



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00048

Matrícula: 210382901

CAMBIOS SUPERFICIALES EN EL SILICIO INDUCIDOS POR IRRADIACIÓN LÁSER CON UN SOLO PULSO, MODELO Y SIMULACIÓN.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 19 del mes de julio del año 2019 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. FERNANDO MARIO DEL RIO HAZA  
DR. LUIS ESCOBAR ALARCON  
DR. MOISES MARTINEZ MARES  
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKE  
DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA



*Go Flo Zo*

CARLOS ENRIQUE ACOSTA ZEPEDA  
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (FISICA)

DE: CARLOS ENRIQUE ACOSTA ZEPEDA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

*Aprobar*

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTE

DR. FERNANDO MARIO DEL RIO HAZA

VOCAL

*CANCELADO*

DR. LUIS ESCOBAR ALARCON

VOCAL

DR. MOISES MARTINEZ MARES

VOCAL

DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKE

SECRETARIO

DR. JESUS ENRIQUE DIAZ HERRERA



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**Unidad Iztapalapa**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Doctorado en Física

Cambios superficiales en silicio inducidos por  
irradiación láser con un solo pulso, modelo y  
simulación.

Tesis que presenta Carlos Enrique Acosta Zepeda para  
obtener el grado de Doctor en Física

Asesor

Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Sinodales

Dr. Fernando del Río Haza

Dr. Enrique Díaz Herrera

Dr. Moisés Martínez Mares

Dr. Luis Escobar Alarcón

Dra. Citlali Sánchez Aké

Ciudad de México a 19 de Julio de 2019

## Agradecimientos

- Al Dr. Emmanuel Haro Poniowski por su gran apoyo y asesoría para realizar este trabajo.
- A la Dra. Patricia Saavedra por ayudarme a entender la parte de métodos numéricos.
- Al Psic. Fernando Corrales por su guía y ejemplo de vida que me llevo a vivir este sueño.
- A los compañeros de la asociación Sin Relaciones Destructivas por sus experiencias.
- Al Dr. Ricardo Marcelín Jiménez por enseñarme a programar.
- A la Dra. María Luisa Sandoval Solís por ayudarme con mi duda de programación.
- Al Dr. Enrique Díaz Herrera por su asesoría y apoyo.
- Al Dr. Fernando del Río por su excelente asesoría con la tesis.
- Al Dr. José Luis Hernández Pozos por su apoyo con el material bibliográfico.
- A mi madre Silvia Zepeda por su apoyo y ejemplo para salir adelante.
- A mi tía Estela Zepeda por su gran apoyo para lograr esta meta.
- A Laura Sánchez Castrejón por su apoyo y hermosa compañía.
- Al profesor Josué Torres por su ayuda en programación.
- Al Laboratorio de Supercómputo de la UAM Iztapalapa por permitirme usar el clúster YOLTLA.
- A la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme ser parte de esta gran casa de estudios.

Si he llegado lejos, es por que  
estoy parado en hombros de  
gigantes.

Newton



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**  
**Unidad Iztapalapa**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Cambios superficiales en silicio inducidos por irradiación  
láser con un solo pulso, modelo y simulación

Tesis que presenta Carlos Enrique Acosta Zepeda para obtener el  
grado de Doctor en Física

Julio de 2019

---

Bajo la dirección de:  
Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>3</b>
<b>2. Antecedentes experimentales en relación a la formación de micro y nanoestructuras por irradiación láser</b>	<b>6</b>
2.1. Resultados de la irradiación en distintos materiales . . . . .	7
<b>3. Semiconductores</b>	<b>14</b>
3.1. Interacción de la radiación láser con un semiconductor	16
3.2. Interacción carga-red cristalina . . . . .	17
3.3. Difusión de cargas y confinamiento de cargas . . . . .	22
<b>4. Propiedades del silicio cristalino en función de la temperatura</b>	<b>23</b>
4.1. Propiedades ópticas . . . . .	23
4.2. Otras propiedades del silicio que dependen de la temperatura . . . . .	28
4.3. Propiedades del silicio durante el proceso de fusión . . . . .	29
<b>5. Modificaciones inducidas por irradiación láser en una superficie de silicio.</b>	<b>31</b>
5.1. Modelo general para el flujo de un fluido . . . . .	34
5.2. Mecanismo térmico e hidrodinámico de interacción láser-material. . . . .	36
5.3. Modelo térmico e hidrodinámico considerando evaporación . . . . .	40
5.4. Modelo tomando en cuenta la tensión superficial . . . . .	44
5.5. Formación del borde en la zona de fusión . . . . .	48
<b>6. Modelo hidrodinámico utilizado en nuestros cálculos (sin evaporación)</b>	<b>51</b>
<b>7. Formulación del modelo de fusión (Ecuación de difusión)</b>	<b>54</b>
7.1. El problema de Stefan . . . . .	54
7.1.1. Generalización del problema de Stefan . . . . .	56
7.2. Tratamiento para láser pulsado . . . . .	57
7.2.1. Término fuente $P(z, t)$ . . . . .	58
7.3. Técnica numérica . . . . .	59
7.3.1. Método de diferencias finitas . . . . .	60
7.3.2. Método de malla fija para diferencias finitas . . . . .	66

7.4. Programa para resolver el fenómeno de difusión de calor . . . . .	68
<b>8. Aplicación del modelo de fusión y de distribución de materia a la irradiación láser del silicio</b>	<b>73</b>
8.1. Temperatura de la superficie . . . . .	73
8.2. Profundidad de frontera sólido-líquido en la fusión . .	75
8.3. Reproducción de resultados anteriores . . . . .	76
8.3.1. Modelo térmico . . . . .	76
8.3.2. Modelo hidrodinámico . . . . .	78
8.4. Umbral de fusión . . . . .	80
<b>9. Formación y caracterización de un cráter en el silicio producido por un pulso láser.</b>	<b>81</b>
9.1. Caracterización de Z, W, d para un perfil de haz truncado. . . . .	82
9.2. Caracterización de Z, W, d para un perfil de haz gaussiano. . . . .	88
9.3. Perfiles en función de la longitud onda $\lambda$ . . . . .	88
9.4. Validez del cálculo de cráter . . . . .	91
<b>10. Aplicación para campos estructurados de luz</b>	<b>92</b>
10.1. Aproximación por superposición de dos haces gaussianos . . . . .	94
<b>11. Conclusiones y trabajo futuro</b>	<b>95</b>

## 1. Introducción

El láser, una fuente de energía “pura” en la forma de fotones coherentes monocromáticos, ha ido incrementando su popularidad en diversas y extensas aplicaciones. En el área de interacción láser con la materia en particular estas aplicaciones van desde perforación de orificios a escalas microscópicas sobre semiconductores hasta sistemas de dirección usados en la perforación de gigantescos túneles. En muchas áreas, tales como la metalurgia, medicina e industria electrónica el láser se ha convertido en una herramienta irremplazable.

En ciencia de materiales el láser además juega el papel de componente pasivo para el proceso de monitoreo o de componente activo, acoplando su radiación dentro de materiales que son procesados y permitiendo varias aplicaciones como fusión localizada durante el tirado de fibra óptica, recocido láser de semiconductores, limpieza de superficies, inducción láser de templado para crear superficies endurecidas y más recientemente el depósito por láser pulsado (PLD, *Pulsed Laser Deposition*) para crecimiento de capas delgadas o micro y nano estructuras. Cuando la radiación láser es absorbida por la superficie de un sólido la energía electromagnética se convierte primeramente en excitación electrónica y posteriormente en térmica, química y mecánica, que según la intensidad puede causar fusión, evaporación, ablación, excitación, formación de plasma y exfoliación [1].

La interacción del láser con el material provoca una excitación electrónica que posteriormente es convertida en energía de movimiento de los núcleos, que resulta en un desplazamiento de átomos, iones y moléculas de la superficie. La velocidad y dinámica de esta conversión de energía, depende críticamente de las características del sólido irradiado tales como: dispersión de electrones libres, emisión de fonones, rearrreglos localizados en la malla y cambios configuracionales. La interacción de los fotones con el sólido induce una excitación electrónica inicial que depende de ambos, la energía de los fotones y la estructura electrónica localizada en el sólido. El coeficiente óptico de absorción de sólidos para fotones con energías mayores a la banda de valencia del bulto típicamente excede  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , si la transmisión cerca del borde de la banda es directa. Entonces el calentamiento es la consecuencia primaria de la irradiación láser para fotones en este rango de energías [2].

Por otro lado la irradiación láser controlada y localizada a escala micrométrica y nanométrica en diversas superficies, ha sido importante para el marcado de los discos duros de las computadoras [3].



La fotolitografía es un proceso muy utilizado en la actualidad en la fabricación de dispositivos electrónicos sin embargo es una técnica compleja y que requiere de un tiempo que en algunos casos es del orden de horas. Una alternativa rápida y simple es usar la interacción de la radiación láser pulsada con la materia para grabar patrones a escala nanométrica y micrométrica en capas delgadas de distintos materiales y esto puede ocurrir en una escala muy corta de tiempo que puede llegar hasta los femtosegundos.

Se ha demostrado que mediante esta interacción es posible crear cambios específicos en tamaño y forma, además de controlar la distribución por ejemplo de nanopartículas [4, 5, 6] en películas metálicas. Esta técnica de grabado de patrones a escala nanométrica y micrométrica ha sido denominada método de difracción asistida (DAM, *diffraction-assisted method*). La técnica DAM consiste en la irradiación por uno o más pulsos láser en distintos materiales a través de una máscara de difracción. Esta técnica ha demostrado tener diferentes efectos sobre la superficie de los materiales, estos efectos están relacionados con la variación de ciertos parámetros tales como duración del pulso, longitud de onda y densidad de energía entre otros. Esta técnica fue implementada en nuestro laboratorio y la describiremos en detalle más adelante.

El efecto de la radiación láser puede variar según el material, desde eliminación o recocido de defectos cristalinos hasta otros procesos que dan lugar a características topográficas con diferentes morfologías en escalas nanométrica y micrométrica. Las aplicaciones de este método de interacción del láser con la materia incluyen texturización de materiales por láser [7], recocido láser [8], ingeniería láser de superficies [9], superficies con estructuras periódicas inducidas por láser (LIPSS, *laser Induced Periodic Surface Structures*) [10] y más recientemente estructuras plasmónicas inducidas por láser [11, 12]. Una de las primeras aplicaciones de la tecnología de láser de nanosegundos fue el recocido de semiconductores y en particular del silicio [8]. Durante las últimas décadas la tecnología láser de nanosegundos ha alcanzado una madurez suficiente y hoy día es una parte integral de varios procesos industriales.

