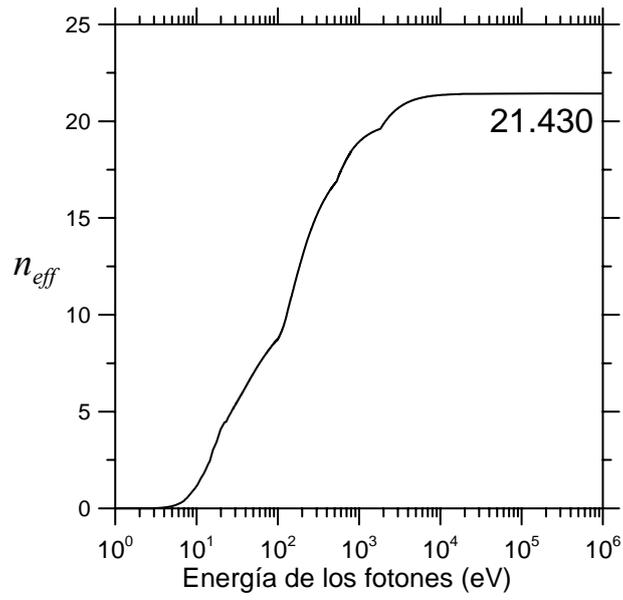


Figura 4.47. Número efectivo de electrones por átomo que contribuyen a la absorción del SiO en función de la energía de los fotones.

Referencias

- ¹ B. Brousseau-Lahaye, C. Colliex, J. Frandon, M. Gasgnier, P. Trebbia, "Determination of the electron excitation spectrum in scandium and yttrium by means of characteristic energy loss measurements", *Phys. Stat. Sol. (b)* **69**, 257-266 (1975).
- ² J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Far-ultraviolet reflectance measurements and optical constants of unoxidized aluminum films", *Appl. Opt.* **34**, 4892-4899 (1995).
- ³ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Optical constants of aluminum films in the extreme ultraviolet interval of 82 -77 nm", *Appl. Opt.* **35**, 5692-5697 (1996).
- ⁴ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Nonoxidized Al-overcoated Ir bilayers with high reflectance in the extreme ultraviolet above 50 nm", *Opt. Eng.* **41**, 1418-1424 (2002).
- ⁵ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, A. S. Tremsin, O. H. W. Siegmund, "Optical properties and quantum efficiency of thin-film álcali halides in the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **41**, 2532-2540 (2002).
- ⁶ J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, J. Calvo-Angós, "Optical Properties of Ytterbium Films in the Far and the Extreme Ultraviolet", *Appl. Opt.* **42**, 4566-4572 (2003).
- ⁷ 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).
- ⁸ W. J. Choyke, W. D. Partlow, E. P. Supertzi, F. J. Venskytis, G. B. Brandt, "Silicon-carbide diffraction grating for the vacuum ultraviolet: feasibility", *Appl. Opt.* **16**, 2013 (1977).
- ⁹ R. A. M. Keski-Kuha, J. F. Osantowski, H. Herzig, J. S. Gum, A. R. Toft, "Normal incidence reflectance of ion beam deposited SiC films in the EUV", *Appl. Opt.* **27**, 2815-2816 (1988).
- ¹⁰ R. A. M. Keski-Kuha, J. F. Osantowski, D. B. Leviton, T. T. Saha, G. A. Wright, R. A. Boucarut, C. M. Fleetwood, T. J. Madison, "CVD silicon carbide mirrors for EUV applications", *Proc. SPIE* **2543**, 173-179 (1995).
- ¹¹ K. Wilhelm, P. Lemaire, U. Feldman, J. Hollandt, U. Schühle, W. Curdt, "Radiometric calibration of SUMER: refinement of the laboratory results under operational conditions on SOHO", *Appl. Opt.* **36**, 6416-6422 (1997).
- ¹² V. Rehn, J. L. Stanford, A. D. Baer, V. O. Jones, W. J. Choyke, "Total integrated optical scattering in the vacuum ultraviolet: polished CVD SiC", *Appl. Opt.* **16**, 1111-1112 (1977).
- ¹³ D. L. Windt, B. Bach, "Ion beam deposited silicon carbide on glass optics and replica gratings", *Appl. Opt.* **23**, 3047-3049 (1984).
- ¹⁴ J. B. Kortright, D. L. Windt, "Amorphous silicon carbide coatings for extreme ultraviolet optics", *Appl. Opt.* **27**, 2841-2843 (1988).
- ¹⁵ D. Schwarz, R. A. M. Keski-Kuha, "Degradation in EUV reflectance of ion-sputtered SiC films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **354**, 535-540 (1995).
- ¹⁶ D. Schwarz, R. A. M. Keski-Kuha, "Dual ion beam sputtering of carbides for EUV reflectance", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **396**, 503-508 (1996).
- ¹⁷ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet for thin films of ion-beam-deposited SiC, Mo, Mg₂Si, and InSb and of evaporated Cr", *Appl. Opt.* **39**, 2772-2781 (2000) y J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm", *Appl. Opt.* **38**, 1231-1236 (1999).
- ¹⁸ D. Garoli, F. Frassetto, G. Monaco, P. Nicolosi, M. G. Pelizzo, F. Rigato, V. Rigato, A. Giglia, S. Nannarone, "Reflectance measurements and optical constants in the extreme ultraviolet-vacuum ultraviolet regions for SiC with a different C/Si ratio", *Appl. Opt.* **45**, 5642-5650 (2006).
- ¹⁹ J. F. Osantowski, R. A. M. Keski-Kuha, H. Herzig, A. R. Toft, J. S. Gum, C. M. Fleetwood, "Optical coating technology for the EUV", *Adv. Space Res.* **11**, (11) 185-201 (1991).
- ²⁰ Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, N. L. Popov, A. V. Vinogradov, Y. P. Pershin, V. V. Kondratenko, "Efficient method for the determination of extreme-ultraviolet optical constants in reactive materials: application to scandium and titanium", *J. Opt. Soc. Am. A* **21**, 298-305 (2004).
- ²¹ J. F. Seely, Y. A. Uspenski, B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, "Coated photodiode technique for the determination of the optical constants of reactive elements: La and Tb", *Proc. SPIE* **6317**, 63170T-1 (2005).
- ²² B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, "Optical constants determination of neodymium and gadolinium in the 3 nm to 100 nm wavelength range", *Proc. SPIE* **6317**, 63170U (2006).
- ²³ Y. U. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, V. Y. Fedotov, "High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm", *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998).

- ²⁴ F. Eriksson, G. A. Johansson, H. M. Hertz, E. M. Gullikson, U. Kreissig, J. Birch, "14.5% near-normal incidence reflectance of Cr/Sc x-ray multilayer mirrors for the water window", *Opt. Lett.* **28**, 2494-2496 (2003).
- ²⁵ A. L. Aquila, F. Salmassi, E. M. Gullikson, F. Eriksson, J. Birch, "Measurements of the optical constants of scandium in the 50-1300 eV range", *Proc. SPIE* **5538**, 64-71 (2004).
- ²⁶ C. Wehenkel, B. Gauthé, "Electron energy loss spectra and optical constants for the first transition series from 2 to 120 eV", *Phys. Stat. Sol. (b)* **64**, 515-525 (1974).
- ²⁷ M. Sigrist, C. Chassaing, J. C. François, F. Antonangeli, N. Zema, M. Piacentini, "Optical properties of scandium thin films", *Phys. Rev. B* **35**, 3760-3764 (1987).
- ²⁸ J. H. Weaver, C. G. Olson, "Optical examination of the electronic structure of single-crystal hcp scandium", *Phys. Rev. B* **16**, 731-735 (1977).
- ²⁹ J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, E. E. Koch, *Physik Daten*, 18-2 (Fach-informationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, Karlsruhe, Germany, 1981).
- ³⁰ http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/.
- ³¹ B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, "X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92", *At. Data Nucl. Data Tables* **54**, 181-342 (1993).
- ³² E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D. Y. Smith, "Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: applications to aluminium", *Phys. Rev. B* **22**, 1612-1628 (1980).
- ³³ J. G. Endriz, W. E. Spicer, "Reflectance studies of Ba, Sr, Eu, and Yb", *Phys. Rev. B* **2**, 1466-1492 (1970).
- ³⁴ S. A. Gribovskii, T. M. Zimkina, "Absorption coefficients of rare-earth elements of the lanthanum group in the ultrasoft X-ray region", *Opt. Spectrosc.* **35**, 104-105 (1973).
- ³⁵ E. Idczak, K. Żukowska, "Optical properties and microcharacteristics of thermally evaporated Ytterbium films", *Thin Solid Films* **75**, 139-142 (1981).
- ³⁶ W. E. Müller, "Optical properties of divalent rare-earth metals and alkaline-earth metals", *Phys. Lett.* **17**, 82-83 (1965).
- ³⁷ J. P. Pétrakian, "Conductivité at transitions optiques dans des couches minces d'ytterbium", *Thin Solid Films* **20**, 297-305 (1974).
- ³⁸ R. Chander, R. Kumar, "Optical absorption in vacuum-evaporated ytterbium films", *Phys. Stat. Sol. (a)* **20**, 739-744 (1973).
- ³⁹ L.I. Johansson, J.W. Allen, I. Lindau, M.H. Hecht, S.B.M. Hagstrom, "Photoemission from Yb: Valence-change-induced Fano resonances", *Phys. Rev. B* **21**, 1408-1411 (1980).
- ⁴⁰ C. T. Chantler, K. Olsen, R. A. Dragoset, J. Chang, A. R. Kishore, S. A. Kotochigova, D. S. Zucker, "X-Ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables" (version 2.1), (2005). [Online] Available: <http://physics.nist.gov/ffast> [2006, May 29]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Publicado originalmente como C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **29**, 597-1048 (2000); y C. T. Chantler, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **24**, 71-643 (1995).
- ⁴¹ <http://physics.nist.gov/ffast>
- ⁴² D. A. Shirley, "High resolution X-ray photoemission spectrum of the valence band of gold," *Phys. Rev. B* **5**, 4709-4714 (1972).
- ⁴³ C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie, 1979).
- ⁴⁴ M.E. Davila, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, M.C. Asensio, "Surface-core-level shift photoelectron diffraction of Yb(111) films grown on W(110)", *Surf.Interface Anal.* **33**, 595-600 (2002).
- ⁴⁵ D. Ottewell, E. A. Stewardson, J. E. Wilson, "The M_{4,5} spectrum of ⁵⁸Ce and the γ - α phase transition", *J. Phys. B*, **6**, 2184-2196 (1973).
- ⁴⁶ C. Bonnelle, R. C. Karnatak, J. Sugar, "Photoabsorption in the vicinity of 3d absorption edges of La, La₂O₃, Ce, CeO₂", *Phys. Rev. A* **9**, 1920-1923 (1974).
- ⁴⁷ O. Yağci, "The M_{4,5} photo-absorption spectra of cerium in CeO, and oxidation of metallic cerium", *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 3487-3495 (1986).
- ⁴⁸ B. T. Thole, G. van der Laan, J. C. Fuggle, G. A. Sawatzky, R. C. Karnatak, J. M. Esteve, "3d x-ray-absorption lines and the 3d^p4ⁿ⁺¹ multiplets of the lanthanides", *Phys. Rev. B* **32**, 5107 - 5118 (1985).
- ⁴⁹ R. Haensel, P. Rabe, B. Sonntag, "Optical absorption of cerium, cerium oxide, praseodymium, praseodymium oxide, neodymium, neodymium oxide, and samarium in the extreme ultraviolet", *Solid State Commun.* **8**, 1845-1848 (1970).
- ⁵⁰ S. Suzuki, T. Ishii, T. Sagawa, "4d-shell photoabsorption spectra of lanthanum- and cerium-halides", *J. Phys. Soc. Jap.* **38**, 156-161 (1975).

- ⁵¹ T. M. Zimkina, V. A. Fomichev, S. A. Gribovskii, I. I. Zhukova, "Anomalies in the character of the x-ray absorption of rare-earth elements of the lanthanide group", *Sov. Phys.- Sol. State* **9**, 1128-1130 (1967).
- ⁵² V. A. Fomichev, T. M. Zimkina, S. A. Gribovskii, I. I. Zhukova, "Discrete absorption by 4d electrons in the lanthanum group rare-earth metals", *Sov. Phys.- Sol. State* **9**, 1163-1165 (1967).
- ⁵³ M. M. Kirillova, Y. V. Knyazev, Y. I. Kuzmin, "Spectroellipsometric study of phase transitions in d and f metals in ultrahigh vacuum", *Thin Solid Films* **234**, 527-530 (1993).
- ⁵⁴ E. T. Arakawa, S. M. Dolfini, J. C. Ashley, M. W. Williams, "Arc-evaporated carbon films: Optical properties and electron mean free paths", *Phys. Rev. B* **31**, 8097-8101 (1985).
- ⁵⁵ M. Fernández-Perea, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, "The optical constants of Yb films in the 23-1,700 eV range", *J. Opt. Soc. Am. A* **24**, 3691-3699 (2006).
- ⁵⁶ N. Morita, "Optical constants of boron in visible and infra-red", *J. Sci. Res. Inst.* **48**, 8-12 (1954).
- ⁵⁷ N. Morita, A. Yamamoto, "Optical and electrical properties of boron", *Jpn. J. Appl. Phys.* **14**, 825-831 (1975).
- ⁵⁸ E. Kierzek-Pecold, J. Kolodziejczak, A. Michalak, I. Pracka, "Optical constants of β -rhombohedral boron in the region 1 eV–6 eV", *Electron Technol.* **3**, 219-225 (1970).
- ⁵⁹ W. G. Spitzer, W. Kaiser, "Optical properties of crystalline boron", *Phys. Rev. Lett.* **1**, 230-232 (1958).
- ⁶⁰ S. Lebov, S. Bowyer, G. Steele, "Boron and silicon: filters for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **24**, 576-578 (1985).
- ⁶¹ D. M. Makowiecki, A. F. Jankowski, M. A. McKernan, R. J. Foreman, "Magnetron sputtered boron films and Ti/B multilayer structures", *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3910-3913 (1990).
- ⁶² M. A. McKernan, "Magnetron sputter deposition of boron and boron carbide", *Surf. And Coatings Tech.* **49**, 411-415 (1991).
- ⁶³ P. A. Kearney, J. M. Slaughter, C. M. Falco, "Boron-based multilayers for soft x-ray optics", *Proc. SPIE* **1547**, 63-70 (1991).
- ⁶⁴ J. M. Slaughter, P. A. Kearney, C. M. Falco, "Characterization of Pd-B, Ag-B and Si-B interfaces", *Proc. SPIE* **1547**, 71-79 (1991).
- ⁶⁵ P. A. Kearney, J. M. Slaughter, C. M. Falco, "Materials for multilayer x-ray optics at wavelengths below 100 Å", *Opt. Eng.* **30**, 1076-1080 (1991).
- ⁶⁶ M. F. Ravet, F. Bridou, A. Raynal, B. Pardo, J. P. Chavineau, J. M. André, "B/Si multilayers for soft x-ray and extreme ultraviolet optics", *J. Appl. Phys.* **89**, 1145-1150 (2001).
- ⁶⁷ M. Bavdaz, A. Peacock, R. den Hartog, A. Poelaert, P. Underwood, "The performance of transmission filters for EUV & soft x-ray astronomy", *Proc. SPIE* **2808**, 301-312 (1996).
- ⁶⁸ C. Montcalm, P. A. Kearney, J. M. Slaughter, B. T. Sullivan, M. Chaker, H. Pepin, C. M. Falco, "Survey of Ti-, B-, and Y-based soft x-ray-extreme ultraviolet multilayer mirrors for the 2- to 12-nm wavelength region", *Appl. Opt.* **35**, 5134-5147 (1996).
- ⁶⁹ R. Soufli, S. Bajt, E. M. Gullikson, "Optical constants of beryllium from photoabsorption measurements for x-ray optics applications", *Proc. SPIE* **3767**, 251-258 (1999).
- ⁷⁰ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm", *Appl. Opt.* **38**, 1231-1236 (1999).
- ⁷¹ G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, "Ion-beam-deposited boron carbide coatings for extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **33**, 5962-5963 (1994).
- ⁷² O.M. Moon, B. C. Kang, S. B. Lee and J. H. Boo, "Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method", *Thin Solid Films* **464-465**, 164-169 (2004).
- ⁷³ C. D. Wagner, L. E. Davis, M. V. Zeller, J. A. Taylor, R. H. Raymond, L. H. Gale, "Empirical Atomic Sensitivity Factors for Quantitative Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis", *Surf. Interf. Anal.* **3**, 211-225 (1981).
- ⁷⁴ G. Hass, C. D. Salzberg, "Optical properties of silicon monoxide in the wavelength region from 0.24 to 14.0 microns", *J. Opt. Soc. Am.* **44**, 181-187 (1954).
- ⁷⁵ G. Pérez, A. M. Bernal-Oliva, E. Márquez, J. M. González-Leal, C. Morant, I. Génova, J. F. Trigo, J. M. Sanz, "Optical and structural characterization of single and multilayer germanium/silicon monoxide systems", *Thin Solid Films* **485**, 274-283 (2005).
- ⁷⁶ G. Hass, H. H. Schroeder, A.F. Turner, "Mirror coatings for low visible and high infrared reflectance", *J. Opt. Soc. Am.* **46**, 31 (1956).
- ⁷⁷ D.E. Bradley, "The preparation of specimen support films", p. 56 y 57, dentro del libro *Techniques for Electron Microscopy*. Editor, Desmond Kay. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1961).
- ⁷⁸ H. R. Philipp, "Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂", *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1935-1945 (1971).

-
- ⁷⁹ C. Tarrío and S. E. Schnatterly, "Optical properties of silicon and its oxides", *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 952-957 (1993).
- ⁸⁰ A. Hjortsberg, C. G. Granqvist, "Infrared optical properties of silicon monoxide films", *Appl. Opt.* **19**, 1694-1696 (1980).
- ⁸¹ F. López, E. Bernabéu, "Refractive index of vacuum-evaporated SiO thin films: Dependence on substrate temperature", *Thin Solid Films* **191**, 13-19 (1990).
- ⁸² G. Pérez, J. M. Sanz, "Infrared characterization of evaporated SiO thin films", *Thin Solid Films* **416**, 24-30 (2002).
- ⁸³ E. Cremer, Th. Graus, E. Ritter, "Über das absorptionsvermögen dünner siliciumoxydschichten in abhängigkeit vom oxydationsgrad", *Z. Elektrochem.* **62**, 939-1038 (1958).
- ⁸⁴ H. Hirose, Y. Wada, "Dielectric properties and DC conductivity of vacuum-deposited SiO films", *Jpn. J. Appl. Phys.* **3**, 179-190 (1964).
- ⁸⁵ I. R. Rawlings, "Optical absorption in silicon monoxide", *Brit. J. Appl. Phys.* **1**, 733-739 (1968).
- ⁸⁶ G. Hass, "Preparation, structure, and applications of thin films of silicon monoxide and titanium dioxide", *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 353-360 (1950).
- ⁸⁷ E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, p. 765, Academic Press (1985).

5. Diseño, preparación y caracterización de recubrimientos ópticos para el FUV/EUV

Este capítulo está dedicado al diseño y preparación de recubrimientos ópticos para el intervalo FUV/EUV. Uno de los objetivos prioritarios del grupo GOLD es el poder suministrar a la comunidad científica un conjunto amplio de recubrimientos ópticos para aplicaciones concretas en el FUV/EUV. Por ello, parte del trabajo realizado en esta tesis se ha dirigido en esa dirección. La preparación de multicapas para su uso en instrumentación es un reto nuevo para el grupo, que pretende participar en la preparación de recubrimientos para misiones espaciales como el telescopio WSO/UV. Nos hemos centrado en desarrollar dos tipos de recubrimientos: unos con alta reflectancia en una banda ancha (espejos), y otros con alta reflectancia o transmitancia en una banda estrecha (filtros). Todos ellos han sido preparados y caracterizados en el equipo de UHV de GOLD, que fue descrito en la sección 2.2.1.

En la sección 5.1, hemos preparado espejos para el FUV que combinan láminas de Al y MgF₂. Estos recubrimientos pueden considerarse estándar, ya que se han utilizado durante décadas y se pueden encontrar en el mercado, aunque pocas compañías y centros de investigación los suministran. Además de reproducir los mejores resultados encontrados en la literatura, hemos estudiado la dependencia del comportamiento de dichos recubrimientos con la exposición a los gases atmosféricos y con la técnica de deposición utilizada.

En la sección 5.2 se muestran los resultados de la preparación de espejos para el EUV utilizando láminas delgadas de Al, MgF₂ y SiC. Estos recubrimientos fueron propuestos por Larruquert *et al.*¹, y tienen una reflectancia superior a la de una lámina simple de SiC en un amplio intervalo del FUV/EUV.

En la sección 5.3 se muestra el diseño y preparación de filtros de banda estrecha para el intervalo FUV, basados en láminas de Al y MgF₂. Estos filtros, que responden a la configuración de Fabry-Perot y trabajan en transmisión, son también relativamente estándar, y existen a nivel comercial suministrados, hasta donde sabemos, por una sola compañía. Sin embargo, la literatura relacionada data de los años 60 y 70, y existe poca información acerca de sus propiedades y su envejecimiento.

Por último, en la sección 5.4 se presenta una propuesta para obtener un máximo de reflectancia en una banda estrecha en el EUV. Este es el primer filtro centrado en torno a 80 nm que se ha diseñado y preparado hasta la fecha.

5.1. Espejos de banda ancha en el FUV: Bicapas de Al y MgF₂

En primer lugar hemos reproducido uno de los escasos recubrimientos estándar que existen en el intervalo FUV, los espejos de Al recubierto con MgF₂. Estos recubrimientos, con importantes aplicaciones en campos tan diversos como la instrumentación para instalaciones sincrotrón, para láseres de electrones libres o para la exploración del universo, se han utilizado durante décadas^{2,3} como espejos de alta reflectancia por encima de la longitud de onda de corte del MgF₂ (~115 nm), y constituyen una continuación natural al trabajo previamente realizado en GOLD sobre las propiedades y aplicaciones de los espejos de Al sin proteger. Un ejemplo del uso de estos recubrimientos lo encontramos en dos instrumentos del *Hubble Space Telescope*: COSTAR (*Corrective Optics Space Telescope Axial Replacement*) y STIS (*Space Telescope Imaging Spectrograph*).

Pese a su existencia desde hace décadas, la preparación de estos recubrimientos no es trivial debido a la gran rapidez con la que el Al se oxida y pierde sus buenas propiedades como reflector por debajo de ~200 nm⁴, lo que obliga a depositarlo en condiciones de vacío muy exigentes. En efecto, el Al sin oxidar es el material con mayor reflectancia en incidencia normal por encima de ~83 nm, ya que mantiene valores superiores al 80% por encima de 86 nm. Por lo tanto, para preservar la alta

reflectancia del Al es necesario recubrirlo con un material estable que lo proteja y que mantenga su alta reflectancia hasta una longitud de onda lo más corta posible. El MgF_2 es el material más apropiado, ya que es bastante transparente hasta 115 nm. Aunque el LiF tiene una longitud de onda de corte menor que la del MgF_2 , y en determinadas circunstancias el uso de láminas de LiF para proteger el Al puede ser necesario⁵, este material es higroscópico, y por lo tanto sus propiedades no son estables en presencia de vapor de agua.

En GOLD hemos depositado con éxito espejos de Al protegido con MgF_2 , obteniendo reflectancias del mismo orden que los mejores resultados de la literatura. Sin embargo, hemos observado una disminución en la reflectancia de los recubrimientos tras la exposición a la atmósfera que hasta donde sabemos no había sido estudiada en detalle en el FUV. Algunos autores han estudiado la modificación de las propiedades ópticas de láminas delgadas de MgF_2 tras la exposición a la atmósfera en el visible^{6,7,8}, y solo en un trabajo se menciona, sin entrar en detalles, que la reflectancia en el FUV de las bicapas de Al y MgF_2 puede modificarse tras la exposición de las muestras a la atmósfera⁹. Al estudio de la naturaleza de dicha modificación se ha dedicado la siguiente sección.

5.1.1. Estabilidad tras la exposición a dosis controladas de gases

El objetivo de este trabajo es describir cómo se modifica la reflectancia de las bicapas de Al y MgF_2 tras la exposición a la atmósfera y determinar qué gases son los responsables y qué dosis producen cambios apreciables. En la figura 5.1 se puede ver el esquema de una bicapa de Al y MgF_2 . De aquí en adelante cuando se diga qué materiales componen un recubrimiento, se empezará siempre por la lámina más interna, depositada directamente sobre el sustrato, y se terminará por la más externa.



Figura 5.1. Esquema de una bicapa de Al y MgF_2 depositada sobre un sustrato de vidrio.

El espesor que hemos utilizado para la lámina de Al es de 65 nm. Este espesor se ha elegido teniendo en cuenta el compromiso impuesto por dos argumentos que se

oponen entre sí: si la lámina es demasiado fina, una fracción de la radiación se reflejará en la interfaz entre el Al y el vidrio e interferirá de forma destructiva con la radiación reflejada en la interfaz entre el vacío y el Al, por lo que reflectancia del conjunto será menor. Por el contrario, cuanto más gruesa sea la lámina, mayor será la rugosidad¹⁰ y por tanto la reflectancia especular será menor.

El espesor elegido para la lámina de MgF_2 es óptimo para maximizar la reflectancia del espejo en la línea Lyman- α del H, situada en 121.6 nm, y al mismo tiempo garantizar una completa protección del Al frente a la oxidación. En la referencia 11 se afirma que un espesor de MgF_2 de 10 nm es suficiente para evitar la oxidación del Al. En la figura 5.2 se ha representado la reflectancia en incidencia normal de una bicapa de Al y MgF_2 calculada en función del espesor de la lámina protectora. Las constantes ópticas utilizadas en el cálculo, que se muestran en la figura 5.2, provienen en el caso del Al de la referencia 12, y se obtuvieron de la recopilación de Palik¹³. En el caso del MgF_2 , las constantes ópticas provienen de una comunicación privada¹⁴. Se puede ver gráficamente que el espesor mayor que 10 nm que proporciona la mayor reflectancia en 121.6 nm es ~ 25 nm. El cálculo representado en la figura se realizó considerando que el Al era el substrato, ya que con un espesor de 65 nm podemos suponer que la lámina de Al es totalmente opaca a la radiación con una longitud de onda de 121.6 nm.

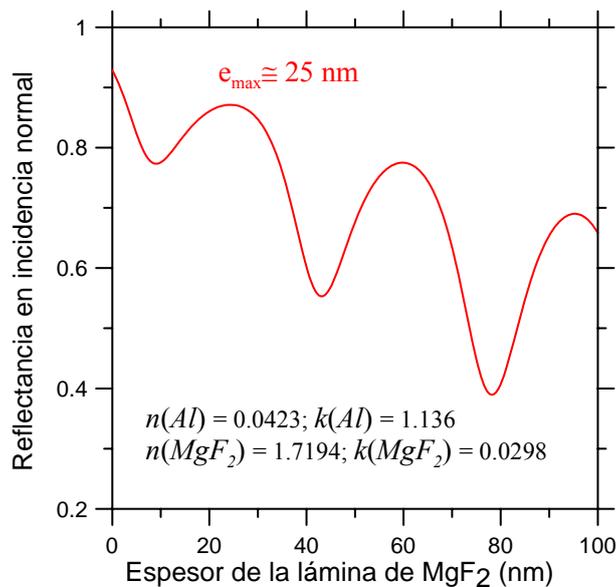


Figura 5.2. Cálculo de la reflectancia en incidencia normal en 121.6 nm de una lámina de Al de 65 nm de espesor protegida con una lámina de MgF_2 , en función del espesor de la lámina de MgF_2 . Las constantes ópticas utilizadas en el cálculo se han indicado en la figura.

El equipo experimental utilizado para la preparación de las muestras es el que se describió en la sección 2.2.1. Las deposiciones se realizaron por ETC en UHV en la CE. La pureza de los materiales de partida era de 99.999% en ambos casos, con Al de la casa Balzers y MgF₂ de Cerac y Saint Gobain. Las bicapas depositadas utilizando el material de Saint Gobain resultaron tener reflectancias algo mayores. Esta tendencia podría deberse a una mayor presencia de impurezas en el material de Cerac, dado que cada casa utiliza sus propios métodos de fabricación. En concreto Cerac advierte que el método que utilizan para fabricar el MgF₂ produce un material que contiene típicamente impurezas de Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr y Ti, todas ellas en una proporción menor que 100 ppm. Los ritmos de evaporación fueron de entre 1.5 y 6.0 nm/s para el Al y de entre 1.0 y 2.8 nm/s para el MgF₂, con presiones durante las evaporaciones comprendidas entre 10⁻⁶ y 6×10⁻⁶ Pa. La evaporación de MgF₂ se realizó inmediatamente después de la de Al para evitar que este último se oxidara.

Se utilizaron sustratos de vidrio como los descritos en el apartado 2.1.2, que se mantuvieron a temperatura ambiente durante las evaporaciones. La deposición de MgF₂ sobre sustratos a alta temperatura (~573 K) da lugar a capas más compactas y por tanto menos proclives a la adsorción de los gases de la atmósfera⁸. Sin embargo, en el caso de los espejos de Al y MgF₂, el calentamiento no se puede realizar porque la reflectancia especular del Al disminuye cuando éste se deposita sobre sustratos calientes. Esta disminución se ha atribuido en la literatura¹⁵ a un mayor crecimiento de los granos cristalinos del Al, que da lugar a una mayor rugosidad.

Se realizaron medidas de reflectancia con un ángulo de incidencia de 5° respecto de la normal a la muestra. Estas medidas comenzaron pocos minutos después de la preparación de las muestras y sin que éstas se hubieran expuesto a la atmósfera con anterioridad. Después de la caracterización *in situ* inicial, las muestras se expusieron a sucesivas dosis controladas de distintos gases en la CS. Las dosis crecían cada vez en un orden de magnitud, y la reflectancia se medía inmediatamente después de cada exposición. Además, inicialmente cada muestra se expuso sólo a un gas (aire, N₂, O₂ o H₂O), aunque la última exposición fue siempre a aire a presión atmosférica durante 15 minutos.

Para introducir el gas en la CS se utilizó una válvula de fugas. La línea por la que se introducían los gases en la CS se vaciaba con un sistema de bombeo turbomolecular antes de cada exposición, y durante la misma el bombeo de la CS permanecía encendido. En los casos en los que la exposición requería la utilización de

presión atmosférica, ésta se efectuaba en la CIM en lugar de en la CS, y con el sistema de bombeo apagado. La presión durante las exposiciones efectuadas en la CS se controló utilizando un manómetro tipo Penning, y se mantuvo entre 5×10^{-4} Pa y 5×10^{-3} Pa. Las dosis suministradas en la CS fueron de entre 10^3 y 10^7 L, mientras que en la CIM la dosis fue de 7×10^{11} L. Teniendo en cuenta el valor de la presión residual del equipo y la naturaleza inerte de los gases presentes en el reflectómetro durante las medidas, así como el intervalo de tiempo durante el que las muestras permanecieron en él, la exposición residual es despreciable frente a las exposiciones suministradas.

En la figura 5.3 se ha representado la reflectancia en incidencia normal medida *in situ* y después de 15 minutos de exposición a aire en función de la longitud de onda de una de las bicapas de Al y MgF_2 depositadas en GOLD. También se han representado en la figura medidas equivalentes provenientes de la literatura, que fueron realizadas sobre muestras expuestas.

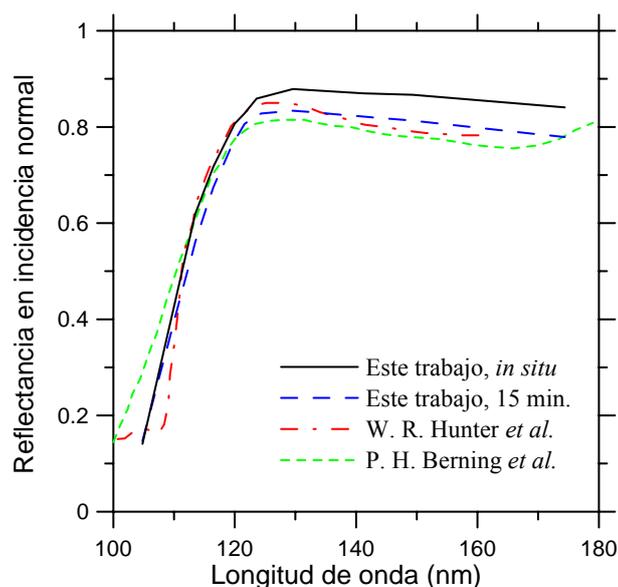


Figura 5.3. Reflectancia experimental en incidencia normal de una lámina de Al de 65 nm de espesor depositada sobre un sustrato de vidrio y protegida con una lámina de MgF_2 de 25 nm de espesor. También se han representado los datos provenientes de muestras expuestas de Hunter *et al.*³ y Berning *et al.*⁴.

Existe cierta dispersión en los datos procedentes de distintas fuentes, debido probablemente a las diferencias existentes en los parámetros de deposición y en la composición de los materiales de partida, así como a la incertidumbre de las medidas. La incertidumbre relativa en el caso de las medidas realizadas en GOLD se estimó en $\pm 0.01 - \pm 0.02$. Véase que a pesar de que el espesor de MgF_2 está optimizado para obtener la mayor reflectancia posible en 121.6 nm, la reflectancia es aún mayor en

longitudes de onda algo más largas, debido a que el coeficiente de extinción del MgF_2 es menor. Además, en la figura 5.3 se observa que las bicapas depositadas en GOLD no son del todo estables cuando entran en contacto con la atmósfera, produciéndose una disminución de la reflectancia de hasta un $\sim 8\%$, dependiendo de la longitud de onda, tras una exposición de 15 minutos de duración a aire normal. Sin embargo los valores iniciales se recuperan completamente tras la realización de un lavado iónico en las condiciones que se describieron en la sección 2.2.1.III. La naturaleza reversible de la adsorción sugiere que los gases adsorbidos en la superficie de las muestras no forman compuestos químicos. En la figura 5.4 se muestra la reflectancia en incidencia normal de una bicapa de Al y MgF_2 en función de la exposición a aire para distintos valores de la longitud de onda.

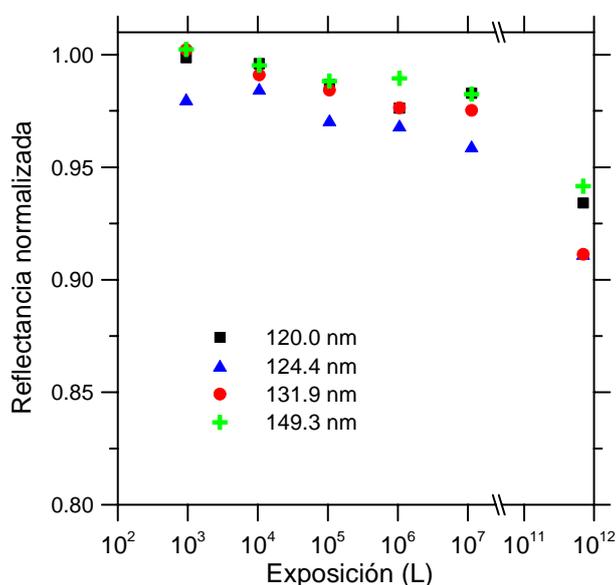


Figura 5.4. Reflectancia normalizada respecto de la reflectancia medida *in situ* de una bicapa de Al y MgF_2 tras la exposición a dosis crecientes de aire.

En la literatura se suele considerar que la reflectancia en el FUV de las bicapas de Al y MgF_2 es estable¹¹. Sólo Meier-Komor *et al.*⁹ mencionan la existencia de una inestabilidad de la reflectancia en el FUV en contacto con la atmósfera. En cambio, hemos encontrado publicaciones dedicadas a las propiedades ópticas del MgF_2 en el visible donde se afirma la existencia de la mencionada inestabilidad en contacto con la atmósfera^{6,7,8}. En ellas, la inestabilidad se atribuye a la estructura columnar de las láminas de MgF_2 depositadas sobre sustratos a temperatura ambiente, que da lugar a una densidad menor que la del material macizo y a la existencia de poros que producen una mayor adsorción de los gases. La densidad de empaquetado (definida como la

fracción del volumen total de la lámina ocupada por el material) de las láminas de MgF_2 depositadas en sustratos a temperatura ambiente toma en la literatura valores dispares, entre 0.73 y 0.98⁸. Como los gases atmosféricos son absorbentes en el FUV y no en el visible, parece razonable pensar que la modificación de las propiedades ópticas en el visible de las láminas de MgF_2 tras la exposición atmosférica tenga que ocurrir también, e incluso con más intensidad, en el intervalo FUV. La explicación de la aparente contradicción entre distintos autores podría encontrarse en que la realización de medidas de reflectometría *in situ* en el intervalo espectral FUV/EUV no es habitual, y por lo tanto en la mayoría de los casos las medidas se habrían realizado tras la exposición de las muestras a la atmósfera. Sin embargo, no podemos descartar que la degradación de la reflectancia dependa de los parámetros utilizados en las evaporaciones, o de la pureza de los materiales de partida.

En la figura 5.4 la reflectancia está normalizada respecto de su valor *in situ*, determinado antes de exponer la muestra a aire. Esto facilita la comparación entre muestras expuestas a distintos gases que pueden tener valores iniciales de reflectancia algo distintos entre sí, tal y como vimos que ocurría en la figura 5.3. La humedad relativa del aire en el laboratorio durante las exposiciones se mantuvo entre el 30 y el 41%, y la temperatura entre 297 y 300 K. A la vista de la figura 5.4 es indudable que la reflectancia de las bicapas de Al y MgF_2 se modifica cuando éstas son expuestas a la atmósfera.

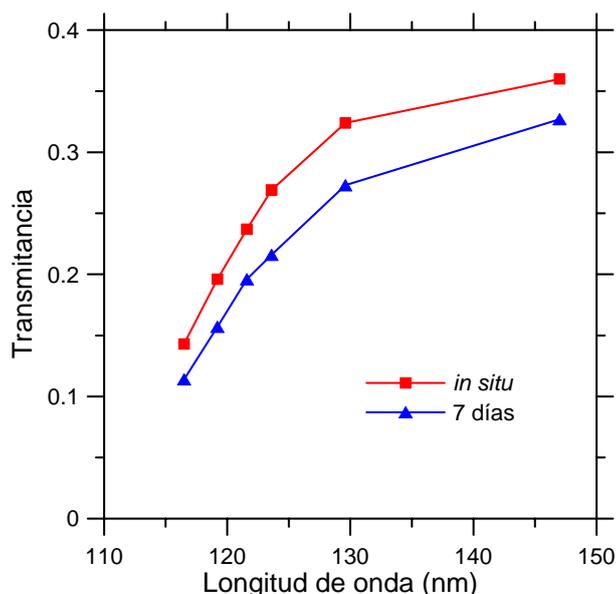


Figura 5.5. Transmitancia de una lámina de MgF_2 de 80 nm de espesor depositada sobre un sustrato de MgF_2 cristalino, medida *in situ* y tras 7 días de almacenamiento en un desecador.

Para descartar la posibilidad de que la disminución de reflectancia se deba a la degradación del Al, se realizaron medidas de la transmitancia de una lámina de MgF_2 de 80 nm de espesor depositada en un sustrato de MgF_2 , como los descritos en la sección 2.1.2. Las medidas se efectuaron *in situ* inmediatamente después de la deposición y tras 7 días de almacenamiento en un desecador. El resultado de las medidas de transmitancia en distintas longitudes de onda del FUV se muestra en la figura 5.5. Después de 7 días en una atmósfera seca se produjo una disminución de la transmitancia de entre un 10% y un 20%. Por lo tanto, y teniendo en cuenta que en la literatura se considera que una lámina de MgF_2 de 25 nm protege totalmente al Al de la oxidación^{11,16}, podemos atribuir la disminución de la reflectancia de las bicapas de Al y MgF_2 a la variación de las propiedades de la lámina de MgF_2 al entrar en contacto con la atmósfera.