En particular se utilizó la texturización láser (LTS, *Laser surface texturing*) a escala microscópica la cual fue primeramente empleada para mejorar superficies tribológicas en los años 1990's [9]. Además ha sido demostrado que las microestructuras de los patrones inducidos por láser sobre la superficie de materiales pueden mejorar sus propiedades tales como el tiempo de vida debido al desgaste y lubricación. El láser nos da un excelente control sobre las microestructuras generadas en la superficie comparado con otras técnicas

de grabado [13]. Es importante señalar que la texturización láser no está basada en la remoción de material como es el caso de la ablación láser. En el caso de la texturización ocurre una redistribución hidrodinámica durante la fusión del material [14]. La técnica DAM para la impresión de micropatrones y nanopatrones puede aplicarse a diversos materiales, generando en cada uno de ellos diferentes estructuras sobre la superficie, por lo tanto las aplicaciones pueden ser muy diversas. Al inicio de este trabajo utilizamos la técnica DAM para grabar microestructuras y nanoestructuras sobre distintos materiales como plata, bismuto y silicio, además comparamos estas estructuras con el patrón de difracción que se obtiene de la teoría de Fresnel encontrando gran coincidencia posteriormente hemos deseado reproducir de manera teórica la morfología de estas microestructuras y nanoestructuras investigando la redistribución y flujo del material desde el punto de vista hidrodinámico. Empezamos con el patrón (cráter) generado al incidir perpendicularmente el haz del láser sin difractar sobre una superficie de silicio para posteriormente incrementar la complejidad e incluir los patrones de difracción, cabe mencionar que dependiendo de la intensidad de la radiación láser la técnica DAM puede generar ablación en el caso de intensidades altas y redistribución de materia en caso de intensidades bajas.

## 2. Antecedentes experimentales en relación a la formación de micro y nanoestructuras por irradiación láser

Desde hace algunos años hemos estudiado de manera experimental el problema de la formación de micro y nano estructuras por irradiación láser, sobre la superficie de diversos materiales. En tales experimentos se utilizó la denominada técnica DAM (*diffraction-assisted method*) [15, 5] como se ilustra en la Fig. 1 donde se utilizó un orificio circular para irradiar una oblea de silicio con un solo pulso emitido por un láser Nd:YAG (532 nm, 8 ns). La oblea es colocada a una distancia de pocos cientos de micrómetros del orificio circular, el cual tiene una apertura  $a = 60 \mu\text{m}$  y que es iluminada a una distancia  $Z \sim 60 \text{ mm}$  a través de una lente con una longitud focal  $f = 70 \text{ mm}$ .

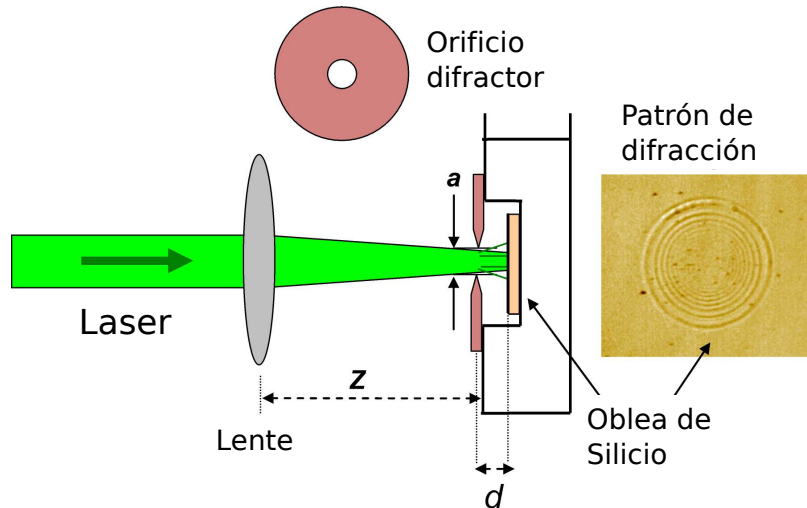


Figura 1: Arreglo experimental para difracción de micropatrones y nanopatrones sobre una oblea de silicio

Para una energía apropiada del pulso láser, la estructura del campo de iluminación que resulta al pasar el orificio circular modifica el material, el cual se funde formando patrones de anillos concéntricos que son grabados sobre la superficie. Posteriormente extendimos esta técnica a superficies de bismuto microcristalino, películas delgadas de plata y monocristales de silicio (obleas). Es importante mencionar que todas las irradiaciones fueron hechas en aire y que la cantidad de óxido generado por este efecto así como su efecto sobre el experimento no fue cuantificada. Las superficies son posteriormente caracterizadas usando microscopía óptica (OM, *optical microscopy*), microscopía de escaneo electrónico (SEM, *scanning electron micros-*

copy); microscopía electrónica de transmisión (TEM, *transmission electron microscopy*) y finalmente microscopía de fuerza atómica (SFM, *scanning force microscopy*).

### 2.1. Resultados de la irradiación en distintos materiales

i) Plata. Las nanopartículas de metales nobles muestran propiedades ópticas que dependen de su tamaño y de su forma [16]. En particular las nanopartículas de plata tienen propiedades eléctricas y ópticas que son únicas y que pueden ser usadas potencialmente en aplicaciones como catálisis, biosensores, liberación de drogas y fabricación de nanodispositivos o en la resonancia de plasmones que depende fuertemente del tamaño, del medio de propagación y de la forma de la nanopartícula [17]. En la Fig. 2(a) observamos una película de plata en su estado inicial llamado cuasipercolado y después de ser sometida a la técnica DAM descrita anteriormente Fig. 2(b). En las regiones de baja intensidad de radiación, no hubo transformación del material, quedando la plata en su estado inicial (cuasipercolado) Fig. 2(c) y en las regiones donde la energía del láser es suficientemente alta para transformar la plata, se forman anillos concéntricos con nanopartículas en su interior que tienen tamaños que van de 75 a los 180 nm de altura y de 100 a 160 nm de diámetro (d) [18].

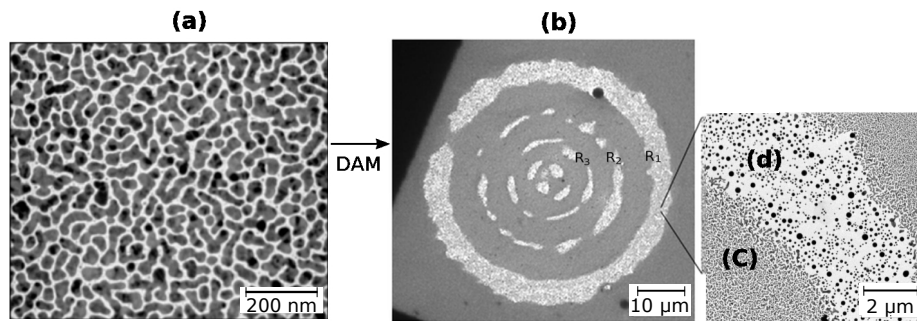


Figura 2: El estado original de la plata denominado cuasipercolado (a), es transformado en anillos concéntricos (b) formando nanopartículas en las regiones de alta intensidad (c). (escalas)

ii) Bismuto. México produce más del 20% por ciento de bismuto que se produce en el mundo y que en la actualidad tienen aplicaciones en la industria de pinturas, cosmética y farmacéutica. Existen otras aplicaciones que pueden ser explotadas en el campo de la nanotecnología. Por ejemplo últimamente se han sintetizado piezoelectricos basados en compuestos de bismuto y libres de plomo,

con propiedades similares a los actuales piezoeléctricos comerciales. Nuestro interés en el bismuto surge de la participación de nuestro grupo en un proyecto financiado por la comunidad económica europea y el CONACYT para darle valor agregado al bismuto a través de la nanotecnología. Otra propiedad útil del bismuto es su alta conductividad iónica mediante la cual se están desarrollando películas delgadas para microceldas de combustible que pueden sustituir las baterías de litio que son tóxicas. Puede usarse también como material aislante [19] y resulta particularmente adecuado para el estudio de propiedades de transporte a escala nanométrica cuando se encuentra en forma de nanocables [20]. En el caso del bismuto mediante la técnica de grabado DAM podemos obtener los patrones mostrados en la Fig. 3. Observamos que el material granular original (a) es modificado, creando dos tipos de patrones, franjas paralelas mediante el uso de una rendija de difracción (b) o anillos concéntricos usando una apertura circular (c). En la interface del grabado sobre la superficie del bismuto, se observa la transformación de los nanocristales de bismuto (d).

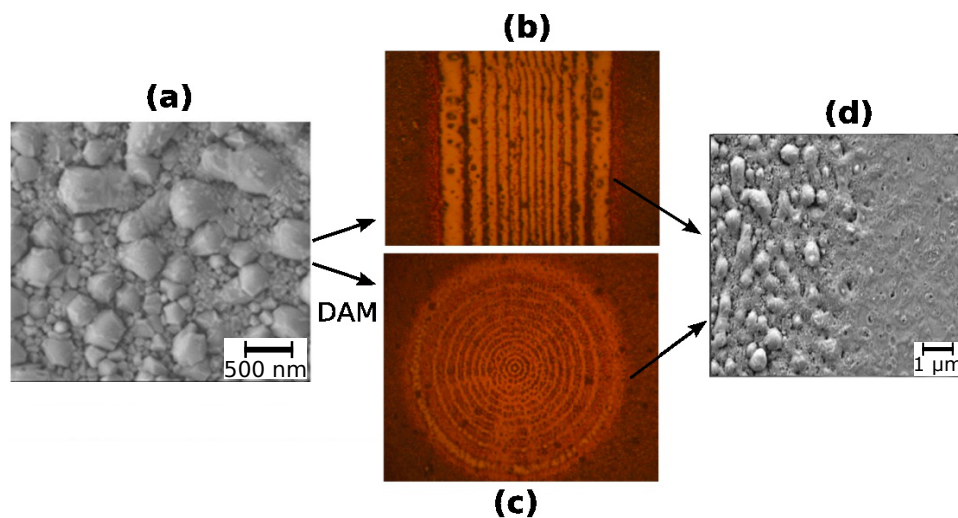


Figura 3: El estado granular original del bismuto (a), se transforma en franjas paralelas (b) y en anillos concéntricos (c), dando lugar a una interface de nanocristales de bismuto (d).

iii) Silicio. El silicio es un material ampliamente utilizado debido a sus propiedades ópticas, térmicas y eléctricas. Además es la materia prima para la fabricación de transistores, celdas solares, rectificadores y otros aparatos de estado sólido que son usados extensamente en la industria electrónica. Recientes investigaciones en nanotecnología demuestran por otra parte que el silicio en forma

de nanopartículas provee una superficie con funciones útiles para crear nuevas y únicas propiedades. Los beneficios de estos nuevos materiales pueden encontrarse en dispositivos electrónicos basados en nanoestructuras de silicio que tienen aplicaciones en biosensores funcionales, para la emisión de ultrasonido inducido térmicamente y dispositivos de un único electrón como son transistores de spin, transporte electrónico en puntos de cadena de nanosilicio, almacenamiento de información no volátil y superficies de emisión de cátodo frío [21]. La Fig. 4 presenta los patrones que obtuvimos al utilizar la técnica DAM para irradiar una oblea de silicio cristalino. Para obtener los anillos concéntricos de la Fig. 4 (a) se utilizó un orificio circular como máscara de difracción y para los patrones de las Figs. 4(b) y 4(c) un borde de navaja y una rendija de difracción respectivamente. Los patrones presentan un perfil en el cual el silicio fue removido dejando surcos en las regiones donde el láser incidió con mayor intensidad. Por ejemplo, si observamos de perfil los patrones veremos cavidades (surcos) con distintas profundidades. La profundidad de estos surcos puede ser medida con microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy).

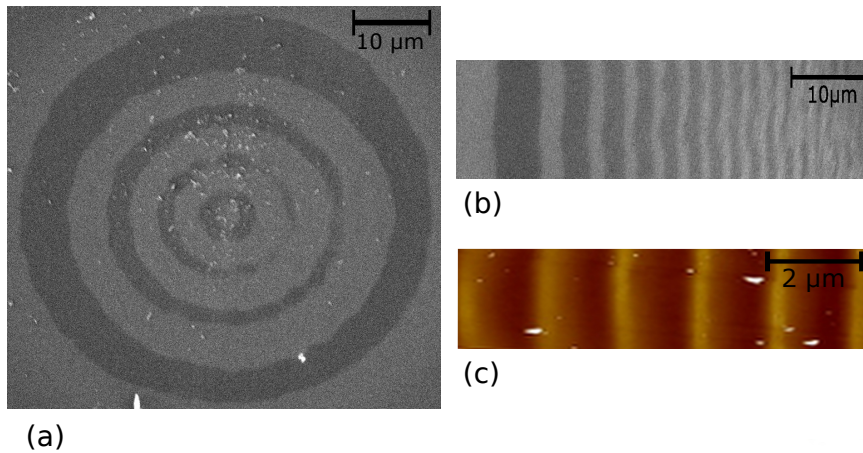


Figura 4: El silicio cristalino es transformado en anillos concéntricos (a), franjas de espaciado variable (b) y franjas con espaciado constante (c).

Los patrones obtenidos en el material mediante la técnica DAM al ser grabados con objetos difractores geométricos, pueden ser comparados con los perfiles obtenidos teóricamente al resolver las ecuaciones de difracción de Fresnel para campo cercano [22, 23].

En el caso de una rendija de apertura  $d_{ap}$  que se encuentra a una

distancia  $z_0$  del objetivo la irradiancia esta dada por

$$I = u^2 = \frac{1}{2\lambda z_0} [(C(n_2) - C(n_1))^2 - (S(n_1) - S(n_2))^2]$$

donde las integrales de Fresnel son

$$\begin{aligned} C(n_1) &= \int_0^{n_1} \cos\left(\frac{\pi}{2}n^2\right)dn & C(n_2) &= \int_0^{n_2} \cos\left(\frac{\pi}{2}n^2\right)dn \\ S(n_1) &= \int_0^{n_1} \sin\left(\frac{\pi}{2}n^2\right)dn & S(n_2) &= \int_0^{n_2} \sin\left(\frac{\pi}{2}n^2\right)dn \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} n_1 &= \sqrt{\frac{2}{\lambda z_0}}\left(x + \frac{d_{ap}}{2}\right) \\ n_2 &= \sqrt{\frac{2}{\lambda z_0}}\left(x - \frac{d_{ap}}{2}\right) \end{aligned}$$

En el caso de una apertura circular de radio  $a_c$

$$I = |u|^2 I = \left(\frac{a_c^2 \pi}{\lambda z_0}\right)^2 (C^2(u, v) + S^2(u, v))$$

donde

$$\begin{aligned} C(u, v) &= \frac{2}{u} \sin \frac{v^2}{2u} + \frac{\sin \frac{1}{2}u}{\frac{1}{2}u} V_0(u, v) - \frac{\cos \frac{1}{2}u}{\frac{1}{2}u} V_1(u, v) \\ S(u, v) &= \frac{2}{u} \cos \frac{v^2}{2u} - \frac{\cos \frac{1}{2}u}{\frac{1}{2}u} V_0(u, v) - \frac{\sin \frac{1}{2}u}{\frac{1}{2}u} V_1(u, v) \end{aligned}$$

y  $V_0(u, v)$ ,  $V_1(u, v)$  son las funciones de Lommel dadas por

$$\begin{aligned} U_n(u, v) &= \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{u}{v}\right)^{n+2s} J_{n+2s}(v) \\ V_n(u, v) &= \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{v}{u}\right)^{n+2s} J_{n+2s}(v) \end{aligned}$$

Los resultados los podemos observar en la Fig. 5 (color rojo) y nos confirman que en las regiones donde el perfil de difracción de

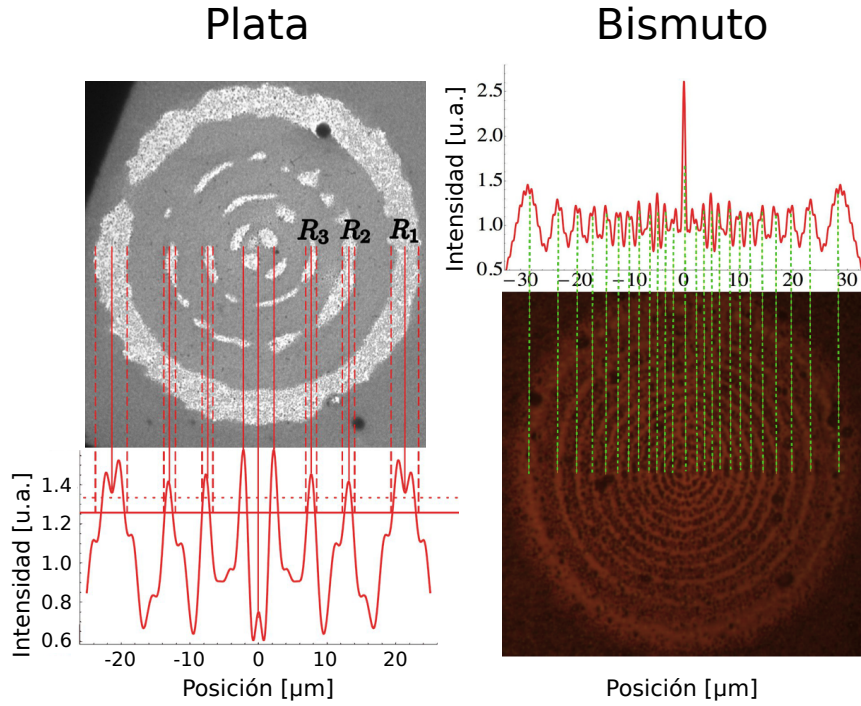


Figura 5: Patrón de difracción impreso en una película cuasipercolada de plata y en una película de bismuto al irradiar a través de una apertura circular de  $60 \mu\text{m}$  de diámetro, las curvas mostradas en rojo corresponden a la intensidad de patrón de difracción obtenida mediante la teoría de Fresnel

Fresnel (curvas en rojo) tiene un máximo en la intensidad, la temperatura sobrepasa el punto de fusión transformando el material y en las regiones de mínima intensidad el material permanece sin transformación. En la Fig. 5 los perfiles de difracción son comparados con los anillos concéntricos grabados sobre Si y Ag, mediante líneas verticales punteadas para tener una mejor referencia visual de los mínimos y máximos.

También en los patrones de silicio Fig. 6 podemos comparar el perfil de difracción de Fresnel para distintos objetos difractantes como por ejemplo los anillos concéntricos generados con un orificio circular [24], las líneas paralelas de separación variable generadas con un borde de navaja y las líneas paralelas de separación constante generadas con una rendija. En la Fig. 6 aparte del perfil de difracción, también hemos incluido el perfil de altura de los surcos generados en el interior del Si debido al desplazamiento de material de las regiones de máxima energía (surcos) hacia las zonas de mínima energía (montículos). Podemos observar que a diferencia de los



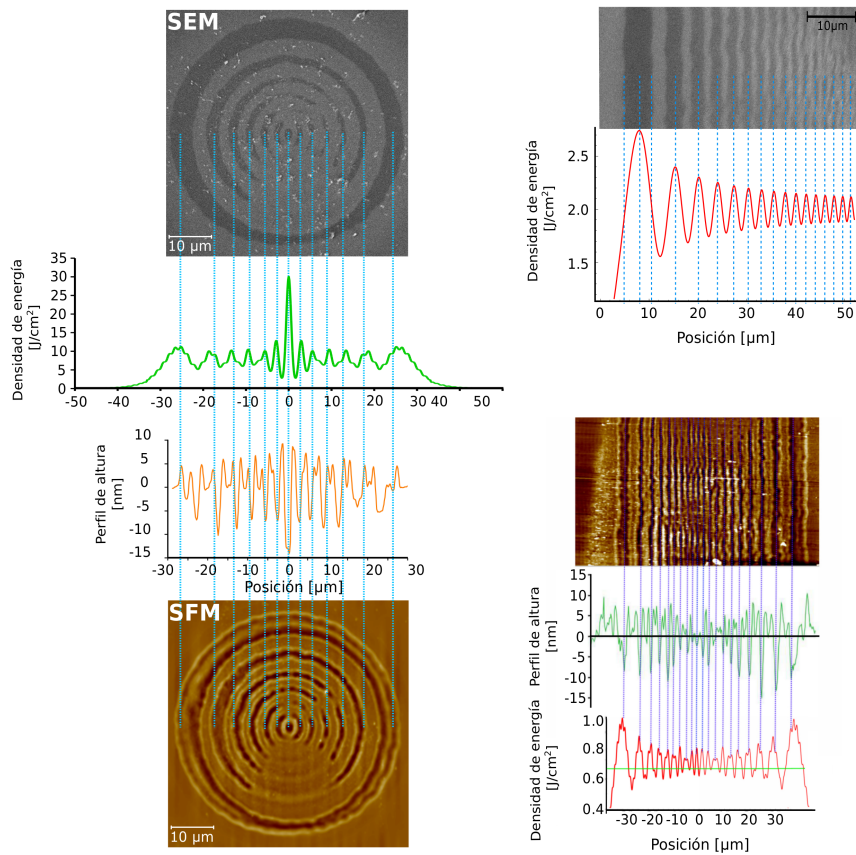


Figura 6: Microfotografías SEM e imágenes de la topografía SFM de micropatrones grabados sobre una oblea de silicio al irradiar a través de un orificio circular, un borde de navaja y una rendija. También se muestran los perfiles de intensidad y de alturas correspondientes.

patrones grabados en la superficie del silicio que se encuentran en una escala micrométrica el grabado de profundidad se encuentra en una escala nanométrica.

La técnica DAM mostró ser eficaz para el grabado controlado de patrones específicos en diversos materiales. Este “grabado” es de tamaño micrométrico a lo largo de la superficie y nanométrico en la profundidad.

Se desarrolló un modelo basado en la difracción de Fresnel para dar cuenta de la posición e intensidad del patrón estructurado de luz, y se confirmó que coincide con el grabado superficial. Cabe mencionar que estas investigaciones dieron lugar a mi tesis de maestría en física obtenida en la UAM [25].

Sin embargo se puso en evidencia que para entender el proceso de grabado en forma más completa es necesario desarrollar un

modelo que explique la transformación morfológica de la superficie. En el caso del silicio es necesario resolver el problema térmico e hidrodinámico de la interacción radiación materia para entender la distribución de material después de alcanzar la fusión, para ello en los capítulos siguientes resolvemos la ecuación de Fourier y las de Navier-Stokes. La contribución natural de este trabajo es estudiar las transformaciones superficiales debido a un campo nanoestructurado en general. Entendemos por campo estructurado, luz que pasa por un elemento difractor.