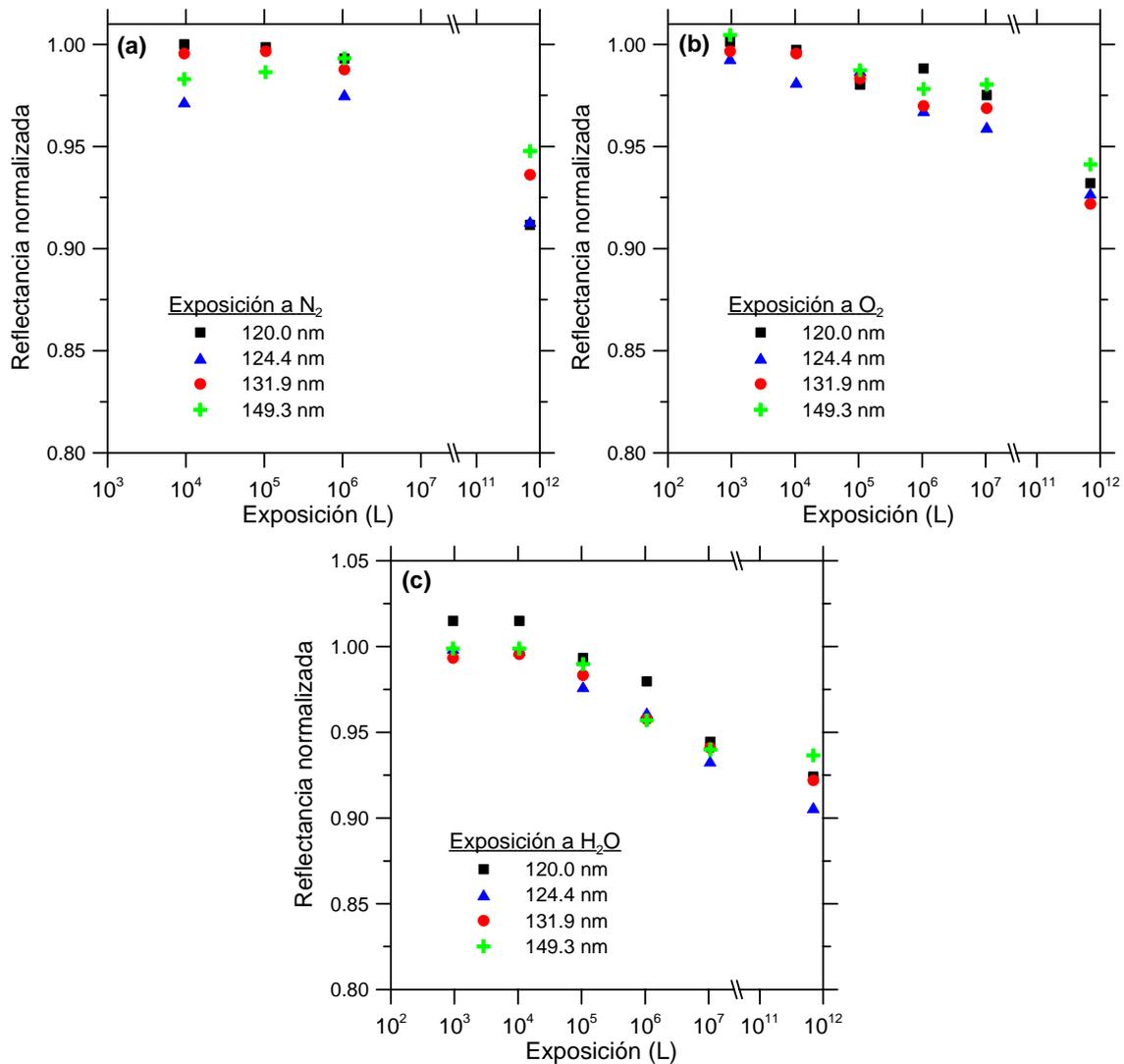


Figura 5.6. Reflectancia normalizada respecto de la reflectancia *in situ* de bicapas de Al y MgF_2 tras la exposición a dosis crecientes de (a) nitrógeno molecular, (b) oxígeno molecular y (c) vapor de agua. La última dosis es siempre de aire.

Para determinar la naturaleza de la disminución de la reflectancia y cuantificar las variaciones, hemos realizado una serie de exposiciones controladas a los principales gases que componen la atmósfera, es decir, nitrógeno molecular, oxígeno molecular, y vapor de agua. En las figuras 5.6(a) – (c) se muestran los efectos de las exposiciones controladas a estos gases. Se observa que las exposiciones de N₂ de hasta 10⁶ L no producen cambios en la reflectancia de las bicapas más allá de los límites de incertidumbre, mientras que tanto el O₂ como el vapor de agua producen una disminución de la reflectancia. Dicha disminución es aproximadamente tres veces mayor en el caso del vapor de agua que en el del oxígeno, y existe un valor umbral situado en ambos casos en ~10⁴ L. Obsérvese que la última exposición, de ~10¹² L, es siempre una exposición a aire.

5.1.2. Optimización de las técnicas de deposición

Tradicionalmente las bicapas de Al y MgF₂ se han depositado por evaporación térmica. Como ya se dijo antes, este tipo de recubrimientos se empezaron a utilizar hace décadas. Sin embargo, desde entonces no se han introducido cambios en las técnicas de deposición utilizadas en su preparación. Al mismo tiempo, la técnica de deposición por *sputtering* ha experimentado un gran desarrollo en los últimos tiempos, y a menudo a través de su utilización se han obtenido recubrimientos con mejores características que los preparados por evaporación térmica. Por ejemplo, materiales como el SiC^{17,18} y el B₄C¹⁹ han alcanzado sus mejores características como recubrimientos para el FUV/EUV al ser depositados por *sputtering*. Como veremos a continuación, en el caso de la deposición de láminas de Al y MgF₂ la utilización de la técnica de *sputtering* conlleva ciertas dificultades.

En el caso del Al, la preparación de láminas de este material debe realizarse con una presión de especies oxidantes lo menor posible, ya que pequeñísimas dosis de dichos gases producen una disminución de su reflectancia^{20,21}. Veamos por qué la utilización de la técnica de *sputtering* resulta poco favorecedora en este sentido. Los valores típicos de ritmo de deposición y presión durante una deposición por *sputtering* son de ~0.1 nm/s y 10⁻² – 1 Pa, respectivamente, aunque la presión residual está compuesta principalmente por un gas noble como el Ar. En una deposición térmica, el ritmo de deposición es entre ~10 y 300 veces mayor y la presión es de ~10⁻⁵ Pa en el caso de equipos de alto vacío y de ~10⁻⁸ Pa en el de equipos de UHV. Aunque durante

la deposición por *sputtering* sólo una pequeña fracción de la presión total corresponde a especies oxidantes, difícilmente será tan pequeña como en el caso de la deposición térmica en UHV.

Pese a todo, existen antecedentes de la deposición de Al por *sputtering* en la literatura con resultados satisfactorios. Kiyota *et al.*²² prepararon láminas de Al con un contenido despreciable de oxígeno, y para ello adoptaron varias precauciones: la limpieza iónica de la cámara después del horneado, el uso de Ar extremadamente puro y la utilización de un valor muy alto del ritmo de deposición, de 3.7 nm/s. Kortright²³ preparó con éxito multicapas de Al/Nb por *sputtering* magnetrón sin tomar precauciones especiales, y los análisis efectuados en sus muestras utilizando espectroscopía RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*) no revelaron señal alguna de la presencia de oxígeno.

En cuanto a la deposición de MgF₂ por *sputtering*, ésta presenta el problema que tiende a formar láminas deficientes en flúor. En cambio en la deposición por evaporación térmica utilizando temperaturas moderadas las moléculas del material no se disocian²⁴, y por tanto la estequiometría de la lámina formada responde a la proporción correcta de dos átomos de flúor por cada átomo de magnesio. En la literatura encontramos valores muy dispares de la razón F/Mg de átomos de flúor por cada átomo de magnesio en las láminas de MgF₂ depositadas por *sputtering*, tales como 1²⁵, 1.7²⁶ y 1.98²⁷. Según la referencia 27, el déficit de flúor en las láminas de MgF₂ da lugar a un aumento de la absorción del material centrado en torno a 250 nm y que se extiende tanto hacia el visible como hacia el FUV. A pesar de esta mayor absorción, Larruquert *et al.*²⁸ prepararon bicapas de Al y MgF₂ donde el Al era evaporado convencionalmente, y la capa de MgF₂ estaba compuesta a su vez por una capa de MgF₂ evaporado y otra depositada por *sputtering* de haz de iones (IBS). Este procedimiento fue necesario porque los autores no disponían de un equipo donde se pudiera depositar Al por ETC y MgF₂ por IBS. El cambio de cámara de preparación hacía necesaria la protección del Al con una lámina fina de MgF₂. Este tipo de recubrimientos, que llamaremos híbridos, tenían una mayor reflectancia por debajo de 125 nm que los convencionales depositados enteramente por evaporación. Sin embargo, por encima de 125 nm los recubrimientos híbridos reflejaban menos que los convencionales, debido a la mayor absorción de la lámina de MgF₂ depositada por IBS. Según esto cabe esperar que el comportamiento de láminas de MgF₂ depositadas enteramente por IBS sea similar al de las láminas híbridas

o incluso que aquellas exhiban una mayor diferencia respecto de las láminas convencionales.

En GOLD hemos investigado la posibilidad de utilizar la técnica IBS para depositar bicapas de Al y MgF₂, combinando en algunos casos esta técnica con la de evaporación. Los materiales de partida y las características de las deposiciones para el caso de la ETC se describieron en la sección anterior. Los blancos de *sputtering* provenían del fabricante Williams Advanced Materials, y tenían 76.2 mm de diámetro y pureza 99.999% en el caso del Al y 97 mm de diámetro y pureza 99.99% en el caso del MgF₂. Los ritmos de deposición respectivos del Al y del MgF₂ depositados por IBS fueron de 0.18 y 0.08 nm/s. La energía y la corriente de los iones utilizada en la preparación de las muestras fue de 1100 eV y ~45 mA, respectivamente. Se utilizaron los substratos de vidrio habituales, cuya temperatura no fue controlada, ni se utilizó ningún sistema de refrigeración ni de calentamiento.

Además de las medidas de reflectancia en el FUV, se realizaron medidas de reflectancia *ex situ* desde el UV cercano hasta el IR en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda9 del Departamento de Metrología del IFA (CSIC), utilizando el accesorio para la medida de reflectancia especular en la configuración V-W.

5.1.2.I. Aluminio depositado por *sputtering* de haz de iones (IBS)

Con objeto de determinar si existe alguna diferencia entre la reflectancia en incidencia normal del Al depositado por ETC y la del Al depositado por IBS, se prepararon muestras de Al sin proteger utilizando ambas técnicas, que se midieron *in situ* inmediatamente después de la deposición para evitar la existencia de óxido en la superficie de las muestras. En la figura 5.7 puede verse la reflectancia experimental *in situ* en el FUV/EUV de una lámina de Al recién depositada por IBS, de 65 nm de espesor. De ahora en adelante nos referiremos a este tipo de láminas como IBS–Al. También se ha representado la reflectancia experimental de una lámina equivalente depositada por evaporación (ETC–Al), y la reflectancia teórica de una lámina de Al de 65 nm depositada sobre un substrato de vidrio. Las constantes ópticas del Al utilizadas en el cálculo provienen de Shiles *et al.*¹² (compiladas por Palik¹³) y fueron actualizadas utilizando los datos de Larruquert *et al.*²⁹. Hemos utilizado un conjunto de constantes ópticas del vidrio que provienen de medidas previas efectuadas en GOLD. En la figura 5.7 se observa la caída de la reflectancia del Al liso en torno a 83 nm debida al plasmón

de volumen. También se observa que la reflectancia de la lámina de Al depositada por IBS es menor que la de la lámina depositada por ETC, sobre todo en las longitudes de onda intermedias del intervalo estudiado. Esto puede deberse a distintas razones, entre ellas la oxidación de la lámina.

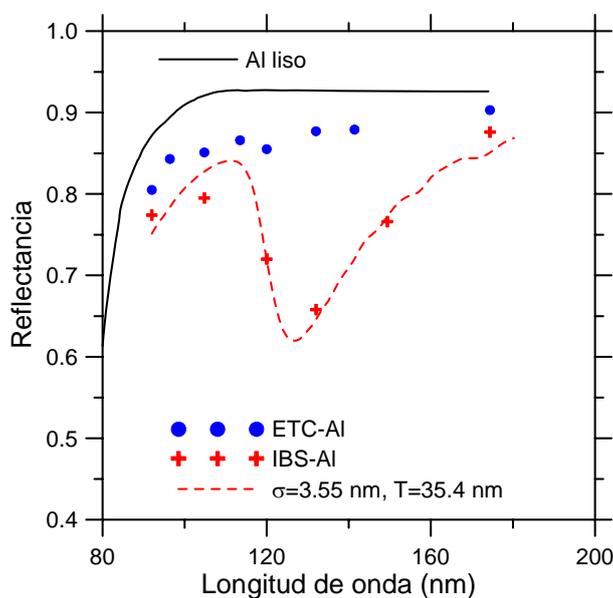


Figura 5.7. Reflectancia para un ángulo de incidencia de 5 grados en función de la longitud de onda de una lámina de Al de 65 nm de espesor depositada por IBS sobre un sustrato de vidrio. Se han representado también los mismos datos correspondientes a una lámina depositada por ETC y al cálculo sin rugosidad (Al liso) y con una rugosidad descrita por los parámetros indicados.

Para determinar si es posible que la lámina de IBS-Al estuviera oxidada, tenemos en cuenta la referencia 30, donde los autores determinaron que si el cociente entre la presión total en la cámara durante la preparación de las láminas y el ritmo de deposición era igual o menor que 2×10^{-4} Pa·s/nm, la reflectancia del Al en una longitud de onda igual a 220 nm no se veía afectada de forma apreciable por la oxidación. A pesar de que esta longitud de onda es mayor que las del intervalo de nuestras medidas, consideramos que el valor del cociente determinado en la referencia 30 es adecuado para hacer una estimación. Si calculamos el valor de este cociente en el equipo de UHV de GOLD obtenemos, para una presión parcial de especies oxidantes de $\sim 5 \times 10^{-7}$ Pa y un ritmo de deposición de 0.18 nm/s, un valor de $\sim 3 \times 10^{-6}$ Pa·s/nm. Como este valor es casi dos órdenes de magnitud menor que el límite superior citado antes, podemos concluir que la oxidación del Al durante la deposición no es la causa principal de la disminución de su reflectancia. Tampoco lo es la oxidación durante la transferencia a la cámara de reflectometría o durante las medidas ya que hemos estimado dicha exposición en ~ 0.4 L

(el equivalente de ~ 10 horas de exposición a una presión de $\sim 10^{-9}$ Pa de especies oxidantes), valor demasiado pequeño para producir ningún efecto detectable^{21,31}.

Otro posible contaminante podría ser el Ar utilizado como gas de trabajo en el proceso de deposición por *sputtering*. Sin embargo, también hemos descartado esta posibilidad como causa principal de la disminución de la reflectancia del IBS–Al, porque cualquier contaminante absorbe típicamente más en las longitudes de onda más cortas, y en este caso es evidente que la mayor disminución de reflectancia se produce en las longitudes de onda intermedias. Debemos entonces encontrar otra explicación para la disminución de la reflectancia de las láminas de IBS–Al en la banda central de la zona de medidas.

Si la disminución de la reflectancia no se debe ni a la oxidación de la lámina ni a la contaminación, es posible que se deba a un cambio en la rugosidad superficial del material. Ahora bien, la determinación de la rugosidad ha de realizarse *in situ*, ya que la rugosidad de los materiales muy reactivos como el Al se puede modificar al entrar en contacto con la atmósfera, en particular las componentes de la misma con alta frecuencia espacial. Como no disponemos de un sistema de medida de rugosidades convencional *in situ*, como por ejemplo un microscopio AFM, hemos abordado el análisis de la rugosidad de las muestras utilizando las medidas de reflectancia en el FUV/EUV. Veremos que la reflectancia medida *in situ* constituye una herramienta útil para caracterizar la rugosidad de las láminas de Al.

En la figura 5.7 se mostró también un ajuste de los datos experimentales de reflectancia del IBS-Al que se realizó minimizando la función de mérito que utiliza los coeficientes de Fresnel corregidos teniendo en cuenta la rugosidad (ecuaciones 3.6 y 3.7). La reflectancia se calculó utilizando el modelo de Croce³². Como en este caso las constantes ópticas del material son conocidas, los parámetros determinados a través del algoritmo de Monte Carlo son los parámetros que describen la PSD de la rugosidad superficial (véase sección 3.1.1).

Se consideraron dos funciones para describir la PSD, una gaussiana y otra lorentziana. Por simplicidad se supuso que la PSD dependía solamente del módulo del vector de onda espacial, y no de su dirección. Esto equivale a suponer que la topografía de la superficie es isotropa, lo cual es razonable teniendo en cuenta que no hay ninguna dirección privilegiada en el proceso de preparación de las muestras, y por lo tanto, en el crecimiento de la rugosidad. Finalmente se determinó que una PSD gaussiana ajustaba mejor los datos experimentales:

$$g(k) = \pi\sigma^2 T^2 \exp\left(-\frac{k^2 T^2}{4}\right) \quad (5.1)$$

donde los parámetros σ y T son, respectivamente, el valor RMS de la rugosidad y la longitud de autocorrelación, relacionada con la anchura media de las irregularidades de la superficie. Los valores de σ y T obtenidos en el ajuste fueron $\sigma = 3.55$ nm y $T = 35.4$ nm. Que el valor de T sea menor que la longitud de onda λ de la radiación incidente (entre 85 y 170 nm tal y como se ve en la figura 5.7) significa que la anchura efectiva de las irregularidades de la superficie de la lámina de Al es menor que λ , o lo que es lo mismo, su vector de onda espacial es mayor que ω/c , con ω la frecuencia de la radiación incidente. Por lo tanto la disminución de la reflectancia se debe principalmente a la excitación de plasmones superficiales³³. Los plasmones superficiales son ondas electromagnéticas evanescentes que se propagan a lo largo de la superficie de un metal. Concluimos entonces que las láminas de Al depositadas por IBS crecen con una mayor rugosidad de corto alcance que cuando son depositadas por evaporación. La rugosidad de largo alcance, responsable del *scattering*, debe ser del mismo orden o, como mucho, ligeramente mayor en las láminas de Al depositadas por IBS, ya que fuera de la zona atribuida al plasmón las reflectancias de las láminas de Al depositadas por ambas técnicas son muy similares. Estas pequeñas diferencias podrían explicarse no solo por un pequeño incremento de la rugosidad de largo alcance, sino también por una pequeña contaminación por oxidación o por la inclusión de los átomos de Ar utilizados en el proceso de deposición.

La excitación de plasmones superficiales da lugar a una pérdida de reflectancia en una banda del espectro. Siguiendo el modelo de Drude para metales de electrones libres, aplicable al Al, dicha banda de menor reflectancia está centrada en la longitud de onda dada por³⁴:

$$\lambda_{sp} = \lambda_p \sqrt{1 + \varepsilon} \quad (5.2)$$

La ecuación anterior, donde λ_p es la longitud de onda de plasma de volumen del metal, y ε es la constante dieléctrica del medio desde el que incide la radiación (la unidad en el caso del vacío), sólo es exacta en el caso de que el metal tenga disipación

nula. En el caso del Al, λ_p es igual a 83 nm, y la longitud de onda de plasma superficial λ_{sp} en el caso de la interfaz Al/vacío es igual a ~ 117 nm. Los metales reales tienen algo de disipación, lo que implica que el mínimo de reflectancia se ensanchará y se desplazará hacia longitudes de onda más largas³⁴. La dependencia funcional de la PSD y las constantes ópticas del Al también influyen en la posición final del mínimo. Para el caso del Al, la posición del mínimo debería estar en la longitud de onda λ_{sp} o en una longitud de onda algo superior³³. El mínimo de la figura 5.7 está situado en 127 nm, en buen acuerdo con el valor teórico $\lambda_{sp} = 117$ nm.

5.1.2.II. Bicapas de Al y MgF₂ depositadas por IBS y/o ETC

Para estudiar la conveniencia de utilizar la técnica de *sputtering* en la preparación de bicapas de Al y MgF₂, hemos preparado varios recubrimientos de este tipo combinando de todas las formas posibles las dos técnicas que tenemos a nuestra disposición.

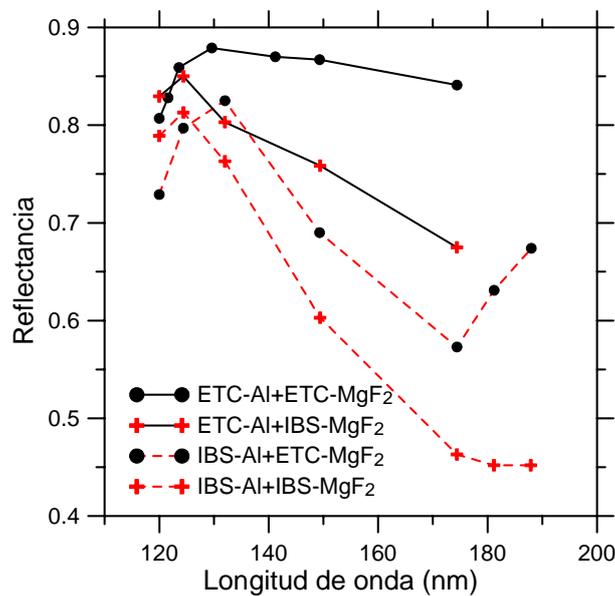


Figura 5.8. Reflectancia experimental en un ángulo de incidencia de 5 grados de varias bicapas formadas por una lámina de Al de 65 nm de espesor protegida con una lámina de MgF₂ de 25 nm de espesor. Los recubrimientos se prepararon sobre sustratos de vidrio. Las técnicas de deposición utilizadas se indican en la leyenda.

Al igual que en la sección 5.1.1, la lámina de Al tiene 65 nm de espesor y la de MgF₂ tiene 25 nm de espesor. En la figura 5.8 se muestra la reflectancia *in situ* de las distintas combinaciones posibles, es decir, Al evaporado recubierto con MgF₂ depositado por evaporación (bicapas ETC/ETC) o con MgF₂ depositado por *sputtering*

(bicapas ETC/IBS) y Al depositado por *sputtering* y recubierto con MgF₂ depositado por evaporación (bicapas IBS/ETC) o con MgF₂ depositado por *sputtering* (bicapas IBS/IBS). En esta figura vemos dos zonas diferenciadas. Por debajo de 132 nm la reflectancia de todas las bicapas es similar, mientras que por encima de esta longitud de onda existen grandes diferencias entre las muestras.

- *MgF₂ depositado por sputtering de haz de iones (IBS):*

Cuando comparamos una bicapa del tipo ETC/IBS (o IBS/IBS) con una del tipo ETC/ETC (o IBS/ETC), observamos que cerca de 120 nm las bicapas que tienen IBS–MgF₂ presentan una mayor reflectancia que las bicapas con ETC–MgF₂. Este resultado está de acuerdo con el presentado por Larruquert *et al.*²⁸, aunque en aquel caso el Al estaba protegido con una lámina híbrida de MgF₂, preparada en parte por ETC y en parte por IBS. En este trabajo hemos comprobado por primera vez que la protección del Al con una lámina de MgF₂ enteramente depositada por IBS da como resultado bicapas con mayor reflectancia en la zona espectral cercana a 120 nm, donde es más difícil encontrar espejos de alta reflectancia. Sin embargo, las bicapas en las que el MgF₂ se deposita enteramente por IBS presentan una reflectancia menor en longitudes de onda mayores que 125 nm que las muestras híbridas de la referencia 28, ya que la disminución en longitudes de onda largas se atribuye a la mayor absorción del MgF₂ depositado por IBS, y en nuestro caso toda la capa protectora fue depositada mediante esta técnica.

- *Al depositado por sputtering de haz de iones:*

Fijémonos ahora en las muestras que tienen IBS–Al. Debemos compararlas con muestras equivalentes en cuanto al MgF₂ pero en las que se haya utilizado ETC–Al. Así, comparamos la muestra IBS/ETC con la ETC/ETC, o la IBS/IBS con la ETC/IBS. Vemos que en ambos casos la muestra que tiene IBS–Al presenta una reflectancia menor en todo el intervalo espectral, y que esta diferencia es más pronunciada en longitudes de onda más largas que 132 nm. Veamos a continuación que este resultado está de acuerdo con el resultado obtenido para Al sin proteger en el apartado 5.1.2.I, en relación con la excitación de plasmones superficiales.

En la figura 5.9 se ha representado el cálculo de la reflectancia de una bicapa de Al y MgF₂ con la rugosidad en la interfaz Al/MgF₂ que mejor ajusta los datos

experimentales, que también han sido representados en la figura. Las constantes ópticas del MgF_2 que hemos utilizado provienen de una comunicación privada¹⁴. En este caso se han incluido también datos en el UV cercano. El procedimiento de cálculo de los parámetros σ y T de la PSD gaussiana es el mismo que el descrito en el caso de la lámina de Al sin proteger. En este caso hemos considerado que la superficie exterior de la lámina de MgF_2 no tiene rugosidad, ya que al ser tan pequeña la contribución de la reflectancia en esa superficie a la reflectancia total de la muestra, la diferencia entre suponer que hay o no rugosidad es despreciable.

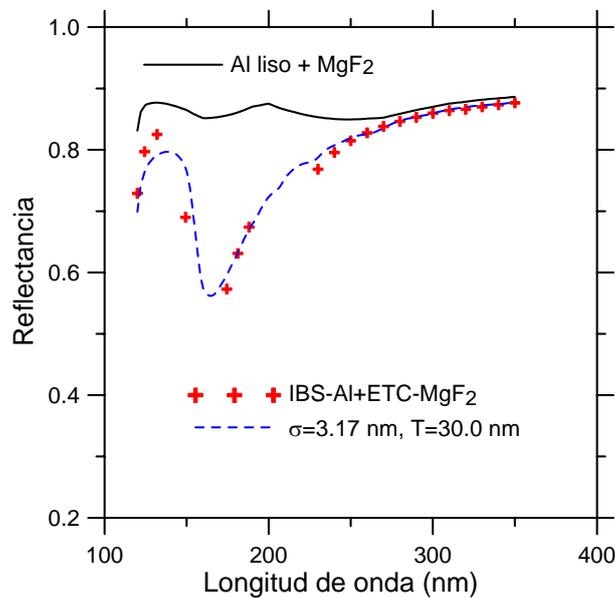


Figura 5.9. Reflectancia experimental y calculada, en un ángulo de incidencia de 5 grados, de una bicapa formada por una lámina de Al de 65 nm de espesor protegida con una lámina de MgF_2 de 25 nm de espesor. El recubrimiento se preparó utilizando las técnicas de deposición indicadas en la figura sobre un sustrato de vidrio. El cálculo de la reflectancia se ha realizado para el caso de una interfaz Al/ MgF_2 lisa y el de una interfaz con los parámetros de rugosidad $\sigma = 3.17$ nm y $T = 30.0$ nm, que es la que mejor ajusta los datos experimentales.

Los parámetros de la PSD de la interfaz Al/ MgF_2 que mejor ajustaron los datos experimentales fueron $\sigma = 3.17$ nm y $T = 30.0$ nm. En la curva calculada la longitud de onda de menor reflectancia está situada en 157 nm. Tomamos esta longitud de onda como la longitud de onda del plasmón superficial en lugar de la deducida a partir de los datos experimentales porque el muestreo es demasiado pequeño como para poder obtener la longitud de onda de mínima reflectancia con precisión. Veamos si este dato concuerda con lo esperado según la teoría. Si aplicamos la ecuación 5.2 teniendo en cuenta que ahora el medio de incidencia es el MgF_2 y no el vacío como antes, obtenemos un valor de $\lambda_{sp} = 152$ nm. Por lo tanto, los datos experimentales de reflectancia de una bicapa de IBS-Al y ETC- MgF_2 están de acuerdo también con la

suposición de la existencia de un plasmón superficial. Hemos utilizado $\varepsilon = 2.35$, que es el promedio de la constante dieléctrica del MgF_2 entre 140 y 160 nm. Los valores de σ y T difieren ligeramente de los que encontramos para el Al en el apartado 5.1.2.I, pero esto encuentra su explicación si consideramos que puede haber diferencias estadísticas de rugosidad entre distintas muestras, que la función gaussiana que hemos utilizado para describir la PSD es una aproximación de la función real, y que las constantes ópticas del Al y el MgF_2 pueden ser ligeramente distintas de las que se han utilizado.

Concluimos que existen dos fuentes de disminución de la reflectancia diferentes en las bicapas depositadas por IBS. En el caso de las láminas de IBS- MgF_2 , encontramos una mayor absorción por encima de ~ 125 nm que en las láminas de ETC- MgF_2 . En el caso de las láminas de IBS-Al, encontramos una mayor rugosidad de corto alcance que en las láminas ETC-Al. La mayor absorción de láminas de MgF_2 depositadas por *sputtering* fue explicada por Quesnel *et al.*²⁷ mediante la presencia de centros de color F. En la figura 5.10 se ha representado la reflectancia experimental de los cuatro tipos de recubrimientos hasta una longitud de onda de 850 nm. En ella se observa que la disminución de reflectancia producida por la excitación del plasmón superficial no llega a la región espectral del visible. Por ello en el caso de aplicaciones por encima de ~ 350 nm se podrían utilizar las bicapas ETC/ETC o las IBS/ETC indistintamente.

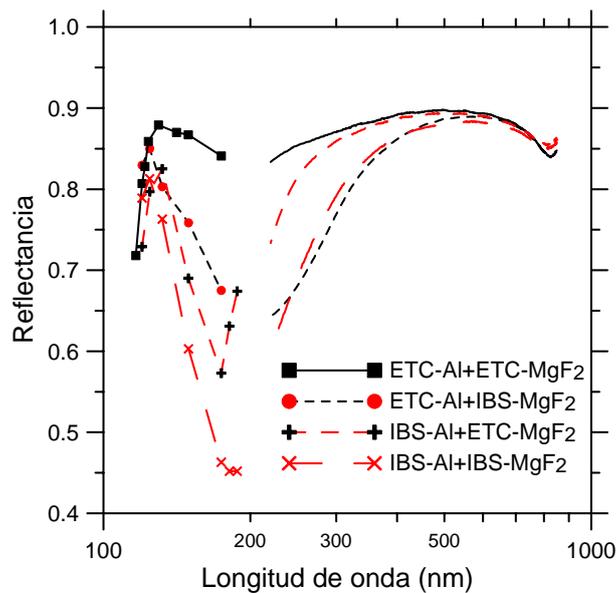


Figura 5.10. Reflectancia experimental en un ángulo de incidencia de 5 grados de varias bicapas formadas por una lámina de Al de 65 nm de espesor protegida con una lámina de MgF_2 de 25 nm de espesor, en los intervalos espectrales FUV/EUV, UV cercano, visible e IR hasta 850 nm. Las técnicas de deposición utilizadas se indican en la leyenda.

Por otro lado, la disminución de la reflectancia producida por la mayor absorción del IBS–MgF₂ se extiende en todo el intervalo hasta 800 nm, aunque es más importante hasta longitudes de onda de ~550 nm. Este resultado concuerda con los datos de la referencia 27. Aunque los recubrimientos estándar tienen mayor reflectancia que los nuevos recubrimientos en todo el intervalo espectral, excepto en longitudes de onda cercanas a 120 nm, dependiendo de la aplicación y de las técnicas de deposición disponibles, la utilización de la técnica IBS en la deposición de una o de las dos láminas que forman la bicapa podría resultar conveniente en ciertos casos.

Además, existe la posibilidad de disminuir la absorción del MgF₂ a través de la deposición en atmósfera reactiva de F, del calentamiento posterior a la deposición en atmósfera de F o de la irradiación ultravioleta²⁷. Estos mismos tratamientos podrían dar lugar a mejoras en el comportamiento de las muestras estudiadas aquí, lo que abre un nuevo tema de estudio para el futuro. En base a la figura anterior, resumimos las posibles aplicaciones de las nuevas bicapas del siguiente modo:

- Bicapas ETC/IBS: Cuando las longitudes de onda de interés sean menores que 125 nm, o bien cuando no se desea una alta reflectancia por encima de 125 nm para no enmascarar el intervalo con longitudes de onda menores.
- Bicapas IBS/ETC: Cuando el intervalo de interés sea el visible estos recubrimientos son equivalentes a los ETC/ETC convencionales.
- Bicapas IBS/IBS: Cuando la alta reflectancia sólo se necesite en longitudes de onda por encima de ~550 nm, y la única técnica de deposición disponible sea la de *sputtering*.

5.2. Espejos de banda ancha en el EUV: Multicapas de Al, MgF₂ y SiC

Los espejos de banda ancha que se mostraron en la sección 5.1, donde una lámina de MgF₂ preservaba la alta reflectancia en incidencia normal del Al sin oxidar, dejan de ser útiles en incidencia normal por debajo de la longitud de onda de corte del MgF₂ (~115 nm) debido al aumento de la absorción de éste. La utilización de LiF en lugar de MgF₂ permite obtener una reflectancia alta hasta longitudes de onda en torno a ~105 nm. Por otro lado, en longitudes de onda por debajo de ~50 nm, el coeficiente de absorción de los materiales comienza a disminuir, lo que hace posible la utilización de multicapas con un gran número de láminas para obtener una alta reflectancia. Sin embargo, en longitudes de onda intermedias, entre 50 y 105 nm, todos los materiales absorben fuertemente y el uso de muchas láminas en un recubrimiento óptico no tiene sentido, pues toda la radiación es completamente absorbida en las láminas más superficiales. La solución habitual para obtener una reflectancia lo más alta posible en este intervalo espectral consiste en la utilización de láminas sencillas de materiales como el SiC¹⁸ o el B₄C³⁵ depositados por IBS.

5.2.1. Estado del arte de los espejos de banda ancha en el EUV entre 50 y 105 nm

Hunter *et al.*³ realizaron los primeros estudios acerca de la reflectancia en el EUV de recubrimientos compuestos por más de una lámina delgada. En la época de la publicación de dicho trabajo no se conocía la alta reflectancia del SiC y el B₄C, y los espejos para el EUV se recubrían con una lámina de un solo material, como Pt o Ir. Los autores consideraron la posibilidad de extender el intervalo espectral de los espejos de Al y MgF₂ que operan en el FUV hasta longitudes de onda tan cortas como 50 nm, si bien los valores de reflectancia en esta región no alcanzan en la mayoría de las longitudes de onda ni siquiera un valor de 0.20. Estos valores de reflectancia tan pequeños restringen en la mayoría de los casos el uso de estos espejos a instrumentos con una sola superficie reflectante.

Tras el descubrimiento de la alta reflectancia del CVD-SiC y de las láminas de SiC y de B₄C depositadas por *sputtering* (véase sección 4.1), los espejos formados por láminas simples de estos materiales se han impuesto como la mejor alternativa para obtener una alta reflectancia en incidencia normal entre ~50 y 105 nm. Sin embargo, Larruquert *et al.*¹ mostraron que si se recubre una bicapa de Al y MgF₂ con una lámina de SiC (multicapa Al/MgF₂/SiC), y se escogen los espesores adecuados, se puede obtener una reflectancia mejor que la de las láminas de SiC entre ~60 y 121.6 nm. Este tipo de espejos compuestos por tres láminas de Al, MgF₂ y SiC ya habían sido considerados anteriormente^{36,37} para resolver un problema algo diferente, ya que el objetivo era conseguir una reflectancia alta en 83.4 nm al tiempo que se obtenía un buen rechazo en 121.6 nm. Sin embargo, las multicapas de Al, MgF₂ y SiC no llegaron a prepararse ni a considerarse como buenos candidatos para su utilización como espejos de banda ancha.

Volviendo al trabajo de Larruquert y Keski-Kuha¹, la selección de los materiales de la multicapa Al/MgF₂/SiC se realizó tras estudiar multitud de otras combinaciones, y la optimización de los espesores se realizó maximizando la reflectancia del recubrimiento en la línea del H situada en 91.2 nm. En este tipo de recubrimientos el MgF₂ cumple la función de material con baja absorción o espaciador, y el SiC se utiliza para obtener un buen contraste de índices con el espaciador y por tener una buena reflectancia en el EUV. Otros materiales que fueron considerados como candidatos a material espaciador por su baja absorción en el EUV fueron Tl, Mg, In, InSb, Sn y LiF. De todos ellos, el Tl es el único espaciador que proporcionaba una reflectancia en 91.2 nm más alta que la proporcionada por el MgF₂, pero es un material tóxico y existe poca experiencia sobre su preparación en lámina delgada en la literatura, así que no se consideró adecuado. Además de SiC, también se consideraron diseños que utilizaban una lámina exterior de Al, Si, Ge, Sb, Sn, B₄C, Si₃N₄, Al₂O₃, Ir, Pt, Re, W o Mo. Sin embargo Al, Si, Ge, Sb y Sn fueron descartados por su rápida oxidación. Los materiales que proporcionaron la siguiente mejor reflectancia teórica en 91.2 nm fueron el SiC y el B₄C, que finalmente fueron seleccionados para ser preparados experimentalmente. Los espesores óptimos determinados en el trabajo de Larruquert *et al.* fueron de 16.3 nm para la lámina de MgF₂ y de 12.1 nm para la de SiC. Las constantes ópticas del SiC utilizadas en el cálculo de los espesores óptimos provenían de medidas de reflectancia realizadas sobre muestras expuestas a la atmósfera durante algunos minutos, realizadas por los mismos autores. La lámina de Al tenía aproximadamente 60 nm de espesor.

Tanto la lámina de Al como la de MgF_2 fueron preparadas por ETC, mientras que la de SiC fue preparada utilizando la técnica IBS. Las muestras se expusieron brevemente a la atmósfera durante su transferencia a la cámara de *sputtering*. La caracterización óptica en el EUV en aquel trabajo se realizó después de exponer las muestras a la atmósfera durante unos pocos minutos, ya que no se disponía de un reflectómetro *in situ*. La reflectancia de las muestras resultó ser máxima en 118.5 nm, y tomó inicialmente valores de ~ 0.40 en 92.0 nm y de ~ 0.50 en 121.6 nm, lo que comparado con la reflectancia inicial de las muestras de lámina simple de IBS-SiC de la literatura, constituye un incremento de un $\sim 4\%$ en 92.0 nm y de un 25% en 121.6 nm. La reflectancia de las multicapas fue mayor que la de las láminas simples en todo el intervalo entre 57.9 y 121.6 nm. La reflectancia se degradó tras una exposición prolongada a la atmósfera debido a la oxidación del SiC hasta estabilizarse transcurridos unos dos meses. El incremento de reflectancia de las multicapas en torno a 118.5 nm se debe a que en torno a esta longitud de onda el MgF_2 es relativamente transparente, y por lo tanto la alta reflectancia del Al contribuye de forma apreciable a la reflectancia del recubrimiento. En cambio, la reflectancia en longitudes de onda menores está dominada por la reflectancia del SiC, excepto por una pequeña contribución que proviene de la bicapa interior.

Por último, Bridou *et al.*³⁸ realizaron un estudio en el que se buscaban otras combinaciones de distintos materiales con Al para obtener una alta reflectancia entre 80 y 120 nm. En concreto propusieron utilizar láminas protectoras de B_4C y de ZnSe sobre Al. La necesidad de utilizar láminas extremadamente finas y la posible inexactitud de las constantes ópticas del ZnSe utilizadas dio lugar a resultados poco satisfactorios, con reflectancias mucho menores que las esperadas.

5.2.2. Diseño de las multicapas

El mencionado incremento de reflectancia de las multicapas de Al/ MgF_2 /SiC convierte a este tipo de espejos en una opción muy interesante si lo que se busca es un recubrimiento con la mayor reflectancia posible en longitudes de onda entre 50 y 105 nm. Por esto, y por la poca experiencia que existe aún con estas multicapas, hemos emprendido su estudio en nuestro laboratorio. Las multicapas fueron rediseñadas, dado que disponíamos de las constantes ópticas del SiC determinadas a partir de medidas realizadas *in situ* que se mostraron en la sección 4.1.1. La variación de las constantes

ópticas después de la exposición a la atmósfera no es excesiva (véase la figura 4.4(a)) y por lo tanto no esperamos una gran variación de los espesores propuestos por Larruquert *et al.*¹. La reflectancia de estas multicapas ha sido determinada *in situ* por primera vez en este trabajo. En la figura 5.11 se puede ver un esquema de la multicapa.



Figura 5.11. Esquema del espejo de banda ancha compuesto por tres láminas de Al, MgF₂ y SiC depositadas sobre un sustrato de vidrio.

En el cálculo de los espesores, utilizamos las constantes ópticas del Al procedentes de Shiles *et al.*¹², recopiladas por Palik¹³ y actualizadas por Larruquert *et al.*²⁹. Las constantes ópticas del MgF₂ procedían de una comunicación privada¹⁴, y las de SiC se obtuvieron en este mismo trabajo en la sección 4.1.1. Se calculó la reflectancia en 91.2 nm de una multicapa como la de la figura 5.11 con 60 nm de Al, y con espesores de MgF₂ y SiC variables entre 10 y 25 nm. La mayor reflectancia se obtuvo utilizando 16.3 nm de MgF₂ y 13.7 nm de SiC.

5.2.3. Preparación y caracterización de las multicapas

Se prepararon multicapas con la estructura de la figura 5.11 empleando la técnica ETC para depositar las láminas de Al y MgF₂ y la técnica IBS para preparar las láminas de SiC. Los espesores fueron de 60 (Al), 16.3 (MgF₂) y 13.7 (SiC) nm. Las condiciones de preparación fueron idénticas a las que se utilizaron en la preparación de las láminas de Al y MgF₂ por ETC en la sección 5.1 y en la preparación de las láminas de SiC por IBS en la sección 4.1.1. La disponibilidad de las dos cámaras de evaporación y *sputtering* conectadas entre sí en UHV ha permitido preparar estos recubrimientos sin tener que exponerlos a la atmósfera tras la deposición de la lámina de MgF₂.

En la figura 5.12 se ha representado la reflectancia de una multicapa calculada con los espesores óptimos que acabamos de determinar y con los espesores óptimos de Larruquert *et al.*¹ Recordemos que estos espesores se optimizaron para alcanzar la reflectancia máxima en 91.2 nm. El nuevo espesor de SiC proporciona un valor (0.473)

ligeramente mayor de la reflectancia en incidencia normal en 91.2 nm que el valor antiguo (0.471), si bien esta diferencia es muy pequeña.