### 3. Semiconductores

En este capítulo vamos a describir sin profundizar demasiado en ello la radiación láser con los materiales semiconductores, principalmente por que las propiedades de estos son fundamentales en el funcionamiento de los transistores y de los dispositivos relacionados con ellos [26]. Existen dos caminos diferentes para abordar los problemas centrales en los semiconductores, el primero se apoya en la noción de enlace covalente la cual tiene la ventaja de ser bastante fácil de recordar, desgraciadamente el punto de vista de enlace covalente tiende a ser tan débil para fines cuantitativos como fuerte para los cualitativos. Por tanto es necesario abordar los detalles cuantitativos mediante la otra descripción conocida como el modelo de bandas de energía.

Los elementos silicio y germanio se encuentran en la actualidad entre los semiconductores más importantes utilizados en electrónica, los semiconductores tienen la característica de que a temperaturas muy bajas son aislantes y a temperaturas elevadas se convierten en conductores bastante buenos, la estructura cristalina del silicio y el germanio es la misma que la del diamante, cada átomo está rodeado de cuatro átomos vecinos y cada átomo tiende a compartir uno de sus cuatro electrones de valencia con cada uno de los cuatro átomos vecinos, de cada uno de los cuales toma también un electrón en proceso análogo (esta disposición de los pares de electrones compartidos recibe el nombre de enlace covalente y da a los materiales su carácter semiconductor). La energía  $E_g$  requerida para romper el enlace es en esencia una energía de ionización; pero como muchos átomos del cristal periódico influyen sobre el movimiento de cada electrón ligado, esta energía difiere en magnitud de las energías de ionización de los átomos aislados. Por ejemplo, la energía de ionización del Ge es de 0.7 eV y la del Si 1.1 eV mientras que para los átomos aislados es de unos 8 eV.

La propiedad más destacable que hace diferente un semiconductor de un metal es que la vacante  $h$  dejada en el enlace covalente por un electrón  $e$  liberado se comporta como si fuera una nueva partícula libre con una carga electrónica positiva  $+q$  ( $=1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) y una masa comparable a la del electrón. Esta partícula aparente recibe el nombre lógico de “hueco”, esta vacante cargada positivamente puede moverse a pesar de que el átomo ionizado no se mueva. El movimiento del hueco puede considerarse como una transferencia de la ionización de un átomo a otro, efectuada por el movimiento de los electrones “ligados” entre sus enlaces covalentes, además el electrón liberado inicialmente por la vibración térmica no interviene en este

proceso y puede desplazarse de manera totalmente independiente, por lo cual se ha convertido en un electrón de conducción.

Como en los semiconductores puros existen siempre en cantidades iguales los electrones de conducción y los huecos, dichos materiales no serán suficientemente flexibles para la mayoría de aplicaciones prácticas de los semiconductores. El desarrollo de los dispositivos prácticos de semiconductores es gracias a que podemos sustituir algunos de los átomos del semiconductor original por otros diferentes que tengan un electrón de valencia más o un electrón de valencia menos. Al introducir materiales pentavalentes adecuados del grupo V de la tabla periódica los cuales tienen la propiedad de dar un electrón libre sin crear un hueco lo cual hace que se les denomine donantes y se dice que hacen al semiconductor del tipo  $n$  ya que conduce la corriente principalmente mediante electrones de conducción cargados negativamente. La situación opuesta se tiene sustituyendo un átomo original por un elemento que tenga un electrón menos es decir con valencia 3 y que proceda del grupo III de la tabla periódica. Estos reciben el nombre de aceptores por su disposición a aceptar electrones ligados. Además como añaden huecos al material sin añadir los electrones de conducción correspondientes se dice que hacen al material de tipo  $p$ . Los huecos entonces son los portadores mayoritarios en el material de tipo  $p$ , y los portadores minoritarios en el tipo  $n$ .

El diagrama de niveles energéticos describe los estados que puede tener un electrón en un átomo. Los diversos niveles de energía o capas solo pueden aceptar números particulares de electrones, aumentando estos números con la energía correspondiente en la capa. El principio que conduce a esta limitación es el principio de exclusión de Pauli que dice en esencia que dos electrones de un mismo sistema no pueden tener nunca el mismo estado, esto es no pueden tener los mismos números cuánticos. Cuando un electrón sufre una transición de estado a otro en respuesta a una cierta fuerza exterior, la diferencia discreta de energía entre ambos estados debe aparecer en forma de un cambio de la energía electromagnética o mecánica de los alrededores. Esto puede llevarse a cabo por medio de la emisión o absorción de un fotón de radiación electromagnética o en el caso de un átomo de un cristal por medio de variaciones de la energía mecánica de vibración del resto del cristal, estas vibraciones mecánicas de energía igual a  $h\nu$  reciben el nombre de fonones.

A continuación describiremos de manera breve los tipos de interacción que existen entre la radiación y los semiconductores.

### 3.1. Interacción de la radiación láser con un semiconductor

Se han publicado diversos artículos [27, 28] experimentales y teóricos que hacen notar la importancia de la dependencia en la temperatura de las propiedades ópticas de materiales como el silicio.

Cinco distintos mecanismos o procesos de absorción de la luz por semiconductores pueden ser identificados [29] .

[a] Fotones con energía ( $h\nu$ ) mucho menor que la energía del band-gap  $E_g$  pueden excitar la red cristalina produciendo vibraciones directamente.

[b] Las cargas libres pueden ser excitadas por absorción de luz con  $h\nu < E_g$ ; tales cargas estarán siempre presentes como resultado de temperaturas finitas y/o dopamiento.

[c] Puede ocurrir una absorción inducida de tipo metálico debido a los portadores libres generados por la radiación láser en sí misma.

[d] Para fotones con energías  $> E_g$ , la absorción se realiza directa y/o indirectamente (asistida por fonones) por la excitación de pares electrón-huecos.

[e] Absorción inducida por el rompimiento de la simetría de la red cristalina.

El mecanismo [a] juega un papel significativo para radiaciones en el rango correspondiente a las vibraciones de la red cristalina; por ejemplo, radiaciones de un láser de  $CO_2$  a una longitud de onda  $\lambda = 10.6 \mu m$  produce vibraciones muy eficientes en la red de algunos materiales.

Sin embargo este mecanismo de absorción no tiene aplicaciones útiles para el procesamiento láser de semiconductores.

El mecanismo [b] es considerado, en la absorción de la radiación láser de todas las longitudes de onda, pero es particularmente crucial para fotones de energía menores que  $E_g$  , en semiconductores fuertemente dopados tales como el silicio. Una discusión más amplia sobre el dopamiento del silicio, sugiere que los efectos no pueden ser atribuidos solamente a las cargas libres, sino que involucran algunos aspectos del rompimiento de simetría, por la presencia de los átomos de dopamiento (mecanismo [e]).

El mecanismo [c], el cual produce una dependencia de la intensidad del coeficiente de absorción  $\alpha$ , es de considerable importancia a las densidades de fotones utilizadas en el procesamiento por láser pulsado, especialmente para longitudes de onda cerca de la banda indirecta del gap en el silicio y/o para pulsos de duración muy corta.

La contribución más grande a  $\alpha$  (para pulsos de nanosegundos) para radiación con  $h\nu > E_g$  en la banda indirecta del gap y para se-

miconductores que no han sido fuertemente dañados o amorfizados (debido a una implantación iónica), corresponde al mecanismo [d]. La fuerte dependencia de la temperatura del coeficiente de absorción viene de este mecanismo y no del mecanismo [b], debido a la dependencia de la temperatura de  $E_g$  y el incremento en la población de fotones a elevadas temperaturas. El mecanismo [e] es bastante importante en el procesamiento láser de semiconductores porque la implantación iónica se usa con frecuencia. En aquellas regiones cerca de la superficie donde la implantación de iones crea un material amorfo,  $\alpha$  debe incrementarse fácilmente en un orden de magnitud o más, por encima de los valores de las regiones cristalinas.

La absorción de la radiación en un semiconductor, especialmente uno como el silicio con un gap indirecto, durante una irradiación pulsada es un proceso complejo y puede hacerse aun más complejo debido a las contribuciones de varios mecanismos, por esto las mediciones de  $\alpha$  como función de la temperatura son invaluable para proveer información que pueda utilizarse en los cálculos de los modelos de fusión. Sin embargo como esas medidas altamente exactas son usualmente hechas solamente a bajas intensidades, la cuestión es entonces hasta donde la absorción no lineal, invalida los resultados para las intensidades muy altas utilizadas en el procesamiento láser. La absorción metálica inducida del mecanismo [c] nos conduce a coeficientes de absorción dependientes de la intensidad para la luz fundamental del Nd:YAG a  $1.06 \mu\text{m}$ , en donde juega un papel importante. Entonces una respuesta definitiva para esta cuestión cuando se utilizan los láseres de rubí, Nd:YAG doblado triplicado o cuadruplicado y algunos ultravioleta, es sumamente complicada debido a la fuerte dependencia con la temperatura del mecanismo [d], el cual puede causar una aparente no linealidad muy cercanamente parecida al comportamiento esperado por el mecanismo [c], la cual es bastante difícil de reconocer en cada caso.

Si tenemos la intención por ejemplo de utilizar radiación intensa en un láser pulsado para medir  $\alpha$ , posteriores complicaciones pueden ser causadas por los grandes gradientes de temperatura en la profundidad de penetración de la radiación.

### 3.2. Interacción carga-red cristalina

El cambio de la reflectividad exhibida en los semiconductores durante una radiación intensa ha sido estudiada desde hace varias décadas [30, 31, 32] y en algunos de los primeros artículos, este cambio en la reflectividad fue atribuida a la alta densidad de cargas fotogeneradas, las cuales persisten después de la terminación del

pulso láser. Sin embargo mediante esta explicación no se ajustan los datos de absorción de radiación para longitudes de onda largas durante la irradiación de Si y GaAs con un pulso de láser de rubí entonces se conjetura en su lugar que el cambio en la reflectividad es debido a la fusión en la capa superficial [33]. Una cuestión crucial para la aplicabilidad de un modelo de fusión es el tiempo de vida de los pares electrón-hueco durante la irradiación y la transferencia de energía del sistema de cargas a la red. Virtualmente todos los datos experimentales indican que esta transferencia ocurre en tiempos del orden de  $10^{-10}$ s o menores.

Yoffa(1980, 1982) ha dado un tratamiento detallado de la interacción durante la irradiación de un pulso láser. Después de que la energía ha sido absorbida por el sistema electrónico, los siguientes procesos deben ocurrir para distribuir la energía.

- 1) Colisión de cargas.
- 2) Producción de plasmones.
- 3) Recombinación de electrón-huecos por el proceso de Auger.
- 4) Creación de electrón-huecos por ionización de impacto.
- 5) Emisión de fonones.

Los primeros cuatro procesos resultan solamente en la distribución de energía entre las cargas, mientras que el último proceso resulta en la transferencia de energía hacia la red, elevando entonces su temperatura.