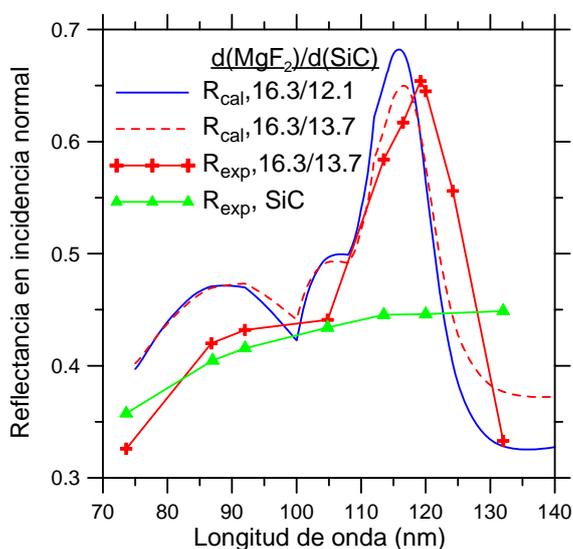


Figura 5.12. Reflectancia a 5° de incidencia normal de varias multicapas Al/MgF₂/SiC y de una lámina de IBS-SiC. Se presentan valores calculados (R_{cal}) de dos multicapas que se diferencian en el espesor de la lámina más superficial de SiC, y valores experimentales (R_{exp}) obtenidos *in situ* en este trabajo de una multicapa de espesores óptimos (16.3 nm de MgF₂ y 13.7 nm de SiC) y de una lámina simple de SiC de 41.0 nm de espesor, que ya se mostró en la figura 4.1 de este mismo trabajo.

En la figura 5.12 también se han representado los datos experimentales correspondientes a una multicapa y a una lámina simple de SiC preparadas y caracterizadas en GOLD. Si comparamos los datos de la multicapa con los datos calculados de la misma figura, vemos que no existe un buen acuerdo. Esto indica que pueden existir interfaces imperfectas o errores en las constantes ópticas o en los espesores de cualesquiera de los tres materiales involucrados. Si comparamos la reflectancia experimental de la multicapa con la de la lámina simple, observamos que la multicapa tiene una reflectancia mayor entre ~87 y 125 nm. Por lo tanto no se reproducen del todo los resultados de Larruquert *et al.*¹, cuyas multicapas tenían mayor reflectancia que los recubrimientos simples en todo el intervalo entre 57.9 y 121.6 nm. Además, en aquél caso el incremento de la reflectancia era mayor que en este caso en algunas zonas del espectro y menor en otras. Ya vimos en la sección 4.1.1 que las láminas de IBS-SiC de este trabajo tenían una reflectancia mayor que las de la literatura, incluso tras el mismo período de almacenamiento. Por lo tanto no es de extrañar que las multicapas de Al/MgF₂/SiC también presenten ciertas diferencias respecto de las de la literatura.

En la figura 5.13 se puede ver la evolución de la reflectancia de las multicapas tras la exposición a la atmósfera. En 5.13(a) se ha representado la reflectancia medida a 5° de incidencia normal en incidencia normal en función de la longitud de onda de una muestra recién depositada y de la misma muestra tras un almacenamiento de dos meses en un desecador. La disminución de reflectancia que observamos era esperada pues el SiC depositado por IBS se oxida en cierta medida. En 5.13(b) se ha representado la reflectancia de las muestras en función del tiempo de exposición a la atmósfera. Los puntos que se han representado corresponden a exposiciones de 15 minutos, 20 horas y 2 meses. Tras este período de exposición la reflectancia del recubrimiento se estabiliza¹.

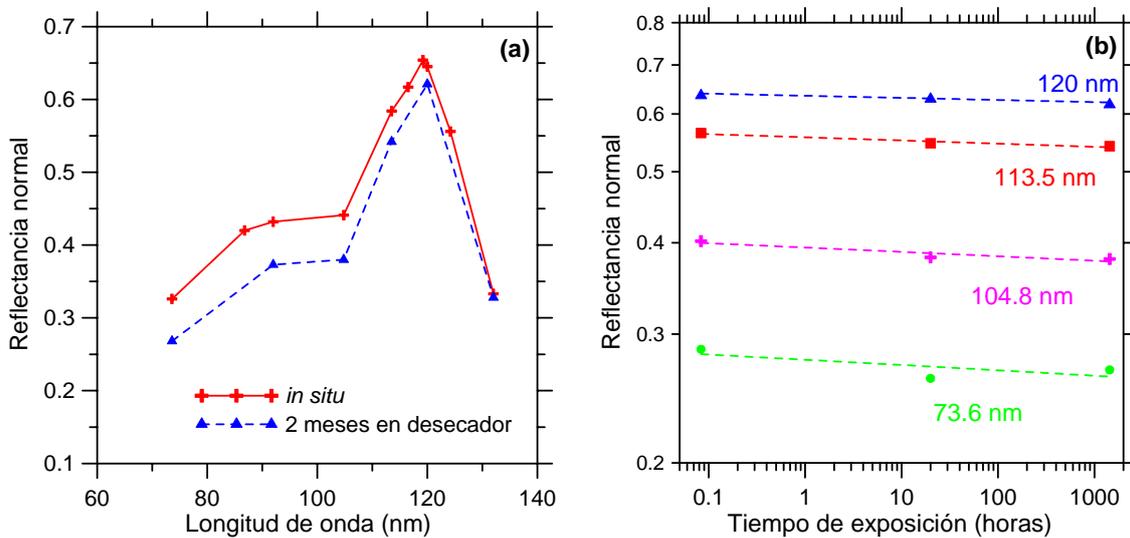


Figura 5.13. Envejecimiento de las multicapas Al/MgF₂/SiC. (a) Reflectancia para un ángulo de incidencia de 5° en función de la longitud de onda medida *in situ* y después de dos meses de almacenamiento en desecador. (b) Reflectancia en función del tiempo de exposición a aire para distintas longitudes de onda.

En la figura 5.14 hemos representado la reflectancia de dos multicapas de Al/MgF₂/SiC procedentes de este trabajo y de la literatura¹, así como la reflectancia de dos láminas de SiC, también procedentes de este trabajo y de la literatura¹. En todos los casos las muestras habían sido expuestas a la atmósfera durante 2 – 3 meses. Las multicapas de la literatura presentan un incremento de reflectancia respecto a la lámina de SiC en todo el intervalo espectral, mientras que las multicapas preparadas en GOLD son similares a la lámina de SiC en longitudes de onda menores o iguales a 104.8 nm. Sin embargo, por encima de 104.8 nm las multicapas preparadas en GOLD presentan un incremento de reflectancia más acusado. La presencia de diferencias entre el comportamiento de recubrimientos similares preparados en distintas condiciones es frecuente y se debe presumiblemente a la ya comentada dependencia de las propiedades

ópticas de los materiales en el EUV con las condiciones de preparación. Una parte de la diferencia puede atribuirse también a diferencias en los espesores reales de las láminas. En la figura 5.14 se aprecia que la reflectancia de los recubrimientos depositados en GOLD supera a la de los recubrimientos equivalentes de la literatura en casi la totalidad del intervalo en estudio. Una de las razones de esta mayor reflectancia podría ser que hemos realizado la deposición por IBS en el mismo equipo que las evaporaciones y en una cámara con presión base de UHV, frente a las más habituales condiciones de alto vacío.

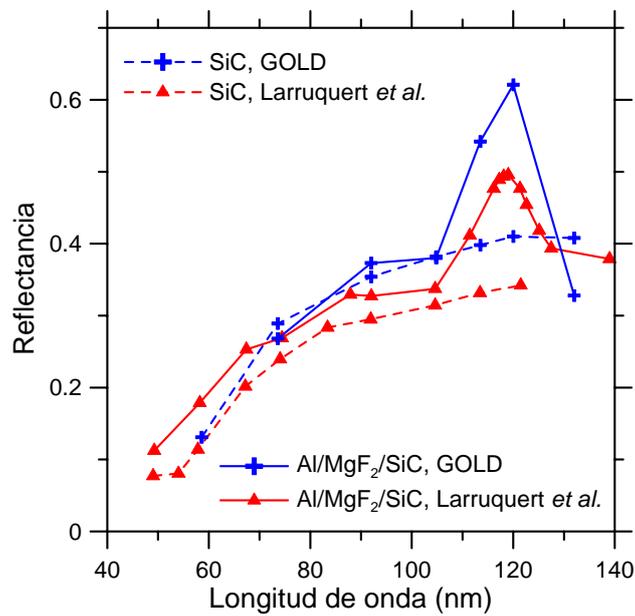


Figura 5.14. Comparación de la reflectancia de muestras de SiC y Al/MgF₂/SiC preparadas en este trabajo y en la literatura¹.

5.3. Filtros de banda estrecha en el FUV: Multicapas de Al y MgF₂

Los filtros son componentes esenciales en multitud de instrumentos ópticos, ya que permiten seleccionar del espectro de la fuente de radiación una banda centrada en una longitud de onda (filtros de paso de banda) o una parte que tenga longitudes de onda mayores (paso alto) o menores (paso bajo) que una dada. En adelante nos referiremos siempre a filtros de paso de banda.

Tanto en el visible como en el UV cercano, la obtención de una respuesta arbitraria en la transmisión o en la reflexión de un recubrimiento es posible gracias a la gran variedad de materiales disponibles con coeficiente de extinción casi nulo. Sin embargo, a medida que nos acercamos a 105 nm, que es la longitud de onda de corte del LiF, los materiales se vuelven más y más absorbentes y por lo tanto la respuesta de los filtros está cada vez más limitada, en el sentido de que ya no es posible obtener filtros muy estrechos ni con máximos cercanos a la unidad.

Una de las principales aplicaciones de los filtros en el FUV se encuentra en los telescopios espaciales. El grupo GOLD ha participado³⁹ en un estudio para seleccionar el tipo de filtros más adecuado para uno de los instrumentos del observatorio espacial WSO/UV (*World Space Observatory for the UV*), con lanzamiento previsto para el año 2013. El proyecto WSO/UV nació como una oportunidad para la cooperación internacional destinada a la construcción de un telescopio espacial que explorase el universo en el ultravioleta, y que emergió de la falta de propuestas para la observación astronómica en dicho intervalo espectral en los proyectos espaciales de las dos próximas décadas, tanto en la agencia espacial europea ESA como en la norteamericana NASA. El interés de la comunidad astrofísica internacional en el intervalo ultravioleta es considerable debido a la información que las observaciones ópticas en este intervalo espectral podrían aportar acerca de una gran variedad de interrogantes en astronomía⁴⁰. El telescopio WSO/UV, con un espejo primario de 1.7 m de diámetro, ha sido concebido para la obtención de imágenes, espectros, fotometría y polarimetría en el UV y en el visible. Los distintos instrumentos alojados en el telescopio permitirán la adquisición de espectros de alta resolución de objetos brillantes y de resolución media de objetos débiles entre ~103 y 320 nm. Las imágenes cubrirán el espectro entre 115 y

700 nm. Para llevar a cabo la toma de estas imágenes en distintas bandas espectrales será necesario el uso de filtros optimizados tanto en el visible como en el UV y FUV.

La primera parte de la labor desarrollada por el grupo GOLD en el proyecto WSO/UV consistió en recopilar información acerca de las características de los filtros existentes, tanto en la literatura como en el mercado. Como veremos a continuación, los filtros de transmitancia de tipo Fabry-Perot compuestos de Al y MgF_2 resultan ser los más adecuados para las longitudes de onda cercanas a 120 nm.

5.3.1. Estado del arte de los filtros de banda estrecha para el FUV

Los filtros pueden en general operar tanto en transmisión como en reflexión. En el caso de los filtros de transmisión, la transmitancia presenta un máximo en la banda de interés. Del mismo modo los filtros de reflexión presentan un máximo de reflectancia en la banda de interés. Además, los filtros se suelen clasificar en función de si incluyen tanto láminas de metales como de dieléctricos, o sólo láminas de dieléctricos. En la nomenclatura utilizada habitualmente, las láminas se denotan con las letras “M” y “D” según estén compuestas, respectivamente, por un material metálico o por un material dieléctrico.

En la literatura se han descrito filtros de transmisión metal–dieléctrico^{41 - 48} que utilizan Al y MgF_2 , y filtros de transmisión todo–dieléctrico⁴⁹. En cuanto a los filtros de reflexión, en su mayoría son filtros todo–dieléctrico^{50 - 52}, con la excepción de los de Osantowski y Toft⁵³, que son de tipo metal–dieléctrico. También existen diseños que combinan filtros de reflexión y de transmisión⁵⁴, y algunas propuestas en las que es necesario disminuir la temperatura de los filtros para su correcto funcionamiento^{55,56}. Por último, también existen en la literatura diseños que cumplen requerimientos muy estrictos⁵⁷, pero que no han sido preparados experimentalmente. En el intervalo FUV la mayor dificultad se encuentra en la fabricación de filtros centrados en las longitudes de onda más cortas.

En cuanto a las características de los filtros comerciales, sólo hemos encontrado una compañía que suministre filtros de características similares a los de la literatura, centrados en longitudes de onda cercanas a 120 nm. Esta compañía es Acton Research Corp.⁵⁸, que fabrica un amplio espectro de filtros sintonizados en longitudes de onda pertenecientes al FUV.

Lo expuesto anteriormente demuestra que la preparación de filtros para el FUV es una técnica razonablemente madura, sobre todo en el caso de los filtros de transmisión. El punto más débil de estos filtros es el valor relativamente bajo del máximo de transmitancia en la parte del FUV de longitud de onda más corta. No se han encontrado contribuciones significativas al desarrollo de filtros de transmisión en el FUV en épocas posteriores a la publicación de los artículos de los años 60 y 70 mencionados más arriba, y dado que en el tiempo transcurrido las técnicas de preparación han evolucionado considerablemente, es razonable pensar que aún es posible obtener filtros cuyas características sean mejores. En esta tesis doctoral se han diseñado, preparado y caracterizado nuevos filtros compuestos de capas alternas de Al y MgF_2 con la intención de reproducir y mejorar los ya existentes.

5.3.2. Diseño de los filtros

- *Selección del tipo de filtros:*

La principal diferencia entre los filtros de reflexión y los de transmisión en el FUV es que los filtros de transmisión ofrecen un mejor rechazo de las longitudes de onda largas. Por ello hemos elegido trabajar con filtros de transmisión, que además no introducen cambios en la dirección de propagación de la luz y por lo tanto simplifican el diseño de los instrumentos ópticos. La configuración de los filtros de transmisión más común en la literatura, y que será también la utilizada en este trabajo, es la Fabry-Perot. En este tipo de filtros, que fueron propuestos para su uso en el FUV por primera vez por Schroeder⁴⁷, las múltiples reflexiones en el interior de una lámina transparente o espaciador, colocada entre dos superficies parcialmente reflectantes, dan lugar a un máximo en la transmitancia en una longitud de onda que depende del espesor de la lámina transparente. En general, las láminas parcialmente reflejantes se pueden obtener utilizando una lámina metálica (en cuyo caso tendríamos un filtro metal-dieléctrico, que se denota MDM) o un apilamiento de láminas dieléctricas de espesor igual a $\sim\lambda/4$ (en cuyo caso tendríamos un filtro todo-dieléctrico). En las longitudes de onda cercanas a 120 nm, la escasez de materiales transparentes hace que la configuración de tipo Fabry-Perot metal-dieléctrico sea prácticamente la única alternativa posible dentro de los filtros que operan por transmisión, aunque se han propuesto en la literatura otros diseños^{55,56} que debido al requerimiento de baja temperatura son difícilmente aplicables en la práctica. Además, los filtros Fabry-Perot se pueden sintonizar en cualquier

longitud de onda dentro del FUV sin más que modificar el espesor de la lámina espaciadora. Esta investigación se centró en el desarrollo de filtros con un máximo de transmitancia situado en una longitud de onda lo más baja posible dentro del FUV, ya que es la zona donde menos se ha trabajado en la literatura.

- *Selección de los materiales:*

Las ecuaciones que predicen el comportamiento de la transmitancia de un filtro de tipo Fabry-Perot con un espaciador absorbente de espesor d y coeficiente de extinción k y con las dos láminas parcialmente reflejantes del mismo material e igual espesor son las siguientes^{48,59,60}:

$$\mathcal{T}_{\max} = \frac{\tau \cdot (1 - \mathcal{R} - \mathcal{A})^2}{(1 - \tilde{\mathcal{R}})^2}, \quad (5.3)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0 / N_{\tilde{\mathcal{R}}}}{m - \phi / \pi} \text{ con } N_{\tilde{\mathcal{R}}} = \frac{\pi \tilde{\mathcal{R}}^{1/2}}{1 - \tilde{\mathcal{R}}}, \quad (5.4)$$

donde \mathcal{T}_{\max} es la transmitancia máxima del filtro, \mathcal{A} y \mathcal{R} son la absorción y la reflectancia interna de las láminas parcialmente reflejantes, τ es igual a $e^{-4\pi kd / \lambda}$, $\tilde{\mathcal{R}} = \tau \cdot \mathcal{R}$, $\Delta\lambda$ es la anchura a media altura (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) del máximo de transmitancia, m es el orden interferencial del filtro y ϕ es el cambio de fase tras la reflexión en la interfaz entre el espaciador y la lámina parcialmente reflejante. El parámetro $N_{\tilde{\mathcal{R}}}$ se define como la *finesse* del filtro con espaciador absorbente. En la deducción de la anchura FWHM se ha supuesto que \mathcal{A} y \mathcal{R} son constantes en la banda de transmisión y que no hay dispersión en el espaciador.

A la vista de las ecuaciones 5.3 y 5.4 podemos deducir qué características deben poseer los materiales que utilicemos en nuestros filtros. Para obtener la mayor transmitancia en el máximo y la menor anchura FWHM, el material espaciador ha de ser lo más transparente posible en el intervalo de trabajo, y por ello hemos utilizado MgF_2 . Se prefirió este material al LiF porque, aunque este último tiene una longitud de onda de corte algo inferior, el MgF_2 es más transparente que el LiF por encima de ~ 115 nm. Como el MgF_2 tiene un coeficiente de extinción no nulo en las proximidades de 120 nm ($k \sim 0.03$), la ecuación 5.3 implica que la transmitancia de estos filtros no será tan alta como la de los filtros Fabry-Perot que operan en el visible. La absorción del

espaciador, según la ecuación 5.4, también producirá el ensanchamiento del máximo. La utilización de MgF_2 implica que por debajo de su longitud de onda de corte, en 115 nm, la absorción aumenta fuertemente y ya no se puede conseguir una transmitancia alta.

En cuanto al material de las láminas parcialmente reflejantes a ambos lados de la lámina de MgF_2 , la ecuación 5.3 implica que éstas deben tener baja absorción para obtener una transmitancia máxima alta, y la ecuación 5.4 que cuanto mayor sea su reflectancia menor será la anchura del filtro. La absorción de una lámina metálica en comparación con la transparencia de los recubrimientos reflejantes formados sólo por dieléctricos que se pueden utilizar en longitudes de onda más largas explica que estos filtros tengan transmitancias mucho menores que la unidad. Por otro lado, es conveniente utilizar un material que se vaya haciendo cada vez más absorbente a medida que nos acercamos al visible para que la transmitancia fuera de banda sea pequeña. El material que mejor cumple todos estos requisitos es el Al. Aunque existen varios materiales con absorción moderada y creciente hacia longitudes de onda más largas que 120 nm, como el Yb o el Mg, el Al tiene una reflectancia mayor. Un mayor o menor rechazo en longitudes de onda largas se consigue aumentando o disminuyendo el espesor total de Al en el filtro, respectivamente.

Por último, la lámina más superficial de Al se recubre con una lámina de MgF_2 para evitar la oxidación. Esta lámina también cumple la función de lámina antirreflejante, lo que contribuirá a una mayor transmitancia del filtro. Por lo tanto, siguiendo la nomenclatura que hemos introducido antes, estos filtros se suelen denominar abreviadamente como MDMD. Todo el conjunto se deposita sobre un substrato de MgF_2 cristalino, como los que se describieron en la sección 2.1.2, que proporcionará un rechazo total de las longitudes de onda menores que ~ 110 nm y una transmitancia elevada en todo el FUV desde ~ 120 nm hasta el visible y el infrarrojo. En la figura 5.15 se puede ver un esquema del filtro.



Figura 5.15. Esquema de un filtro de transmisión MDMD formado por cuatro láminas de Al, MgF_2 , Al y MgF_2 depositadas sobre un substrato de MgF_2 cristalino.

- *Determinación de los espesores óptimos:*

Para determinar los espesores más adecuados de cada una de las cuatro láminas que componen el filtro hemos utilizado un algoritmo numérico que calcula, utilizando las ecuaciones 3.15 a 3.20, el máximo de transmitancia y la anchura FWHM del filtro para multitud de conjuntos de espesores de las cuatro láminas. Así, es posible determinar qué espesores proporcionan la mayor transmitancia en el máximo para una anchura dada. Las constantes ópticas utilizadas provienen de las mismas fuentes que en la sección 5.1^{12,13,29}. Para disminuir el tiempo de ejecución hemos obtenido estimaciones de los valores óptimos del espesor de las láminas de MgF₂ y hemos variado los espesores alrededor de estas estimaciones.

Hemos comprobado que la transmitancia de los substratos varía de unos a otros, incluso aunque pertenezcan al mismo lote de fabricación. Por eso en el proceso de optimización de los espesores no se tuvo en cuenta la existencia del substrato. En lugar de esto se determinó la transmitancia de cada uno de ellos antes de la deposición de las láminas de Al y MgF₂, de manera que al dividir por ésta la transmitancia del filtro una vez preparado pudiéramos obtener la transmitancia que se había calculado. Este procedimiento se puede llevar a cabo porque el efecto del substrato es básicamente reducir la transmitancia del filtro en un factor multiplicativo. El objetivo inicial era obtener un filtro centrado en la línea Lyman α del H en 121.6 nm y con la mayor transmitancia posible para una anchura FWHM menor de 10 nm. La elección de dicha línea espectral se basa en la importancia que tiene en la observación del universo. Teniendo en cuenta que ligeras modificaciones de los espesores de las láminas permitirían cambiar tanto la longitud de onda central como la anchura FWHM para cumplir unas especificaciones concretas, este estudio se puede considerar un trabajo general para filtros con máximos de transmitancia cercanos a 120 nm.

Para estimar el espesor óptimo del espaciador, hemos tenido en cuenta que en incidencia normal el desfase entre dos rayos consecutivos transmitidos por una lámina de espaciador (subíndice 1) inmersa entre dos medios de igual índice de refracción (subíndice 2) es $2 \cdot \phi(r_{12}) + 4\pi n_1 d_{esp} / \lambda$, con n_1 la parte real del índice de refracción del espaciador y ϕ la fase del coeficiente de Fresnel de la reflexión en la interfaz entre el espaciador y el medio circundante (r_{12}), que se calcula utilizando las ecuaciones 3.2 ó 3.3. La interferencia constructiva de los rayos transmitidos tendrá lugar cuando el

desfase entre dos rayos consecutivos sea un múltiplo de 2π . Por lo tanto para un filtro de orden m centrado en la longitud de onda λ , el espesor óptimo vendrá dado por:

$$d_{esp} = \frac{\lambda}{2m_1} [m\pi - \phi(r_{12})], m = 1, 2, \dots \quad (5.5)$$

La ecuación anterior corresponde al caso de una lámina de MgF_2 entre dos medios semi-infinitos de Al, sin considerar ni el substrato ni la lámina antirreflejante de MgF_2 . Por ello el valor del espesor proporcionado es una aproximación. Para una longitud de onda de 121.6 nm, e índices de refracción $N_{MgF_2} = 1.7148 + i0.0275$ y $N_{Al} = 0.0424 + i1.137$ el espesor de primer orden es 13.2 nm.

Para estimar el espesor de la lámina antirreflejante de MgF_2 observemos de nuevo la figura 5.2. En ella habíamos representado la reflectancia en incidencia normal en 121.6 nm de una bicapa de Al y MgF_2 en función del espesor de la lámina de MgF_2 . El primer mínimo de reflectancia ocurre en 9.1 nm. Como este espesor es algo menor que el espesor mínimo que según la literatura garantiza la protección del Al, hemos utilizado el espesor correspondiente al segundo mínimo de reflectancia, que es de 43.1 nm.

Así, calculamos la transmitancia máxima y la anchura FWHM de cada filtro correspondiente a todas las combinaciones posibles de los espesores de las cuatro láminas, donde en el caso de las láminas de MgF_2 los espesores tomaron valores dentro del intervalo $d_{estimado} \pm 5$ nm, y los espesores de las láminas de Al se variaron entre 20 y 30 nm, en todos los casos con $\Delta d = 0.1$ nm. Tras la utilización del algoritmo obtuvimos un conjunto de espesores de (empezando por la lámina más cercana al substrato) 22.5 (Al), 13.4 (MgF_2), 27.5 (Al) y 44.0 (MgF_2) nm. En la figura 5.16 se ha representado la transmitancia teórica del filtro con estos espesores, además de la transmitancia de otros tres filtros también de espesores optimizados en 121.6 nm pero en los que se utilizó, respectivamente, Yb o Mg en lugar de Al y LiF en lugar de MgF_2 como lámina espaciadora. Las constantes ópticas utilizadas en el cálculo provienen de Larruquert *et al.*⁶¹ en el caso del Yb, de Hagemann *et al.*⁶² (recopiladas por Palik⁶³) en el caso del Mg, y de Dauer⁶⁴ en el del LiF. El filtro en el que se utilizó Yb en lugar de Al presenta un máximo de transmitancia menor y un rechazo de las longitudes de onda largas mucho peor. El que tiene una lámina espaciadora de LiF es algo más ancho que el

que tiene la lámina espaciadora de MgF_2 . En ambos casos el diseño con Al y MgF_2 es claramente superior. En el caso del filtro en el que se utilizó Mg en lugar de Al obtuvimos un resultado muy aceptable, aunque el par Al/ MgF_2 sigue proporcionando el filtro más estrecho de todos.

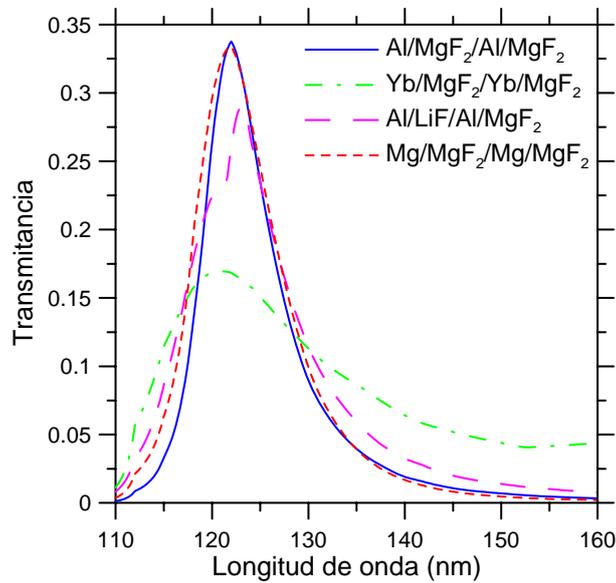


Figura 5.16. Cálculo de la transmittancia en función de la longitud de onda de un filtro compuesto por Al/ MgF_2 /Al/ MgF_2 con espesores $d_1=22.5$ nm, $d_2=13.4$ nm, $d_3=27.5$ nm y $d_4=44$ nm optimizado en 121.6 nm y de otros tres filtros optimizados en 121.6 nm en los que se ha utilizado Yb y Mg en lugar de Al y LiF en lugar de MgF_2 .

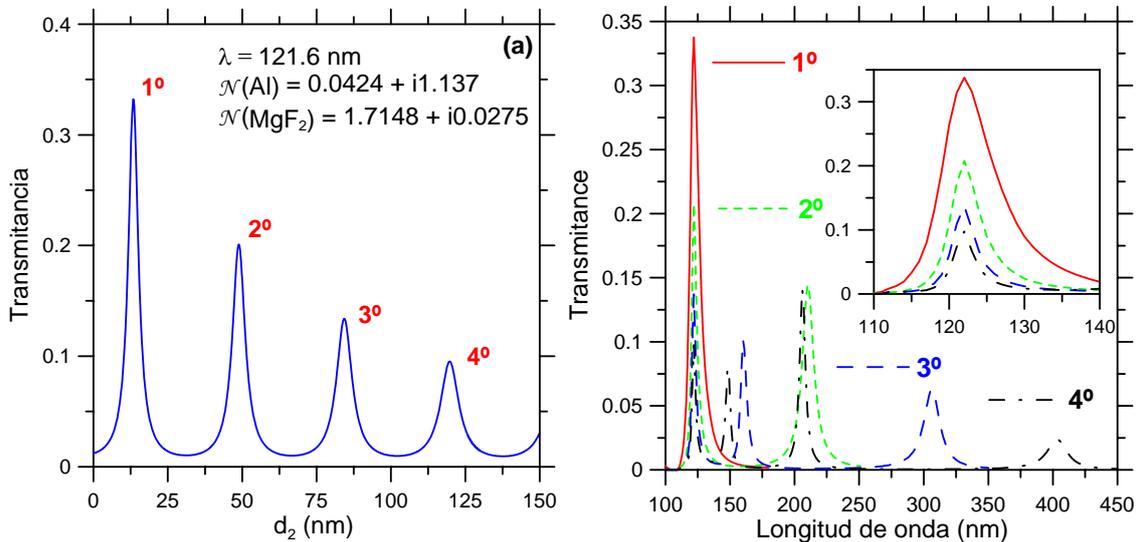


Figura 5.17. (a) Cálculo de la transmittancia en 121.6 nm de un filtro compuesto por Al/ MgF_2 /Al/ MgF_2 . Los espesores de las láminas 1, 3 y 4 son 22.5, 27.5 y 44.0 nm. El espesor d_2 de la primera lámina de MgF_2 es variable, y se representa en el eje de abscisas. Los índices de refracción utilizados se muestran en la figura. El máximo de transmittancia corresponde a un espesor de 13.4 nm. **(b)** Transmittancia calculada de filtros con espaciadores de primer, segundo, tercer y cuarto orden en función de la longitud de onda. Se muestra en detalle el máximo centrado en 121.6 nm.

En las figuras 5.17(a) y (b) se ilustra la influencia del espesor del espaciador de MgF_2 en la transmitancia del filtro en 121.6 nm. El resto de los espesores son los del diseño original. Vemos que para los espesores dados por la ecuación 5.5, con $m = 1, \dots, 4$ se producen los distintos órdenes de interferencia, y que a medida que el espesor aumenta, la transmitancia en el máximo disminuye porque el coeficiente de extinción del MgF_2 no es despreciable. En la figura 5.17(b) se ha representado la transmitancia en función de la longitud de onda de cuatro filtros con espaciadores de primer, segundo, tercer y cuarto orden. Se observa que la utilización de un espaciador de orden superior da lugar a filtros con anchuras menores, aunque la aparición de máximos en longitudes de onda superiores es un inconveniente.

5.3.3. Preparación y caracterización de los filtros

Esta sección se ha dividido en varios apartados. En el primero mostramos los resultados de la preparación de los filtros MDMD tal y cómo se diseñaron en la sección anterior, utilizando como técnica de deposición la ETC. Se muestran medidas realizadas tras distintos períodos de almacenamiento. En los siguientes apartados hemos realizado modificaciones en algunos parámetros, en concreto en la técnica de deposición utilizada para preparar las láminas de MgF_2 , en el espesor de la lámina más superficial y en el número total de láminas. También hemos estudiado el comportamiento de los filtros después de realizar calentamientos a distintas temperaturas.

5.3.3.I. Filtros MDMD depositados por ETC con lámina antirreflejante de segundo orden

En las figuras 5.18(a) y (b) se muestra la transmitancia experimental medida *in situ* de dos filtros de cuatro láminas que alternan Al y MgF_2 depositados y caracterizados en GOLD. El filtro de la figura 5.18(a) también se caracterizó después de tres meses de almacenamiento en un desecador. Hasta donde sabemos esta es la primera vez que se realizan medidas *in situ* de la transmitancia en el FUV de este tipo de filtros. Todos los materiales fueron depositados por ETC y los espesores nominales fueron, desde el substrato hacia la superficie más externa, de 22.5 (Al), 13.4 (MgF_2), 27.5 (Al) y 44.0 (MgF_2) nm. Las características de los materiales de partida y de las condiciones de deposición de todos los filtros que mostramos a continuación son idénticas a las que se

detallaron en la sección 5.1 para las bicapas de Al y MgF₂. Los parámetros más importantes para describir el comportamiento de un filtro son la transmitancia máxima (\mathcal{T}_{\max}), la longitud de onda donde la transmitancia máxima tiene lugar (λ_c), la anchura del máximo a media altura (anchura FWHM) y el rechazo fuera de banda. El filtro de la figura 5.18(a) tiene una transmitancia máxima medida *in situ* de 27.9% en 124.4 nm, y una anchura FWHM de 11.6 nm. El filtro de la figura 5.18(b) tiene una transmitancia máxima menor, de 22.8%, pero la longitud de onda central es también menor, con un valor 123.6 nm. La anchura FWHM es también de 11.6 nm.

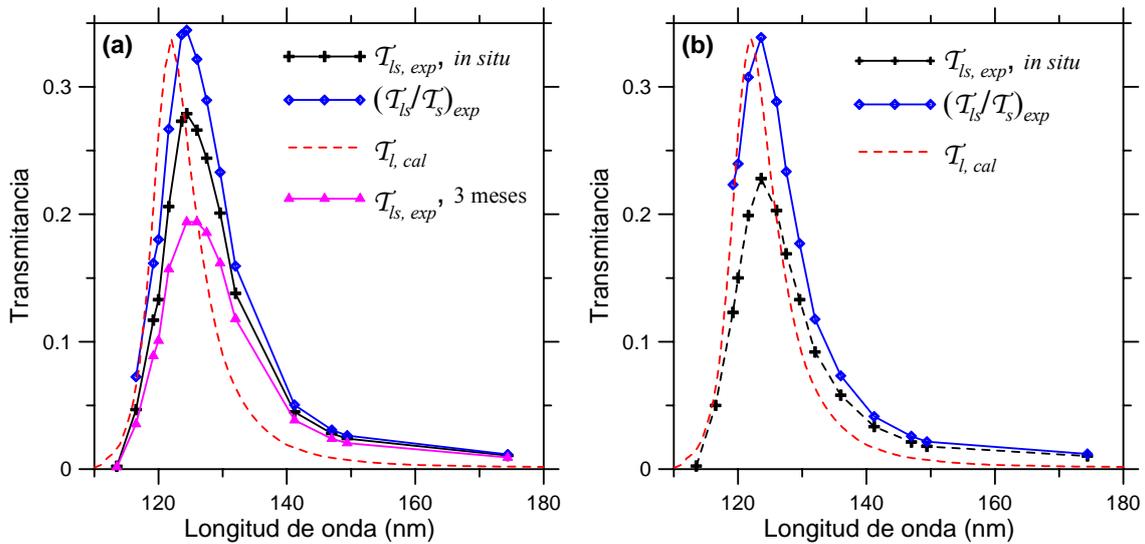


Figura 5.18. Transmitancia medida *in situ* ($\mathcal{T}'_{ls, exp}$) de dos filtros MDMD preparados en GOLD compuestos por 4 láminas que alternan ETC–Al y ETC–MgF₂. Las diferencias entre los filtros se deben principalmente a que los sustratos tienen distinta transmitancia. Se muestra también la transmitancia teórica ($\mathcal{T}'_{l, cal}$) y la transmitancia experimental dividida por la transmitancia del sustrato ($(\mathcal{T}'_{ls}/\mathcal{T}'_s)_{exp}$). En (a) también se ha representado la transmitancia después de tres meses de almacenamiento en desecador.

La diferencia entre la transmitancia medida *in situ* de los filtros de las figuras 5.18(a) y (b) se debe principalmente a las diferencias entre los sustratos sobre los que se depositaron las muestras, como se puede ver al comparar las transmitancias después de haberlas dividido por la transmitancia del sustrato correspondiente. Un ejemplo de la transmitancia de uno de los sustratos se mostró en la figura 2.4. Por otro lado, si comparamos los datos experimentales con los que habíamos simulado previamente, que también se han indicado en la figura 5.18, vemos que aunque la transmitancia máxima es muy similar, el máximo se encuentra situado en una longitud de onda algo mayor y la anchura FWHM es mayor. La explicación de esta diferencia entre los valores experimentales y calculados podría deberse a diferencias entre las constantes ópticas reales y las utilizadas en el cálculo, a pequeños errores en el espesor de las láminas

constituyentes y también a la existencia de rugosidad en las interfaces, que no se tuvo en cuenta en el cálculo. Según Spiller⁴⁸, y tal y como sugiere la ecuación 5.4, la rugosidad en la interfaz Al/MgF₂ puede producir un aumento de la anchura FWHM del filtro. Por lo tanto las posibles vías de mejora de los filtros pasan por una determinación más precisa de las constantes ópticas del MgF₂, la realización de un control de espesores más preciso y el estudio de la rugosidad de las interfaces y su dependencia con las condiciones de preparación.

Como ya vimos en la sección anterior, el MgF₂ evaporado en lámina delgada se modifica en cierta medida al ser expuesto a la atmósfera. Por lo tanto hemos determinado también la transmitancia de muestras envejecidas. En la figura 5.18(a) se muestra la transmitancia del filtro después de tres meses de almacenamiento en un desecador. La longitud de onda central permaneció invariable, mientras que la transmitancia de la muestra experimentó un cambio importante, con una transmitancia máxima de 0.194 y una anchura a media altura de ~14.8 nm. La disminución de la transmitancia de los filtros ya había sido observada en la referencia 42, aunque los autores la atribuyeron a cambios estructurales en las láminas o a la oxidación del Al. Sin embargo, nosotros hemos comprobado que tras una limpieza iónica la transmitancia de las muestras recupera casi totalmente los valores originales (los detalles de la realización de la limpieza iónica se explicaron en la sección 2.2.1.III). Esto sugiere que el fenómeno de disminución de la transmitancia tras la exposición a la atmósfera tiene el mismo origen que la disminución de reflectancia que observamos en las bicapas de Al y MgF₂. Cuando los filtros se volvieron a exponer a la atmósfera después de la limpieza iónica, se produjo una nueva caída de transmitancia similar a la observada tras la primera exposición.

Otro parámetro importante para caracterizar un filtro es el rechazo de las longitudes de onda largas, que se suele cuantificar en la literatura relacionada mediante el denominado contraste. El contraste se define como el cociente entre la transmitancia en el máximo y la transmitancia en determinada longitud de onda fuera de banda. Dicha longitud de onda fuera de banda se elige en cada caso atendiendo a las características de la radiación incidente y a los requerimientos del problema. En el trabajo de Malherbe y Guillard⁴³ esta longitud de onda se ha tomado en 400 nm. En la figura 5.19 se muestra la transmitancia en los intervalos UV cercano, visible e IR del filtro de la figura 5.18(a), junto con la que se midió en el FUV. Estas determinaciones se realizaron utilizando el espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo lambda 900 del Departamento de Metrología

del IFA (CSIC). Con una transmitancia en 124.4 nm de 0.194 y en 400 nm de 0.0012, el contraste es 162.

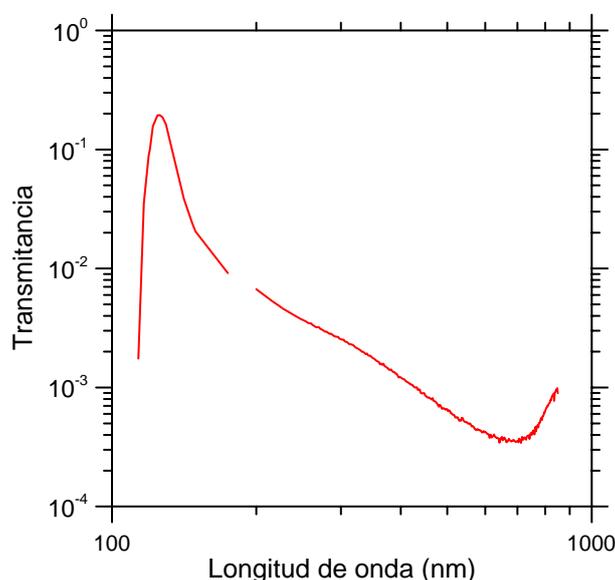


Figura 5.19. Transmitancia *ex situ* de un filtro MDMD preparado en GOLD compuesto por 4 láminas que alternan ETC–Al y ETC–MgF₂, en el FUV/EUV, UV cercano, visible e IR.

Los filtros con características más destacables de la literatura, aparte del filtro de Carruthers⁵⁵, de difícil aplicación práctica, están centrados en la longitud de onda 121.6 nm. La máxima transmitancia en esta longitud de onda se obtuvo en la referencia 43, con un valor de 0.25, y una anchura FWHM de 19 nm. En la referencia 50 se obtuvo, con la misma longitud de onda central, una transmitancia máxima de 0.15, y una anchura FWHM de 10 nm. Los que más destacan entre los filtros comerciales son los centrados en 120–122 nm, con transmitancias de pico garantizadas de 0.05, 0.10 y 0.15 y anchuras FWHM respectivas de 10, 15 y 20 nm.

De los filtros de la literatura, los de las referencias 43, 44 y 45 son también filtros de transmitancia Fabry-Perot con láminas de Al y MgF₂ centrados en longitudes de onda cercanas a 120 nm. De ellos, sólo el de la referencia 43 es un filtro de tipo MDMD, mientras que los otros están constituidos por la superposición de dos filtros Fabry-Perot protegidos con una lámina de MgF₂, lo que en la notación utilizada corresponde a la abreviatura (MDM)²D. Por lo tanto sólo podemos comparar la respuesta de los filtros de cuatro láminas obtenidos en este trabajo con el filtro de Malherbe y Guillard⁴³. Esta comparación no es inmediata porque los filtros de la literatura se depositaron sobre sustratos de LiF, la longitud de onda central no es totalmente coincidente y porque las medidas de la literatura no se realizaron *in situ*, ni

se especificó el periodo en el que habían estado expuestas a la atmósfera tras su preparación. En la tabla 5.1 se han resumido las características de los filtros de las figuras 5.18(a) y (b) determinadas tanto *in situ* como después de tres meses de almacenamiento en desecador en el caso del filtro de la figura 5.18(a), junto con los datos de la referencia 43. La anchura FWHM de los filtros de este trabajo es menor que la de los filtros de la literatura para un máximo de transmitancia similar, lo que podría deberse a unos espesores menores de las láminas de Al o a una menor rugosidad de las superficies de los filtros de este trabajo. Los filtros preparados en GOLD presentan también una anchura FWHM menor que la de los filtros comerciales con una transmitancia máxima similar.

	λ_c (nm)	T_{\max}	FWHM (nm)
Fig. 18(a), <i>in situ</i>	124.4	0.279	11.6
Fig. 18(a), 3 meses	124.4	0.194	14.8
Fig. 18(b), <i>in situ</i>	123.6	0.228	11.6
Malherbe y Guillard⁴³	121.6	0.250	19.0

Tabla 5.1. Resumen de las características de los filtros preparados en este trabajo, determinadas *in situ* y después de tres meses de almacenamiento en un desecador, y del filtro de Malherbe y Guillard⁴³.

5.3.3.II. Filtro con láminas de MgF₂ depositadas por IBS

En la sección 5.1 hemos visto que la absorción del MgF₂ depositado por IBS es algo menor que la del MgF₂ depositado por ETC en longitudes de onda en torno a 120 nm. Esta circunstancia ha motivado la preparación en este trabajo de filtros como los del apartado anterior en los que el MgF₂ se ha depositado por IBS. Las láminas de Al se han depositado por ETC, y los espesores de todas las láminas son iguales a los que se utilizaron en los filtros enteramente depositados por ETC de la sección anterior. Las condiciones de preparación fueron idénticas a las descritas en la sección 5.1.1 para las láminas de Al y en la sección 5.1.2 para las láminas de MgF₂. En la figura 5.20 se muestra la transmitancia de uno de los filtros preparados. Se han representado tanto la transmitancia del filtro depositado sobre el substrato como dicha transmitancia dividida por la transmitancia del substrato.

Si observamos la curva sin normalizar y la comparamos con los filtros preparados enteramente por evaporación, encontramos que la longitud de onda del máximo se ha desplazado a longitudes de onda menores (120 nm), aunque la

transmitancia máxima es considerablemente menor (0.12). La anchura a media altura es similar a las de los filtros anteriores (11.6 nm). El comportamiento de los filtros tras la exposición a la atmósfera fue similar al de los filtros totalmente depositados por evaporación, con una caída de transmitancia parecida y la misma recuperación después de realizar una limpieza iónica. Hasta donde sabemos esta es la primera vez que se deposita un filtro de estas características utilizando la técnica de *sputtering* para la preparación de las láminas de MgF_2 .

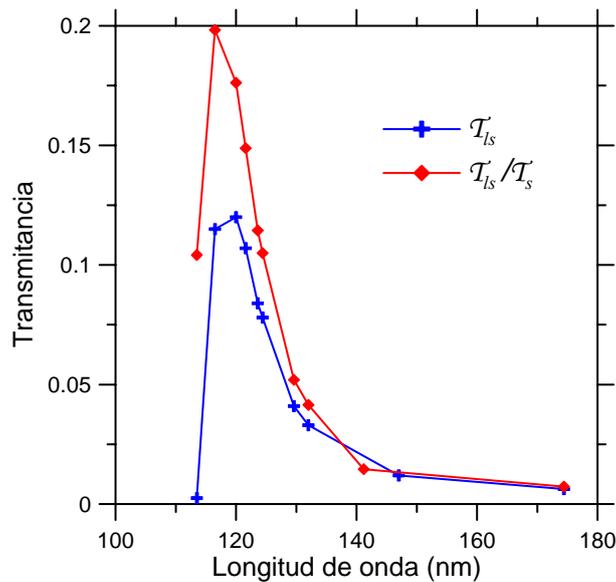


Figura 5.20. Transmitancia *in situ* de un filtro MDMD preparado en GOLD compuesto por 4 láminas que alternan ETC–Al e IBS– MgF_2 . Se ha representado la transmitancia del filtro sobre el sustrato sin dividir (T_{is}) y dividida por la transmitancia del sustrato (T_{is} / T_s).

Al dividir por la transmitancia del sustrato obtenemos una transmitancia máxima de 0.20, que es un valor alto si tenemos en cuenta que además está situado en 116.5 nm. La anchura FWHM es 11.8 nm. Como el sustrato de MgF_2 se hace más absorbente por debajo de 120 nm, la transmitancia del filtro disminuye más debido a la absorción del sustrato cuanto menor es la longitud de onda central del filtro. El desplazamiento de la transmitancia del filtro hacia longitudes de onda más cortas con el mismo espesor se puede atribuir o bien a un control pobre de los espesores o a un cambio en las constantes ópticas del MgF_2 depositado por IBS.

Para poder aprovechar el buen comportamiento de este tipo de filtros sería necesario investigar en el futuro estos filtros con más detenimiento, y estudiar la posible influencia de una mayor absorción de las láminas de MgF_2 debida a la inclusión de impurezas provenientes del gas de trabajo (Ar) o a una ligera oxidación de las láminas

de Al durante el traslado de éstas en UHV desde la CE hasta la CS, a lo que se sumaría el tiempo de permanencia del Al sin proteger en la CS hasta el comienzo de la deposición de MgF_2 . Cualquier procedimiento que disminuya las impurezas o la rugosidad podría dar lugar a filtros con IBS- MgF_2 de mejores características. También sería de interés investigar la posibilidad de utilizar sustratos de LiF en lugar de MgF_2 , que podrían desplazar en menor medida el máximo de transmitancia del filtro sin sustrato hacia longitudes de onda más largas (en este caso el desplazamiento ha sido desde 116.5 hasta 120 nm).

5.3.3.III. Filtro con lámina antirreflejante de MgF_2 de primer orden

El espesor de la última capa de MgF_2 que hemos utilizado en los filtros de las secciones anteriores corresponde al de una capa antirreflejante de segundo orden, es decir, su espesor corresponde al segundo valor más pequeño que produce un mínimo en la reflectancia del filtro, o de forma equivalente, un máximo en la transmitancia. En la figura 5.21 se muestra el cálculo de la transmitancia del filtro de cuatro capas con los espesores de las tres primeras láminas indicados al principio de esta sección y en función del espesor de la última de las láminas.

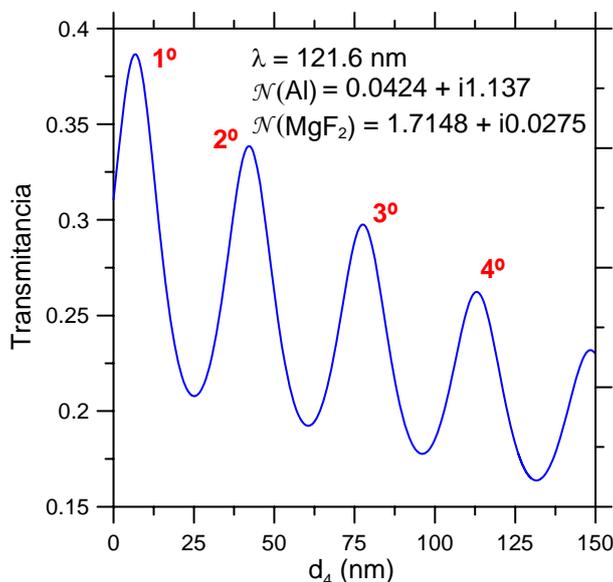


Figura 5.21. Cálculo de la transmitancia en 121.6 nm de un filtro compuesto por $\text{Al/MgF}_2/\text{Al/MgF}_2$. Los espesores de las láminas 1, 2 y 3 son 22.5, 13.4 y 27.5 nm. El espesor d_4 de la segunda lámina de MgF_2 es variable, y se representa en el eje de abscisas. Los índices de refracción utilizados se muestran en la figura. El máximo de transmitancia de segundo orden corresponde a un espesor de 42.2 nm.

En la gráfica anterior se observa que un espesor de 42.2 nm proporciona la segunda mayor transmitancia en 121.6 nm, aunque como sabemos el espesor que se adoptó finalmente es de 44.0 nm. Esto es así porque en el proceso de optimización de espesores se tiene en cuenta no sólo la transmitancia en el máximo, sino también la anchura del filtro. El primer máximo tiene lugar para un espesor de la lámina protectora de MgF_2 de ~ 7 nm. Como este valor es menor que el espesor mínimo de MgF_2 que según la literatura¹¹ asegura la protección del Al contra la oxidación (10 nm), resulta más seguro utilizar una lámina con el espesor correspondiente al segundo orden de interferencia.

Sin embargo, dado que la absorción del MgF_2 en lámina delgada no es despreciable en longitudes de onda cercanas a 120 nm, hemos depositado algunos filtros con 7 nm de MgF_2 en la capa más superficial para estudiar si el envejecimiento es mayor en este caso. En la figura 5.22 se muestra la transmitancia de dos filtros de estas características, con espesores nominales de 21.0 (Al), 13.4 (MgF_2), 24.0 (Al) y 7.0 (MgF_2) nm, y donde todos los materiales fueron depositados por evaporación térmica. Para determinar los espesores de las láminas se utilizó el mismo programa de optimización que se describió en la sección 5.3.2, pero sin restringir el espesor de la cuarta lámina a un valor mayor que 10 nm. Las diferencias observadas entre los dos filtros de la figura 5.22 se atribuyen de nuevo a diferencias en los substratos y a pequeños errores en los espesores. Las características *in situ* de los filtros son las siguientes: $\mathcal{T}_{\text{max}} = 0.260$, $\lambda_c = 123.6$ nm, FWHM = 11.3 nm y $\mathcal{T}_{\text{max}} = 0.197$, $\lambda_c = 120.0$ nm, FWHM = 12.0 nm. En la figura 5.22 se muestra también el envejecimiento del filtro de mayor transmitancia después de un almacenamiento en aire normal durante ~ 45 días.

Después de 45 días de almacenamiento en aire normal, obtuvimos un valor de transmitancia máxima de 0.207 en 121.6 nm, y una anchura a media altura de 11.8 nm. Esta respuesta es similar a la observada en el caso de los filtros con lámina antirreflejante de segundo orden. La mencionada recuperación tras la realización de una limpieza iónica fue también observada.

A pesar de lo prometedor de los datos de la figura 5.22, después de varios meses más de almacenamiento en un desecador todos los filtros que tenían una lámina antirreflejante de primer orden se deterioraron por la aparición de manchas en su superficie, que se podían observar incluso a simple vista, y que de momento no hemos

podido atribuir con certeza a ningún compuesto en particular. La naturaleza de este deterioro debe ser estudiada en profundidad en el futuro para determinar si es posible utilizar láminas protectoras de primer orden.

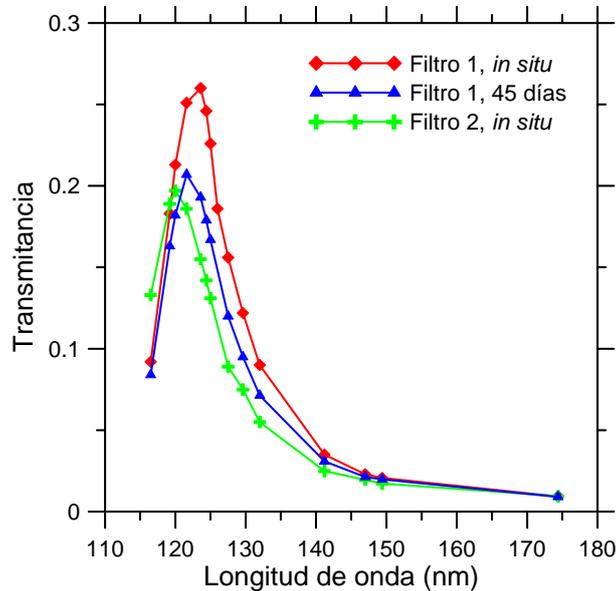


Figura 5.22. Transmancia de dos filtros MDMD preparados en GOLD compuestos por 4 láminas que alternan ETC–Al y ETC–MgF₂. El espesor de la lámina antirreflejante de MgF₂ es de primer orden. También se muestra la transmancia de uno de los filtros después de ~45 días de almacenamiento en aire normal.

5.3.3.IV. Filtro con dos cavidades o (MDM)²D

El diseño del filtro de tipo MDMD que hemos considerado previamente se puede modificar para conseguir un mejor rechazo de las longitudes de onda largas. Esto puede ser importante si en la aplicación en la que se vayan a usar los filtros existe un fondo muy intenso de radiación no deseada, por ejemplo en el visible. Esta situación es muy común en la toma de imágenes de objetos celestes, en particular del Sol. Una manera de aumentar el contraste consiste en superponer dos filtros MDM, de manera que la configuración del filtro sea MDMMDM o (MDM)². Como todo el conjunto ha de ser protegido con una lámina adicional de material dieléctrico, en realidad estos filtros tienen la configuración (MDM)²D.

La determinación de los espesores óptimos se realizó del mismo modo que en el caso de los filtros MDMD, obteniéndose unos valores de 15.0 (Al), 13.4 (MgF₂), 30.0 (Al), 13.4 (MgF₂), 15.0 (Al) y 7.0 (MgF₂) nm, comenzando por la lámina más cercana al sustrato, también de MgF₂ cristalino. Como vemos, las dos láminas consecutivas de Al (MM) se depositan como una sola lámina con espesor doble. En esta ocasión tanto

las láminas espaciadoras (que ahora son dos) como la lámina antirreflejante son de primer orden.

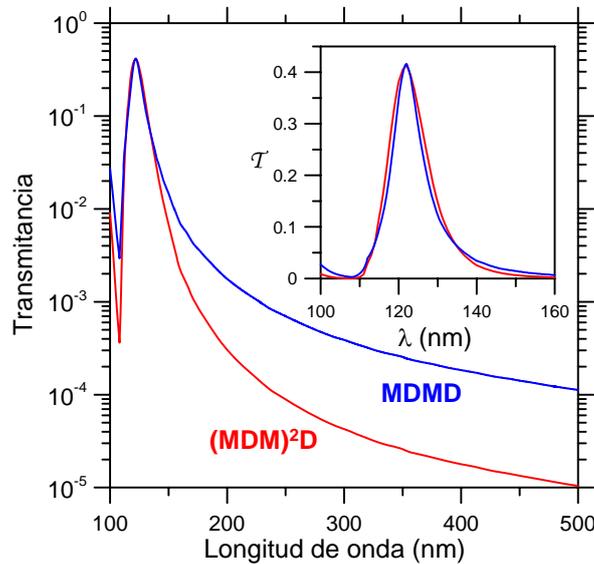


Figura 5.23. Transmitancia calculada de un filtro compuesto por seis láminas ((MDM)²D) y otro compuesto por cuatro (MDMD).

En la figura 5.23 se puede observar la transmitancia calculada de un filtro MDMD y de un filtro (MDM)²D. Los espesores del filtro de seis láminas son los que hemos señalado un poco más arriba, y los del filtro MDMD son de 22.5 (Al), 13.4 (MgF₂), 26.0 (Al) y 7.0 (MgF₂) nm. El espesor de Al se modificó ligeramente respecto del espesor utilizado en la sección 5.2.2.III para obtener la misma transmitancia máxima que el filtro de seis láminas. En la figura 5.23 observamos que aunque la transmitancia máxima y la anchura FWHM de los dos filtros son muy similares, el filtro (MDM)²D presenta un rechazo mucho mayor de las longitudes de onda largas. El contraste del filtro de seis láminas es $\sim 2.3 \times 10^4$, mientras que el del filtro de cuatro láminas es de $\sim 2.3 \times 10^3$, diez veces menor. La doble cavidad del filtro de seis láminas permite obtener una transmitancia en el máximo similar pero con un espesor total de Al mayor, que es lo que proporciona el mayor rechazo.

Hemos preparado filtros de tipo (MDM)²D de Al y MgF₂ mediante la técnica ETC, utilizando los mismos parámetros en la preparación que en los casos anteriores. En la figura 5.24 se ha representado gráficamente la transmitancia medida *in situ* en el FUV de uno de ellos. El filtro tiene una transmitancia máxima $\mathcal{T}_{\max} = 0.276$ centrada en $\lambda_c = 127.5$ nm y una anchura FWHM de 15.9 nm, por lo que no cumple los

requerimientos que habíamos establecido al principio del trabajo (máximo situado cerca de 120 nm, anchura lo menor posible) igual de bien que los filtros MDMD.

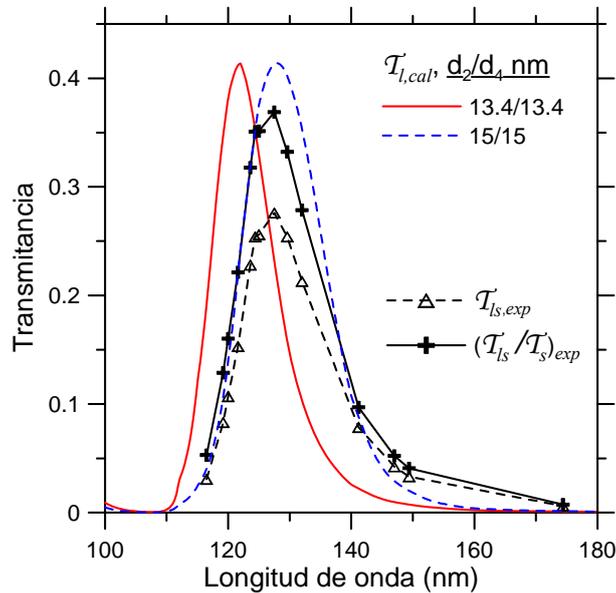


Figura 5.24. Transmitancia medida *in situ* de un filtro (MDM)²D preparado en GOLD compuesto por seis láminas que alternan ETC–Al y ETC–MgF₂, sin normalizar ($T_{l,exp}$) y normalizada utilizando la transmitancia del sustrato. ($(T_{l,exp} / T_s)_{exp}$). También se ha representado con líneas continuas la transmitancia calculada del filtro ($T_{l,cal}$) con los espesores del diseño original y con los espesores de las dos láminas de espaciador (d_2 y d_4) modificadas como se indica en la figura.

En la figura 5.24 también se ha representado la transmitancia del filtro después de ser dividida por la transmitancia del sustrato, lo que facilita la comparación de la transmitancia experimental con la calculada, y la transmitancia calculada utilizando los espesores de las láminas de espaciador originales y los que mejor ajustan la transmitancia experimental, que son ambos de 15 nm. Un error en los espesores de las láminas espaciadoras de 2 nm es posible. Aún así, el hipotético error del espesor explicaría el desplazamiento del máximo a longitudes de onda largas y el ensanchamiento del mismo, pero no puede explicar la mayor transmitancia en longitudes de onda largas. Un menor espesor de las láminas de Al, que explicaría el inferior rechazo, daría lugar a una mayor transmitancia en la banda de transmisión, y esto no se corresponde con el resultado obtenido. De hecho, con los resultados de la figura anterior, no obtenemos ningún beneficio al utilizar filtros (MDM)²D en cuanto al rechazo de las longitudes de onda largas en el FUV. La causa de esta falta de correspondencia entre cálculo y experimento, que probablemente esté relacionada con la existencia de errores en los espesores de las láminas depositadas, está aún por determinar.

5.3.3.V. Calentamiento de los filtros

La temperatura de los componentes de un instrumento espacial puede adquirir valores altos, dado que la disipación del calor acumulado debido a la irradiación solar se efectúa principalmente por radiación. Por lo tanto es importante conocer cómo el aumento de la temperatura de los filtros afecta a su transmitancia. En la literatura sobre filtros en el FUV, sólo hemos encontrado un trabajo⁴³ en el que se lleva a cabo el calentamiento de los filtros. En el estudio de fiabilidad que presentan los autores de dicho trabajo se incluye un apartado de pruebas de choque térmico (sin especificar si éstas se realizaron en vacío o no) en el que las muestras se calientan en varios ciclos consecutivos de 10 minutos a 333 K y 10 minutos a 293 K. Tras estas pruebas no se observó ninguna degradación en la transmitancia de los filtros. En GOLD hemos estudiado el comportamiento de los filtros después de incrementar la temperatura en UHV hasta valores más altos, de 570 y 640 K, durante una hora. El calentamiento de las muestras se realizó en la CE con ayuda de un calefactor consistente en un filamento arrollado alrededor de un núcleo toroidal de W situado a 4.5 cm de la muestra, y se controló con un termopar en contacto con el sustrato de la multicapa.

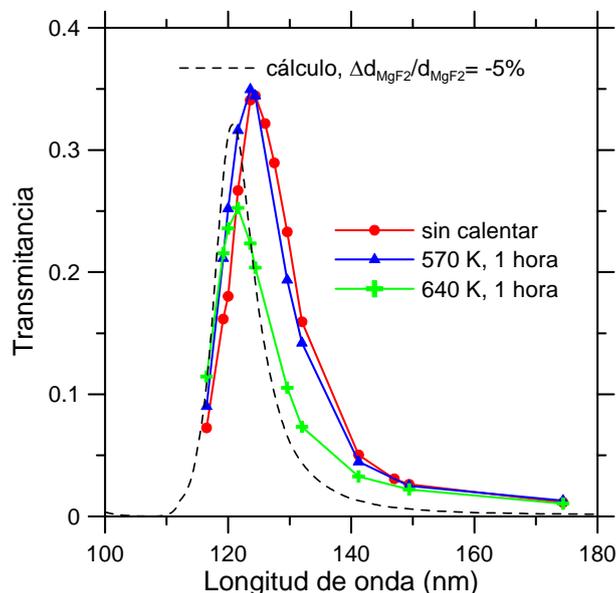


Figura 5.25. Efecto del calentamiento en UHV de la muestra de la figura 5.18(a) en la transmitancia del filtro.

En la figura 5.25 se muestra el efecto del calentamiento en la muestra de la figura 5.18(a), que era un filtro MDMD depositado enteramente por ETC. Se muestra la transmitancia dividida por la transmitancia del sustrato de la muestra antes de ser

calentada, después de un calentamiento de la muestra a 570 K y a 640 K, en ambos casos de una hora de duración. Tras el primer calentamiento se observó un desplazamiento de la longitud de onda central desde 124.4 hasta 123.6 nm. El máximo de transmitancia, de 0.279, permaneció invariable. La anchura a media altura pasó de ser 11.6 nm a 12 nm. Tras el segundo calentamiento, el máximo de transmitancia disminuyó hasta un valor de 0.195, y se desplazó a 121.6 nm, con una anchura a media altura de 11.7 nm. Hemos tratado de explicar este cambio en la longitud de onda central del filtro a través de una hipotética contracción de las láminas de MgF_2 producido por el calentamiento. En la figura 5.25 se ha representado también la transmitancia calculada para un filtro con los espesores de las láminas de MgF_2 reducidos en un 5% respecto de los del diseño inicial de la sección 5.3.2. Con esta reducción del espesor de las láminas de MgF_2 conseguimos reproducir la posición del máximo obtenido tras el segundo calentamiento, pero la transmitancia máxima del filtro experimental es menor que la del cálculo. Esto indica que el cambio en la transmitancia del filtro se debe a algo más que a una contracción en el espesor de las láminas de MgF_2 . Es posible que un aumento de la rugosidad del Al debido al aumento de la temperatura sea la causa de la disminución de transmitancia en el máximo y del aumento de la anchura FWHM.

Concluimos que la respuesta de los filtros de Al y MgF_2 apenas se modifica tras un aumento de su temperatura hasta ~ 570 K, que es una temperatura muy superior a la que se había mostrado en la literatura (333 K). Una temperatura de 640 K produce un claro desplazamiento de la longitud de onda central hacia longitudes de onda menores, y un empeoramiento de la transmitancia máxima y de la anchura FWHM del filtro.

5.4. Filtros de banda estrecha en el EUV: Multicapas de Al, Yb y SiO

La realización de imágenes de la atmósfera terrestre, de la atmósfera solar o de otros objetos celestes en bandas estrechas del EUV es de gran interés porque estas imágenes proporcionan información acerca de la distribución de las especies gaseosas presentes en dichos medios. Para llevar a cabo este tipo de medidas es necesario disponer de los filtros adecuados. Al igual que ocurría en el caso de los espejos de banda ancha, este problema ha de ser abordado de forma diferente en el EUV que en el FUV, UV o el visible debido al aumento de la absorción de los materiales a medida que disminuye la longitud de onda.

Como hemos visto en la sección 5.3, en el FUV la existencia de materiales relativamente transparentes ha hecho posible la utilización de filtros de tipo Fabry-Perot que trabajan en transmisión. Sin embargo, en el EUV la carencia absoluta de substratos convencionales transparentes implica que la utilización de filtros de transmisión está limitada al uso de láminas delgadas autosoportadas. Habitualmente este tipo de filtros está constituido por una sola lámina delgada de un material que tiene una banda de transmisión en el EUV, y que en ocasiones está sustentada por una rejilla metálica al estilo de los substratos de C descritos en la sección 2.1.6. Debido a que la mayoría de los materiales presentan mayor absorción en el EUV que en las regiones espectrales adyacentes, el desarrollo de este tipo de filtros está muy restringido. Algunos de los materiales que se utilizan en lámina delgada como filtros de transmisión en el EUV son el Al (con una región de transparencia localizada entre ~ 17 y 83 nm), el Si ($\sim 13 - 70$ nm) y el B ($6.8 - 11.6$ nm), por citar algunos ejemplos. Entre 50 y 105 nm, los materiales conocidos con ventanas de transmisión adecuadas son el In ($\sim 75 - 105$ nm⁶⁵), el Sn ($\sim 50 - 80$ nm⁶⁶) y el Pb ($\sim 70 - 90$ nm⁶⁷). Seely y Hunter³⁶ propusieron un filtro de transmisión autosoportado compuesto por tres láminas de In/MgF₂/In, pero este diseño no llegó a prepararse. En cualquier caso estos filtros autosoportados presentan el inconveniente de ser extremadamente frágiles, y a menudo también de tener una transmitancia baja y/o una anchura FWHM demasiado grande para determinadas aplicaciones.

En este trabajo nos hemos centrado en el estudio de filtros de reflexión, que presentan la selectividad espectral en su reflectancia, y que por lo tanto pueden ser

depositados sobre sustratos convencionales. Los filtros de reflexión presentan la ventaja de que al recubrir con ellos los elementos ópticos de un instrumento, éstos ejercen simultáneamente las funciones de elemento formador de imagen y de filtro. Debido a la alta absorción de los materiales, este tipo de recubrimientos no es tan eficiente entre 50 y 105 nm como en longitudes de onda menores, donde se han conseguido máximos de reflectancia muy altos y estrechos, como por ejemplo mediante el uso de multicapas de Mo y Si en torno a 13 nm⁶⁸. Por encima de esta longitud de onda, se han conseguido filtros de reflectancia estrechos en el intervalo entre 25 y 40 nm utilizando multicapas de SiC y Mg⁶⁹, y entre 35 y 50 nm utilizando Si y Sc⁷⁰. Como veremos a continuación, sólo unos pocos diseños se han propuesto hasta la fecha para obtener tanto una reflectancia como una transmitancia estrecha en torno a una longitud de onda comprendida entre 50 y 105 nm. De ahí la importancia de encontrar nuevas soluciones que permitan obtener filtros en este intervalo espectral.

5.4.1. Estado del arte de los filtros de banda estrecha en el EUV entre 50 y 105 nm

El desarrollo de recubrimientos ópticos para aplicaciones relacionadas con la obtención de imágenes de la atmósfera terrestre ha sido la principal motivación de los trabajos previos que hemos encontrado en la literatura. La utilidad de este tipo de recubrimientos se encuentra en la realización de imágenes de la radiación emitida por los iones OII en las capas altas de la atmósfera, que sirve como trazador de la densidad electrónica, parámetro que es importante para entender la dinámica de la ionosfera y la magnetosfera. El problema fundamental de este tipo de medidas es que simultáneamente a la emisión del OII se encuentran otras contribuciones provenientes de otras especies gaseosas, como las líneas de emisión de HeII en 30.4 nm, HeI en 58.4 nm, OI en 98.9 nm, HI en 102.6 nm y sobre todo la comentada línea Lyman α del H, cuya intensidad puede ser dos órdenes de magnitud mayor que la intensidad de la línea del OII³⁶.

En algunos de los diseños que se han propuesto y preparado^{37,71} se buscaba conseguir una alta reflectancia en la línea del OII situada en 83.4 nm y una baja reflectancia en la línea Lyman α del H situada en 121.6 nm, sin tener en cuenta la dependencia de la misma con la longitud de onda en el resto del intervalo FUV/EUV. Los filtros consistían en tres láminas de Al, MgF₂ y Ni³⁷ o de Al, MgF₂ y Mo⁷¹ (desde el sustrato hasta el exterior). Chakrabarti *et al.*³⁷ diseñaron y prepararon también un filtro

de tres láminas de Al, In y SiO₂ que dio resultados negativos. Edelstein⁷² diseñó varios recubrimientos con un objetivo similar al del caso anterior excepto en que la longitud de onda de máxima reflectancia era en ese caso la línea 102.6 nm del HI. Estos recubrimientos consistieron en una lámina interior de Al, una segunda de LiF y una lámina superficial de SiO₂, Al₂O₃ o Au. El autor también propuso un filtro con cinco láminas de Al, LiF, Si, LiF y SiO₂, que no llegó a prepararse. Seely y Hunter³⁶ propusieron recubrimientos del mismo tipo que, combinados con un filtro de transmisión y un fotocátodo interferencial, presentaban una banda estrecha en torno a 83.4 nm. Sin embargo, en este caso el trabajo se limitó a diseñar los recubrimientos, que no llegaron a prepararse. El filtro de reflectancia constaba de tres láminas de Al, MgF₂ y Si ó SiC.

En cuanto a los escasos trabajos en los que se han preparado filtros de reflexión de banda estrecha entre 50 y 105 nm, Windt *et al.*⁷³ diseñaron y prepararon multicapas compuestas por Tb y Si o Tb y SiC optimizadas para tener el máximo de reflectancia en torno a 60 nm. Seely *et al.*⁷⁴ prepararon multicapas de B₄C/La, Si/Tb y SiC/Tb centradas en 92.5 nm en el caso de la primera de ellas y en torno a 60 nm en los dos últimos casos. Kjornrattanawanich *et al.*⁷⁵ prepararon multicapas de Si/Nd y Si/Gd también diseñadas para tener un máximo de reflectancia en torno a 60 nm. Además, depositaron multicapas con barreras formadas por entre 0.5 y 1.5 nm de Si₃N₄ y B₄C para evitar la difusión de los materiales en las interfaces de separación.

5.4.2. Diseño de los filtros

- *Selección de los materiales:*

El objetivo final es el desarrollo de filtros de reflexión de paso de banda centrados en torno a 83.4 nm, que tengan una eficiencia óptima en cuanto a la reflectancia en la longitud de onda central, la anchura FWHM y el rechazo fuera de banda. Sin embargo, para seleccionar los materiales más adecuados se han tenido en cuenta las propiedades ópticas de un conjunto de materiales principalmente en dos longitudes de onda, 83.4 nm y 121.6 nm. En la última parte del diseño, en la que se determinan el número de láminas que componen el filtro y sus espesores, se ha calculado la reflectancia del filtro en todo el intervalo espectral comprendido entre 50 y 200 nm.

En las figuras 5.26(a) y (b) se han representado en el plano (n, k) las constantes ópticas de un conjunto de materiales candidatos, en 83.4 nm y en 121.6 nm, respectivamente. Las constantes ópticas de SiC, Sc, Yb, Ce, B y SiO provienen de este trabajo. Utilizando estas constantes ópticas y las ecuaciones de la sección 3.1 se puede calcular la reflectancia de los materiales. El material que tiene mayor reflectancia en 83.4 nm es el Al, con un valor comprendido entre 0.60 y 0.70. Por lo tanto hemos elegido el Al como primer constituyente de la multicapa.

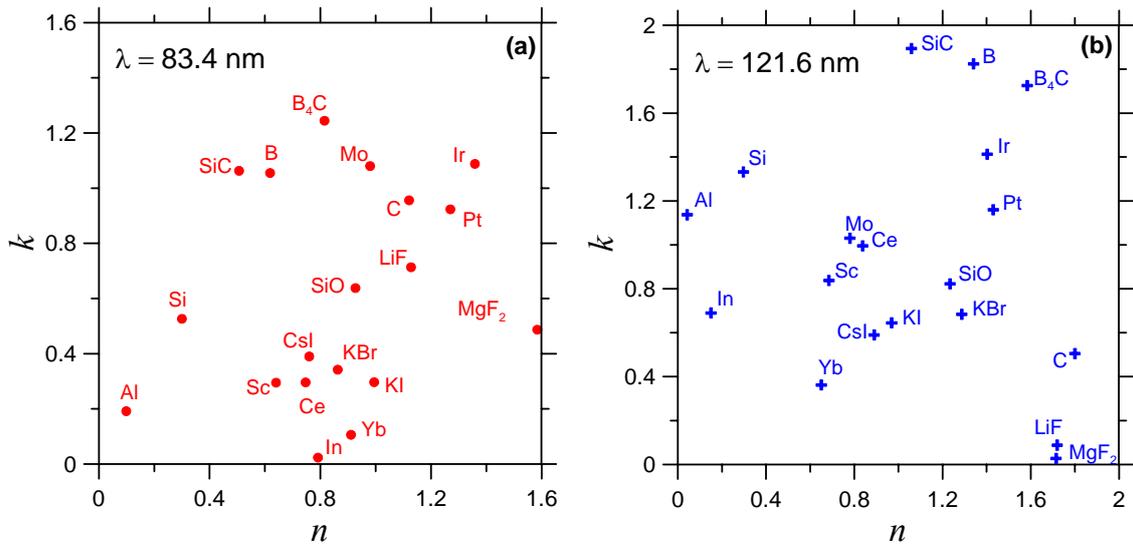


Figura 5.26. Constantes ópticas de distintos materiales de uso común en el FUV/EUV, en longitudes de onda de (a) 83.4 nm y (b) 121.6 nm.

El Al ha de ser recubierto con un material apropiado para evitar su oxidación y disminuir la reflectancia del filtro fuera de banda, ya que por ejemplo en 121.6 nm la reflectancia del Al es ~ 0.90 . La elección de este material se realiza en función de su transparencia en 83.4 nm, ya que cuanto más transparente sea el material, mejor se podrá aprovechar la alta reflectancia del Al. Los materiales que tienen el coeficiente de extinción más pequeño en 83.4 nm, aparte del propio Al, son el In ($k \cong 0.023$), el Yb ($k \cong 0.11$), el Sc ($k \cong 0.295$) y el Ce ($k \cong 0.296$). La idoneidad de estos materiales también depende de sus propiedades ópticas fuera de banda, ya que la reflectancia del conjunto final ha de ser lo menor posible fuera del máximo de reflectancia. En la figura 5.27 se ha representado el cálculo de la reflectancia de una lámina de In, Yb, Sc o Ce depositada sobre un sustrato de Al en función del espesor de la lámina y en las longitudes de onda 83.4 y 121.6 nm. Como dijimos antes, para simplificar el problema de la selección de materiales hemos tomado como referencia de las longitudes de onda

fuera de banda la línea situada en 121.6 nm, aunque en la siguiente fase del diseño calcularemos la reflectancia del filtro en todo el intervalo espectral entre 50 y 200 nm. Observamos que la lámina de Yb es la única entre los cuatro materiales candidatos que proporciona una reflectancia mayor en 83.4 nm que en 121.6 nm, y que esto se produce para un espesor por encima de ~25 nm.

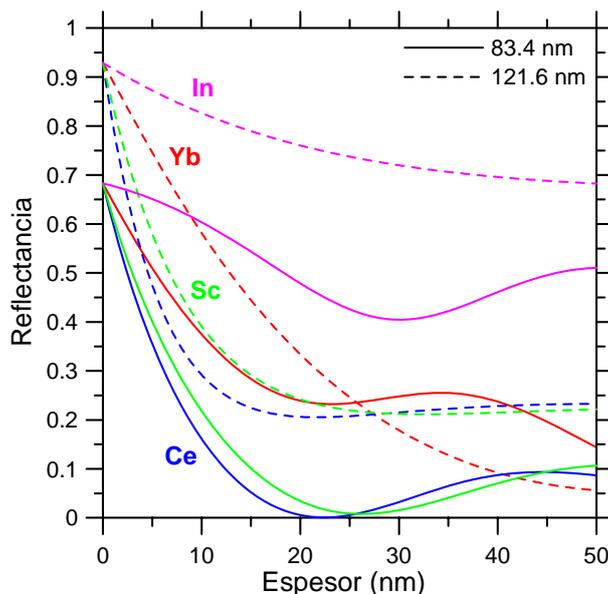
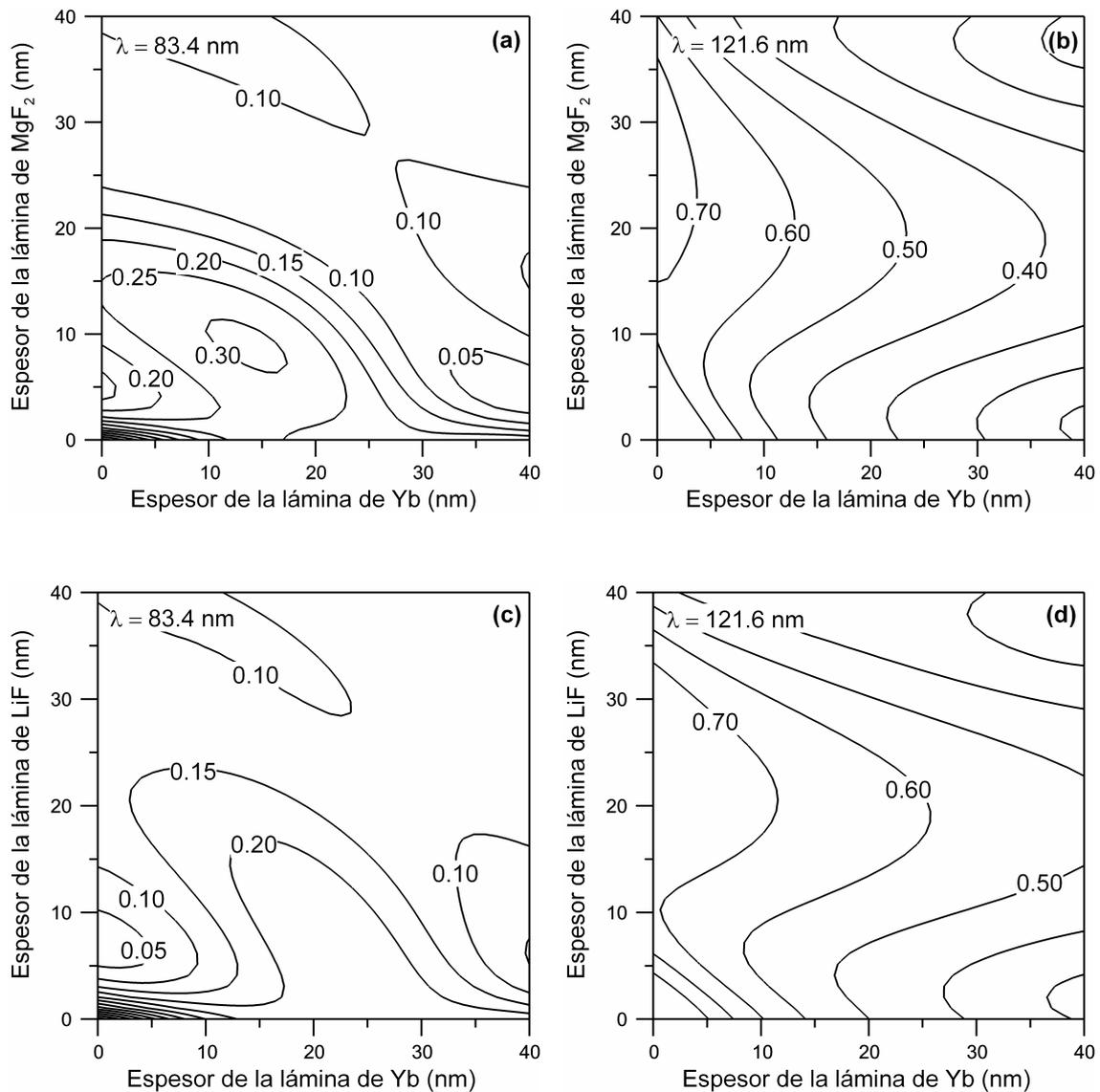


Figura 5.27. Reflectancia de una lámina de In, Yb, Sc o Ce sobre un sustrato de Al en función del espesor de la lámina en las longitudes de onda 83.4 y 121.6 nm.