Yoffa [34, 35] consideró un modelo de procesamiento láser en el cual un pulso de  $0.532 \mu\text{m}$  ( $2.3 \text{ eV}$ ) con una densidad de energía de  $1 \text{ J/cm}^2$  y una duración de  $10 \text{ ns}$  incide sobre una muestra en la que la densidad de las cargas debido al dopamiento es despreciable comparada con la densidad debido a la fotoexcitación. Asumiendo una reflectividad  $R = 0.50$  y un coeficiente de absorción  $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente  $10^{31} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$  cargas son excitadas por el pulso láser en una capa de  $10^{-5} \text{ cm}$  de grosor. Esto corresponde a una generación de densidad de carga  $N_e$  de  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  durante los  $10 \text{ ns}$  del pulso. Para  $N_e > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , se encontró que la relajación de la energía por la colisión de cargas y la producción de plasmones domina a la relajación por emisión de fonones. Por lo tanto el sistema de carga alcanzará un equilibrio térmico interno después de que cualquier cantidad significativa de energía sea transferida a la red. En tiempos del orden de  $10^{-14} \text{ s}$  se logra una distribución térmica de equilibrio de cargas, característica de una temperatura muy superior a la de la red. El proceso Auger y la ionización de impacto actúan para cambiar  $N_e$  pero no extraen energía del sistema de cargas. El proceso Auger es la destrucción de un par electrón-hueco con la transferencia simultánea de energía implicada en otro electrón en la banda de

conducción. La ionización de impacto es el proceso inverso en el cual un único electrón crea un par electrón-hueco. Ambos procesos son de tercer orden en la densidad de carga y entonces su importancia se incrementa rápidamente con el incremento de  $N_e$ . Sin embargo la conservación de la energía favorece el proceso de Auger debido a que la mínima energía requerida para la recombinación electrón-hueco es justamente la energía del band gap, mientras un electrón en la banda de conducción debe de tener una energía de al menos dos veces  $E_g$  para crear un par electrón-hueco adicional.

Yoffa calculó el coeficiente de emisión de fonones obteniendo  $\sim 10^{-12}$  s sin embargo una estimación confiable del coeficiente de emisión de fonones dependerá críticamente de la estructura de la banda electrónica.

Factores tales como el grado de amorfización de la red cristalina, los rápidos rearrreglos atómicos, etc. pueden tener un gran efecto que es difícil de determinar. Además los efectos de la dependencia en la temperatura de la estructura de la banda se vuelven importantes si un calentamiento de la red significativo ocurre durante el pulso. Para obtener una ecuación del coeficiente de emisión de la energía por la emisión de fonones y difusión de cargas se estima que el estado estacionario de la densidad de electrones durante el pulso debe ser  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Aunque el tratamiento de Yoffa debe ser considerado con precaución debido a la complejidad del problema, sus conclusiones son consistentes con las observaciones experimentales y confirman que en el régimen de nanosegundos la energía es transferida del sistema de cargas a la red en tiempos cortos comparados con la duración del pulso.

Blomberg [36] ha argüido que para un coeficiente de generación de carga de  $\sim 10^{33} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  esperado para pulsos de picosegundos, el tiempo de termalización para el sistema de carga debe ser aun menor que  $10^{-14}$  s. Como el coeficiente en la recombinación Auger se incrementa a la tercera potencia en la densidad de carga, esta también debe de incrementarse rápidamente a pesar de que se esperaría que los efectos de pantalla la mantengan a densidades de carga de aproximadamente  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

Del resultado de numerosos experimentos en el régimen de picosegundos se ha concluido [36, 37] que la emisión de fonones en este régimen se da en  $10^{-12}$  s, entonces el equilibrio térmico entre electrones y fonones se establece en menos de 10 ps.

Resultados de experimentos en el régimen de pico y femto segundos han clarificado cuestiones concernientes al rol del plasma electrón-hueco y el tiempo para la transferencia del sistema de carga a la red en silicio.



Liu [38] usó pulsos de 20 ps de luz tanto de 532 nm como de 266 nm para demostrar que hay una pequeña caída en la reflectividad en fluencias por debajo del umbral de fusión.

Este decremento en la reflectividad es una consecuencia esperada de la formación de un plasma denso de electrón-huecos. Entonces se concluye que para altas densidades de energía la fusión se da dentro los 20 ps de la duración del pulso. Para películas de silicio con un grosor de  $0.5 \mu\text{m}$  sobre un substrato de zafiro la estimación para una fluencia de  $0.1 \text{ J/cm}^2$  es que más del 80 % de la energía absorbida es transferida a la red durante el pulso, con el remanente almacenado en un plasma electrón-hueco de densidad  $\sim 2-5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la fusión ocurre evidentemente en tiempos de 10 ps.

Usando pulsos de 25 ps para luz de 532 nm y una fluencia de  $0.35 \text{ J/cm}^2$ , se ha podido encontrar que la reflectividad relacionada con el plasma alcanza un mínimo en 20 ps. La rápida recuperación de la fase de alta reflectividad después de este mínimo inicial, indica que el plasma decae en tiempos menores a 25 ps [39]. Este experimento es extendido al rango de femtosegundos usando pulsos de 90 fs para una longitud de onda de 620 nm y en donde se estudió en detalle el decremento de la reflectividad debido a la formación de plasma de electrón-huecos seguido del incremento debido a la fusión. Por encima del umbral de densidad de energía de fusión, la reflectividad alcanza su máximo valor en un tiempo de aproximadamente 5 ps aun para pulsos de prueba con una longitud de onda de  $1 \mu\text{m}$ .

Aparentemente la fusión ocurre después del calentamiento del pulso pero dentro de un tiempo de  $\sim 5$  ps después de la iniciación del pulso.

Aunque existen algunas discrepancias menores entre distintos grupos de trabajo, se puede decir que por abajo de la escala de tiempo de los nanosegundos los eventos en escenario para un pulso de fotones energéticos son razonablemente claros, esos eventos se ilustran en la Fig. 7.

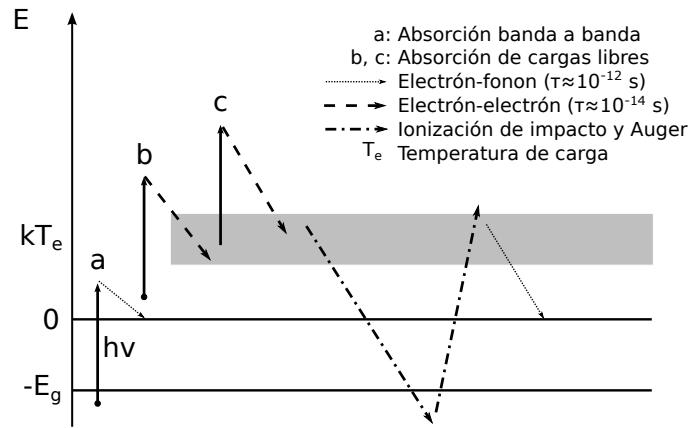


Figura 7: Esquema elemental del proceso de fotoexcitación, mecanismo de equilibrio de cargas e interacción electrón-fonon en semiconductores para  $h\nu > E_g$

Los eventos iniciales en el procesos de absorción son las transiciones electrónicas de banda a banda indicadas en la figura.

Una pequeña fracción de la energía absorbida puede ser transferida a la red por la emisión de fonones pero los eventos más probables son la absorción de cargas por electrones excitados (b-c) seguidos por las colisiones de electrones. Esas colisiones producen un equilibrio en la distribución térmica de la energía  $KT_e$ , con  $T_e$  mucho más grande que la temperatura de la red en tiempos del orden de  $10^{-14}$  s. La población de electrón-huecos alcanza el equilibrio térmico de los unos con los otros aproximadamente al mismo tiempo a través de la ionización por impacto y de la recombinación Auger. La ilustración esquemática de ese evento en la figura pretende significar que hay una transferencia de energía entre los electrón-huecos sin una disipación de energía del sistema de cargas.

La emisión de fonones en escalas de tiempo de  $10^{-12}$  s transfiere energía a la red calentándola hasta el punto de fusión en pocos picosegundos. Simultáneamente la densidad de cargas decae (y por lo tanto la frecuencia de plasmones decrece) por medio de la recombinación Auger. Para escalas de tiempo mucho más largas, una muy pequeña densidad de electrones en el fondo de la banda de conducción puede combinarse radiativamente con los huecos faltantes en la banda de valencia produciendo una emisión débil pero de largo tiempo de vida. Esta imagen claramente implica que el cálculo del modelo de fusión en el cual se asume que la transferencia de la energía láser del sistema electrónico a la red ocurre en tiempos comparables o menores a la duración del pulso permaneciendo válida aun para el régimen de picosegundos. Sin embargo el coeficiente de absorción efectiva requiere algunas modificaciones si la difusión de

cargas o los efectos de confinamiento se vuelven significantes.

### 3.3. Difusión de cargas y confinamiento de cargas

En conexión con el problema general de la interacción carga red, Yoffa [34, 35] además consideró el papel de la difusión de la carga en la determinación del calentamiento de la red. Se ha concluido que este rol es importante o dominante en la determinación de la elevación de la temperatura en la red. Como anteriormente se ha visto hay una buena evidencia de que la energía del láser es transferida a la red en tiempos del orden de  $10^{-12} - 10^{-11}$  s para ambos pulsos de nanosegundos y picosegundos, en cuyo caso se establecerán grandes gradientes de temperatura durante el pulso láser. Brown (1980) [40] ha puesto atención sobre este problema en el límite cuando las cargas y la red están en equilibrio, y no hay difusión extra de carga. Otros trabajos [41, 42] confirman este comportamiento al menos a densidades de cargas como las encontradas en los pulsos en el rango de nanosegundos y picosegundos. Desde que los experimentos de Shank [43] indican que la recombinación Auger es suprimida y que la difusión de carga se vuelve importante a escalas de tiempo de femtosegundos, es difícil ver como esos efectos pueden tener una influencia significativa para los láseres pulsados de nanosegundos generalmente empleados durante el procesamiento láser. Además Wood y Giles (1981) [44] han mostrado que aun una cantidad significativa de difusión de carga no provocará grandes cambios en los resultados del modelo de fusión si el coeficiente de absorción se encuentra por encima de valores  $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4. Propiedades del silicio cristalino en función de la temperatura

Para poder entender el fenómeno asociado a la fusión por medio de un láser es necesario conocer al menos aproximadamente las propiedades ópticas del material en función de la temperatura, ya que estas propiedades determinan como se acopla la radiación con los estados vibracionales del sistema. Esto es cierto para todos los materiales, pero en particular significativo para todos los semiconductores con un band gap indirecto como es el caso del silicio, en el cual las propiedades ópticas cambian significativamente con la temperatura en un amplio rango de longitudes de onda.

### 4.1. Propiedades ópticas

A continuación presentaremos una breve recopilación de las propiedades ópticas para el silicio cristalino en estado sólido y líquido ya que es nuestro material de interés [45]. Las propiedades ópticas del material están frecuentemente dadas en términos del índice refractivo complejo ( $\tilde{n} = n + ik$ , donde  $n$  es el índice de refracción y  $k$  es el coeficiente de extinción) o la función dieléctrica compleja ( $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + \epsilon_2$ ). Las dos representaciones están relacionadas por

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (1)$$

y

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2)$$

pero los parámetros relacionados como son el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la reflectancia de incidencia normal  $R$  son cantidades más útiles para las aplicaciones.