A continuación debemos encontrar una lámina protectora que, además de ser estable en contacto con la atmósfera, haga disminuir aún más la reflectancia del recubrimiento en 121.6 nm. Como se dijo en el apartado 4.2.2, el Yb es un material altamente reactivo. Los materiales candidatos como lámina protectora tendrán que ser estables en contacto con la atmósfera y proporcionar la protección suficiente a la lámina de Yb. Esto equivale a utilizar un espesor de la lámina protectora que sea lo suficientemente grande. Hemos considerado láminas protectoras de MgF_2 , LiF, SiC, C y SiO. En las figuras 5.28(a) – (j) se han representado las curvas de isorreflectancia correspondientes a una multicapa compuesta por, desde el interior hacia la superficie, un sustrato de Al, una lámina de Yb de espesor variable y una lámina de MgF_2 , LiF, SiC, C o SiO de espesor también variable. Para cada uno de los materiales protectores se ha representado la reflectancia en 83.4 y en 121.6 nm. La reflectancia más alta en 83.4 nm, con unos espesores suficientemente grandes para proteger tanto al Al como al Yb, se consigue con la lámina de SiC (figura 5.28(e)) de espesor entre ~10 y 35 nm (este valor depende del espesor de la lámina de Yb). Sin embargo, la reflectancia en 121.6 nm

(figura 5.28(f)) es demasiado grande como para obtener un recubrimiento selectivo. La siguiente lámina protectora que proporciona la mayor reflectancia en 83.4 nm es una lámina de MgF_2 (figura 5.28(a)), para unos espesores de 15 nm de Yb y 9 nm de MgF_2 . Esta reflectancia llega a ser del 37.4%. Le siguen las multicapas protegidas con láminas de C y SiO (figuras 5.28(g) e (i)), con reflectancias máximas del 34.2% y el 30.8%, respectivamente. Los espesores que proporcionan la reflectancia máxima son de 22 nm de Yb y 8 nm de C y de 22 nm de Yb y 9 nm de SiO . Por último, la multicapa protegida con una lámina de LiF (figura 5.28 (c)) proporciona la reflectancia más baja en 83.4 nm.



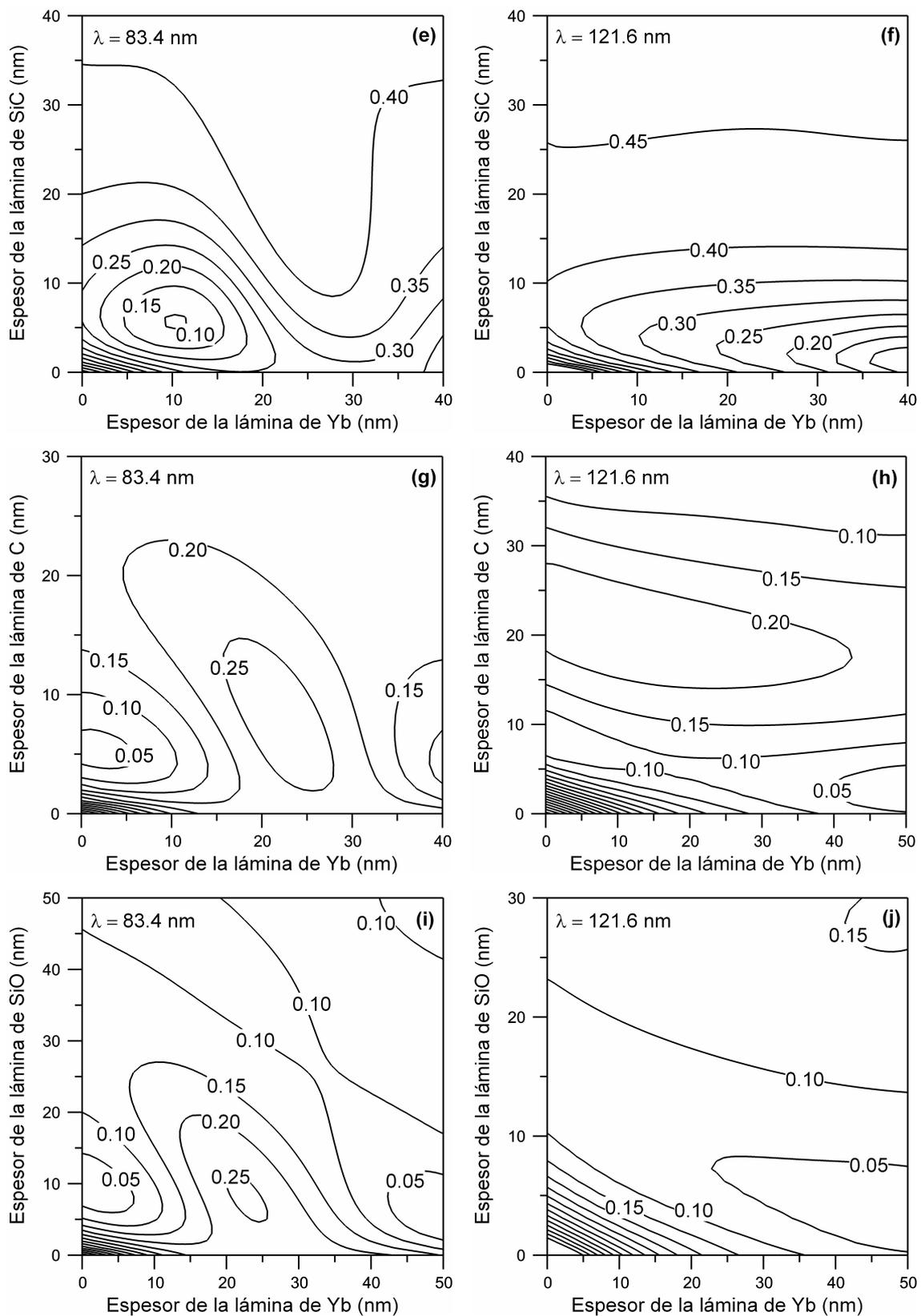


Figura 5.28. Reflectancia calculada de una multicapa formada por un sustrato de Al, una lámina de Yb, y una lámina protectora de: (a) y (b): MgF_2 , (c) y (d): LiF, (e) y (f): SiC, (g) y (h): C y (i) y (j): SiO. La reflectancia se representa en cada caso en función del espesor de la lámina de Yb en el eje de abscisas y de la lámina protectora en el eje de ordenadas, en dos longitudes de onda: 83.4 y 121.6 nm

Tanto en el caso del MgF_2 como en el del LiF la reflectancia en 121.6 nm es considerablemente mayor que la reflectancia máxima en 83.4 nm. En el caso del recubrimiento con lámina de C, la reflectancia en 121.6 nm para los espesores que dan el máximo de reflectancia en 83.4 nm es de ~ 0.10 . En cambio, el recubrimiento con SiO proporciona un rechazo de la radiación de 121.6 nm mucho mejor, con una reflectancia de ~ 0.01 . Por eso escogimos el SiO como material protector de nuestro filtro.

- *Determinación del número de láminas y de los espesores óptimos:*

Una vez elegida la lámina protectora, se añadió una lámina adicional de Yb debajo de la lámina de Al para disminuir en lo posible la reflectancia por debajo de ~ 75 nm. Esta modificación de la reflectancia al añadir una lámina de Yb es posible sólo en longitudes de onda cortas porque en esa región espectral el Al es relativamente transparente. En el cálculo de la reflectancia del filtro la inclusión de una lámina adicional de Al debajo de todas las láminas no proporcionaba ningún aumento de la reflectancia, por lo que ya no se añadieron más láminas al recubrimiento. En la figura 5.29 se puede ver un esquema de la multicapa.

Como el número de láminas del filtro es reducido, hemos podido determinar los espesores óptimos utilizando un método de prueba y error, en el que se calcula la reflectancia del filtro en todo el intervalo espectral entre 50 y 200 nm y se buscan los espesores que proporcionan un máximo de reflectancia estrecho y un buen rechazo fuera de banda. Este proceso se simplifica si tenemos en cuenta que el espesor de la lámina más interna de Yb apenas tiene ningún efecto en la reflectancia en longitudes de onda mayores que 75 nm.



Figura 5.29. Esquema del filtro para el EUV compuesto por cuatro láminas de Yb, Al, Yb y SiO depositadas sobre un sustrato de vidrio.

No hemos encontrado datos en la literatura acerca del espesor mínimo que debe tener una lámina de SiO para proteger adecuadamente un material muy reactivo como el Yb. Así, hemos supuesto que una lámina de SiO de ~ 10 nm debería constituir una

protección suficiente. La exactitud de esta suposición deberá ser comprobada en el futuro a través del análisis de la composición de muestras envejecidas que se hayan preparado con láminas protectoras de SiO de distintos espesores.

Finalmente, se obtuvieron unos espesores óptimos de 6 nm para la lámina más interna de Yb, de 50 nm para la lámina de Al, de 26 nm para la lámina más superficial de Yb y de 9 nm para la lámina protectora de SiO. En el proceso de optimización de los espesores observamos que un espesor de la lámina protectora de SiO algo menor que 9 nm proporciona un rechazo algo mayor en longitudes de onda más largas que la correspondiente al máximo de reflectancia. Sin embargo, la incertidumbre acerca de si una lámina tan fina protegería la lámina de Yb nos llevó a utilizar un espesor de SiO un poco mayor que el óptimo. Las constantes ópticas del SiO que hemos utilizado en los cálculos de reflectancia provienen de este mismo trabajo, sección 4.2.5. Las del Yb provienen del trabajo de Larruquert et al.⁶¹, y las del Al de las referencias citadas anteriormente^{12,13,29}.

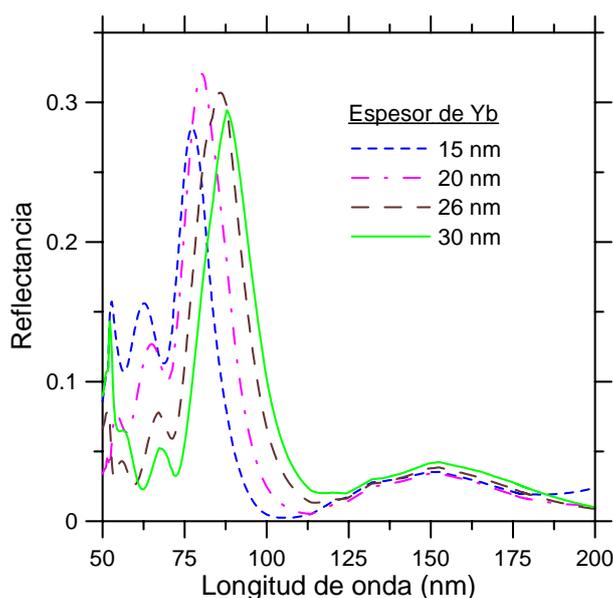


Figura 5.30. Reflectancia calculada en incidencia normal en función de la longitud de onda de un filtro como el de la figura 5.29 para distintos espesores de la lámina más externa de Yb. Los espesores del resto de las láminas son de 6 nm de Yb, 50 nm de Al y 9 nm de SiO.

La variación del espesor de la lámina más externa de Yb produce el desplazamiento del máximo de transmitancia, por lo que estos filtros se pueden sintonizar en cierta medida a través de variaciones del espesor de dicha lámina. En la figura 5.30 se muestra esta variación para algunos espesores de la lámina más externa de Yb. El aumento del espesor de Al produce el estrechamiento del máximo y el

desplazamiento de la longitud de onda de reflectancia máxima hacia valores más altos. La reflectancia teórica del recubrimiento presenta un máximo en 85.6 nm, con un valor del 29.6% y una anchura FWHM de 19 nm. La reflectancia calculada en 121.6 nm es del 1.6%.

5.4.3. Preparación y caracterización de las multicapas

Todas las láminas que componen la multicapa fueron depositadas por ETC en la CE del equipo descrito en la sección 2.2.1. Los detalles concernientes a la preparación de las láminas de Al y SiO se expusieron en las secciones 5.1 y 4.2.5, respectivamente. En cuanto al Yb, utilizamos una cestilla de Ta, y la presión durante las evaporaciones se mantuvo entre 10^{-5} y 5×10^{-5} Pa. El ritmo de deposición fue de entre 0.2 y 0.6 nm/s. El Yb provenía de la casa Sigma-Aldrich y tenía una pureza del 99.9%. El tiempo transcurrido entre la deposición de una lámina y la siguiente se redujo al mínimo posible (~ 2 minutos) para disminuir la posibilidad de reacción de los materiales con los gases residuales de la cámara de UHV. Los substratos utilizados fueron los de vidrio descritos en la sección 2.1.2.

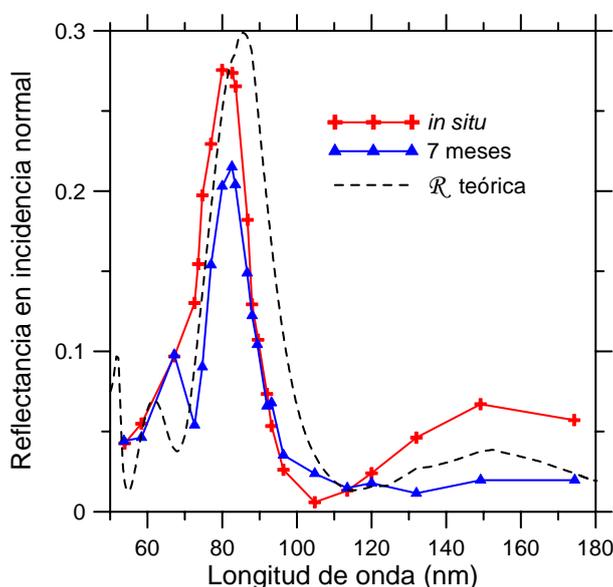


Figura 5.31. Reflectancia en incidencia cuasi-normal (5°) de un filtro de Al, Yb y SiO preparado y caracterizado en GOLD. Se muestran las medidas realizadas *in situ* y tras 7 meses de exposición a aire. También se ha representado la reflectancia calculada del filtro.

En la figura 5.31 se muestra la reflectancia en incidencia cuasi-normal (5°) de una de las muestras medida *in situ* y después de 7 meses de exposición a aire. También

se ha representado la reflectancia calculada del filtro. Si comparamos la reflectancia medida *in situ* con la reflectancia teórica observamos que existen diferencias tanto en la posición y altura del máximo como en la anchura FWHM. El filtro experimental está centrado en 80 nm, tiene una reflectancia máxima del 27.6% y una anchura FWHM de 14.5 nm, mientras que el cálculo predecía un máximo en 85.6 nm, con un valor del 29.6% y una anchura FWHM de 19 nm. Es de destacar que el máximo experimental de reflectancia es casi tan alto como el valor predicho por el cálculo. Las diferencias entre la reflectancia del filtro calculada y experimental se pueden deber, como en los casos anteriores, a desviaciones de los espesores.

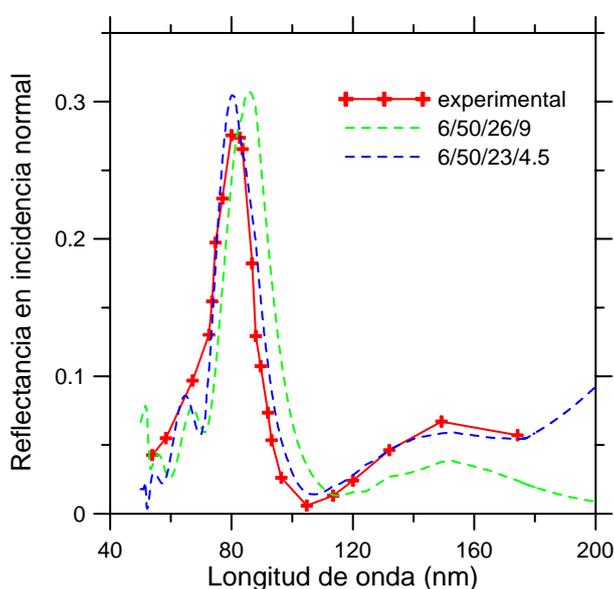


Figura 5.32. Reflectancia en incidencia cuasi-normal de un filtro de Yb, Al y SiO determinada experimentalmente y calculada utilizando distintos espesores, indicados en nm en la figura.

En la figura 5.32 se ha representado la reflectancia experimental del filtro de la figura 5.31 junto con la reflectancia calculada utilizando los espesores del diseño y unos espesores de 4.5 nm para la lámina de SiO y 23 nm para la lámina más superficial de Yb, con los que hemos obtenido una reflectancia más parecida a la reflectancia experimental. No podemos descartar que la existencia de contaminación, en particular del Yb que es extremadamente reactivo⁶¹, o de rugosidad sea en parte responsable de la desviación respecto de los datos calculados.

En la figura 5.31 hemos visto que tras 7 meses de almacenamiento en aire normal la reflectancia del filtro se ha modificado apreciablemente, si bien mantiene unas propiedades notables como filtro. El máximo pasó de ser del 27.6% en 80 nm al 21.5% en 82.6 nm. La anchura FWHM disminuyó ligeramente, desde 14.5 a 14 nm.

Esta degradación de la reflectancia podría deberse a la utilización de una lámina tan fina de SiO, que con un espesor estimado anteriormente en sólo 4.5 nm, podría ser demasiado fina para evitar la contaminación de la lámina subyacente de Yb.

En la figura 5.33 se ha representado la respuesta medida *in situ* del filtro de reflexión preparado en este trabajo junto con los filtros centrados en una longitud de onda similar que se habían preparado previamente en la literatura. Los datos de esta figura constituyen toda la información que hemos podido encontrar de filtros de banda estrecha que hayan superado la fase de diseño y que estén centrados cerca de 83.4 nm.

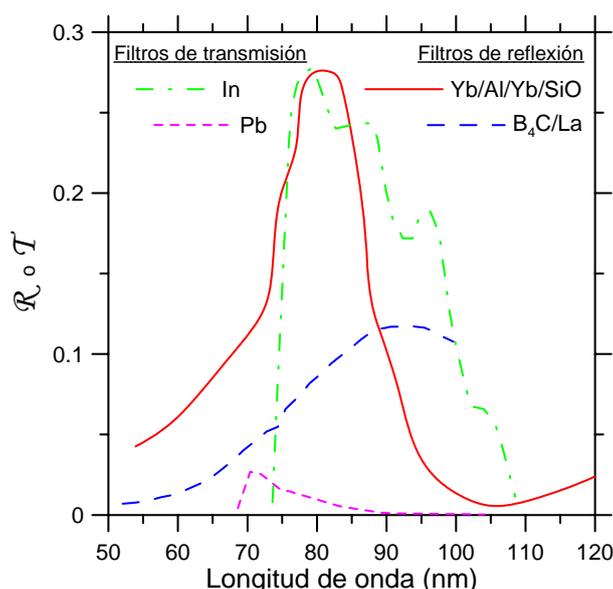


Figura 5.33. Reflectancia en incidencia normal o transmitancia de varios filtros, procedentes de este trabajo (filtro de reflexión Yb/Al/Yb/SiO) y de la literatura. Todos los valores son experimentales. Los datos del filtro de transmisión de In corresponden a una lámina de 156 nm y provienen de la referencia 65. Los datos del filtro de transmisión de Pb corresponden a una lámina de 99 nm y provienen de la referencia 67. El filtro de reflexión de B₄C y La procede de la referencia 75.

El nuevo filtro que hemos preparado presenta un valor máximo de reflectancia que es similar a la transmitancia del filtro de In⁶⁵ pero con una anchura FWHM mucho menor, que es de 23.5 nm para el filtro de In frente a 14.5 nm para el filtro de reflexión. El otro filtro de transmisión centrado cerca de 83 nm está formado por una lámina delgada de Pb⁶⁷. En este caso el máximo de transmitancia se encuentra en una longitud de onda bastante menor, 70.4 nm, y la transmitancia del filtro toma valores muy pequeños. Sólo uno de los filtros de reflexión que se han propuesto hasta la fecha⁷⁵ tiene un máximo de reflectancia relativamente cercano a 80 nm. Este filtro está compuesto por láminas de B₄C y La. Sin embargo, el máximo de reflectancia de ese filtro es mucho menor que el del filtro de este trabajo (12% frente a 27.6% *in situ* y frente a 21.5% en el

caso del filtro expuesto durante 7 meses a aire normal). Además, la anchura FWHM no se puede calcular en el filtro de la referencia 75 porque no se proporciona la reflectancia en toda la banda.

En la figura 5.34 se puede ver el resultado de recubrir varias superficies reflectantes de un hipotético instrumento con el filtro que hemos preparado, de modo que el efecto selectivo se potencia con las reflexiones sucesivas. Se puede conseguir de esta manera un gran rechazo fuera de banda con una eficiencia total en la longitud de onda central de un 8% para el caso de 2 reflexiones y del 2% para el caso de 3 reflexiones.

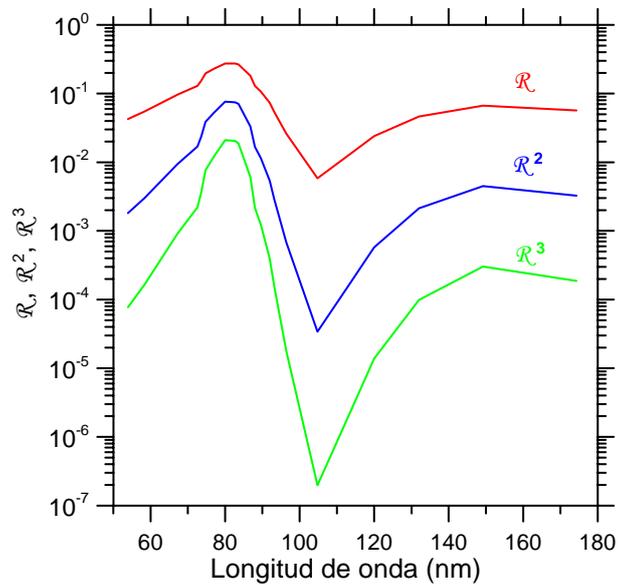


Figura 5.34. Reflectancia en incidencia normal del filtro de Yb/Al/Yb/SiO de la figura 5.31 medida *in situ*, así como su cuadrado y su cubo.

Referencias

- ¹ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings with high reflectance in the extreme-ultraviolet spectral range of 50 to 121.6 nm", *Appl. Opt.* **38**, 1231-1236 (1999).
- ² G. Hass, R. Tousey, "Reflecting coatings for the extreme ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **49**, 593-602 (1959).
- ³ W.R. Hunter, J.F. Osantowski, 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**, 540-544 (1971).
- ⁴ P. H. Berning, G. Hass, R. P. Madden, "Reflectance-increasing coatings for the vacuum ultraviolet and their applications", *J. Opt. Soc. Am.* **50**, 586-597 (1960).
- ⁵ D. W. Angel, W. R. Hunter, R. Tousey, G. Hass, "Extreme ultraviolet reflectance of LiF-coated aluminum mirrors", *J. Opt. Soc. Am.* **51**, 913-914 (1961).
- ⁶ S. Ogura, H.A. Macleod, "Water sorption phenomena in optical thin films", *Thin Solid Films* **34**, 371-375 (1976).
- ⁷ H.K. Pulker, E. Jung, "Correlation between film structure and sorption behaviour of vapour deposited ZnS, cryolite and MgF₂ films", *Thin Solid Films* **9**, 57-66 (1971).
- ⁸ S. Ogura, N. Sugawara, R. Hiraga, "Refractive index and packing density for MgF₂ films: correlation of temperature dependence with water sorption", *Thin Solid Films* **30**, 3-10 (1975).
- ⁹ P. Maier-Komor, R. Gernhäuser, J. Wieser, A. Ulrich, "Experience with the UHV box coater and the evaporation procedure for VUV reflective coatings on the HADES RICH mirror", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **438**, 152-162 (1999).
- ¹⁰ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Empirical relations among scattering, roughness parameters, and thickness of aluminum films", *Appl. Opt.* **32**, 6341-6346 (1993).
- ¹¹ L. R. Canfield, G. Hass, J. E. Waylonis, "Further studies on MgF₂-overcoated aluminium mirrors with highest reflectance in the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **5**, 45-50 (1966).
- ¹² E. Shiles, T. Sasaki, M. Inokuti, D. Y. Smith, "Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: applications to aluminium", *Phys. Rev. B* **22**, 1612-1628 (1980).
- ¹³ E. D. Palik, "Handbook of optical constants of solids", Academic Press, Orlando, 1985.
- ¹⁴ R. A. M. Keski-Kuha.
- ¹⁵ G. Hass, W. R. Hunter, R. Tousey, "Influence of purity, substrate temperature, and aging conditions on the extreme ultraviolet reflectance of evaporated aluminum", *J. Opt. Soc. Am.* **47**, 1070-1073 (1957).
- ¹⁶ A. P. Bradford, G. Hass, J. F. Osantowski, A. R. Toft, "Preparation of mirror coatings for the vacuum ultraviolet in a 2-m evaporator", *Appl. Opt.* **8**, 1183-1189 (1969).
- ¹⁷ J. B. Kortright, D. L. Windt, "Amorphous silicon carbide coatings for extreme ultraviolet optics", *Appl. Opt.* **27**, 2841-2846 (1988).
- ¹⁸ R. A. M. Keski-Kuha, J. F. Osantowski, H. Herzig, J. S. Gum, A. R. Toft, "Normal incidence reflectance of ion beam deposited SiC films in the EUV", *Appl. Opt.* **27**, 2815-2816 (1988).
- ¹⁹ G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, "Ion-beam-deposited boron carbide coatings for extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **33**, 5962-5963 (1994).
- ²⁰ J. S. Edmonds, C. N. Malde', S. J. B. Corrigan, "Measurements of the far ultraviolet reflectivity of evaporated aluminium films under exposure to O₂, H₂O, CO, and CO₂", *Vacuum* **40**, 471-475 (1990).
- ²¹ 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).
- ²² T. Kiyota, S. Toyoda, K. Tamagawa, H. Yamakawa, "Aluminum film deposition using an ultrahigh-vacuum sputtering system", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 930-934 (1993).
- ²³ J. B. Kortright, "Multilayer reflectors for the extreme ultraviolet spectral region", *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **246**, 344-347 (1986).
- ²⁴ D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes", *Met. Finish.* **100**, 394-408 (2002).
- ²⁵ L. Martinu, H. Biederman, L. Holland, "Thin films prepared by sputtering MgF₂ in an rf planar magnetron", *Vacuum* **35**, 531-535 (1985).
- ²⁶ T. H. Allen, J. P. Lehan, L. C. McIntyre, Jr, "Ion-beam-sputtered metal fluorides", in *Optical Thin Films III: New Developments*, R. I. Seddon, Ed., *Proc. SPIE* **1323**, 277-290 (1990).
- ²⁷ E. Quesnel, L. Dumas, D. Jacob, F. Peiró, "Optical and microstructural properties of MgF₂ UV coatings grown by ion beam sputtering process", *J. Vac. Sci. Technol. A* **18**, 2869-2876 (2000).
- ²⁸ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Far ultraviolet optical properties of MgF₂ films deposited by ion-beam sputtering and their application as protective coatings for Al", *Opt. Commun.* **215**, 93-99, (2003).

- ²⁹ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Far UV reflectance measurements and optical constants of unoxidized Al films", *Appl. Opt.* **34**, 4892-4899 (1995).
- ³⁰ G. Hass, 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).
- ³¹ J. I. Larruquert, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, "Degradation of far ultraviolet reflectance of aluminum films exposed to atomic oxygen. In-orbit coating application", *Opt. Comm.* **124**, 208-215 (1996).
- ³² P. Croce, "Sur l'effet des couches très minces et des rugosités sur la réflexion, la transmission et la diffusion de la lumière par un dioptre", *J. Opt.* **8**, 127-139 (1977).
- ³³ J. G. Endriz, W. E. Spicer, "Study of aluminum films. I. Optical studies of reflectance drops and surface oscillations on controlled-roughness films", *Phys. Rev. B* **4**, 4144-4158 (1971).
- ³⁴ E. Kretschmann, E. Kröger, "Reflection and transmission of light by a rough surface, including results for surface-plasmon effects", *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 150-154 (1975).
- ³⁵ G. M. Blumenstock, R. A. M. Keski-Kuha, "Ion-beam deposited boron carbide coatings for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **33** 5962-5963 (1994).
- ³⁶ J. F. Seely, W. R. Hunter, "Thin film interference optics for imaging the OII 834-Å airglow", *Appl. Opt.* **30**, 2788-2794 (1991).
- ³⁷ S. Chakrabarti, J. Edelstein, R. A. M. Keski-Kuha, "Reflective coating of 834 Å for imaging O⁺ ions", *Opt. Eng.* **33**, 409-413 (1994).
- ³⁸ F. Bridou, M. Cuniot-Ponsard, J. M. Desvignes, I. Maksimovic, P. Lemaire, "VUV mirrors for the (80 – 200 nm) spectral range", *Proc. SPIE* **5250**, 627-636 (2004).
- ³⁹ M. Fernández-Perea, J. A. Méndez, J. A. Aznárez, J. I. Larruquert, "Filtros para el World Space Observatory", en el Capítulo 4 de *El proyecto observatorio especial mundial ultravioleta – España*, Editoras: Ana I. Gómez de Castro, Eva Verdugo, Editorial Complutense (2005).
- ⁴⁰ A. I. Gómez de Castro, W. Wamsteker, M. Barstow, N. Brosch, N. Kappelmann, W. Kollatschny, D. de Martino, I. Pagano, A. Lecavelier des Etangs, D. Ehenreich, D. Reimers, R. González, F. Najarro, J. Linsky, "Fundamental problems in astrophysics", *Astrophys. Space Sci.* **303**, 133-145 (2006).
- ⁴¹ P. W. Baumeister, "Bandpass filters for the ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 911-914 (1965).
- ⁴² B. Bates, D. J. Bradley, "Interference filters for the far ultraviolet (1700 Å to 2400Å)", *Appl. Opt.* **5**, 971-975 (1966).
- ⁴³ A. Malherbe, M. Guillard, "Réalisation industrielle de filters interférentiels pour l'ultra-violet lointain", *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **1**, 401-404 (1970).
- ⁴⁴ E. T. Fairchild, "Interference filters for the VUV (1200-1900 Å)", *Appl. Opt.* **12**, 2240-2241 (1973).
- ⁴⁵ A. Malherbe, "Interference filters for the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **13**, 1275-1276 (1974).
- ⁴⁶ D. H. Harrison, "MDM bandpass filters for the vacuum ultraviolet", *Appl. Opt.* **7**, 210 (1968).
- ⁴⁷ D. J. Schroeder, "Interference transmission filters for the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **52**, 1380-1386 (1962).
- ⁴⁸ E. Spiller, "Interference filters for the ultraviolet and the surface plasmon of aluminum", *Appl. Opt.* **13**, 1209-1215 (1974).
- ⁴⁹ M. Zukic, D. G. Torr, J. F. Spann, M. R. Torr, "Vacuum ultraviolet thin films. 2. Vacuum ultraviolet all-dielectric narrowband filters", *Appl. Opt.* **29**, 4293-4302 (1990).
- ⁵⁰ A. Malherbe, "Multidielectric components for the far ultraviolet", *Appl. Opt.* **13**, 1276 (1974).
- ⁵¹ M. Zukic, D. G. Torr, "Multiple reflectors as narrow-band and broadband vacuum ultraviolet filters", *Appl. Opt.* **31**, 1588-1596 (1992).
- ⁵² J. H. Park, M. Zukic, M. Wilson, C. E. Keffer, D. G. Torr, R. B. Hoover, "Design and fabrication of multilayer reflective filters for a Ritchey-Chretien Lyman α telescope", *Opt. Eng.* **35**, 1479-1482 (1996).
- ⁵³ J. F. Osantowski, A. R. Toft, "Broadband ultraviolet reflectance filters for space applications", *Appl. Opt.* **12**, 1114-1115 (1973).
- ⁵⁴ M. Zukic, D. G. Torr, J. Kim, J. F. Spann, M. R. Torr, "Filters for the International Solar Terrestrial Physics mission far-ultraviolet imager", *Opt. Eng.* **32**, 3069-3074 (1993).
- ⁵⁵ G. R. Carruthers, "Narrow-band filter for the Lyman- β wavelength region", *Appl. Opt.* **10**, 1461-1463 (1971).
- ⁵⁶ P. Jelinsky, O. Siegmund, B. Welsh, "Narrow-band tunable filters for use in the far ultraviolet region", de la página web www.stsci.edu/stsci/meetings/space_detectors/welsh.htm.
- ⁵⁷ B. Y. Welsh, O. H. W. Siegmund, P. Jelinski, "The Lyman Imaging Telescope Experiment (LITE)", *Proc. SPIE* **2807**, dentro de *Space Telescopes and Instruments IV*, P. Y. Bely, J. B. Breckinridge.
- ⁵⁸ www.piacton.com.
- ⁵⁹ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge Univ. Press, New York, 1980), Sexta edición.
- ⁶⁰ G. Hernández, "Fabry-Perot with an absorbing etalon cavity", *Appl. Opt.* **24**, 3062-3067 (1985).

-
- ⁶¹ J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, and J. Calvo-Angós, "Optical Properties of Ytterbium Films in the Far and the Extreme Ultraviolet", *Appl. Opt.* **42**, 4566-4572 (2003).
- ⁶² H. J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz, "Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al₂O₃", *J. Opt. Soc. Am.* **65**, 742-744 (1975).
- ⁶³ E. D. Palik, "Handbook of optical constants of solids III", Academic Press, 1998.
- ⁶⁴ V. Dauer, "Optical constants of lithium fluoride thin films in the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 300-303 (2000).
- ⁶⁵ W. R. Hunter, D. W. Angel, R. Tousey, "Thin films and their uses for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **4**, 891-898 (1965).
- ⁶⁶ K. Codling, R. P. Madden, W. R. Hunter, D. W. Angel, "Transmittance of tin films in the far ultraviolet", *J. Opt. Soc. Am.* **56**, 189-192 (1966).
- ⁶⁷ W. C. Walker, "d-band transitions in solids", *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1667-1669 (1963).
- ⁶⁸ T. W. Barbee, Jr., S. Mrowka, M. C. Hettrick, "Molybdenum-silicon multilayer mirrors for the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **24**, 883-886 (1985).
- ⁶⁹ T. Ejima, Y. Kondo, M. Watanabe, "Two-color reflection multilayers for He-I and He-II resonance lines for microscopic ultraviolet photoelectron spectroscopy using Schwarzschild objective", *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **40**, 376-379 (2001).
- ⁷⁰ Y. A. Uspenskii, V. E. Levashov, A. V. Vinogradov, A. I. Fedorenko, V. V. Kondratenko, Y. P. Pershin, E. N. Zubarev, V. Y. Fedotov, "High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35–50 nm", *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998).
- ⁷¹ J. I. Larruquert, R. A. M. Keski-Kuha, "Multilayer coatings for narrow-band imaging in the extreme ultraviolet", *Appl. Opt.* **40**, 1126-1131 (2001).
- ⁷² J. Edelstein, "Reflection/Suppression coatings for 900 – 1200 Å radiation", *Proc. SPIE* **1160**, 19-25 (1989).
- ⁷³ D. L. Windt, J. F. Seely, B. Kjornrattanawanich, Y. A. Uspenskii, "Terbium-based extreme ultraviolet multilayers", *Opt. Lett.* **30**, 3186-3188 (2005).
- ⁷⁴ J. F. Seely, Y. A. Uspenski, B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, "Coated photodiode technique for the determination of the optical constants of reactive elements: La and Tb", *Proc. SPIE* **6317**, 63170T-1 (2005).
- ⁷⁵ B. Kjornrattanawanich, D. L. Windt, Y. A. Uspenskii, J. F. Seely, "Optical constants determination of neodymium and gadolinium in the 3 nm to 100 nm wavelength range", *Proc. SPIE* **6317**, 63170U (2006).

6. Conclusiones

6.1. Conclusiones del trabajo realizado

El trabajo realizado en esta tesis doctoral se ha orientado hacia dos objetivos: la obtención de constantes ópticas de materiales de interés como constituyentes de recubrimientos ópticos para el intervalo espectral FUV/EUV y la preparación y caracterización de recubrimientos ópticos en el intervalo entre 50 y 200 nm. A continuación se enumeran las conclusiones más relevantes de esta investigación:

1. Se han obtenido por primera vez las constantes ópticas entre 58.6 y 149.4 nm de láminas de SiC depositadas por IBS sin exponer a la atmósfera. Las constantes ópticas determinadas *in situ* permitirán realizar un diseño más preciso de multicapas que contengan láminas de IBS-SiC. Además, estos datos pueden ayudar a entender mejor la degradación que ocurre cuando las láminas de IBS-SiC se exponen a la atmósfera. Las láminas depositadas en GOLD resultaron tener, tanto antes como después de la exposición a la atmósfera, una reflectancia mayor que las de la literatura en todo el intervalo estudiado.
2. Se han obtenido las constantes ópticas de láminas delgadas de los lantánidos Sc, Yb y Ce en los intervalos 20 – 1000 eV, 23.1 – 1700 eV y 6 – 1200 eV, respectivamente, con especial cuidado en mantener la pureza de estos materiales altamente reactivos. Los datos aportados son nuevos, ya sea por la realización *in*

situ de las medidas y/o porque hasta la fecha no existían datos de las constantes ópticas de estos materiales en gran parte del intervalo espectral en estudio. Se ha encontrado que estos materiales tienen mínimos locales del coeficiente de extinción en el EUV, lo que les convierte en candidatos para formar parte de multicapas reflectantes y filtros de transmisión en este intervalo espectral. En el caso del Ce, se ha determinado por primera vez la posición del mínimo de absorción en el EUV y el valor del coeficiente de extinción en dicho mínimo.

3. Se han obtenido por primera vez las constantes ópticas de láminas delgadas de B entre 6.8 y 900 eV. Además, este material resultó tener una de las reflectancias más altas en el intervalo EUV.
4. Se han obtenido las constantes ópticas de láminas delgadas de SiO en el intervalo espectral comprendido entre 7.1 y 800 eV. En los intervalos espectrales entre 40 y 90 eV y entre 170 y 800 eV las constantes ópticas no se habían determinado con anterioridad.
5. Se han preparado espejos formados por láminas de Al y MgF₂ cuya reflectancia se encuentra entre los mejores resultados de la literatura. Se ha estudiado la disminución de su reflectancia tras la exposición a la atmósfera, y se ha atribuido esta disminución a la adsorción de oxígeno y vapor de agua. Se ha determinado que dicha adsorción comienza a tener consecuencias apreciables en la reflectancia de las bicapas a partir de valores de exposición de 10⁴ L, y que es reversible tras el lavado iónico de las muestras.
6. Se ha encontrado que cuando se utiliza la técnica de deposición IBS en lugar de la ETC para depositar las láminas de MgF₂ de una bicapa de Al y MgF₂, la reflectancia es mayor en longitudes de onda menores que 125 nm. También hemos encontrado que cuando se utiliza la técnica IBS en lugar de la ETC para depositar las láminas de Al, las bicapas obtenidas pueden sustituir a las tradicionales en el visible. Se ha explicado la disminución observada de la reflectancia en el FUV de los espejos con láminas de Al depositadas por IBS mediante un aumento de la rugosidad superficial de corto alcance y la excitación de plasmones superficiales.
7. Se han diseñado y preparado espejos de banda ancha formados por una multicapa de láminas de Al, MgF₂ y SiC, que se han caracterizado *in situ* y tras varios meses de exposición a la atmósfera. Se han obtenido reflectancias mayores que las de los recubrimientos de lámina simple de IBS-SiC preparados

en este mismo trabajo entre ~ 87 y 125 nm, lo que está de acuerdo con el único trabajo previo que existe en relación con este tipo de recubrimientos. Con esta investigación hemos añadido experiencia a la deseable sustitución de las láminas simples de IBS-SiC por estas multicapas de más alta reflectancia.

8. Se han diseñado y preparado filtros MDMD de transmisión para el FUV formados por láminas de Al y MgF_2 con una cavidad de primer orden y una lámina antirreflejante de segundo orden, depositados enteramente por evaporación. Estos filtros mostraron un comportamiento similar o algo mejor que el de los filtros comerciales y el de los de la literatura. Se ha determinado que un aumento de la temperatura hasta 570 K no produce un cambio significativo en la eficiencia del filtro. La exposición a la atmósfera produce una disminución de la transmitancia de pico que se ha atribuido, al igual que en el caso de los espejos de Al y MgF_2 , a la adsorción de oxígeno y vapor de agua en la lámina protectora de MgF_2 . Esta disminución es también reversible tras el lavado iónico de las muestras.
9. A través de la preparación de filtros utilizando la técnica IBS para depositar las láminas de MgF_2 , de la utilización de láminas antirreflejantes de primer orden y de la preparación de filtros con doble cavidad, se han puesto de manifiesto diferentes vías para mejorar o modificar la respuesta de los filtros.
10. Se han diseñado y preparado filtros de reflexión para el intervalo EUV centrados en torno a 80 nm por primera vez en la literatura; estos filtros están formados por láminas de Al, Yb y SiO. La caracterización se realizó tanto *in situ* como tras 7 meses de almacenamiento en aire normal. Las características de los filtros son prometedoras, con una banda centrada en ~ 80 nm y una reflectancia de pico y anchura FWHM del 27.6% y 14.5 nm, respectivamente. El almacenamiento en aire produjo un cierto desplazamiento de la banda hacia longitudes de onda más largas y una reducción moderada del máximo.
11. Los recubrimientos que se han presentado en este trabajo constituyen una aportación importante a la experiencia de GOLD, ya que uno de los objetivos del grupo es disponer de un amplio catálogo de recubrimientos, que en el futuro será ofrecido a la comunidad científica interesada en instrumentación para astronomía, instalaciones sincrotrón, diagnóstico de plasmas, fotolitografía, etc. Para ello el grupo cuenta con un gran abanico de posibilidades de diseño y

construcción de multicapas y con el conocimiento de las propiedades ópticas de muchos materiales.

6.2. Líneas abiertas

- En el capítulo 4 hemos utilizado constantes ópticas procedentes de la literatura para completar los datos del coeficiente de extinción obtenidos en este trabajo y poder calcular la parte real del índice de refracción mediante el análisis de Kramers-Kronig. Sin embargo, la mayoría de los datos disponibles en la literatura corresponden a materiales expuestos a la atmósfera, preparados utilizando técnicas de deposición diferentes a las utilizadas por nosotros o incluso a muestras macizas monocristalinas. Por lo tanto la determinación de las constantes ópticas de los materiales estudiados en intervalos espectrales como el visible, IR, etc., realizada *in situ* y utilizando muestras de la misma naturaleza que las muestras estudiadas en este trabajo podría mejorar la exactitud de los valores de la parte real del índice de refracción que hemos obtenido.
- Aún quedan muchos otros materiales que sería interesante caracterizar en los intervalos FUV/EUV y SXR por sus propiedades ópticas prometedoras. Algunos ejemplos son otros lantánidos como el Er o el Lu. Otros materiales que podrían tener propiedades ópticas interesantes en el FUV/EUV son Ca, Sr, Ba y posibles combinaciones de materiales como C, B, Si y Al. Tanto el grupo GOLD como otros grupos que trabajan en la misma región espectral realizan la labor de caracterización de materiales de forma continua, así que es de esperar que en algunos años el gran vacío que existía hasta hace poco en el conocimiento de las constantes ópticas de los materiales en el FUV/EUV desaparezca. Este trabajo ha contribuido a ese fin.
- La modificación de las técnicas y parámetros de preparación de las láminas de MgF_2 en bicapas Al/ MgF_2 para obtener capas más compactas que adsorban los gases atmosféricos en menor medida. Las posibles vías de mejora incluyen la aportación de flúor durante la deposición y la utilización de técnicas de deposición asistida con iones.
- De igual modo, se deberían estudiar posibles vías para disminuir la rugosidad de corto alcance de las láminas de Al depositadas por IBS. Un método sencillo

para intentar conseguir esto podría ser la modificación de los parámetros de la deposición: energía de los iones, corriente, ángulo de incidencia del haz de iones y gas de trabajo.

- Se podrían diseñar y preparar otros espejos de banda ancha para el EUV utilizando una secuencia del tipo Al/MgF₂/C/B₄C/SiC, y similares.
- Respecto a los filtros en el FUV, sería interesante estudiar en profundidad filtros con dos o tres cavidades, y también sustituir las láminas de Al por láminas de Mg. Otro posible diseño sería uno que utilizara un sustrato de LiF en lugar de uno de MgF₂.
- La aparición de las manchas detectadas en los filtros de Al y MgF₂ con lámina antirreflejante de primer orden sugiere algún tipo de reacción con los gases de la atmósfera. Por lo tanto otra futura investigación podría orientarse al estudio de esta reacción y de su inhibición.
- En cuanto a los filtros de reflexión, queda pendiente estudiar el envejecimiento a largo plazo de estos filtros, y otras características importantes a la hora de determinar si estos nuevos recubrimientos pueden ser útiles en la práctica, como la adherencia, la rugosidad de las superficies, el envejecimiento en condiciones de trabajo adversas (irradiación ultravioleta, alta temperatura, ...) o la difusión de los materiales en las interfaces, así como la prevención de esta difusión mediante el uso de barreras formadas por láminas de espesores en torno a 1 nm compuestas de C, W, u otros materiales.
- Los estudios del apartado anterior son generalizables al resto de recubrimientos novedosos que hemos preparado: espejos de Al, MgF₂ y SiC y espejos y filtros de Al y MgF₂ con láminas depositadas por IBS.
- Por último, la protección de los filtros de reflexión en el EUV se podría realizar utilizando otros materiales como SiC en lugar de SiO, o se podrían sustituir las láminas de Yb por otro lantánido como el Sc. Aún más, el par Al/Yb en este tipo de filtros se podría sustituir por otro par compuesto exclusivamente por lantánidos.

6. Conclusions

6.1. Conclusions of the present study

The investigation carried out in this thesis has been aimed to two objectives: to obtain the optical constants of interesting materials for optical coatings in the spectral range FUV/EUV and to prepare and characterize optical coatings for the spectral range from 50 to 200 nm. The most relevant conclusions of this investigation are the following:

1. The optical constants of SiC thin films deposited by IBS from 58.6 to 149.4 nm have been obtained from measurements performed on fresh unexposed samples for the first time in the literature. *In situ* optical constants will allow performing a more precise design of multilayers containing IBS-SiC layers. Moreover, these data can help to better understand the degradation process that takes place when IBS-SiC layers are exposed to the atmosphere. The IBS-SiC layers deposited at GOLD presented, both before and after exposure to the atmosphere, a higher reflectance when compared to similar data coming from the literature in the whole spectral range investigated.
2. The optical constants of several thin film lanthanides have been obtained: Sc, Yb and Ce in the spectral intervals 20 – 1000 eV, 23.1 – 1700 eV and 6 – 1200 eV, respectively, with an emphasis on maintaining the purity of these highly reactive materials. The provided data are novel, because of the *in situ* measurement

and/or because to date no data existed at all in the studied spectral range. It was confirmed that these materials present local minima of the extinction coefficient in the EUV, and therefore they are candidates to be constituents of reflective multilayers and transmission filters in this spectral range. In the case of Ce, the minimum location and the minimum value of the extinction coefficient have been determined for the first time in the literature.

3. Optical constants of B thin films were obtained for the first time from 6.8 to 900 eV. In addition, this material was found to have one of the highest reflectances in the EUV.
4. Optical constants of SiO thin films were obtained in the spectral range from 7.1 to 800 eV. From 40 to 90 eV and from 170 to 800 eV the optical constants were previously unknown.
5. Mirrors composed of Al and MgF₂ layers were prepared, with an experimental performance that is as good as the best results from the literature. A decrease in reflectance after atmosphere exposure was observed, that was attributed to oxygen and water vapour adsorption. The exposure threshold to this reflectance decrease was determined to be 10⁴ L, and the decrease was seen to be reversible after ion cleaning.
6. It was found that the use of IBS deposition technique instead of thermal evaporation in the preparation of MgF₂ layers in an Al and MgF₂ bilayer gives rise to a higher reflectance for wavelengths shorter than 125 nm. We also found that the use of IBS technique for the deposition of Al layers give rise to mirrors that are equivalent to the thermal evaporated bilayers in the visible range. The reflectance decrease observed in the FUV for mirrors with IBS-deposited Al layers was explained in terms of an increase of the short range surface roughness and surface plasmons excitation.
7. Broad band mirrors composed of Al, MgF₂ and SiC layers have been designed, prepared and characterized *in situ* and after several months of exposure to the atmosphere. The obtained reflectances were higher than the reflectance of the single layer IBS-SiC coatings prepared in this work from ~87 to 125 nm, which agrees with the previous related article that exists in the literature. With this research we have added expertise to the desirable substitution of single layer coatings by this multilayer with higher reflectance.

8. MDMD type transmission filters for the FUV were designed and prepared. The filters were composed of Al and MgF₂ layers, a first order cavity, a second order antireflecting coating and were deposited completely by thermal evaporation. These filters showed a similar or slightly better behaviour when compared to commercial and literature filters. After a temperature rise up to ~570 K no significant change in filter efficiency was observed. Atmosphere exposure produces a decrease of maximum transmittance attributed, in a similar way that in the case of Al and MgF₂ mirrors, to oxygen and water vapour adsorption on the MgF₂ protective layer. This decrease is also reversible after ion cleaning.
9. Several ways to improve or modify the response of the filters were studied: the use of IBS technique to deposit MgF₂ layers, first order MgF₂ antireflecting coatings and double cavity filters.
10. Reflection filters for the EUV centered at ~80 nm were designed and prepared for the first time in the literature. These filters are composed of Al, Yb and SiO layers. Optical characterization was performed both *in situ* and after 7 months of storage in normal air. The features of these filters, a band centered at ~80 nm and a maximum reflectance and FWHM of 27.6% and 14.5 nm, respectively, are very promising. The storage in air produced a band shift towards longer wavelengths and a moderate decrease of maximum reflectance.
11. The optical coatings presented in this work are an important contribution to GOLD expertise, because one of the group objectives is to have a broad coating catalogue, that in the future will be offered to the scientific community looking for instrumentation for astronomy, plasma diagnosis, photolithography, etc. To accomplish this goal the group counts on a variety of design possibilities, multilayer preparation possibilities and a good knowledge of the optical constants of many materials.

6.2. Open research lines

- In chapter 4 we have used optical constants coming from the literature to complete the extinction coefficient data obtained in this work and to be able to calculate the real part of the index of refraction by means of the Kramers-Kronig analysis. However, most of the available data correspond to materials that had

been exposed to the atmosphere, and prepared by using deposition techniques different from the ones used by us or even to bulk monocrystalline samples. Therefore the determination of the optical constants of the studied materials in the visible, infrared, etc. spectral ranges, performed using samples of the same nature could improve the accuracy of the calculated real part of the refractive index.

- There are still many materials that would be interesting to characterize in the spectral range FUV/EUV and SXR because of their promising optical properties. Some examples are other lanthanides as Er and Lu. Other materials that could present interesting optical properties in the FUV/EUV are Ca, Sr, Ba and compounds formed by C, B, Si and Al. GOLD and other groups are involved in the characterization of materials, so it is likely that in some years the great lack of information about the optical constants of materials in the FUV/EUV will disappear. This work has contributed to that aim.
- The modification of the techniques and preparation conditions of MgF_2 films in the Al/ MgF_2 bilayers to obtain more compact layers, and therefore less prone to adsorb atmospheric gases. Some possible means would be to supply fluorine during the deposition and to implement ion-assisted techniques.
- In a similar manner, different ways to decrease the short range surface roughness of IBS-deposited Al films should be tried. A straightforward approach would be the variation of deposition parameters: ion energy, ion current, incidence angle of the ion beam and working gas.
- New designs to obtain EUV broad band mirrors could be performed by using a sequence as Al/ MgF_2 /C/ B_4C /SiC and others similar to that.
- As for filters in the FUV, it would be interesting to study in detail filters with two or three cavities, and also to substitute Al layers by Mg layers. Another design would use a LiF substrate instead of MgF_2 .
- The spots detected in the Al and MgF_2 filters with a first order antireflecting coating suggest some kind of reaction with atmospheric gases. Therefore, another future investigation could be oriented towards the study of this reaction and its inhibition.
- As for reflection filters, a long-term ageing study is pending, as other important issues that can be crucial to decide whether this coating can be used in practice: adherence, surface roughness, ageing under extreme working conditions

(ultraviolet irradiation, high temperatures, ...), interface diffusion and its prevention by means of very thin barrier layers (~1 nm thickness) composed of C, W or other materials.

- The studies proposed in the precedent paragraph can be extended to other novel coatings that have been prepared in this work: Al, MgF₂ and SiC mirrors and Al and MgF₂ mirrors and filters with IBS-deposited layers.
- Finally, EUV filters protection could be performed by using materials as SiC instead of SiO₂, and Yb layers could be replaced by other lanthanides as Sc. Moreover, the pair Al/Yb could be replaced by another pair composed exclusively by lanthanides.

7. Apéndice: Tablas de constantes ópticas

Carburo de silicio (SiC):

$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	Δn	k	Δk
58.4	21.23	0.49	0.02	0.34	0.004
73.5	16.87	0.42	0.04	0.81	0.03
86.6	14.32	0.53	0.05	1.14	0.03
92	13.48	0.61	0.06	1.30	0.03
104.8	11.83	0.83	0.08	1.64	0.02
113.5	10.92	0.95	0.09	1.79	0.02
120	10.33	1.03	0.1	1.88	0.01
132	9.39	1.21	0.1	1.99	0.01
149.2	8.31	1.49	0.1	2.16	0.03

Escandio (Sc):

$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k
61.99	20	0.8989	1.011E-01	5.621E-02	28.18	44	0.7879	2.121E-01	2.427E-01
60.48	20.5	0.9145	8.550E-02	5.101E-02	27.86	44.5	0.7788	2.212E-01	2.212E-01
59.04	21	0.9291	7.095E-02	4.671E-02	27.55	45	0.7692	2.308E-01	1.979E-01
57.67	21.5	0.9427	5.735E-02	4.319E-02	27.25	45.5	0.7674	2.326E-01	1.810E-01
56.36	22	0.9554	4.455E-02	4.017E-02	26.95	46	0.7706	2.294E-01	1.636E-01
55.10	22.5	0.9676	3.240E-02	3.760E-02	26.66	46.5	0.7753	2.247E-01	1.472E-01
53.91	23	0.9791	2.085E-02	3.527E-02	26.38	47	0.7829	2.171E-01	1.322E-01
52.76	23.5	0.9904	9.585E-03	3.311E-02	26.10	47.5	0.7894	2.106E-01	1.187E-01
51.66	24	1.0017	-1.660E-03	3.110E-02	25.83	48	0.7961	2.039E-01	1.066E-01
50.61	24.5	1.0129	-1.290E-02	2.946E-02	25.56	48.5	0.8023	1.977E-01	9.542E-02
49.59	25	1.0243	-2.425E-02	2.800E-02	25.30	49	0.8094	1.906E-01	8.600E-02
48.62	25.5	1.0360	-3.600E-02	2.672E-02	25.05	49.5	0.8163	1.837E-01	7.724E-02
47.69	26	1.0483	-4.835E-02	2.568E-02	24.80	50	0.8225	1.775E-01	7.065E-02
46.79	26.5	1.0617	-6.170E-02	2.493E-02	24.55	50.5	0.8286	1.714E-01	6.402E-02
45.92	27	1.0770	-7.700E-02	2.450E-02	24.31	51	0.8346	1.654E-01	5.796E-02
45.09	27.5	1.0964	-9.646E-02	2.475E-02	24.07	51.5	0.8405	1.595E-01	5.262E-02
44.28	28	1.1152	-1.152E-01	3.715E-02	23.84	52	0.8464	1.536E-01	4.791E-02
43.50	28.5	1.1276	-1.276E-01	5.074E-02	23.62	52.5	0.8522	1.478E-01	4.375E-02
42.75	29	1.1384	-1.384E-01	6.017E-02	23.39	53	0.8575	1.425E-01	4.005E-02
42.03	29.5	1.1478	-1.478E-01	7.502E-02	23.17	53.5	0.8624	1.376E-01	3.551E-02
41.33	30	1.1530	-1.530E-01	9.210E-02	22.96	54	0.8671	1.329E-01	3.277E-02
40.65	30.5	1.1600	-1.600E-01	9.947E-02	22.75	54.5	0.8715	1.285E-01	3.022E-02
39.99	31	1.1641	-1.641E-01	1.031E-01	22.54	55	0.8759	1.241E-01	2.789E-02
39.36	31.5	1.1670	-1.670E-01	1.081E-01	22.34	55.5	0.8803	1.197E-01	2.577E-02
38.75	32	1.1768	-1.768E-01	1.187E-01	22.14	56	0.8845	1.155E-01	2.387E-02
38.15	32.5	1.1847	-1.847E-01	1.332E-01	21.94	56.5	0.8884	1.116E-01	2.216E-02
37.57	33	1.1893	-1.893E-01	1.501E-01	21.75	57	0.8922	1.078E-01	2.063E-02
37.01	33.5	1.1927	-1.927E-01	1.709E-01	21.56	57.5	0.8958	1.042E-01	1.925E-02
36.47	34	1.1920	-1.920E-01	1.944E-01	21.38	58	0.8992	1.008E-01	1.802E-02
35.94	34.5	1.1866	-1.866E-01	2.155E-01	21.19	58.5	0.9025	9.750E-02	1.693E-02
35.42	35	1.1776	-1.776E-01	2.354E-01	21.01	59	0.9056	9.440E-02	1.595E-02
34.93	35.5	1.1664	-1.664E-01	2.566E-01	20.84	59.5	0.9086	9.145E-02	1.508E-02
34.44	36	1.1518	-1.518E-01	2.771E-01	20.66	60	0.9114	8.860E-02	1.431E-02
33.97	36.5	1.1340	-1.340E-01	2.929E-01	20.49	60.5	0.9141	8.590E-02	1.363E-02
33.51	37	1.1123	-1.123E-01	3.103E-01	20.33	61	0.9167	8.330E-02	1.303E-02
33.06	37.5	1.0879	-8.793E-02	3.221E-01	20.16	61.5	0.9192	8.080E-02	1.249E-02
32.63	38	1.0616	-6.160E-02	3.309E-01	20.00	62	0.9215	7.845E-02	1.202E-02
32.20	38.5	1.0324	-3.235E-02	3.372E-01	19.84	62.5	0.9238	7.620E-02	1.159E-02
31.79	39	1.0055	-5.495E-03	3.394E-01	19.68	63	0.9259	7.410E-02	1.121E-02
31.39	39.5	0.9832	1.686E-02	3.399E-01	19.53	63.5	0.9279	7.210E-02	1.086E-02
31.00	40	0.9613	3.870E-02	3.401E-01	19.37	64	0.9299	7.010E-02	1.054E-02
30.61	40.5	0.9341	6.590E-02	3.333E-01	19.22	64.5	0.9318	6.820E-02	1.026E-02
30.24	41	0.9080	9.199E-02	3.274E-01	19.07	65	0.9336	6.640E-02	1.001E-02
29.88	41.5	0.8860	1.140E-01	3.171E-01	18.93	65.5	0.9354	6.465E-02	9.792E-03
29.52	42	0.8641	1.359E-01	3.100E-01	18.79	66	0.9370	6.300E-02	9.603E-03
29.17	42.5	0.8448	1.552E-01	2.949E-01	18.64	66.5	0.9385	6.145E-02	9.437E-03
28.83	43	0.8249	1.751E-01	2.796E-01	18.51	67	0.9400	5.995E-02	9.295E-03
28.50	43.5	0.8035	1.965E-01	2.645E-01	18.37	67.5	0.9415	5.850E-02	9.170E-03

$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k
18.23	68	0.9428	5.715E-02	9.062E-03	13.48	92	0.9741	2.595E-02	7.891E-03
18.10	68.5	0.9442	5.585E-02	8.960E-03	13.40	92.5	0.9744	2.565E-02	7.869E-03
17.97	69	0.9454	5.458E-02	8.870E-03	13.33	93	0.9746	2.537E-02	7.842E-03
17.84	69.5	0.9466	5.338E-02	8.789E-03	13.26	93.5	0.9749	2.512E-02	7.817E-03
17.71	70	0.9478	5.220E-02	8.816E-03	13.19	94	0.9752	2.485E-02	7.788E-03
17.59	70.5	0.9489	5.105E-02	8.738E-03	13.12	94.5	0.9754	2.457E-02	7.761E-03
17.46	71	0.9500	4.995E-02	8.612E-03	13.05	95	0.9757	2.432E-02	7.732E-03
17.34	71.5	0.9511	4.895E-02	8.668E-03	12.98	95.5	0.9759	2.405E-02	7.707E-03
17.22	72	0.9520	4.800E-02	8.583E-03	12.92	96	0.9762	2.380E-02	7.678E-03
17.10	72.5	0.9530	4.700E-02	8.503E-03	12.85	96.5	0.9764	2.360E-02	7.649E-03
16.98	73	0.9539	4.605E-02	8.443E-03	12.78	97	0.9766	2.340E-02	7.619E-03
16.87	73.5	0.9549	4.515E-02	8.397E-03	12.72	97.5	0.9769	2.315E-02	7.587E-03
16.75	74	0.9557	4.425E-02	8.346E-03	12.65	98	0.9771	2.291E-02	7.552E-03
16.64	74.5	0.9566	4.335E-02	8.285E-03	12.59	98.5	0.9773	2.272E-02	7.517E-03
16.53	75	0.9575	4.255E-02	8.310E-03	12.52	99	0.9775	2.251E-02	7.478E-03
16.42	75.5	0.9582	4.180E-02	8.279E-03	12.46	99.5	0.9777	2.230E-02	7.435E-03
16.31	76	0.9590	4.100E-02	8.266E-03	12.40	100	0.9779	2.210E-02	7.392E-03
16.21	76.5	0.9598	4.025E-02	8.262E-03	11.81	105	0.9797	2.025E-02	6.894E-03
16.10	77	0.9605	3.955E-02	8.255E-03	11.27	110	0.9814	1.860E-02	6.404E-03
16.00	77.5	0.9612	3.885E-02	8.250E-03	10.78	115	0.9829	1.710E-02	5.894E-03
15.90	78	0.9618	3.815E-02	8.252E-03	10.33	120	0.9843	1.570E-02	5.494E-03
15.79	78.5	0.9625	3.750E-02	8.250E-03	9.919	125	0.9855	1.450E-02	5.261E-03
15.69	79	0.9631	3.690E-02	8.247E-03	9.537	130	0.9864	1.355E-02	5.065E-03
15.60	79.5	0.9637	3.630E-02	8.243E-03	9.184	135	0.9872	1.275E-02	4.795E-03
15.50	80	0.9643	3.573E-02	8.241E-03	8.856	140	0.9879	1.205E-02	4.435E-03
15.40	80.5	0.9648	3.518E-02	8.232E-03	8.551	145	0.9886	1.135E-02	4.106E-03
15.31	81	0.9654	3.465E-02	8.224E-03	8.266	150	0.9893	1.070E-02	3.822E-03
15.21	81.5	0.9659	3.410E-02	8.219E-03	7.999	155	0.9899	1.011E-02	3.554E-03
15.12	82	0.9664	3.355E-02	8.216E-03	7.749	160	0.9905	9.540E-03	3.294E-03
15.03	82.5	0.9669	3.308E-02	8.208E-03	7.514	165	0.9910	9.000E-03	3.081E-03
14.94	83	0.9674	3.263E-02	8.202E-03	7.293	170	0.9915	8.505E-03	2.904E-03
14.85	83.5	0.9678	3.215E-02	8.190E-03	7.085	175	0.9919	8.060E-03	2.751E-03
14.76	84	0.9683	3.170E-02	8.177E-03	6.888	180	0.9923	7.665E-03	2.603E-03
14.67	84.5	0.9687	3.130E-02	8.163E-03	6.702	185	0.9927	7.305E-03	2.444E-03
14.59	85	0.9691	3.085E-02	8.148E-03	6.525	190	0.9930	6.960E-03	2.280E-03
14.50	85.5	0.9696	3.040E-02	8.132E-03	6.358	195	0.9934	6.620E-03	2.126E-03
14.42	86	0.9700	3.000E-02	8.115E-03	6.199	200	0.9937	6.280E-03	2.005E-03
14.33	86.5	0.9704	2.960E-02	8.095E-03	6.048	205	0.9940	5.995E-03	1.939E-03
14.25	87	0.9707	2.925E-02	8.076E-03	5.904	210	0.9943	5.730E-03	1.772E-03
14.17	87.5	0.9711	2.890E-02	8.057E-03	5.767	215	0.9946	5.445E-03	1.686E-03
14.09	88	0.9715	2.852E-02	8.041E-03	5.636	220	0.9948	5.195E-03	1.617E-03
14.01	88.5	0.9718	2.817E-02	8.025E-03	5.510	225	0.9950	4.970E-03	1.532E-03
13.93	89	0.9722	2.780E-02	8.010E-03	5.391	230	0.9952	4.750E-03	1.453E-03
13.85	89.5	0.9725	2.745E-02	7.996E-03	5.276	235	0.9955	4.545E-03	1.385E-03
13.78	90	0.9728	2.715E-02	7.979E-03	5.166	240	0.9956	4.360E-03	1.311E-03
13.70	90.5	0.9732	2.685E-02	7.957E-03	5.061	245	0.9958	4.175E-03	1.231E-03
13.62	91	0.9735	2.655E-02	7.936E-03	4.959	250	0.9960	3.990E-03	1.167E-03
13.55	91.5	0.9738	2.625E-02	7.914E-03	4.862	255	0.9962	3.820E-03	1.104E-03

$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k
4.769	260	0.9964	3.645E-03	1.027E-03	3.058	405.4	1.0008	-8.257E-04	6.487E-03
3.936	315	0.9978	2.230E-03	6.089E-04	3.055	405.9	1.0000	1.660E-05	6.458E-03
3.875	320	0.9979	2.110E-03	5.764E-04	3.051	406.4	0.9992	7.821E-04	6.154E-03
3.815	325	0.9980	1.995E-03	5.447E-04	3.047	406.9	0.9984	1.586E-03	5.518E-03
3.757	330	0.9981	1.875E-03	5.104E-04	3.043	407.4	0.9977	2.319E-03	4.788E-03
3.701	335	0.9982	1.750E-03	4.846E-04	3.040	407.9	0.9973	2.741E-03	4.198E-03
3.647	340	0.9984	1.630E-03	4.656E-04	3.036	408.4	0.9972	2.845E-03	3.812E-03
3.594	345	0.9985	1.510E-03	4.418E-04	3.032	408.9	0.9972	2.777E-03	3.570E-03
3.542	350	0.9986	1.385E-03	4.181E-04	3.028	409.4	0.9973	2.670E-03	3.408E-03
3.493	355	0.9988	1.250E-03	4.001E-04	3.025	409.9	0.9974	2.591E-03	3.264E-03
3.444	360	0.9989	1.105E-03	3.809E-04	3.021	410.4	0.9974	2.567E-03	3.115E-03
3.397	365	0.9990	9.515E-04	3.639E-04	3.017	410.9	0.9974	2.560E-03	2.965E-03
3.351	370	0.9992	7.815E-04	3.470E-04	3.014	411.4	0.9974	2.560E-03	2.822E-03
3.306	375	0.9994	5.810E-04	3.307E-04	3.010	411.9	0.9974	2.557E-03	2.685E-03
3.263	380	0.9997	3.355E-04	3.172E-04	3.006	412.4	0.9975	2.544E-03	2.556E-03
3.220	385	1.0000	9.000E-06	3.061E-04	3.003	412.9	0.9975	2.521E-03	2.432E-03
3.184	389.4	1.0004	-3.883E-04	3.030E-04	2.999	413.4	0.9975	2.491E-03	2.316E-03
3.180	389.9	1.0004	-4.428E-04	3.127E-04	2.996	413.9	0.9975	2.464E-03	2.209E-03
3.176	390.4	1.0005	-4.987E-04	3.118E-04	2.992	414.4	0.9976	2.423E-03	2.112E-03
3.172	390.9	1.0006	-5.601E-04	3.113E-04	2.988	414.9	0.9977	2.336E-03	2.029E-03
3.168	391.4	1.0006	-6.286E-04	3.115E-04	2.985	415.4	0.9977	2.259E-03	1.960E-03
3.164	391.9	1.0007	-7.024E-04	3.115E-04	2.981	415.9	0.9978	2.189E-03	1.903E-03
3.160	392.4	1.0008	-7.825E-04	3.118E-04	2.978	416.4	0.9979	2.119E-03	1.857E-03
3.156	392.9	1.0009	-8.699E-04	3.128E-04	2.974	416.9	0.9979	2.052E-03	1.820E-03
3.152	393.4	1.0010	-9.665E-04	3.136E-04	2.970	417.4	0.9980	1.992E-03	1.792E-03
3.148	393.9	1.0011	-1.073E-03	3.153E-04	2.967	417.9	0.9981	1.935E-03	1.771E-03
3.144	394.4	1.0012	-1.186E-03	3.179E-04	2.963	418.4	0.9981	1.888E-03	1.753E-03
3.140	394.9	1.0013	-1.315E-03	3.215E-04	2.960	418.9	0.9982	1.848E-03	1.739E-03
3.136	395.4	1.0015	-1.468E-03	3.268E-04	2.956	419.4	0.9982	1.811E-03	1.726E-03
3.132	395.9	1.0016	-1.637E-03	3.353E-04	2.953	419.9	0.9982	1.787E-03	1.715E-03
3.128	396.4	1.0018	-1.839E-03	3.498E-04	2.949	420.4	0.9982	1.762E-03	1.705E-03
3.124	396.9	1.0021	-2.084E-03	3.743E-04	2.946	420.9	0.9983	1.708E-03	1.699E-03
3.120	397.4	1.0024	-2.391E-03	4.370E-04	2.942	421.4	0.9983	1.668E-03	1.694E-03
3.116	397.9	1.0028	-2.812E-03	7.258E-04	2.939	421.9	0.9984	1.631E-03	1.692E-03
3.112	398.4	1.0034	-3.355E-03	1.289E-03	2.935	422.4	0.9984	1.601E-03	1.691E-03
3.108	398.9	1.0039	-3.854E-03	2.032E-03	2.932	422.9	0.9984	1.574E-03	1.689E-03
3.104	399.4	1.0042	-4.206E-03	3.036E-03	2.928	423.4	0.9984	1.554E-03	1.689E-03
3.100	399.9	1.0044	-4.404E-03	4.069E-03	2.925	423.9	0.9985	1.534E-03	1.687E-03
3.097	400.4	1.0042	-4.223E-03	4.637E-03	2.921	424.4	0.9985	1.517E-03	1.683E-03
3.093	400.9	1.0036	-3.606E-03	5.066E-03	2.918	424.9	0.9985	1.504E-03	1.679E-03
3.089	401.4	1.0029	-2.932E-03	5.393E-03	2.915	425.4	0.9985	1.487E-03	1.675E-03
3.085	401.9	1.0022	-2.176E-03	4.990E-03	2.911	425.9	0.9985	1.477E-03	1.670E-03
3.081	402.4	1.0013	-1.264E-03	4.154E-03	2.908	426.4	0.9985	1.467E-03	1.667E-03
3.077	402.9	1.0008	-7.764E-04	3.854E-03	2.904	426.9	0.9985	1.457E-03	1.666E-03
3.073	403.4	1.0011	-1.061E-03	4.251E-03	2.901	427.4	0.9986	1.447E-03	1.664E-03
3.070	403.9	1.0016	-1.635E-03	5.167E-03	2.898	427.9	0.9986	1.437E-03	1.664E-03
3.066	404.4	1.0019	-1.911E-03	6.055E-03	2.894	428.4	0.9986	1.427E-03	1.666E-03
3.062	404.9	1.0016	-1.601E-03	6.428E-03	2.891	428.9	0.9986	1.417E-03	1.669E-03

$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k
2.887	429.4	0.9986	1.407E-03	1.672E-03	1.722	720	0.9990	9.695E-04	4.544E-04
2.818	440	0.9986	1.385E-03	1.646E-03	1.698	730	0.9990	9.505E-04	4.338E-04
2.755	450	0.9986	1.355E-03	1.490E-03	1.675	740	0.9991	9.305E-04	4.128E-04
2.695	460	0.9987	1.295E-03	1.425E-03	1.653	750	0.9991	9.110E-04	3.956E-04
2.638	470	0.9987	1.285E-03	1.433E-03	1.631	760	0.9991	8.930E-04	3.773E-04
2.583	480	0.9987	1.300E-03	1.356E-03	1.610	770	0.9991	8.740E-04	3.596E-04
2.530	490	0.9987	1.255E-03	1.241E-03	1.590	780	0.9991	8.555E-04	3.444E-04
2.480	500	0.9988	1.205E-03	1.267E-03	1.569	790	0.9992	8.370E-04	3.277E-04
2.431	510	0.9988	1.245E-03	1.301E-03	1.550	800	0.9992	8.180E-04	3.145E-04
2.384	520	0.9987	1.285E-03	1.195E-03	1.531	810	0.9992	8.000E-04	3.021E-04
2.339	530	0.9987	1.275E-03	1.151E-03	1.512	820	0.9992	7.830E-04	2.902E-04
2.296	540	0.9987	1.255E-03	1.084E-03	1.494	830	0.9992	7.675E-04	2.797E-04
2.254	550	0.9988	1.245E-03	1.065E-03	1.476	840	0.9992	7.520E-04	2.680E-04
2.214	560	0.9987	1.260E-03	1.029E-03	1.459	850	0.9993	7.365E-04	2.570E-04
2.175	570	0.9987	1.265E-03	9.523E-04	1.442	860	0.9993	7.220E-04	2.465E-04
2.138	580	0.9988	1.240E-03	8.917E-04	1.425	870	0.9993	7.075E-04	2.366E-04
2.101	590	0.9988	1.215E-03	8.591E-04	1.409	880	0.9993	6.925E-04	2.271E-04
2.066	600	0.9988	1.205E-03	8.300E-04	1.393	890	0.9993	6.780E-04	2.185E-04
2.033	610	0.9988	1.195E-03	7.872E-04	1.378	900	0.9993	6.645E-04	2.104E-04
2.000	620	0.9988	1.180E-03	7.398E-04	1.362	910	0.9993	6.515E-04	2.026E-04
1.968	630	0.9988	1.160E-03	6.994E-04	1.348	920	0.9994	6.385E-04	1.953E-04
1.937	640	0.9989	1.135E-03	6.650E-04	1.333	930	0.9994	6.260E-04	1.879E-04
1.907	650	0.9989	1.110E-03	6.364E-04	1.319	940	0.9994	6.140E-04	1.817E-04
1.879	660	0.9989	1.090E-03	6.068E-04	1.305	950	0.9994	6.020E-04	1.750E-04
1.851	670	0.9989	1.070E-03	5.769E-04	1.292	960	0.9994	5.905E-04	1.692E-04
1.823	680	0.9989	1.050E-03	5.497E-04	1.278	970	0.9994	5.800E-04	1.638E-04
1.797	690	0.9990	1.030E-03	5.239E-04	1.265	980	0.9994	5.700E-04	1.579E-04
1.771	700	0.9990	1.010E-03	4.985E-04	1.252	990	0.9994	5.610E-04	1.536E-04
1.746	710	0.9990	9.895E-04	4.730E-04	1.240	1000	0.9994	5.564E-04	1.487E-04

Yterbio (Yb):

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
53.91	23	1.1619	-1.619E-01	4.299E-02	31.00	40	0.8877	1.123E-01	1.493E-01
53.33	23.25	1.1805	-1.805E-01	4.644E-02	30.61	40.5	0.8917	1.083E-01	1.434E-01
52.76	23.5	1.2087	-2.087E-01	5.661E-02	30.24	41	0.8952	1.048E-01	1.343E-01
52.20	23.75	1.2361	-2.361E-01	8.999E-02	29.88	41.5	0.8977	1.023E-01	1.365E-01
51.66	24	1.2366	-2.366E-01	1.529E-01	29.52	42	0.8878	1.122E-01	1.316E-01
51.13	24.25	1.2106	-2.106E-01	1.850E-01	29.35	42.25	0.8819	1.181E-01	1.239E-01
50.61	24.5	1.1838	-1.838E-01	1.954E-01	29.17	42.5	0.8836	1.164E-01	1.044E-01
50.09	24.75	1.1650	-1.650E-01	1.961E-01	28.83	43	0.8979	1.021E-01	9.691E-02
49.59	25	1.1521	-1.521E-01	1.972E-01	28.18	44	0.9111	8.885E-02	9.096E-02
48.62	25.5	1.1351	-1.351E-01	1.960E-01	27.55	45	0.9190	8.103E-02	8.675E-02
47.69	26	1.1270	-1.270E-01	1.933E-01	26.95	46	0.9248	7.524E-02	8.442E-02
46.79	26.5	1.1284	-1.284E-01	1.984E-01	26.38	47	0.9281	7.188E-02	8.169E-02
46.35	26.75	1.1263	-1.263E-01	2.080E-01	25.83	48	0.9296	7.035E-02	7.921E-02
45.92	27	1.1173	-1.173E-01	2.196E-01	25.30	49	0.9301	6.989E-02	7.552E-02
45.50	27.25	1.1039	-1.039E-01	2.224E-01	24.80	50	0.9339	6.608E-02	7.126E-02
45.09	27.5	1.0922	-9.224E-02	2.182E-01	24.31	51	0.9349	6.511E-02	6.707E-02
44.28	28	1.0831	-8.306E-02	2.050E-01	23.84	52	0.9370	6.304E-02	6.311E-02
43.50	28.5	1.0832	-8.324E-02	1.969E-01	23.39	53	0.9392	6.075E-02	5.993E-02
42.75	29	1.0869	-8.689E-02	1.913E-01	22.96	54	0.9413	5.868E-02	5.682E-02
42.39	29.25	1.0924	-9.240E-02	1.887E-01	22.54	55	0.9435	5.645E-02	5.403E-02
41.68	29.75	1.1117	-1.117E-01	1.933E-01	22.14	56	0.9457	5.434E-02	5.150E-02
41.33	30	1.1204	-1.204E-01	2.082E-01	21.75	57	0.9477	5.226E-02	4.918E-02
40.99	30.25	1.1215	-1.215E-01	2.273E-01	21.38	58	0.9497	5.026E-02	4.728E-02
40.65	30.5	1.1145	-1.145E-01	2.454E-01	21.01	59	0.9515	4.849E-02	4.550E-02
40.32	30.75	1.1044	-1.044E-01	2.546E-01	20.66	60	0.9532	4.679E-02	4.380E-02
39.99	31	1.0927	-9.273E-02	2.658E-01	20.33	61	0.9548	4.522E-02	4.228E-02
39.36	31.5	1.0691	-6.909E-02	2.722E-01	20.00	62	0.9563	4.368E-02	4.068E-02
38.75	32	1.0480	-4.796E-02	2.730E-01	19.68	63	0.9578	4.216E-02	3.936E-02
38.15	32.5	1.0350	-3.504E-02	2.698E-01	19.37	64	0.9595	4.051E-02	3.802E-02
37.57	33	1.0201	-2.008E-02	2.736E-01	19.07	65	0.9612	3.884E-02	3.785E-02
37.01	33.5	1.0026	-2.634E-03	2.702E-01	18.79	66	0.9616	3.842E-02	3.676E-02
36.47	34	0.9930	7.048E-03	2.603E-01	18.51	67	0.9626	3.744E-02	3.552E-02
35.94	34.5	0.9869	1.315E-02	2.559E-01	18.23	68	0.9635	3.647E-02	3.447E-02
35.68	34.75	0.9838	1.618E-02	2.573E-01	17.97	69	0.9644	3.556E-02	3.348E-02
35.42	35	0.9777	2.229E-02	2.602E-01	17.71	70	0.9654	3.460E-02	3.247E-02
35.17	35.25	0.9717	2.833E-02	2.568E-01	17.46	71	0.9663	3.370E-02	3.173E-02
34.93	35.5	0.9670	3.303E-02	2.573E-01	17.22	72	0.9673	3.272E-02	3.056E-02
34.68	35.75	0.9624	3.759E-02	2.561E-01	16.98	73	0.9680	3.203E-02	3.009E-02
34.44	36	0.9559	4.408E-02	2.606E-01	16.75	74	0.9687	3.126E-02	2.922E-02
34.20	36.25	0.9471	5.290E-02	2.600E-01	16.53	75	0.9694	3.062E-02	2.822E-02
33.97	36.5	0.9367	6.332E-02	2.619E-01	16.31	76	0.9703	2.974E-02	2.753E-02
33.74	36.75	0.9232	7.683E-02	2.600E-01	16.10	77	0.9711	2.891E-02	2.681E-02
33.51	37	0.9108	8.921E-02	2.512E-01	15.90	78	0.9718	2.821E-02	2.627E-02
33.06	37.5	0.8950	1.050E-01	2.299E-01	15.69	79	0.9725	2.751E-02	2.554E-02
32.63	38	0.8821	1.179E-01	2.111E-01	15.50	80	0.9733	2.674E-02	2.494E-02
32.20	38.5	0.8818	1.182E-01	1.907E-01	15.31	81	0.9740	2.600E-02	2.436E-02
31.79	39	0.8835	1.165E-01	1.745E-01	15.12	82	0.9747	2.528E-02	2.387E-02
31.39	39.5	0.8836	1.164E-01	1.618E-01	14.94	83	0.9754	2.462E-02	2.344E-02