El coeficiente de absorción es una medida del poder absorptivo del medio y es normalmente expresado en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ . La densidad de energía  $I$  a una distancia  $d$  dentro del medio esta dada por la ley de Beer

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (3)$$

donde  $I_0$  es la energía de luz incidente en la superficie. El coeficiente de absorción puede ser expresado como

$$\alpha = 4\pi k / \lambda \quad (4)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz. La reflectancia de incidencia normal es la fracción de densidad de energía reflejada

desde una frontera óptica cuando la luz incide normal a la frontera. Para una frontera simple material-aire ( $n = 1$ ,  $k = 0$  para el aire)

$$R = [(n - 1)^2 + k^2]/[(n + 1)^2 + k^2] \quad (5)$$

La absorción óptica directa se da cuando luz de suficiente energía interacciona con la red cristalina, tomando un electrón de un punto en la banda de valencia llena hacia un punto directamente arriba en la banda de conducción. El coeficiente de absorción óptico puede ser representado como

$$\alpha(E) = Kf(E)N_d(E) \quad (6)$$

donde  $K$  es una constante,  $f(E)$  la fuerza del oscilador como función de la energía  $E$ , y  $N_d(E)$  es la densidad de unión de los estados, que da la probabilidad de encontrar dos estados, uno en la banda de valencia y otro en la banda de conducción en el mismo punto en la zona de Brillouin, separados por una energía  $E$ .

Para fotones con una energía mayor que el gap directo (3.4 eV a una temperatura ambiente) en el caso del Si,  $N_d$  será muy grande y por lo tanto el coeficiente de absorción será grande ( $\alpha \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ). Para fotones de energía menor que la banda directa del gap pero mayor que el gap directo, la absorción óptica es aun posible a través de la emisión o absorción simultanea de un fonon para conservar el momento del cristal.

Una gráfica de  $\alpha$  contra  $h\nu$  para varias temperaturas indica que  $\alpha(h\nu, T)$  se vuelve independiente de  $T$  por encima de una energía de fotones crítica  $h\nu_c(T)$ . Un ajuste empírico a este valor de saturación de  $\alpha$  en la vecindad de 3.4 eV da

$$\alpha = \alpha_0 e^{h\nu/E_0} \quad (7)$$

donde  $\alpha_0 = 4.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  y  $E_0 = 1.09 \text{ eV}$ .

Para fotones con energía muy por debajo de la banda directa del gap y para temperaturas entre 300 K y 1000 K, el coeficiente de absorción obedece la relación empírica

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0(h\nu) e^{T/T_0} \quad (8)$$

donde  $T_0 = 703 \text{ K}$  para fotones de todas las energías.

Para fotones de energías cercanas al gap directo se tiene un comportamiento más complicado. Inicialmente  $\alpha$  se incrementa exponencialmente como en la Ec. (8), pero conforme la energía de los fotones se aproxima al gap directo,  $\alpha$  se aproxima asintóticamente al limite dado por la Ec. (7)

Para la reflectancia de incidencia normal tenemos que por arriba de 773 K,  $R$  es una función que se incrementa monotónicamente de 2 a 4 eV. De 2 a 3 eV,  $R$  se incrementa linealmente con la temperatura y esta dada por

$$R(h\nu, T) = R_0(h\nu, 300 \text{ K}) + 5 \times 10^{-5}(T - 300 \text{ K}) \quad (9)$$

$$n(h\nu, T) = n(h\nu, 300 \text{ K}) + 5 \times 10^{-4}(T - 300 \text{ K}) \quad (10)$$

Entonces las ecuaciones 9 y 10 puede ser utilizada para determinar  $R$  y  $n$  para fotones con energías menores a 3 eV y temperaturas  $T < 1000 \text{ K}$ .

Ahora bien para el silicio en estado líquido se tiene un ajuste con líneas rectas a los datos medidos [46] para distintas longitudes de onda (400, 700, 1000 nm)

$$\begin{aligned} n &= -0.2 + 4.8\lambda(\mu\text{m}) \\ k &= 2.3 + 4.7\lambda(\mu\text{m}) \end{aligned} \quad (11)$$

Existe algunos casos en la literatura donde hay discrepancia en el valor de estas propiedades ópticas, debido posiblemente a que las técnicas experimentales utilizadas en las mediciones pueden ir cambiando y mejorando con el tiempo. Sin embargo nosotros hicimos una recopilación de los valores en el caso del coeficiente de absorción para el silicio sólido  $\alpha_s$ , líquido  $\alpha_l$ , la reflectancia normal para silicio sólido  $R_s$  y líquido  $R_l$ . Observamos los valores de estas propiedades ópticas en la tabla 1 en el caso en el que son independientes de la temperatura y en la Tabla 2 cuando son dependientes de la temperatura. Las referencias de donde se tomaron dichos valores se indican a la derecha de cada valor.

$\lambda$ (nm)	$\alpha_s$ ( $cm^{-1}$ )	$\alpha_l$ ( $cm^{-1}$ )	$R_s$	$R_l$
193	$1.00 \times 10^6$ [47]	$1.67 \times 10^6$ [47]	0.59 [47]	0.68 [47]
308	$1.48 \times 10^6$ [47]	$1.46 \times 10^6$ [47]	0.60 [47]	0.69 [47]
355	$1.07 \times 10^6$ [47]	$1.48 \times 10^6$ [45]	0.58 [47]	0.7267 [45]
485	$1.71 \times 10^4$ [45]	$1.19 \times 10^6$ [45]	0.394 [45]	0.723 [45]
532	$9.00 \times 10^3$ [45] $6.81 \times 10^3$ [48]	$1.25 \times 10^6$ [47] $1.13 \times 10^6$ [45]	0.37 [47]	0.72 [47]
633	$2.90 \times 10^3$ [48]	$1.05 \times 10^6$ [45]	0.347 [48]	0.734 [45]
694	$1.67 \times 10^3$ [48]	$1.01 \times 10^6$ [45]	0.338 [48]	0.739 [45]

Tabla 1: Coeficiente de absorción del silicio en estado sólido y líquido  $\alpha_s$  y  $\alpha_l$  y reflectancia en estado sólido y líquido  $R_s$  y  $R_l$ .

En la Fig. 8 podemos observar la gráfica de las funciones del coeficiente de absorción del silicio de la Tabla 2 en función de la temperatura. Su comportamiento es una curva que crece exponencialmente con la temperatura para el estado sólido y se mantiene constante para el líquido.

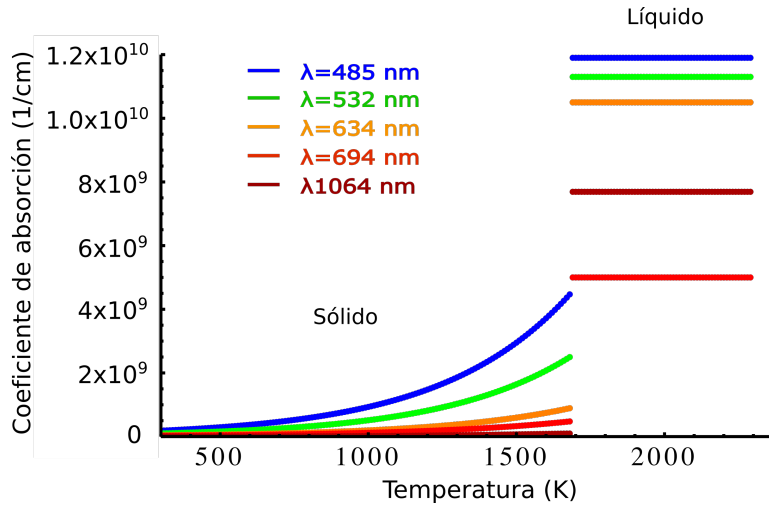


Figura 8: Gráfica de las funciones del coeficiente de absorción de la tabla 2

En la Fig. 9 podemos observar la gráfica de las funciones de la reflectancia del silicio de la Tabla 2 en función de la temperatura. Su comportamiento es una curva que crece linealmente para el estado sólido y se mantiene constante para el líquido.

$\lambda$ (nm)	$\alpha_s$ ( $cm^{-1}$ )	$\alpha_l$ ( $cm^{-1}$ )	$R_s$	$R_l$
193	$1.65 \times 10^6$ , $T < 1000$ [49] $1.8 \times 10^6$ , $T > 1000$ [49]	$1.67 \times 10^6$ [49]	0.60 [49]	$0.755 - 7 \times 10^{-5}(T - T_m)$ [52] 0.679 [49]
248	$1.7 \times 10^6$ , $T < 1000$ [49] $1.8 \times 10^6$ , $T > 1000$ [49]	$1.56 \times 10^6$ [49]	$0.66 + 1.8 \times 10^{-5}T$ [49]	0.685 [49]
308	$1.44 \times 10^6 e^{2.1 \times 10^{-4}T}$ , $T < 1000$ [49] $1.8 \times 10^6$ , $T > 1000$ [49]	$1.46 \times 10^6$ [49]	$0.59 + 4 \times 10^{-5}T$ [49]	0.691 [49]
485	$9.31 \times 10^3 e^{\frac{T}{434}}$ [50]	$1.19 \times 10^6$ [45]	$0.394 + 5 \times 10^{-5}(T - 300)$ [45]	0.723 [45]
530	$5.02 \times 10^3 e^{\frac{T}{434}}$ [50]	$1.13 \times 10^6$ [45]	$0.374 + 5 \times 10^{-5}(T - 300)$ [45]	0.730 [45]
633	$2.08 \times 10^3 e^{\frac{T}{447}}$ [50]	$1.05 \times 10^6$ [45]	$0.347 + 5 \times 10^{-5}(T - 300)$ [45]	0.734 [45]
694	$1.34 \times 10^3 e^{\frac{T}{427}}$ [50] $1.578 \times 10^3 e^{\frac{T}{493}}$ [51]	$1.05 \times 10^6$ [51]	$0.324 + 4 \times 10^{-5}T$ , $T < 1000$ $0.584 - 4.8 \times 10^{-4}T + 2.6 \times 10^{-7}T^2$ , $1000 < T < T_m$ [51]	0.739 [45] 0.72 [51]

Tabla 2: Propiedades ópticas dependientes de la temperatura. Coeficiente de absorción del silicio en estado sólido y líquido  $\alpha_s$  y  $\alpha_l$  y reflectancia en estado sólido y líquido  $R_s$  y  $R_l$ .



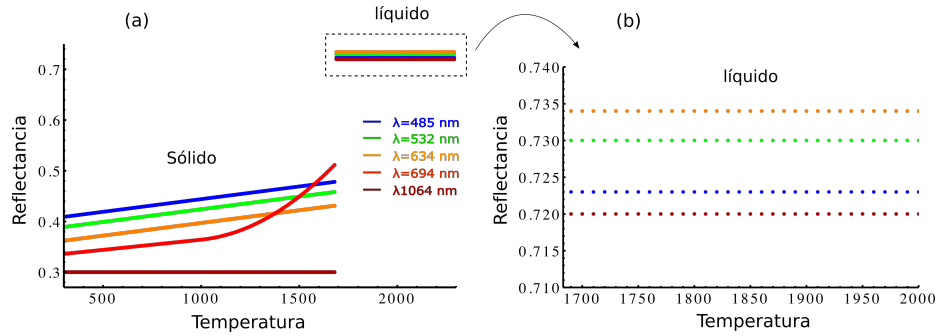


Figura 9: Reflectancia del Si en estado a) sólido y b) líquido calculada con los valores de la Tabla 2.