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
14.76	84	0.9760	2.398E-02	2.296E-02	4.133	300	0.99572	4.275E-03	3.891E-03
14.59	85	0.9766	2.342E-02	2.260E-02	3.999	310	0.99592	4.077E-03	3.711E-03
14.42	86	0.9771	2.286E-02	2.226E-02	3.875	320	0.99609	3.907E-03	3.489E-03
14.25	87	0.9777	2.232E-02	2.186E-02	3.757	330	0.99627	3.732E-03	3.309E-03
14.09	88	0.9782	2.183E-02	2.158E-02	3.647	340	0.99642	3.576E-03	3.172E-03
13.93	89	0.9786	2.141E-02	2.122E-02	3.542	350	0.99652	3.481E-03	3.087E-03
13.78	90	0.9791	2.085E-02	2.071E-02	3.444	360	0.99660	3.405E-03	2.896E-03
13.62	91	0.9796	2.044E-02	2.062E-02	3.35	370	0.99670	3.303E-03	2.741E-03
13.48	92	0.9799	2.005E-02	2.035E-02	3.26	380	0.99681	3.194E-03	2.589E-03
13.33	93	0.9803	1.965E-02	2.005E-02	3.18	390	0.99691	3.087E-03	2.471E-03
13.19	94	0.9807	1.933E-02	1.968E-02	3.10	400	0.99700	3.002E-03	2.370E-03
13.05	95	0.9811	1.891E-02	1.925E-02	3.02	410	0.99707	2.928E-03	2.250E-03
12.92	96	0.9814	1.855E-02	1.919E-02	2.95	420	0.99715	2.848E-03	2.129E-03
12.78	97	0.9818	1.823E-02	1.894E-02	2.88	430	0.99723	2.767E-03	2.025E-03
12.65	98	0.9820	1.797E-02	1.870E-02	2.82	440	0.99731	2.695E-03	1.927E-03
12.52	99	0.9824	1.760E-02	1.824E-02	2.76	450	0.99737	2.625E-03	1.821E-03
12.46	99.5	0.98262	1.738E-02	1.832E-02	2.70	460	0.99749	2.513E-03	1.673E-03
12.40	100	0.98272	1.728E-02	1.830E-02	2.64	470	0.99758	2.424E-03	1.694E-03
11.81	105	0.98385	1.615E-02	1.681E-02	2.58	480	0.99762	2.382E-03	1.597E-03
11.27	110	0.98513	1.487E-02	1.566E-02	2.53	490	0.99768	2.324E-03	1.527E-03
10.78	115	0.98630	1.370E-02	1.466E-02	2.48	500	0.99774	2.264E-03	1.450E-03
10.33	120	0.98731	1.269E-02	1.393E-02	2.43	510	0.99780	2.204E-03	1.390E-03
9.919	125	0.98815	1.185E-02	1.324E-02	2.38	520	0.99785	2.148E-03	1.321E-03
9.537	130	0.98886	1.114E-02	1.262E-02	2.34	530	0.99791	2.094E-03	1.266E-03
9.184	135	0.98946	1.054E-02	1.207E-02	2.30	540	0.99797	2.031E-03	1.189E-03
8.856	140	0.98998	1.002E-02	1.148E-02	2.25	550	0.99802	1.976E-03	1.168E-03
8.551	145	0.99048	9.518E-03	1.091E-02	2.21	560	0.99807	1.934E-03	1.106E-03
8.266	150	0.99097	9.025E-03	1.038E-02	2.18	570	0.99811	1.887E-03	1.059E-03
7.999	155	0.99141	8.592E-03	9.967E-03	2.14	580	0.99817	1.834E-03	1.001E-03
7.749	160	0.99183	8.167E-03	9.448E-03	2.10	590	0.99821	1.791E-03	9.824E-04
7.514	165	0.99223	7.766E-03	9.120E-03	2.07	600	0.99824	1.758E-03	9.258E-04
7.293	170	0.99264	7.357E-03	8.625E-03	2.03	610	0.99829	1.711E-03	8.702E-04
7.085	175	0.99311	6.893E-03	8.335E-03	2.00	620	0.99834	1.659E-03	8.322E-04
6.888	180	0.99358	6.418E-03	8.056E-03	1.97	630	0.99839	1.610E-03	7.990E-04
6.702	185	0.99392	6.075E-03	8.130E-03	1.94	640	0.99843	1.574E-03	7.805E-04
6.525	190	0.99418	5.817E-03	7.907E-03	1.91	650	0.99846	1.539E-03	7.376E-04
6.199	200	0.99437	5.634E-03	7.922E-03	1.88	660	0.99851	1.494E-03	7.015E-04
5.904	210	0.99438	5.617E-03	7.575E-03	1.85	670	0.99854	1.457E-03	6.868E-04
5.636	220	0.99440	5.603E-03	7.127E-03	1.82	680	0.99858	1.422E-03	6.473E-04
5.391	230	0.99447	5.531E-03	6.649E-03	1.80	690	0.99862	1.380E-03	6.234E-04
5.166	240	0.99461	5.394E-03	6.129E-03	1.77	700	0.99866	1.343E-03	6.073E-04
4.959	250	0.99479	5.211E-03	5.681E-03	1.72	720	0.99871	1.293E-03	5.805E-04
4.769	260	0.99497	5.027E-03	5.265E-03	1.70	730	0.99873	1.271E-03	5.473E-04
4.592	270	0.99517	4.832E-03	4.938E-03	1.68	740	0.99876	1.244E-03	5.200E-04
4.428	280	0.99532	4.677E-03	4.658E-03	1.65	750	0.99879	1.209E-03	4.917E-04
4.350	285	0.99525	4.754E-03	4.609E-03	1.63	760	0.99882	1.177E-03	4.819E-04
4.275	290	0.99537	4.627E-03	3.961E-03	1.61	770	0.99885	1.152E-03	4.605E-04
4.203	295	0.99563	4.370E-03	4.045E-03	1.59	780	0.99888	1.123E-03	4.400E-04

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
1.57	790	0.99890	1.096E-03	4.283E-04	0.9763	1270	0.99960	3.951E-04	1.015E-04
1.55	800	0.99893	1.073E-03	4.141E-04	0.9686	1280	0.99961	3.865E-04	9.992E-05
1.53	810	0.99895	1.051E-03	3.941E-04	0.9611	1290	0.99962	3.800E-04	9.775E-05
1.51	820	0.99898	1.023E-03	3.766E-04	0.9537	1300	0.99963	3.730E-04	9.576E-05
1.49	830	0.99900	1.001E-03	3.756E-04	0.9464	1310	0.99964	3.648E-04	9.236E-05
1.48	840	0.99902	9.817E-04	3.512E-04	0.9393	1320	0.99965	3.549E-04	8.835E-05
1.46	850	0.99904	9.584E-04	3.424E-04	0.9322	1330	0.99966	3.448E-04	8.757E-05
1.4417	860	0.99907	9.332E-04	3.210E-04	0.9253	1340	0.99966	3.371E-04	8.666E-05
1.4251	870	0.99909	9.076E-04	3.200E-04	0.9184	1350	0.99967	3.305E-04	8.473E-05
1.4089	880	0.99911	8.941E-04	3.171E-04	0.9116	1360	0.99968	3.227E-04	8.172E-05
1.3931	890	0.99912	8.787E-04	2.985E-04	0.9050	1370	0.99968	3.153E-04	8.076E-05
1.3776	900	0.99914	8.605E-04	2.878E-04	0.8984	1380	0.99969	3.094E-04	7.792E-05
1.3625	910	0.99916	8.409E-04	2.722E-04	0.8920	1390	0.99970	3.019E-04	7.443E-05
1.3477	920	0.99918	8.158E-04	2.595E-04	0.8856	1400	0.99971	2.922E-04	7.141E-05
1.3332	930	0.99920	7.952E-04	2.576E-04	0.8793	1410	0.99972	2.826E-04	7.004E-05
1.3190	940	0.99922	7.801E-04	2.546E-04	0.8731	1420	0.99973	2.722E-04	6.769E-05
1.3051	950	0.99923	7.655E-04	2.459E-04	0.8670	1430	0.99974	2.635E-04	6.801E-05
1.2915	960	0.99925	7.506E-04	2.380E-04	0.8610	1440	0.99975	2.545E-04	6.369E-05
1.2782	970	0.99926	7.358E-04	2.283E-04	0.8551	1450	0.99975	2.451E-04	6.275E-05
1.2651	980	0.99928	7.166E-04	2.176E-04	0.8492	1460	0.99976	2.358E-04	5.807E-05
1.2524	990	0.99930	6.990E-04	2.166E-04	0.8434	1470	0.99978	2.194E-04	5.432E-05
1.2398	1000	0.99931	6.854E-04	2.098E-04	0.8377	1480	0.99980	1.960E-04	5.716E-05
1.2276	1010	0.99933	6.707E-04	2.070E-04	0.8366	1482	0.99980	1.963E-04	6.962E-05
1.2155	1020	0.99934	6.573E-04	2.009E-04	0.8355	1484	0.99980	1.975E-04	6.743E-05
1.2037	1030	0.99935	6.461E-04	1.947E-04	0.8343	1486	0.99980	1.961E-04	6.682E-05
1.1922	1040	0.99937	6.343E-04	1.890E-04	0.8332	1488	0.99980	1.958E-04	6.845E-05
1.1808	1050	0.99938	6.217E-04	1.834E-04	0.8321	1490	0.99981	1.928E-04	6.226E-05
1.1697	1060	0.99939	6.097E-04	1.777E-04	0.8310	1492	0.99981	1.890E-04	6.522E-05
1.1587	1070	0.99940	5.972E-04	1.727E-04	0.8299	1494	0.99981	1.896E-04	6.850E-05
1.1480	1080	0.99942	5.840E-04	1.673E-04	0.8288	1496	0.99981	1.875E-04	6.418E-05
1.1375	1090	0.99943	5.721E-04	1.631E-04	0.8277	1498	0.99982	1.809E-04	6.456E-05
1.1271	1100	0.99944	5.613E-04	1.588E-04	0.8266	1500	0.99982	1.777E-04	6.709E-05
1.1170	1110	0.99945	5.489E-04	1.538E-04	0.8255	1502	0.99982	1.778E-04	7.157E-05
1.1070	1120	0.99946	5.370E-04	1.501E-04	0.8244	1504	0.99982	1.774E-04	7.116E-05
1.0972	1130	0.99947	5.267E-04	1.458E-04	0.8233	1506	0.99982	1.761E-04	7.124E-05
1.0876	1140	0.99948	5.154E-04	1.428E-04	0.8222	1508	0.99983	1.750E-04	7.073E-05
1.0781	1150	0.99949	5.060E-04	1.391E-04	0.8211	1510	0.99983	1.739E-04	6.977E-05
1.0688	1160	0.99950	4.967E-04	1.349E-04	0.8200	1512	0.99983	1.729E-04	6.726E-05
1.0597	1170	0.99951	4.876E-04	1.342E-04	0.8189	1514	0.99983	1.722E-04	6.350E-05
1.0507	1180	0.99952	4.780E-04	1.283E-04	0.8178	1516	0.99984	1.639E-04	5.372E-05
1.0419	1190	0.99953	4.656E-04	1.227E-04	0.8168	1518	0.99985	1.501E-04	5.755E-05
1.0332	1200	0.99955	4.543E-04	1.223E-04	0.8157	1520	0.99986	1.428E-04	6.301E-05
1.0247	1210	0.99955	4.458E-04	1.219E-04	0.8146	1522	0.99986	1.399E-04	6.654E-05
1.0163	1220	0.99956	4.404E-04	1.188E-04	0.8135	1524	0.99987	1.325E-04	6.392E-05
1.0080	1230	0.99957	4.328E-04	1.134E-04	0.8125	1526	0.99988	1.203E-04	6.521E-05
0.9999	1240	0.99958	4.226E-04	1.096E-04	0.8114	1528	0.99988	1.154E-04	8.017E-05
0.9919	1250	0.99959	4.135E-04	1.070E-04	0.8104	1530	0.99989	1.133E-04	8.261E-05
0.9840	1260	0.99960	4.049E-04	1.044E-04	0.8093	1532	0.99989	1.055E-04	9.059E-05

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
0.8082	1534	0.99990	1.034E-04	1.058E-04	0.7569	1638	0.999861	1.385E-04	2.421E-04
0.8072	1536	0.99989	1.062E-04	1.114E-04	0.7560	1640	0.999860	1.396E-04	2.536E-04
0.8061	1538	0.99989	1.058E-04	1.135E-04	0.7551	1642	0.999854	1.462E-04	2.620E-04
0.8051	1540	0.99989	1.087E-04	1.267E-04	0.7542	1644	0.999847	1.534E-04	2.577E-04
0.8040	1542	0.99988	1.201E-04	1.316E-04	0.7532	1646	0.999841	1.588E-04	2.611E-04
0.8030	1544	0.99988	1.180E-04	1.082E-04	0.7523	1648	0.999841	1.587E-04	2.525E-04
0.8020	1546	0.99989	1.092E-04	1.240E-04	0.7514	1650	0.999841	1.586E-04	2.599E-04
0.7999	1550	0.999890	1.104E-04	1.258E-04	0.7505	1652	0.999837	1.627E-04	2.592E-04
0.7978	1554	0.999899	1.006E-04	1.420E-04	0.7496	1654	0.999834	1.664E-04	2.650E-04
0.7958	1558	0.999890	1.101E-04	1.575E-04	0.7487	1656	0.999832	1.685E-04	2.633E-04
0.7938	1562	0.999889	1.107E-04	1.553E-04	0.7478	1658	0.999828	1.718E-04	2.725E-04
0.7917	1566	0.999891	1.092E-04	1.515E-04	0.7469	1660	0.999820	1.796E-04	2.726E-04
0.7897	1570	0.999883	1.165E-04	1.598E-04	0.7460	1662	0.999814	1.863E-04	2.749E-04
0.7877	1574	0.999887	1.127E-04	1.574E-04	0.7451	1664	0.999809	1.906E-04	2.706E-04
0.7857	1578	0.999887	1.129E-04	1.678E-04	0.7442	1666	0.999809	1.914E-04	2.711E-04
0.7837	1582	0.999891	1.085E-04	1.691E-04	0.7433	1668	0.999802	1.977E-04	2.795E-04
0.7817	1586	0.999896	1.038E-04	1.765E-04	0.7424	1670	0.999793	2.075E-04	2.721E-04
0.7798	1590	0.999890	1.097E-04	1.823E-04	0.7415	1672	0.999789	2.106E-04	2.692E-04
0.7778	1594	0.999896	1.037E-04	1.931E-04	0.7406	1674	0.999783	2.172E-04	2.699E-04
0.7759	1598	0.999896	1.044E-04	1.965E-04	0.7398	1676	0.999778	2.218E-04	2.614E-04
0.7739	1602	0.999892	1.080E-04	2.033E-04	0.7389	1678	0.999780	2.198E-04	2.582E-04
0.7720	1606	0.999891	1.089E-04	2.102E-04	0.7380	1680	0.999776	2.240E-04	2.599E-04
0.7701	1610	0.999890	1.101E-04	2.186E-04	0.7371	1682	0.999771	2.289E-04	2.565E-04
0.7682	1614	0.999884	1.163E-04	2.306E-04	0.7362	1684	0.999772	2.281E-04	2.537E-04
0.7663	1618	0.999875	1.249E-04	2.335E-04	0.7354	1686	0.999771	2.294E-04	2.560E-04
0.7644	1622	0.999858	1.419E-04	2.420E-04	0.7345	1688	0.999768	2.322E-04	2.554E-04
0.7625	1626	0.999860	1.398E-04	2.302E-04	0.7336	1690	0.999769	2.309E-04	2.530E-04
0.7616	1628	0.999861	1.389E-04	2.366E-04	0.7328	1692	0.999765	2.355E-04	2.612E-04
0.7606	1630	0.999857	1.430E-04	2.398E-04	0.7319	1694	0.999754	2.464E-04	2.658E-04
0.7597	1632	0.999853	1.473E-04	2.404E-04	0.7310	1696	0.999738	2.621E-04	2.686E-04
0.7588	1634	0.999856	1.437E-04	2.303E-04	0.7302	1698	0.999703	2.970E-04	2.715E-04
0.7578	1636	0.999861	1.385E-04	2.386E-04					

Cerium (Ce):

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
206.64	6	1.3595	-3.595E-01	1.469E+00	38.149	32.5	0.7434	2.566E-01	2.256E-01
190.74	6.5	1.2691	-2.691E-01	1.411E+00	37.571	33	0.7489	2.511E-01	2.092E-01
177.12	7	1.1930	-1.930E-01	1.354E+00	36.4659	34	0.7610	2.390E-01	1.811E-01
165.31	7.5	1.1239	-1.239E-01	1.296E+00	35.4241	35	0.7735	2.265E-01	1.576E-01
154.98	8	1.0606	-6.057E-02	1.239E+00	34.4401	36	0.7867	2.133E-01	1.387E-01
145.86	8.5	1.0024	-2.389E-03	1.182E+00	33.5092	37	0.7984	2.016E-01	1.235E-01
137.76	9	0.9490	5.101E-02	1.124E+00	32.6274	38	0.8100	1.900E-01	1.097E-01
130.51	9.5	0.8999	1.001E-01	1.067E+00	31.7908	39	0.8196	1.804E-01	9.899E-02
123.98	10	0.8547	1.453E-01	1.009E+00	31.00	40	0.8305	1.695E-01	8.826E-02
118.08	10.5	0.8126	1.874E-01	9.521E-01	30.24	41	0.8390	1.610E-01	8.105E-02
112.71	11	0.7721	2.279E-01	8.947E-01	29.52	42	0.8471	1.529E-01	7.138E-02
107.81	11.5	0.7271	2.729E-01	8.373E-01	28.83	43	0.8546	1.454E-01	6.783E-02
105.52	11.75	0.6921	3.079E-01	8.086E-01	28.18	44	0.8629	1.371E-01	5.941E-02
103.32	12	0.6843	3.157E-01	7.163E-01	27.55	45	0.8705	1.295E-01	5.438E-02
101.21	12.25	0.6996	3.004E-01	6.966E-01	26.95	46	0.8764	1.236E-01	5.026E-02
99.19	12.5	0.6934	3.066E-01	6.816E-01	26.38	47	0.8823	1.177E-01	4.621E-02
94.47	13.125	0.6650	3.350E-01	5.884E-01	25.83	48	0.8881	1.119E-01	4.184E-02
90.17	13.75	0.6512	3.488E-01	4.806E-01	25.30	49	0.8925	1.075E-01	3.714E-02
88.56	14	0.6574	3.426E-01	4.173E-01	24.80	50	0.8979	1.021E-01	3.446E-02
85.51	14.5	0.7113	2.887E-01	3.423E-01	24.31	51	0.9038	9.617E-02	3.186E-02
82.66	15	0.7633	2.367E-01	2.797E-01	23.84	52	0.9088	9.119E-02	2.943E-02
79.99	15.5	0.8249	1.751E-01	2.360E-01	23.39	53	0.9135	8.651E-02	2.730E-02
77.49	16	0.8987	1.013E-01	2.040E-01	22.96	54	0.9177	8.226E-02	2.528E-02
75.72	16.375	0.9553	4.473E-02	2.115E-01	22.54	55	0.9219	7.809E-02	2.347E-02
71.62	17.312	1.0367	-3.669E-02	2.428E-01	22.14	56	0.9258	7.417E-02	2.180E-02
68.88	18	1.0731	-7.308E-02	2.808E-01	21.75	57	0.9297	7.032E-02	2.038E-02
67.02	18.5	1.0775	-7.745E-02	2.990E-01	21.38	58	0.9332	6.677E-02	1.917E-02
65.25	19	1.0949	-9.494E-02	3.098E-01	20.66	60	0.9398	6.022E-02	1.723E-02
61.99	20	1.1063	-1.063E-01	3.544E-01	20.00	62	0.9455	5.449E-02	1.565E-02
59.04	21	1.1045	-1.045E-01	3.995E-01	19.37	64	0.9508	4.922E-02	1.426E-02
56.36	22	1.0798	-7.980E-02	4.380E-01	18.79	66	0.9552	4.482E-02	1.367E-02
54.50	22.75	1.0553	-5.532E-02	4.605E-01	18.23	68	0.9591	4.090E-02	1.257E-02
52.20	23.75	1.0178	-1.776E-02	4.833E-01	17.71	70	0.9629	3.709E-02	1.164E-02
50.09	24.75	0.9680	3.198E-02	4.954E-01	17.22	72	0.9665	3.347E-02	1.082E-02
48.15	25.75	0.9161	8.391E-02	4.937E-01	16.75	74	0.9696	3.038E-02	1.036E-02
47.23	26.25	0.8885	1.115E-01	4.899E-01	16.31	76	0.9726	2.744E-02	9.677E-03
46.35	26.75	0.8614	1.386E-01	4.818E-01	15.90	78	0.9753	2.472E-02	9.114E-03
45.50	27.25	0.8305	1.695E-01	4.661E-01	15.50	80	0.9781	2.194E-02	8.584E-03
44.68	27.75	0.8058	1.942E-01	4.503E-01	15.12	82	0.9805	1.953E-02	8.070E-03
44.2801	28	0.7927	2.073E-01	4.383E-01	14.76	84	0.9831	1.688E-02	7.638E-03
43.5032	28.5	0.7741	2.259E-01	4.111E-01	14.42	86	0.9854	1.459E-02	7.252E-03
42.7532	29	0.7595	2.405E-01	3.886E-01	14.09	88	0.9878	1.222E-02	6.915E-03
42.0285	29.5	0.7483	2.517E-01	3.621E-01	13.78	90	0.9903	9.706E-03	6.452E-03
41.3281	30	0.7405	2.595E-01	3.361E-01	13.48	92	0.9928	7.233E-03	6.255E-03
40.6506	30.5	0.7361	2.639E-01	3.114E-01	13.19	94	0.9953	4.699E-03	6.115E-03
39.9949	31	0.7347	2.653E-01	2.870E-01	12.92	96	0.9979	2.057E-03	6.006E-03
39.3601	31.5	0.7358	2.642E-01	2.651E-01	12.65	98	1.0006	-6.262E-04	5.945E-03
38.7451	32	0.7386	2.614E-01	2.444E-01	12.52	99	1.0020	-1.996E-03	5.940E-03

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
12.40	100	1.0036	-3.636E-03	5.783E-03	8.492	146	0.9587	4.133E-02	2.375E-02
12.28	101	1.0056	-5.631E-03	5.837E-03	8.266	150	0.9618	3.822E-02	1.791E-02
12.16	102	1.0077	-7.653E-03	5.908E-03	8.051	154	0.9654	3.464E-02	1.377E-02
12.04	103	1.0099	-9.870E-03	7.549E-03	7.847	158	0.9681	3.189E-02	1.078E-02
11.98	103.5	1.0102	-1.020E-02	7.742E-03	7.653	162	0.9709	2.907E-02	8.563E-03
11.92	104	1.0108	-1.076E-02	7.765E-03	7.469	166	0.9736	2.637E-02	6.930E-03
11.86	104.5	1.0123	-1.233E-02	7.249E-03	7.293	170	0.9755	2.453E-02	5.671E-03
11.81	105	1.0147	-1.471E-02	8.201E-03	7.126	174	0.9774	2.258E-02	4.676E-03
11.75	105.5	1.0138	-1.381E-02	1.353E-02	6.888	180	0.9799	2.012E-02	3.456E-03
11.70	106	1.0124	-1.238E-02	1.043E-02	6.525	190	0.9837	1.630E-02	2.250E-03
11.64	106.5	1.0129	-1.288E-02	1.043E-02	6.199	200	0.9863	1.366E-02	1.731E-03
11.59	107	1.0142	-1.425E-02	7.958E-03	6.078	204	0.9876	1.235E-02	1.641E-03
11.53	107.5	1.0169	-1.691E-02	8.337E-03	5.961	208	0.9882	1.184E-02	1.664E-03
11.48	108	1.0180	-1.799E-02	1.083E-02	5.876	211	0.9890	1.103E-02	1.655E-03
11.43	108.5	1.0189	-1.895E-02	9.965E-03	5.848	212	0.98887	1.113E-02	1.675E-03
11.37	109	1.0210	-2.097E-02	1.075E-02	5.835	212.5	0.98925	1.075E-02	1.691E-03
11.32	109.5	1.0226	-2.257E-02	1.240E-02	5.821	213	0.98929	1.071E-02	1.712E-03
11.27	110	1.0225	-2.248E-02	1.564E-02	5.807	213.5	0.98934	1.066E-02	1.737E-03
11.22	110.5	1.0211	-2.106E-02	1.598E-02	5.794	214	0.98937	1.063E-02	1.765E-03
11.17	111	1.0213	-2.133E-02	1.368E-02	5.780	214.5	0.98925	1.075E-02	1.795E-03
11.12	111.5	1.0221	-2.209E-02	1.472E-02	5.767	215	0.98930	1.070E-02	1.825E-03
11.07	112	1.0234	-2.343E-02	1.174E-02	5.753	215.5	0.98939	1.061E-02	1.849E-03
11.02	112.5	1.0262	-2.624E-02	1.170E-02	5.740	216	0.98950	1.050E-02	1.865E-03
10.97	113	1.0290	-2.896E-02	1.206E-02	5.727	216.5	0.98972	1.028E-02	1.870E-03
10.88	114	1.0345	-3.448E-02	1.379E-02	5.714	217	0.98956	1.044E-02	1.867E-03
10.78	115	1.0404	-4.044E-02	1.672E-02	5.700	217.5	0.98949	1.051E-02	1.854E-03
10.69	116	1.0471	-4.707E-02	2.064E-02	5.687	218	0.98979	1.021E-02	1.837E-03
10.60	117	1.0547	-5.469E-02	2.745E-02	5.674	218.5	0.98989	1.011E-02	1.818E-03
10.51	118	1.0626	-6.256E-02	3.873E-02	5.661	219	0.99012	9.884E-03	1.802E-03
10.46	118.5	1.0653	-6.531E-02	4.668E-02	5.648	219.5	0.99014	9.857E-03	1.786E-03
10.42	119	1.0664	-6.638E-02	5.632E-02	5.636	220	0.99016	9.841E-03	1.772E-03
10.38	119.5	1.0652	-6.518E-02	6.674E-02	5.623	220.5	0.99016	9.837E-03	1.761E-03
10.33	120	1.0612	-6.119E-02	7.711E-02	5.610	221	0.98983	1.017E-02	1.753E-03
10.29	120.5	1.0544	-5.445E-02	8.578E-02	5.585	222	0.99020	9.801E-03	1.743E-03
10.25	121	1.0462	-4.623E-02	9.163E-02	5.560	223	0.99041	9.587E-03	1.741E-03
10.16	122	1.0311	-3.112E-02	9.657E-02	5.510	225	0.99085	9.146E-03	1.735E-03
10.08	123	1.0194	-1.936E-02	9.852E-02	5.462	227	0.99105	8.955E-03	1.732E-03
10.00	124	1.0084	-8.392E-03	1.000E-01	5.414	229	0.99126	8.742E-03	1.746E-03
9.919	125	0.9972	2.795E-03	9.985E-02	5.367	231	0.99140	8.598E-03	1.774E-03
9.840	126	0.9866	1.338E-02	9.700E-02	5.321	233	0.99143	8.568E-03	1.793E-03
9.763	127	0.9777	2.234E-02	9.285E-02	5.276	235	0.99171	8.287E-03	1.794E-03
9.611	129	0.9642	3.577E-02	8.158E-02	5.231	237	0.99190	8.100E-03	1.792E-03
9.464	131	0.9565	4.354E-02	6.905E-02	5.188	239	0.99216	7.844E-03	1.793E-03
9.322	133	0.9541	4.591E-02	5.741E-02	5.145	241	0.99225	7.753E-03	1.798E-03
9.184	135	0.9542	4.579E-02	4.889E-02	5.102	243	0.99218	7.820E-03	1.804E-03
9.050	137	0.9551	4.486E-02	4.271E-02	5.061	245	0.99281	7.191E-03	1.810E-03
8.920	139	0.9559	4.415E-02	3.785E-02	5.020	247	0.99298	7.024E-03	1.816E-03
8.731	142	0.9568	4.321E-02	3.145E-02	4.959	250	0.9931	6.890E-03	1.826E-03

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
4.920	252	0.9933	6.743E-03	1.831E-03	2.684	462	0.99774	2.264E-03	1.056E-03
4.881	254	0.9930	6.997E-03	1.833E-03	2.672	464	0.99772	2.284E-03	9.540E-04
4.843	256	0.9935	6.506E-03	1.832E-03	2.661	466	0.99778	2.224E-03	9.040E-04
4.806	258	0.9937	6.310E-03	1.828E-03	2.649	468	0.99782	2.180E-03	9.490E-04
4.778	259.5	0.9936	6.436E-03	1.824E-03	2.638	470	0.99783	2.169E-03	9.470E-04
4.750	261	0.9935	6.499E-03	1.820E-03	2.616	474	0.99785	2.145E-03	9.390E-04
4.714	263	0.9939	6.131E-03	1.818E-03	2.572	482	0.99791	2.087E-03	9.020E-04
4.644	267	0.9942	5.839E-03	1.819E-03	2.530	490	0.99797	2.027E-03	8.745E-04
4.609	269	0.9941	5.885E-03	1.822E-03	2.490	498	0.99802	1.975E-03	8.490E-04
4.575	271	0.9944	5.605E-03	1.825E-03	2.450	506	0.99808	1.916E-03	8.050E-04
4.542	273	0.9946	5.380E-03	1.830E-03	2.417	513	0.99813	1.866E-03	7.890E-04
4.509	275	0.9944	5.592E-03	1.832E-03	2.398	517	0.99814	1.855E-03	7.710E-04
4.476	277	0.9946	5.360E-03	1.835E-03	2.380	521	0.99819	1.810E-03	7.470E-04
4.232	293	0.9952	4.799E-03	1.726E-03	2.362	525	0.99821	1.790E-03	7.310E-04
4.203	295	0.9953	4.676E-03	1.750E-03	2.353	527	0.99823	1.766E-03	7.190E-04
4.175	297	0.9952	4.774E-03	1.733E-03	2.344	529	0.99826	1.744E-03	7.370E-04
4.147	299	0.9951	4.916E-03	1.755E-03	2.339	530	0.99823	1.766E-03	7.335E-04
4.078	304	0.9954	4.584E-03	1.709E-03	2.335	531	0.99826	1.738E-03	6.930E-04
3.974	312	0.9957	4.329E-03	1.760E-03	2.331	532	0.99828	1.717E-03	7.150E-04
3.875	320	0.9958	4.170E-03	1.745E-03	2.326	533	0.99828	1.717E-03	7.180E-04
3.780	328	0.9960	4.006E-03	1.677E-03	2.322	534	0.99829	1.707E-03	7.170E-04
3.690	336	0.9962	3.830E-03	1.651E-03	2.317	535	0.99830	1.702E-03	7.270E-04
3.563	348	0.9964	3.619E-03	1.558E-03	2.313	536	0.99829	1.710E-03	7.360E-04
3.483	356	0.99652	3.485E-03	1.539E-03	2.309	537	0.99828	1.720E-03	7.250E-04
3.406	364	0.99664	3.362E-03	1.497E-03	2.305	538	0.99828	1.720E-03	7.110E-04
3.333	372	0.99675	3.246E-03	1.443E-03	2.296	540	0.99830	1.697E-03	6.840E-04
3.263	380	0.99687	3.131E-03	1.394E-03	2.254	550	0.99837	1.626E-03	6.640E-04
3.195	388	0.99698	3.020E-03	1.357E-03	2.214	560	0.99844	1.563E-03	6.385E-04
3.163	392	0.99704	2.965E-03	1.341E-03	2.175	570	0.99849	1.513E-03	6.170E-04
3.147	394	0.99706	2.940E-03	1.342E-03	2.138	580	0.99854	1.457E-03	5.890E-04
3.131	396	0.99704	2.959E-03	1.384E-03	2.101	590	0.99859	1.406E-03	5.660E-04
3.115	398	0.99705	2.949E-03	1.258E-03	2.033	610	0.99869	1.311E-03	5.230E-04
3.100	400	0.99712	2.879E-03	1.255E-03	1.968	630	0.99879	1.213E-03	4.810E-04
3.084	402	0.99716	2.837E-03	1.276E-03	1.907	650	0.99888	1.123E-03	4.440E-04
3.069	404	0.99715	2.852E-03	1.328E-03	1.851	670	0.99896	1.039E-03	4.120E-04
3.054	406	0.99714	2.859E-03	1.234E-03	1.797	690	0.99904	9.595E-04	3.830E-04
3.039	408	0.99719	2.811E-03	1.204E-03	1.746	710	0.99912	8.795E-04	3.470E-04
3.024	410	0.99723	2.770E-03	1.202E-03	1.722	720	0.99916	8.424E-04	3.360E-04
2.966	418	0.99734	2.663E-03	1.174E-03	1.675	740	0.99924	7.608E-04	3.120E-04
2.910	426	0.99742	2.577E-03	1.145E-03	1.631	760	0.99932	6.799E-04	2.910E-04
2.857	434	0.99750	2.499E-03	1.108E-03	1.590	780	0.99941	5.924E-04	2.720E-04
2.805	442	0.99758	2.422E-03	1.070E-03	1.550	800	0.99950	4.988E-04	2.550E-04
2.755	450	0.99766	2.341E-03	1.036E-03	1.512	820	0.99961	3.866E-04	2.390E-04
2.743	452	0.99768	2.316E-03	1.028E-03	1.476	840	0.99976	2.353E-04	2.250E-04
2.731	454	0.99771	2.289E-03	1.030E-03	1.462	848	0.99985	1.509E-04	2.215E-04
2.719	456	0.99771	2.295E-03	1.073E-03	1.459	850	0.99987	1.274E-04	2.250E-04
2.707	458	0.99768	2.321E-03	1.041E-03	1.455	852	0.99989	1.052E-04	2.200E-04
2.695	460	0.99772	2.276E-03	9.420E-04	1.452	854	0.99993	7.374E-05	2.180E-04

$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	$E(\text{eV})$	n	δ	k
1.448	856	0.99996	4.188E-05	2.170E-04	1.380	898.5	1.00103	-1.034E-03	3.648E-03
1.445	858	0.99999	5.775E-06	2.170E-04	1.379	899	1.00036	-3.632E-04	3.923E-03
1.442	860	1.00003	-3.384E-05	2.170E-04	1.378	899.5	0.999629	3.714E-04	3.994E-03
1.438	862	1.00008	-7.887E-05	2.170E-04	1.378	900	0.998930	1.070E-03	3.735E-03
1.433	865	1.00016	-1.608E-04	2.180E-04	1.377	900.5	0.998450	1.550E-03	3.207E-03
1.425	870	1.00036	-3.637E-04	2.280E-04	1.376	901	0.998241	1.759E-03	2.671E-03
1.417	875	1.00083	-8.263E-04	2.920E-04	1.375	901.5	0.998209	1.791E-03	2.248E-03
1.414	877	1.00122	-1.221E-03	5.350E-04	1.375	902	0.998255	1.745E-03	1.936E-03
1.412	878	1.00143	-1.434E-03	7.420E-04	1.373	903	0.998423	1.577E-03	1.516E-03
1.411	878.5	1.00158	-1.579E-03	8.880E-04	1.372	904	0.998602	1.398E-03	1.290E-03
1.411	879	1.00174	-1.740E-03	1.120E-03	1.368	906	0.998785	1.215E-03	1.040E-03
1.410	879.5	1.00187	-1.873E-03	1.466E-03	1.365	908	0.998976	1.024E-03	8.740E-04
1.409	880	1.00193	-1.932E-03	1.927E-03	1.362	910	0.999124	8.757E-04	8.025E-04
1.408	880.5	1.00183	-1.829E-03	2.546E-03	1.357	914	0.999310	6.896E-04	7.980E-04
1.407	881	1.00134	-1.343E-03	3.344E-03	1.351	918	0.999356	6.436E-04	7.990E-04
1.407	881.5	1.00048	-4.838E-04	3.728E-03	1.333	930	0.999426	5.737E-04	7.920E-04
1.406	882	0.99954	4.630E-04	3.642E-03	1.305	950	0.999426	5.741E-04	7.550E-04
1.405	882.5	0.99881	1.186E-03	3.035E-03	1.278	970	0.999424	5.755E-04	7.160E-04
1.404	883	0.99849	1.514E-03	2.321E-03	1.252	990	0.999418	5.818E-04	6.785E-04
1.403	883.5	0.99845	1.553E-03	1.733E-03	1.228	1010	0.999412	5.882E-04	6.390E-04
1.403	884	0.99856	1.439E-03	1.291E-03	1.216	1020	0.999413	5.867E-04	6.210E-04
1.402	884.5	0.99874	1.259E-03	9.870E-04	1.192	1040	0.999422	5.776E-04	5.890E-04
1.401	885	0.99893	1.066E-03	7.940E-04	1.170	1060	0.999428	5.716E-04	5.640E-04
1.399	886	0.99926	7.371E-04	6.100E-04	1.148	1080	0.999434	5.661E-04	5.380E-04
1.398	887	0.99947	5.321E-04	5.410E-04	1.127	1100	0.999442	5.577E-04	5.140E-04
1.395	889	0.99980	1.979E-04	3.870E-04	1.107	1120	0.999452	5.481E-04	4.930E-04
1.392	891	1.00016	-1.616E-04	3.480E-04	1.088	1140	0.999465	5.350E-04	4.710E-04
1.388	893	1.00059	-5.940E-04	3.720E-04	1.073	1155	0.999479	5.214E-04	4.570E-04
1.386	894.5	1.00115	-1.147E-03	5.060E-04	1.064	1165	0.999491	5.091E-04	4.490E-04
1.385	895	1.00140	-1.401E-03	6.720E-04	1.055	1175	0.999513	4.872E-04	4.460E-04
1.385	895.5	1.00163	-1.626E-03	9.750E-04	1.052	1179	0.999527	4.730E-04	4.540E-04
1.384	896	1.00174	-1.743E-03	1.387E-03	1.048	1183	0.999539	4.612E-04	4.770E-04
1.383	896.5	1.00174	-1.740E-03	1.783E-03	1.045	1187	0.999515	4.846E-04	5.120E-04
1.382	897	1.00169	-1.689E-03	2.120E-03	1.041	1191	0.999479	5.212E-04	5.020E-04
1.381	897.5	1.00165	-1.646E-03	2.468E-03	1.038	1195	0.999471	5.289E-04	4.820E-04
1.381	898	1.00149	-1.491E-03	3.037E-03					

Boro (B):

$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k
181.0	6.850	2.347	-1.347E+00	1.515E+00	34.4	36.041	0.7907	2.093E-01	5.904E-02
177.4	6.989	2.331	-1.331E+00	1.565E+00	33.9	36.572	0.7969	2.031E-01	5.526E-02
174.4	7.109	2.288	-1.288E+00	1.616E+00	33.5	37.009	0.8024	1.976E-01	5.358E-02
170.3	7.280	2.236	-1.236E+00	1.590E+00	33.0	37.570	0.8086	1.914E-01	4.962E-02
165.1	7.510	2.201	-1.201E+00	1.640E+00	32.6	38.031	0.8136	1.864E-01	4.772E-02
159.5	7.773	2.150	-1.150E+00	1.678E+00	32.2	38.503	0.8186	1.814E-01	4.467E-02
155.8	7.958	2.100	-1.100E+00	1.742E+00	31.8	38.987	0.8240	1.760E-01	4.274E-02
149.2	8.310	1.975	-9.752E-01	1.784E+00	31.4	39.484	0.8290	1.710E-01	4.046E-02
141.2	8.781	1.817	-8.167E-01	1.828E+00	31.0	39.994	0.8340	1.660E-01	3.809E-02
131.5	9.428	1.599	-5.987E-01	1.846E+00	30.6	40.516	0.8392	1.608E-01	3.663E-02
124.4	9.967	1.418	-4.178E-01	1.838E+00	30.2	41.053	0.8441	1.559E-01	3.491E-02
119.2	10.401	1.274	-2.740E-01	1.807E+00	29.8	41.604	0.8488	1.512E-01	3.349E-02
113.5	10.924	1.104	-1.042E-01	1.761E+00	29.5	42.027	0.8524	1.476E-01	3.253E-02
104.8	11.831	0.903	9.698E-02	1.514E+00	29.1	42.605	0.8568	1.432E-01	3.114E-02
98.6	12.574	0.826	1.737E-01	1.396E+00	28.8	43.049	0.8600	1.400E-01	3.031E-02
92.0	13.477	0.730	2.698E-01	1.301E+00	28.5	43.502	0.8630	1.370E-01	2.970E-02
87.0	14.251	0.646	3.540E-01	1.179E+00	28.1	44.121	0.8669	1.331E-01	2.830E-02
83.6	14.831	0.619	3.815E-01	1.055E+00	27.8	44.597	0.8698	1.302E-01	2.717E-02
74.3	16.687	0.581	4.185E-01	9.035E-01	27.5	45.084	0.8727	1.273E-01	2.622E-02
67.4	18.395	0.534	4.662E-01	7.416E-01	27.2	45.581	0.8756	1.244E-01	2.519E-02
58.4	21.230	0.510	4.899E-01	5.135E-01	26.9	46.089	0.8785	1.215E-01	2.422E-02
53.6	23.131	0.520	4.798E-01	3.840E-01	26.6	46.609	0.8814	1.186E-01	2.312E-02
52.6	23.573	0.528	4.718E-01	3.530E-01	26.3	47.141	0.8842	1.158E-01	2.221E-02
51.63	24.015	0.539	4.609E-01	3.285E-01	26.1	47.502	0.8862	1.138E-01	2.168E-02
50.69	24.457	0.549	4.506E-01	3.054E-01	25.8	48.054	0.8889	1.111E-01	2.080E-02
49.79	24.899	0.560	4.402E-01	2.836E-01	25.5	48.620	0.8918	1.082E-01	1.995E-02
48.93	25.341	0.571	4.294E-01	2.631E-01	25.3	49.004	0.8936	1.064E-01	1.933E-02
48.09	25.783	0.582	4.183E-01	2.440E-01	25.0	49.592	0.8964	1.036E-01	1.856E-02
47.28	26.225	0.593	4.071E-01	2.263E-01	24.7	50.194	0.8991	1.009E-01	1.801E-02
46.49	26.667	0.604	3.959E-01	2.098E-01	24.3	51.021	0.9024	9.758E-02	1.715E-02
45.74	27.109	0.614	3.856E-01	1.948E-01	24.0	51.658	0.9049	9.508E-02	1.645E-02
45.0	27.551	0.631	3.691E-01	1.724E-01	23.8	52.092	0.9066	9.340E-02	1.593E-02
44.2	28.050	0.647	3.535E-01	1.663E-01	23.6	52.534	0.9082	9.178E-02	1.552E-02
43.5	28.501	0.657	3.426E-01	1.569E-01	23.4	52.983	0.9098	9.018E-02	1.502E-02
42.7	29.035	0.669	3.307E-01	1.468E-01	23.1	53.671	0.9122	8.780E-02	1.433E-02
42.0	29.519	0.679	3.208E-01	1.373E-01	23.0	53.904	0.9130	8.700E-02	1.409E-02
41.3	30.019	0.689	3.107E-01	1.280E-01	22.7	54.617	0.9154	8.464E-02	1.345E-02
40.6	30.537	0.700	3.002E-01	1.189E-01	22.5	55.102	0.9169	8.309E-02	1.295E-02
39.9	31.073	0.711	2.887E-01	1.133E-01	22.3	55.596	0.9185	8.149E-02	1.247E-02
39.3	31.547	0.717	2.832E-01	1.033E-01	22.2	55.847	0.9193	8.070E-02	1.223E-02
38.7	32.036	0.728	2.723E-01	9.736E-02	22.1	56.100	0.9201	7.991E-02	1.205E-02
38.1	32.541	0.737	2.633E-01	8.933E-02	21.9	56.612	0.9216	7.836E-02	1.161E-02
37.5	33.061	0.745	2.550E-01	8.429E-02	21.7	57.134	0.9232	7.681E-02	1.119E-02
37.0	33.508	0.753	2.471E-01	7.911E-02	21.5	57.665	0.9247	7.526E-02	1.082E-02
36.4	34.060	0.762	2.381E-01	7.286E-02	21.3	58.207	0.9262	7.378E-02	1.041E-02
35.9	34.535	0.769	2.306E-01	6.910E-02	21.1	58.758	0.9277	7.229E-02	1.005E-02
35.4	35.023	0.777	2.232E-01	6.544E-02	21.0	59.038	0.9285	7.154E-02	9.847E-03
34.9	35.524	0.784	2.159E-01	6.254E-02	20.8	59.606	0.9300	7.004E-02	9.488E-03

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
20.60	60.18	0.9315	6.855E-02	9.108E-03	11.45	108.28	0.9813	1.866E-02	1.450E-03
20.30	61.07	0.9337	6.629E-02	8.601E-03	11.30	109.72	0.9819	1.809E-02	1.388E-03
20.10	61.68	0.9352	6.484E-02	8.326E-03	11.15	111.19	0.9825	1.751E-02	1.326E-03
19.90	62.30	0.9366	6.340E-02	8.035E-03	11.00	112.71	0.9830	1.695E-02	1.265E-03
19.70	62.93	0.9380	6.199E-02	7.716E-03	10.85	114.27	0.9836	1.640E-02	1.206E-03
19.50	63.58	0.9394	6.057E-02	7.492E-03	10.70	115.87	0.9842	1.585E-02	1.151E-03
19.30	64.24	0.9408	5.921E-02	7.236E-03	10.55	117.52	0.9847	1.530E-02	1.092E-03
19.10	64.91	0.9421	5.785E-02	6.996E-03	10.40	119.21	0.9852	1.476E-02	1.026E-03
18.85	65.77	0.9440	5.604E-02	6.751E-03	10.25	120.96	0.9858	1.421E-02	9.710E-04
18.75	66.12	0.9446	5.539E-02	6.664E-03	10.10	122.75	0.9863	1.367E-02	9.180E-04
18.55	66.84	0.9459	5.412E-02	6.520E-03	10.00	123.98	0.9867	1.331E-02	8.820E-04
18.15	68.31	0.9483	5.166E-02	6.082E-03	9.85	125.87	0.9872	1.277E-02	8.390E-04
17.85	69.46	0.9502	4.976E-02	5.674E-03	9.70	127.81	0.9878	1.224E-02	8.330E-04
17.65	70.24	0.9514	4.856E-02	5.724E-03	9.55	129.82	0.9883	1.174E-02	8.070E-04
17.45	71.05	0.9526	4.740E-02	5.400E-03	9.40	131.89	0.9887	1.126E-02	7.800E-04
17.25	71.87	0.9539	4.612E-02	5.333E-03	9.20	134.76	0.9894	1.060E-02	6.990E-04
17.05	72.72	0.9550	4.501E-02	5.097E-03	9.05	136.99	0.9899	1.010E-02	6.520E-04
16.85	73.58	0.9561	4.389E-02	4.904E-03	8.95	138.53	0.9902	9.764E-03	6.200E-04
16.65	74.46	0.9572	4.279E-02	4.771E-03	8.85	140.09	0.9906	9.419E-03	5.900E-04
16.45	75.37	0.9583	4.165E-02	4.603E-03	8.76	141.53	0.9909	9.107E-03	5.617E-04
16.25	76.30	0.9594	4.057E-02	4.466E-03	8.68	142.83	0.9912	8.836E-03	5.392E-04
16.05	77.25	0.9605	3.952E-02	4.320E-03	8.60	144.16	0.9914	8.560E-03	5.482E-04
15.85	78.22	0.9616	3.842E-02	4.201E-03	8.52	145.52	0.9917	8.291E-03	5.255E-04
15.65	79.22	0.9626	3.743E-02	4.090E-03	8.44	146.90	0.9920	8.026E-03	5.130E-04
15.45	80.25	0.9636	3.642E-02	3.915E-03	8.36	148.30	0.9923	7.747E-03	4.929E-04
15.25	81.30	0.9646	3.542E-02	3.764E-03	8.28	149.73	0.9925	7.474E-03	4.746E-04
15.05	82.38	0.9656	3.442E-02	3.633E-03	8.20	151.20	0.9928	7.195E-03	4.675E-04
14.85	83.49	0.9666	3.344E-02	3.481E-03	8.09	153.25	0.9932	6.808E-03	4.447E-04
14.65	84.63	0.9675	3.249E-02	3.332E-03	7.99	155.17	0.9936	6.441E-03	4.321E-04
14.45	85.80	0.9685	3.152E-02	3.206E-03	7.91	156.74	0.9938	6.162E-03	4.095E-04
14.25	87.00	0.9694	3.057E-02	3.083E-03	7.83	158.34	0.9941	5.860E-03	4.030E-04
14.08	88.09	0.9702	2.977E-02	2.970E-03	7.75	159.97	0.9944	5.553E-03	3.831E-04
13.88	89.35	0.9711	2.887E-02	2.840E-03	7.67	161.64	0.9948	5.244E-03	3.756E-04
13.68	90.66	0.9720	2.797E-02	2.710E-03	7.59	163.35	0.9951	4.925E-03	3.729E-04
13.53	91.67	0.9727	2.731E-02	2.612E-03	7.51	165.09	0.9954	4.581E-03	3.459E-04
13.40	92.52	0.9732	2.676E-02	2.530E-03	7.43	166.86	0.9958	4.225E-03	3.469E-04
13.25	93.57	0.9739	2.611E-02	2.432E-03	7.35	168.68	0.9961	3.852E-03	3.372E-04
13.10	94.64	0.9745	2.546E-02	2.334E-03	7.27	170.54	0.9965	3.463E-03	3.236E-04
12.95	95.74	0.9752	2.482E-02	2.237E-03	7.19	172.43	0.9970	3.031E-03	3.158E-04
12.80	96.86	0.9758	2.418E-02	2.139E-03	7.11	174.37	0.9974	2.552E-03	2.990E-04
12.65	98.01	0.9765	2.354E-02	2.041E-03	7.03	176.36	0.9980	2.023E-03	2.881E-04
12.50	99.18	0.9771	2.291E-02	1.943E-03	6.95	178.39	0.9986	1.405E-03	2.850E-04
12.35	100.39	0.9777	2.227E-02	1.892E-03	6.87	180.47	0.9993	6.556E-04	2.760E-04
12.20	101.62	0.9784	2.163E-02	1.781E-03	6.79	182.59	1.0003	-2.970E-04	2.629E-04
12.05	102.89	0.9790	2.104E-02	1.721E-03	6.74	183.95	1.0011	-1.081E-03	2.664E-04
11.90	104.18	0.9796	2.043E-02	1.644E-03	6.72	184.49	1.0015	-1.457E-03	2.626E-04
11.75	105.51	0.9802	1.982E-02	1.575E-03	6.70	185.04	1.0019	-1.898E-03	2.568E-04
11.60	106.88	0.9808	1.923E-02	1.526E-03	6.68	185.60	1.0024	-2.430E-03	2.575E-04

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
6.66	186.16	1.0031	-3.085E-03	2.705E-04	5.62	220.60	0.9940	5.975E-03	5.501E-03
6.64	186.72	1.0040	-3.965E-03	3.195E-04	5.58	222.19	0.9940	6.012E-03	5.336E-03
6.62	187.28	1.0051	-5.107E-03	6.610E-04	5.54	223.79	0.9940	5.994E-03	5.155E-03
6.60	187.85	1.0063	-6.322E-03	1.596E-03	5.50	225.42	0.9940	5.954E-03	4.927E-03
6.58	188.42	1.0070	-7.006E-03	3.443E-03	5.46	227.07	0.9941	5.871E-03	4.751E-03
6.56	188.99	1.0071	-7.123E-03	4.826E-03	5.42	228.75	0.9942	5.779E-03	4.611E-03
6.54	189.57	1.0068	-6.764E-03	6.562E-03	5.38	230.45	0.9943	5.653E-03	4.488E-03
6.52	190.15	1.0061	-6.073E-03	7.446E-03	5.34	232.17	0.9944	5.558E-03	4.397E-03
6.50	190.74	1.0053	-5.341E-03	8.339E-03	5.30	233.92	0.9945	5.459E-03	4.320E-03
6.48	191.33	1.0045	-4.504E-03	8.820E-03	5.26	235.70	0.9946	5.371E-03	4.270E-03
6.46	191.92	1.0039	-3.851E-03	8.860E-03	5.22	237.51	0.9947	5.312E-03	4.234E-03
6.44	192.52	1.0036	-3.601E-03	8.755E-03	5.18	239.34	0.9947	5.276E-03	4.201E-03
6.42	193.12	1.0036	-3.612E-03	9.006E-03	5.14	241.21	0.9947	5.267E-03	4.154E-03
6.40	193.72	1.0036	-3.607E-03	9.511E-03	5.10	243.10	0.9947	5.272E-03	4.102E-03
6.38	194.33	1.0034	-3.445E-03	1.021E-02	5.06	245.02	0.9947	5.273E-03	4.014E-03
6.36	194.94	1.0031	-3.119E-03	1.086E-02	5.02	246.97	0.9947	5.279E-03	3.928E-03
6.34	195.55	1.0026	-2.619E-03	1.158E-02	4.98	248.96	0.9947	5.260E-03	3.815E-03
6.32	196.17	1.0019	-1.947E-03	1.213E-02	4.94	250.97	0.9948	5.239E-03	3.715E-03
6.30	196.79	1.0012	-1.227E-03	1.249E-02	4.90	253.02	0.9948	5.202E-03	3.615E-03
6.28	197.42	1.0005	-5.188E-04	1.275E-02	4.88	254.06	0.9948	5.181E-03	3.558E-03
6.26	198.05	0.9999	1.360E-04	1.288E-02	4.86	255.10	0.9949	5.149E-03	3.508E-03
6.24	198.69	0.9992	7.502E-04	1.305E-02	4.84	256.16	0.9949	5.124E-03	3.484E-03
6.22	199.32	0.9986	1.387E-03	1.321E-02	4.82	257.22	0.9949	5.103E-03	3.439E-03
6.20	199.97	0.9979	2.062E-03	1.333E-02	4.78	259.37	0.9949	5.081E-03	3.386E-03
6.18	200.61	0.9972	2.784E-03	1.341E-02	4.74	261.56	0.9949	5.068E-03	3.299E-03
6.16	201.27	0.9964	3.551E-03	1.340E-02	4.70	263.79	0.9949	5.053E-03	3.212E-03
6.14	201.92	0.9957	4.328E-03	1.327E-02	4.66	266.05	0.9950	5.042E-03	3.112E-03
6.12	202.58	0.9949	5.104E-03	1.306E-02	4.62	268.35	0.9950	5.020E-03	2.999E-03
6.10	203.25	0.9941	5.862E-03	1.272E-02	4.58	270.70	0.9950	4.987E-03	2.880E-03
6.08	203.91	0.9934	6.587E-03	1.229E-02	4.54	273.08	0.9951	4.937E-03	2.764E-03
6.06	204.59	0.9928	7.246E-03	1.169E-02	4.50	275.51	0.9951	4.881E-03	2.646E-03
6.04	205.26	0.9923	7.718E-03	1.091E-02	4.46	277.98	0.9952	4.809E-03	2.538E-03
6.02	205.95	0.9919	8.083E-03	1.031E-02	4.42	280.50	0.9953	4.745E-03	2.439E-03
6.00	206.63	0.9917	8.293E-03	9.404E-03	4.38	283.06	0.9953	4.662E-03	2.330E-03
5.98	207.32	0.9917	8.346E-03	8.807E-03	4.34	285.67	0.9954	4.566E-03	2.258E-03
5.96	208.02	0.9917	8.311E-03	8.052E-03	4.30	288.33	0.9955	4.489E-03	2.191E-03
5.94	208.72	0.9919	8.138E-03	7.491E-03	4.26	291.03	0.9956	4.418E-03	2.124E-03
5.92	209.43	0.9921	7.920E-03	7.001E-03	4.22	293.79	0.9957	4.348E-03	2.056E-03
5.90	210.14	0.9923	7.664E-03	6.603E-03	4.18	296.60	0.9957	4.279E-03	1.989E-03
5.88	210.85	0.9926	7.385E-03	6.285E-03	4.14	299.47	0.9958	4.207E-03	1.909E-03
5.86	211.57	0.9929	7.111E-03	6.071E-03	4.10	302.39	0.9959	4.113E-03	1.868E-03
5.84	212.29	0.9931	6.865E-03	5.912E-03	4.06	305.37	0.9959	4.069E-03	1.829E-03
5.82	213.02	0.9934	6.641E-03	5.794E-03	4.02	308.41	0.9960	4.028E-03	1.753E-03
5.80	213.76	0.9936	6.446E-03	5.733E-03	3.98	311.51	0.9961	3.948E-03	1.677E-03
5.78	214.50	0.9937	6.281E-03	5.684E-03	3.94	314.67	0.9961	3.869E-03	1.617E-03
5.74	215.99	0.9939	6.067E-03	5.668E-03	3.86	321.19	0.9963	3.730E-03	1.523E-03
5.70	217.51	0.9940	5.980E-03	5.651E-03	3.78	327.99	0.9964	3.604E-03	1.429E-03
5.66	219.05	0.9940	5.962E-03	5.607E-03	3.70	335.08	0.9965	3.487E-03	1.328E-03

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
3.62	342.49	0.996642	3.358E-03	1.220E-03	2.225	557.21	0.998698	1.302E-03	2.820E-04
3.54	350.23	0.996774	3.226E-03	1.121E-03	2.220	558.47	0.998705	1.295E-03	2.790E-04
3.46	358.32	0.996905	3.095E-03	1.028E-03	2.215	559.73	0.998710	1.290E-03	2.820E-04
3.34	371.20	0.997104	2.896E-03	9.010E-04	2.208	561.50	0.998718	1.282E-03	2.750E-04
3.26	380.31	0.997238	2.762E-03	8.200E-04	2.196	564.57	0.998732	1.268E-03	2.710E-04
3.22	385.03	0.997305	2.695E-03	7.820E-04	2.184	567.67	0.998744	1.256E-03	2.670E-04
3.14	394.84	0.997439	2.561E-03	7.160E-04	2.164	572.92	0.998764	1.236E-03	2.580E-04
3.06	405.16	0.997577	2.423E-03	6.520E-04	2.144	578.26	0.998784	1.216E-03	2.490E-04
2.98	416.04	0.997698	2.302E-03	6.010E-04	2.124	583.71	0.998805	1.195E-03	2.400E-04
2.90	427.52	0.997822	2.178E-03	5.470E-04	2.104	589.26	0.998826	1.174E-03	2.320E-04
2.82	439.65	0.997937	2.063E-03	5.030E-04	2.084	594.91	0.998847	1.153E-03	2.240E-04
2.79	444.37	0.997984	2.016E-03	4.840E-04	2.064	600.68	0.998867	1.133E-03	2.170E-04
2.75	450.84	0.998037	1.963E-03	4.670E-04	2.047	605.59	0.998885	1.115E-03	2.110E-04
2.71	457.49	0.998095	1.905E-03	4.440E-04	2.026	612.11	0.998907	1.093E-03	2.030E-04
2.67	464.34	0.998149	1.851E-03	4.250E-04	2.004	618.77	0.998929	1.071E-03	1.960E-04
2.63	471.41	0.998205	1.795E-03	4.090E-04	1.982	625.59	0.998951	1.049E-03	1.880E-04
2.59	478.69	0.998256	1.744E-03	3.800E-04	1.960	632.55	0.998973	1.027E-03	1.800E-04
2.55	486.20	0.998309	1.691E-03	3.590E-04	1.938	639.67	0.998994	1.006E-03	1.730E-04
2.51	493.94	0.998362	1.638E-03	3.400E-04	1.916	646.95	0.999016	9.838E-04	1.660E-04
2.47	501.94	0.998418	1.582E-03	3.160E-04	1.895	654.40	0.999038	9.620E-04	1.590E-04
2.43	510.21	0.998478	1.522E-03	2.960E-04	1.873	662.03	0.999060	9.399E-04	1.520E-04
2.41	514.44	0.998511	1.490E-03	2.840E-04	1.851	669.83	0.999082	9.183E-04	1.450E-04
2.39	518.74	0.998542	1.458E-03	2.750E-04	1.829	677.82	0.999103	8.967E-04	1.400E-04
2.37	523.12	0.998582	1.418E-03	2.670E-04	1.807	686.01	0.999125	8.754E-04	1.340E-04
2.35	527.57	0.998620	1.380E-03	2.570E-04	1.786	694.39	0.999146	8.542E-04	1.290E-04
2.33	532.10	0.998703	1.297E-03	2.640E-04	1.764	702.98	0.999167	8.334E-04	1.240E-04
2.33	533.25	0.998716	1.284E-03	3.020E-04	1.742	711.78	0.999187	8.131E-04	1.190E-04
2.32	534.40	0.998709	1.291E-03	3.240E-04	1.720	720.81	0.999207	7.935E-04	1.150E-04
2.32	535.55	0.998703	1.297E-03	3.260E-04	1.698	730.07	0.999226	7.742E-04	1.110E-04
2.31	536.71	0.998707	1.293E-03	3.260E-04	1.676	739.58	0.999245	7.550E-04	1.060E-04
2.31	537.87	0.998712	1.288E-03	3.420E-04	1.655	749.33	0.999264	7.365E-04	1.020E-04
2.30	539.04	0.998709	1.291E-03	3.560E-04	1.633	759.34	0.999282	7.183E-04	9.800E-05
2.30	540.22	0.998699	1.301E-03	3.710E-04	1.611	769.63	0.999300	7.003E-04	9.300E-05
2.29	541.40	0.998687	1.313E-03	3.700E-04	1.590	779.75	0.999317	6.831E-04	8.900E-05
2.29	542.58	0.998678	1.322E-03	3.700E-04	1.570	789.68	0.999333	6.668E-04	8.500E-05
2.28	543.77	0.998671	1.329E-03	3.670E-04	1.550	799.87	0.999350	6.504E-04	8.000E-05
2.28	544.97	0.998664	1.336E-03	3.640E-04	1.530	810.33	0.999366	6.344E-04	7.600E-05
2.27	546.17	0.998657	1.343E-03	3.570E-04	1.510	821.06	0.999382	6.182E-04	7.200E-05
2.27	547.37	0.998652	1.348E-03	3.480E-04	1.490	832.08	0.999398	6.021E-04	6.800E-05
2.26	548.58	0.998649	1.351E-03	3.370E-04	1.470	843.40	0.999414	5.859E-04	6.400E-05
2.26	549.80	0.998649	1.351E-03	3.240E-04	1.450	855.03	0.999430	5.697E-04	6.100E-05
2.25	551.02	0.998653	1.347E-03	3.110E-04	1.430	866.99	0.999446	5.542E-04	5.800E-05
2.25	552.25	0.998662	1.338E-03	2.980E-04	1.410	879.29	0.999462	5.384E-04	5.500E-05
2.24	553.48	0.998672	1.328E-03	2.930E-04	1.390	891.94	0.999476	5.241E-04	5.200E-05
2.24	554.72	0.998680	1.321E-03	2.890E-04	1.378	899.71	0.999484	5.161E-04	5.100E-05
2.23	555.96	0.998689	1.311E-03	2.810E-04					

Monóxido de silicio (SiO):

$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k	$\lambda(\text{nm})$	E (eV)	n	δ	k
174.3	7.113	1.7184	-7.184E-01	8.592E-01	26.20	47.322	0.93580	6.420E-02	4.504E-02
165.4	7.496	1.6401	-6.401E-01	8.909E-01	25.70	48.243	0.93776	6.224E-02	4.313E-02
159.6	7.768	1.5850	-5.850E-01	8.983E-01	25.20	49.200	0.93982	6.018E-02	4.124E-02
149.2	8.310	1.4833	-4.833E-01	9.010E-01	24.70	50.196	0.94127	5.873E-02	3.928E-02
141.3	8.775	1.4128	-4.128E-01	8.763E-01	24.30	51.022	0.94288	5.712E-02	3.782E-02
132.0	9.393	1.3263	-3.263E-01	8.772E-01	23.90	51.876	0.94440	5.560E-02	3.638E-02
124.2	9.983	1.2558	-2.558E-01	8.254E-01	23.40	52.985	0.94628	5.372E-02	3.461E-02
120.0	10.332	1.2222	-2.222E-01	8.209E-01	22.90	54.142	0.94814	5.186E-02	3.282E-02
113.5	10.924	1.1735	-1.735E-01	7.721E-01	22.40	55.350	0.95002	4.998E-02	3.105E-02
104.8	11.831	1.1152	-1.152E-01	7.527E-01	21.90	56.614	0.95189	4.811E-02	2.934E-02
98.50	12.587	1.0632	-6.322E-02	7.186E-01	21.40	57.937	0.95380	4.620E-02	2.764E-02
92.00	13.477	1.0155	-1.545E-02	6.802E-01	20.90	59.323	0.95573	4.427E-02	2.601E-02
86.60	14.317	0.9637	3.628E-02	6.671E-01	20.40	60.777	0.95766	4.234E-02	2.442E-02
83.40	14.866	0.9279	7.212E-02	6.378E-01	19.90	62.304	0.95962	4.038E-02	2.290E-02
73.50	16.869	0.8507	1.493E-01	5.145E-01	19.40	63.909	0.96158	3.842E-02	2.146E-02
67.20	18.450	0.8151	1.849E-01	4.519E-01	18.90	65.600	0.96356	3.644E-02	2.015E-02
58.40	21.230	0.7821	2.179E-01	3.147E-01	18.40	67.383	0.96538	3.462E-02	1.891E-02
53.60	23.131	0.7748	2.252E-01	2.493E-01	17.90	69.265	0.96726	3.274E-02	1.759E-02
53.44	23.200	0.7750	2.250E-01	2.432E-01	17.40	71.255	0.96916	3.084E-02	1.638E-02
51.66	24.000	0.7847	2.153E-01	2.084E-01	17.10	72.505	0.97023	2.977E-02	1.577E-02
49.99	24.800	0.8001	1.999E-01	1.812E-01	16.85	73.581	0.97113	2.887E-02	1.518E-02
48.43	25.600	0.8172	1.828E-01	1.627E-01	16.60	74.689	0.97201	2.799E-02	1.461E-02
46.96	26.400	0.8319	1.681E-01	1.510E-01	16.35	75.831	0.97291	2.709E-02	1.409E-02
45.58	27.200	0.8424	1.576E-01	1.428E-01	16.10	77.009	0.97380	2.620E-02	1.353E-02
44.28	28.000	0.8506	1.494E-01	1.347E-01	15.85	78.223	0.97469	2.531E-02	1.298E-02
42.60	29.104	0.8577	1.423E-01	1.220E-01	15.60	79.477	0.97558	2.442E-02	1.245E-02
41.80	29.661	0.8637	1.363E-01	1.153E-01	15.35	80.771	0.97648	2.352E-02	1.191E-02
41.00	30.240	0.8689	1.311E-01	1.113E-01	15.10	82.109	0.97738	2.262E-02	1.138E-02
40.20	30.842	0.8734	1.266E-01	1.069E-01	14.85	83.491	0.97831	2.169E-02	1.083E-02
39.40	31.468	0.8780	1.220E-01	1.022E-01	14.60	84.921	0.97924	2.076E-02	1.032E-02
38.40	32.288	0.8838	1.162E-01	9.623E-02	14.35	86.400	0.98019	1.981E-02	9.801E-03
37.60	32.975	0.8884	1.116E-01	9.215E-02	14.15	87.621	0.98098	1.902E-02	9.345E-03
36.50	33.968	0.8943	1.057E-01	8.666E-02	14.02	88.402	0.98149	1.851E-02	9.086E-03
35.70	34.729	0.8987	1.013E-01	8.286E-02	13.90	89.197	0.98201	1.799E-02	8.835E-03
34.90	35.526	0.9029	9.712E-02	7.962E-02	13.77	90.007	0.98255	1.745E-02	8.581E-03
34.10	36.359	0.9069	9.312E-02	7.636E-02	13.65	90.831	0.98310	1.690E-02	8.326E-03
33.20	37.345	0.9108	8.918E-02	7.328E-02	13.53	91.670	0.98366	1.634E-02	8.077E-03
32.20	38.504	0.9150	8.497E-02	6.978E-02	13.40	92.526	0.98425	1.575E-02	7.831E-03
31.20	39.739	0.9185	8.148E-02	6.613E-02	13.27	93.397	0.98486	1.514E-02	7.585E-03
30.70	40.386	0.9202	7.980E-02	6.425E-02	13.15	94.285	0.98551	1.449E-02	7.343E-03
30.20	41.054	0.9218	7.816E-02	6.239E-02	13.02	95.189	0.98619	1.381E-02	7.112E-03
29.70	41.746	0.9234	7.659E-02	6.014E-02	12.90	96.112	0.98693	1.307E-02	6.879E-03
29.20	42.460	0.9251	7.491E-02	5.810E-02	12.78	97.052	0.98774	1.226E-02	6.653E-03
28.70	43.200	0.9267	7.326E-02	5.609E-02	12.65	98.011	0.98867	1.133E-02	6.436E-03
28.20	43.966	0.9283	7.167E-02	5.397E-02	12.53	98.989	0.98983	1.017E-02	6.240E-03
27.70	44.760	0.9298	7.016E-02	5.192E-02	12.40	99.987	0.99159	8.406E-03	6.438E-03
27.20	45.582	0.9316	6.835E-02	4.895E-02	12.28	101.01	0.99282	7.180E-03	7.727E-03
26.70	46.436	0.9338	6.618E-02	4.699E-02	12.15	102.04	0.99367	6.332E-03	8.876E-03

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
12.02	103.11	0.99381	6.190E-03	1.080E-02	6.527	189.97	0.992198	7.802E-03	5.592E-03
11.90	104.19	0.99255	7.447E-03	1.162E-02	6.343	195.46	0.992474	7.526E-03	5.244E-03
11.78	105.29	0.99203	7.971E-03	1.132E-02	6.160	201.27	0.992735	7.265E-03	4.909E-03
11.65	106.42	0.99209	7.914E-03	1.107E-02	5.977	207.45	0.992977	7.023E-03	4.564E-03
11.52	107.58	0.99242	7.582E-03	1.116E-02	5.793	214.01	0.993217	6.783E-03	4.213E-03
11.40	108.76	0.99236	7.643E-03	1.128E-02	5.610	221.01	0.993465	6.535E-03	3.843E-03
11.27	109.96	0.99264	7.364E-03	1.111E-02	5.427	228.47	0.993744	6.256E-03	3.471E-03
11.15	111.20	0.99313	6.873E-03	1.127E-02	5.243	236.46	0.994053	5.947E-03	3.105E-03
11.03	112.46	0.99347	6.534E-03	1.176E-02	5.060	245.03	0.994391	5.609E-03	2.776E-03
10.90	113.75	0.99344	6.560E-03	1.230E-02	4.877	254.24	0.994730	5.270E-03	2.490E-03
10.77	115.07	0.99319	6.812E-03	1.259E-02	4.760	260.47	0.994946	5.054E-03	2.297E-03
10.65	116.42	0.99303	6.973E-03	1.261E-02	4.660	266.06	0.995138	4.862E-03	2.168E-03
10.52	117.80	0.99302	6.981E-03	1.261E-02	4.560	271.90	0.995318	4.682E-03	2.044E-03
10.40	119.22	0.9931	6.895E-03	1.262E-02	4.460	277.99	0.995490	4.510E-03	1.922E-03
10.28	120.67	0.99326	6.740E-03	1.274E-02	4.360	284.37	0.995644	4.356E-03	1.754E-03
10.15	122.15	0.99341	6.592E-03	1.302E-02	4.260	291.04	0.995841	4.159E-03	1.674E-03
10.03	123.68	0.99341	6.588E-03	1.347E-02	4.160	298.04	0.995996	4.004E-03	1.555E-03
9.900	125.24	0.99315	6.848E-03	1.397E-02	4.060	305.38	0.996152	3.848E-03	1.448E-03
9.775	126.84	0.99261	7.393E-03	1.435E-02	3.960	313.09	0.996318	3.682E-03	1.333E-03
9.650	128.48	0.99189	8.113E-03	1.446E-02	3.860	321.20	0.996489	3.512E-03	1.227E-03
9.525	130.17	0.99117	8.830E-03	1.425E-02	3.760	329.75	0.996662	3.338E-03	1.129E-03
9.400	131.90	0.99059	9.406E-03	1.382E-02	3.660	338.75	0.996829	3.171E-03	1.031E-03
9.275	133.68	0.99019	9.807E-03	1.325E-02	3.560	348.27	0.996999	3.001E-03	9.450E-04
9.150	135.50	0.98996	1.004E-02	1.264E-02	3.460	358.34	0.997165	2.835E-03	8.630E-04
9.025	137.38	0.98987	1.013E-02	1.203E-02	3.360	369.00	0.997325	2.675E-03	7.880E-04
8.900	139.31	0.98991	1.009E-02	1.146E-02	3.260	380.32	0.997484	2.516E-03	7.230E-04
8.780	141.21	0.99003	9.974E-03	1.106E-02	3.160	392.36	0.997639	2.361E-03	6.580E-04
8.680	142.84	0.99011	9.895E-03	1.068E-02	3.060	405.18	0.997784	2.216E-03	6.002E-04
8.580	144.50	0.99024	9.756E-03	1.033E-02	2.960	418.87	0.997926	2.074E-03	5.424E-04
8.480	146.21	0.9904	9.605E-03	1.003E-02	2.860	433.51	0.998067	1.933E-03	4.857E-04
8.380	147.95	0.9906	9.400E-03	9.741E-03	2.790	444.39	0.998165	1.835E-03	4.480E-04
8.280	149.74	0.99086	9.141E-03	9.542E-03	2.765	448.41	0.998200	1.800E-03	4.350E-04
8.180	151.57	0.99112	8.880E-03	9.517E-03	2.740	452.50	0.998236	1.764E-03	4.190E-04
8.080	153.45	0.99115	8.846E-03	9.585E-03	2.715	456.66	0.998273	1.727E-03	4.070E-04
7.980	155.37	0.99101	8.994E-03	9.542E-03	2.690	460.91	0.998310	1.690E-03	3.930E-04
7.880	157.34	0.99089	9.107E-03	9.355E-03	2.665	465.23	0.998342	1.658E-03	3.860E-04
7.780	159.36	0.99069	9.307E-03	9.072E-03	2.640	469.64	0.998379	1.621E-03	3.670E-04
7.680	161.44	0.99071	9.287E-03	8.623E-03	2.615	474.13	0.998419	1.581E-03	3.530E-04
7.580	163.57	0.99082	9.178E-03	8.309E-03	2.590	478.70	0.998455	1.545E-03	3.440E-04
7.480	165.75	0.99092	9.083E-03	8.038E-03	2.565	483.37	0.998494	1.507E-03	3.310E-04
7.380	168.00	0.99099	9.007E-03	7.769E-03	2.540	488.13	0.998533	1.467E-03	3.220E-04
7.280	170.31	0.99108	8.916E-03	7.487E-03	2.515	492.98	0.998573	1.427E-03	3.080E-04
7.180	172.68	0.99118	8.820E-03	7.209E-03	2.490	497.93	0.998616	1.384E-03	3.000E-04
7.080	175.12	0.99128	8.717E-03	6.914E-03	2.465	502.98	0.998658	1.342E-03	2.880E-04
6.980	177.63	0.99142	8.578E-03	6.610E-03	2.440	508.13	0.998706	1.294E-03	2.780E-04
6.880	180.21	0.99161	8.386E-03	6.339E-03	2.415	513.39	0.998759	1.241E-03	2.680E-04
6.780	182.87	0.99179	8.210E-03	6.119E-03	2.390	518.76	0.998822	1.178E-03	2.590E-04
6.680	185.61	0.99196	8.036E-03	5.887E-03	2.365	524.25	0.998904	1.096E-03	2.530E-04

λ (nm)	E (eV)	n	δ	k	λ (nm)	E (eV)	n	δ	k
2.340	529.85	0.999068	9.323E-04	2.510E-04	1.988	623.66	0.998998	1.002E-03	3.290E-04
2.335	530.98	0.999133	8.676E-04	2.680E-04	1.976	627.45	0.999006	9.939E-04	3.200E-04
2.330	532.12	0.999219	7.810E-04	3.090E-04	1.964	631.28	0.999012	9.885E-04	3.140E-04
2.325	533.27	0.999260	7.398E-04	4.740E-04	1.952	635.16	0.999020	9.800E-04	3.070E-04
2.320	534.41	0.999208	7.918E-04	6.040E-04	1.940	639.09	0.999030	9.699E-04	2.960E-04
2.315	535.57	0.999142	8.585E-04	6.340E-04	1.928	643.07	0.999040	9.600E-04	2.920E-04
2.310	536.73	0.999097	9.031E-04	6.730E-04	1.916	647.10	0.999048	9.518E-04	2.860E-04
2.305	537.89	0.999034	9.659E-04	7.310E-04	1.904	651.18	0.999058	9.421E-04	2.770E-04
2.300	539.06	0.998944	1.056E-03	7.510E-04	1.892	655.31	0.999069	9.315E-04	2.710E-04
2.295	540.24	0.998868	1.132E-03	7.060E-04	1.880	659.49	0.999078	9.218E-04	2.650E-04
2.290	541.42	0.998830	1.170E-03	6.550E-04	1.868	663.73	0.999088	9.116E-04	2.590E-04
2.285	542.60	0.998812	1.188E-03	6.200E-04	1.856	668.02	0.999100	9.001E-04	2.520E-04
2.280	543.79	0.998804	1.196E-03	5.850E-04	1.844	672.37	0.999110	8.898E-04	2.490E-04
2.275	544.99	0.998803	1.197E-03	5.580E-04	1.832	676.77	0.999121	8.791E-04	2.430E-04
2.270	546.19	0.998809	1.191E-03	5.320E-04	1.820	681.23	0.999130	8.700E-04	2.390E-04
2.265	547.39	0.998818	1.182E-03	5.190E-04	1.808	685.75	0.999141	8.590E-04	2.320E-04
2.260	548.60	0.998828	1.172E-03	5.040E-04	1.796	690.34	0.999152	8.477E-04	2.300E-04
2.255	549.82	0.998840	1.160E-03	4.990E-04	1.784	694.98	0.999162	8.382E-04	2.250E-04
2.250	551.04	0.998849	1.151E-03	5.000E-04	1.772	699.69	0.999172	8.281E-04	2.210E-04
2.245	552.27	0.998855	1.145E-03	5.010E-04	1.760	704.46	0.999182	8.179E-04	2.170E-04
2.240	553.50	0.998860	1.140E-03	5.040E-04	1.748	709.29	0.999191	8.087E-04	2.140E-04
2.235	554.74	0.998860	1.140E-03	5.120E-04	1.736	714.19	0.999200	7.998E-04	2.100E-04
2.230	555.98	0.998858	1.142E-03	5.160E-04	1.724	719.17	0.999209	7.914E-04	2.050E-04
2.225	557.23	0.998849	1.151E-03	5.280E-04	1.712	724.21	0.999219	7.813E-04	2.020E-04
2.220	558.49	0.998832	1.168E-03	5.280E-04	1.700	729.32	0.999227	7.732E-04	1.980E-04
2.215	559.75	0.998808	1.192E-03	5.250E-04	1.688	734.50	0.999236	7.637E-04	1.940E-04
2.215	559.85	0.998805	1.195E-03	5.214E-04	1.676	739.76	0.999245	7.555E-04	1.890E-04
2.214	560.00	0.998802	1.198E-03	5.163E-04	1.664	745.10	0.999254	7.460E-04	1.840E-04
2.213	560.21	0.998800	1.200E-03	5.101E-04	1.652	750.51	0.999264	7.356E-04	1.810E-04
2.212	560.39	0.998799	1.201E-03	5.051E-04	1.646	753.25	0.999267	7.335E-04	1.810E-04
2.208	561.52	0.998804	1.196E-03	4.830E-04	1.640	756.00	0.999271	7.295E-04	1.780E-04
2.196	564.59	0.998813	1.187E-03	4.595E-04	1.634	758.78	0.999275	7.250E-04	1.750E-04
2.184	567.69	0.998820	1.180E-03	4.387E-04	1.632	759.71	0.999276	7.243E-04	1.770E-04
2.170	571.36	0.998832	1.168E-03	4.169E-04	1.626	762.51	0.999279	7.214E-04	1.720E-04
2.155	575.33	0.998847	1.153E-03	3.966E-04	1.624	763.45	0.999280	7.196E-04	1.710E-04
2.140	579.37	0.998865	1.135E-03	3.796E-04	1.618	766.28	0.999286	7.142E-04	1.700E-04
2.125	583.46	0.998885	1.115E-03	3.661E-04	1.612	769.13	0.999289	7.110E-04	1.670E-04
2.110	587.60	0.998906	1.094E-03	3.562E-04	1.606	772.01	0.999293	7.071E-04	1.650E-04
2.096	591.53	0.998925	1.075E-03	3.503E-04	1.600	774.90	0.999297	7.026E-04	1.630E-04
2.084	594.93	0.998940	1.060E-03	3.481E-04	1.594	777.82	0.999302	6.977E-04	1.610E-04
2.069	599.25	0.998958	1.042E-03	3.489E-04	1.588	780.76	0.999304	6.958E-04	1.580E-04
2.062	601.28	0.998964	1.036E-03	3.507E-04	1.582	783.72	0.999309	6.910E-04	1.550E-04
2.056	603.04	0.998967	1.033E-03	3.530E-04	1.576	786.70	0.999313	6.874E-04	1.530E-04
2.040	607.77	0.998975	1.025E-03	3.500E-04	1.564	792.74	0.999321	6.793E-04	1.460E-04
2.028	611.36	0.998981	1.019E-03	3.460E-04	1.558	795.79	0.999324	6.756E-04	1.450E-04
2.016	615.00	0.998985	1.015E-03	3.440E-04	1.552	798.87	0.999327	6.735E-04	1.420E-04
2.004	618.68	0.998989	1.011E-03	3.380E-04	1.550	799.90	0.999326	6.741E-04	1.410E-04
1.992	622.41	0.998997	1.003E-03	3.310E-04	1.548	800.93	0.999314	6.864E-04	1.410E-04

Publicaciones

Este trabajo ha dado lugar a seis publicaciones en revistas internacionales, que se detallan a continuación:

1. **M. Fernández-Perea**, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, 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”, Aceptado por la revista *Journal of Applied Physics*.
2. **M. Fernández-Perea**, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, M. Vidal-Dasilva, E. Gullikson, A. Aquila, R. Soufli, J. L. G. Fierro, “Optical constants of electron-beam evaporated boron films in the 6.8 – 900 eV energy range”, *Journal of the Optical Society of America A*, 24, 3800 – 3807, 2007.
3. **M. Fernández-Perea**, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, J. A. Méndez, L. Poletto, D. Garoli, A. M. Malvezzi, A. Giglia, S. Nannarone, “Optical constants of Yb films in the 23–1700 eV range”, *Journal of the Optical Society of America A* 24, 3691 – 3699, 2007.
4. **M. Fernández-Perea**, J. I. Larruquert, J. A. Aznárez, A. Pons, J. A. Méndez, “VUV coatings of Al protected with MgF₂ prepared both by ion-beam-sputtering and by evaporation”, *Applied Optics* 46, 4871-4878, 2007.
5. **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 Sc films in the 20-1000-eV range”, *Journal of the Optical Society of America A* 23, 2880 – 2887, 2006.
6. **M. Fernández-Perea**, J. A. Aznárez, J. Calvo-Angós, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, “Far ultraviolet reflectance variation of MgF₂-protected aluminum films under controlled exposure to the main components of the atmosphere”, *Thin Solid Films* 497, 249-253, 2006.