Un parámetro relacionado con el coeficiente de absorción es la profundidad óptica de penetración la cual es una medida de la profundidad que penetra la radiación en el material antes de ser absorbida, tiene unidades de longitud y se define como  $\alpha^{-1}$ . En la Fig. 10 hemos graficado el valor de este parámetro en función de la temperatura tanto para la fase sólida (a) del silicio como para su fase líquida (b). Podemos observar que la profundidad a la que penetra la radiación se incrementa con la longitud de onda, esto es a mayor longitud de onda el material se hace más transparente a la radiación y por lo tanto esta penetra a una mayor profundidad antes de ser absorbida. Podemos observar también que en el estado líquido  $\alpha^{-1}$  tiene el mismo comportamiento sin embargo las profundidades de penetración disminuyen drásticamente.

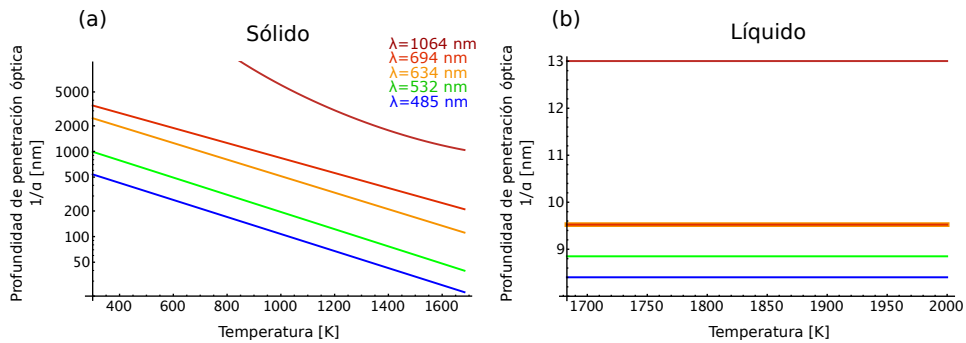


Figura 10: Penetración óptica del Si a) en estado sólido y b) en estado líquido, para distintas longitudes de onda y calculada con el coeficiente de absorción de la Tabla 2.

## 4.2. Otras propiedades del silicio que dependen de la temperatura

Durante la fusión por pulso láser, el material puede pasar de la

temperatura ambiente al punto de fusión en pocos nanosegundos, si el láser es suficientemente energético. En ese rango de temperaturas la conductividad térmica y el calor específico dejan de ser constantes y se convierten en funciones que dependen de la temperatura como puede observarse en la Fig. 11 [44].

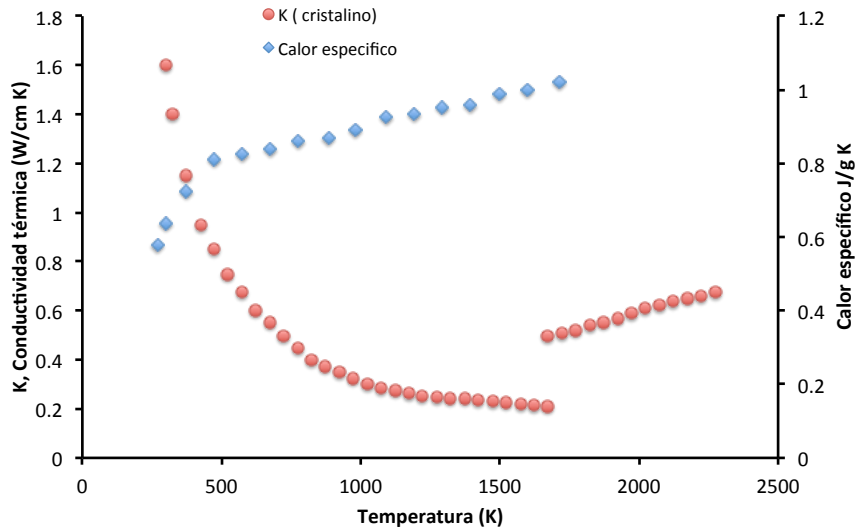


Figura 11: Conductividad térmica  $K$  y calor específico en función de la temperatura.

Otras propiedades como la densidad del material también dejan de ser constantes al pasar del estado sólido al líquido, algunas de las propiedades del silicio utilizadas en este trabajo se resumen en la Tabla 3.

Propiedad	Valor
Densidad del sólido	2.33 g/cm <sup>3</sup>
Densidad del líquido	2.097g/cm <sup>3</sup>
Calor latente	1800 J/g
Temperatura de cambio de fase	1683 Kelvin
Viscosidad cinemática	2.4x10 <sup>-7</sup> m <sup>2</sup> /s
Viscosidad dinámica	6x10 <sup>-4</sup> Pa s
Coefficiente de tensión superficial	-7.4x10 <sup>-5</sup> N/m K

Tabla 3: Propiedades térmicas y mecánicas del Si cristalino.

### 4.3. Propiedades del silicio durante el proceso de fusión

El proceso de fusión involucra dos longitudes características, la profundidad de penetración óptica  $d_{abs} = \alpha^{-1}$  y la longitud térmica

de fusión  $d_{th} = \sqrt{2Dt_p}$ , donde  $D = \frac{K}{\rho c_p}$  es la difusividad térmica y  $t_p$  el tiempo del pulso. Si  $d_{abs}/d_{th} \ll 1$ , el proceso de absorción de la radiación láser se da principalmente en las capas superficiales del material dando lugar a un mayor calentamiento. Si  $d_{abs}/d_{th} \gg 1$ , la radiación penetra más profundamente, calentando un mayor volumen del material, dando lugar a gradientes térmicos más superficiales y un campo de temperatura más uniforme [53]. En la Fig. 12 mostramos la gráfica de la profundidad de penetración óptica entre la longitud térmica de fusión  $d_{abs}/d_{th}$  tomando los coeficientes de absorción de la Tabla 2, y un pulso de 20 ns. Podemos observar una fuerte absorción ( $d_{abs}/d_{th} \ll 1$ ) cuando la radiación tiende a la región ultravioleta y que se incrementa aun más en la fase líquida del silicio, lo cual corresponde a un mayor calentamiento en la superficie. Además cuando la longitud de onda tiende al infrarrojo, la radiación de la luz alcanza una mayor profundidad del material antes de ser absorbida dando lugar a un menor calentamiento del silicio.

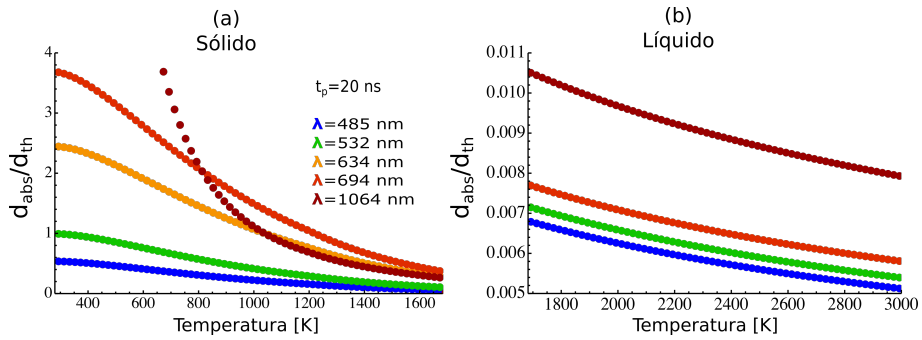


Figura 12: Gráfica de  $d_{abs}/d_{th}$  con un pulso láser de 20 ns y para las longitudes de onda de 488, 532, 634, 694 y 1064 nanómetros.

## 5. Modificaciones inducidas por irradiación láser en una superficie de silicio.

Como se mencionó en el capítulo 2.1 al irradiar con una longitud de onda adecuada una oblea de silicio cristalino, podemos modificar la morfología de la superficie. Aunque la formación de los patrones que a nosotros nos interesa son los correspondientes a los perfiles de luz estructurada (técnica DAM), el desarrollo de las ecuaciones involucradas suele ser un problema complejo, por lo cual hemos decidido empezar por el problema más simple que es un haz gaussiano interaccionando con una superficie de Si y posteriormente extender los resultados a los perfiles más complejos, ya que en el fondo la física es la misma en ambos casos. En la Fig. 13 observamos en un esquema el proceso de formación de una nanoestructuras con un haz gaussiano. Partimos de una oblea de silicio cristalino Fig. 13(a) que utilizamos como blanco para irradiar con un solo pulso láser, el haz del láser puede ser estructurado como el obtenido a irradiar a través de una máscara de difracción o simplemente podemos incidir directamente sin ningún obstáculo difractor Fig. 13(b), cuando el haz incide sobre el silicio, este comienza a calentarse dando lugar a un gradiente de temperaturas y en el momento en que la capa superficial alcanza el punto de fusión el material cambia a su estado líquido Fig. 13(c) y la fuerza de tensión superficial genera un flujo que redistribuye al material fundido Fig. 13(d) creando un cráter con un borde que corresponde al material que fue sacado y redistribuido en la periferia Fig. 13(e).

Si ahora en lugar de un perfil gaussiano utilizamos un perfil de haz estructurado, por ejemplo utilizando un orificio difractor Fig. 14 (b), obtendremos una serie de mínimos y máximos de energía en el perfil de difracción y el material se redistribuirá dando lugar a zurcos y montículos Fig. 14(d) para así finalmente obtener un patrón de anillos concéntricos Fig. 14 (e).

En diversos trabajos se ha reportado y caracterizado el cráter obtenido al irradiar una superficie de Si con un perfil de haz de forma aproximadamente gaussiana esto se ha hecho ya sea con luz a distintas longitudes de onda o con distinto número de pulsos. Por ejemplo Avrutsky [54] ha encontrado que se genera un cráter de  $0.7 \mu\text{m}$  al irradiar con un pulso de 25 ns de un láser KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) con una fluencia de  $2.5 \text{ Jcm}^{-2}$ , Kumar [55] ha irradiado una oblea de Si con 200 pulsos de 30 ns de un láser KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) y con distintos valores de fluencia, obteniendo un cráter de 50 nm de diámetro y 0.5 nm de profundidad para una fluencia de  $0.2 \text{ Jcm}^{-2}$ , Li [56] por otro lado comparó las deformaciones sobre una superficie

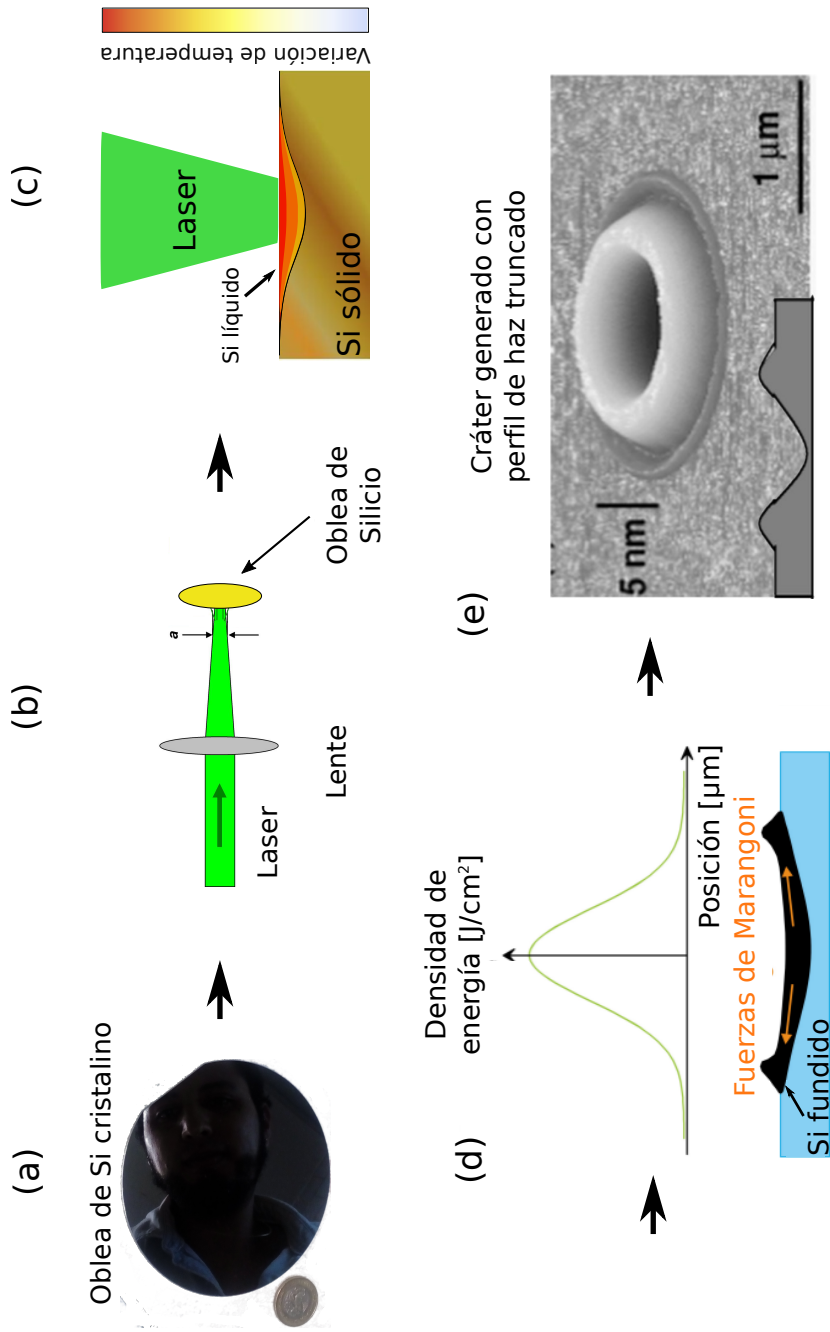


Figura 13: Proceso de grabado de una micro y nano estructura en la superficie de una oblea de silicio cristalino con un pulso láser.

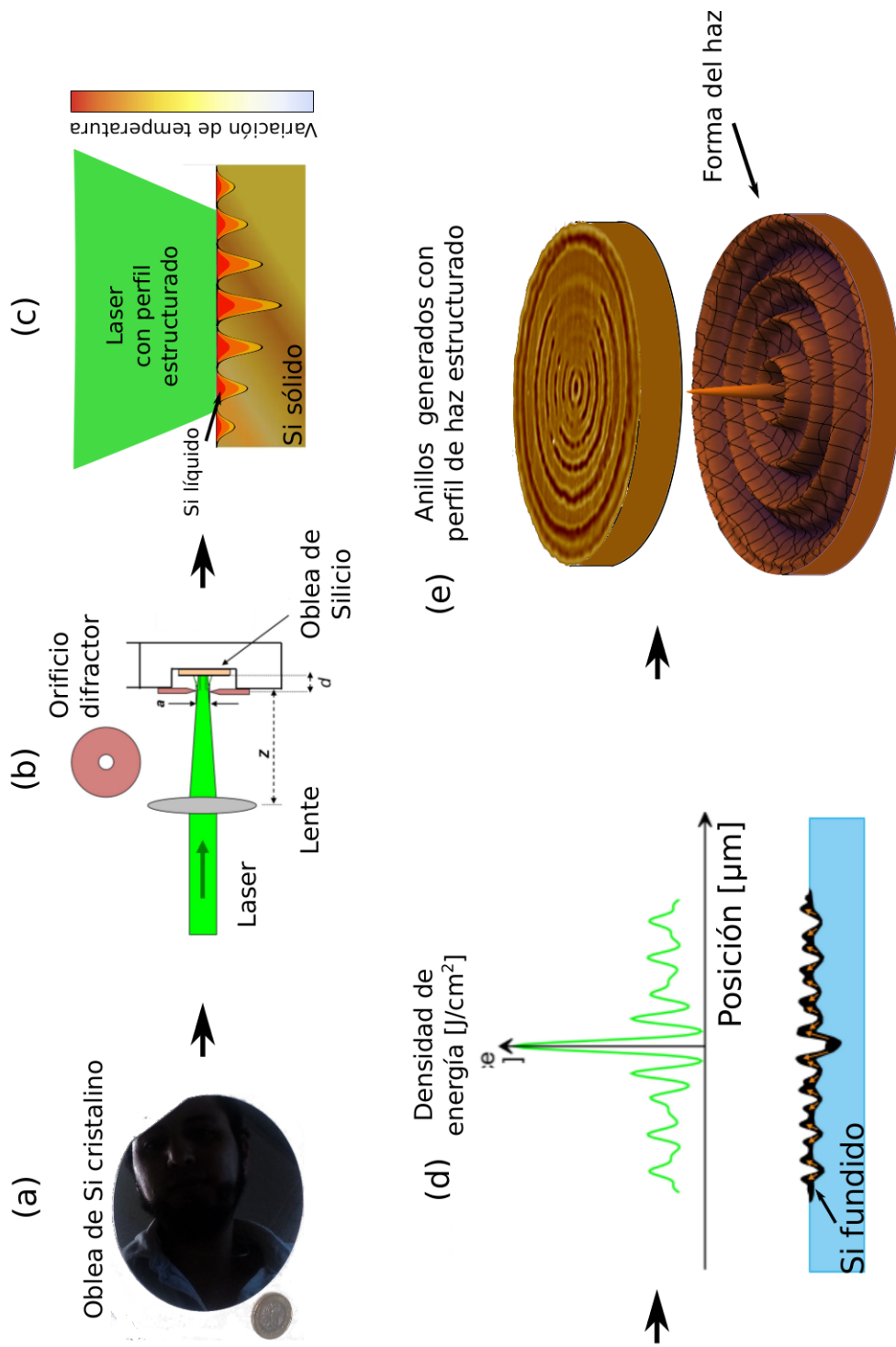


Figura 14: Perfil de haz estructurado

de silicio utilizando como fuentes un láser IR (1064 nm) con 65 ns y 200 ns y un láser UV (355 nm) de 35-58 ns. Por ejemplo con el láser IR con una energía de 0.085 mJ, Li encontró la formación de un cráter con una profundidad de  $4 \mu\text{m}$  muy parecido al cráter generado con el láser UV de  $0.090 \mu\text{J}$ , con una profundidad de  $4.5 \mu\text{m}$ . En el trabajo de Schwarz-Selinger [14] se irradió una superficie de silicio con un pulso de 1 ns de un láser Nd-YAG (532 nm) y con una fluencia de  $0.77 \text{ Jcm}^{-2}$ , esta superficie ha sido tratada con ácido fluorhídrico para quitar el  $O_2$ . El cráter obtenido es el que podemos observar en la Fig. 13(e). Este último trabajo es el que ha servido de referencia para la realización de nuestra investigación.

### 5.1. Modelo general para el flujo de un fluido

La descripción matemática del estado de un fluido en movimiento está descrita por medio de funciones que dan la distribución de la velocidad de un fluido  $u = \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$  y alguna de las dos cantidades termodinámicas pertenecientes al fluido, por ejemplo la presión  $p(\mathbf{r}, t)$  y la densidad  $\rho(\mathbf{r}, t)$ . Como es bien sabido todas las cantidades termodinámicas están determinadas por los valores de cualquiera de estas dos, junto con las ecuaciones de estado, por lo tanto si nosotros damos cinco cantidades digamos las tres componentes de la velocidad  $\mathbf{u}$ , la presión  $p$  y la densidad  $\rho$ , el estado de un fluido en movimiento estará completamente determinado.

Entonces las ecuaciones que gobiernan el movimiento de un fluido son la ecuación de continuidad Ec. (12), la ecuación de Navier-Stokes Ec. (13), la ecuación de energía Ec. (14) y las ecuaciones de estado [57, 58]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_k} (\rho u_k) = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial u_j}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_j}{\partial x_k} =$$

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \eta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \nu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] + f_i \quad (13)$$

$$T \left( \frac{\partial S}{\partial t} + u_k \frac{\partial S}{\partial x_k} \right) =$$

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( K \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{\eta}{2\rho} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 + \frac{\zeta}{\rho} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right)^2 \quad (14)$$

Donde  $S$  es entropía,  $\nu$  es la viscosidad cinemática que está relacionada con la viscosidad dinámica  $\eta$  por  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ,  $\zeta$  es llamado el segundo coeficiente de viscosidad,  $f_i$  las fuerzas externas que pueden actuar sobre la masa del fluido,  $e$  la energía interna por unidad de masa y  $K$  la conductividad térmica. Las Ecs. (12-14) determinan el comportamiento de un fluido. Sin embargo estas ecuaciones aparte de estar acopladas contienen términos no lineales por lo cual consideraremos ciertas condiciones y aproximaciones para poder trabajar con ellas.

En la gran mayoría de casos de flujo de un líquido la densidad puede ser considerada constante a través del volumen del fluido y de su movimiento. En otras palabras no hay una compresión o expansión del fluido. En este caso hablamos de un fluido incompresible. Las ecuaciones generales para la dinámica de un fluido se simplifican considerablemente para el caso de un fluido incompresible ya que  $\rho = \text{constante}$ , además si consideramos que la viscosidad cinemática tampoco cambia a través del volumen del fluido y de su movimiento ( $\nu = \text{cte}$ ) y suponemos que no hay fuerzas externas que actúen sobre el fluido  $f = 0$ , entonces llegamos a las ecuaciones en notación vectorial.

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{u} \quad (16)$$

$$T \frac{\partial S}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla S = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (K \nabla T) + \frac{\eta}{2\rho} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 \quad (17)$$

Las ecuaciones de Navier-Stokes se simplifican considerablemente para el caso de número de Reynolds pequeño o lo que es equivalentemente, para líquidos con viscosidad grande. En este caso el término  $(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u}$  es superado en magnitud por la cantidad  $\frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{u}$ , entonces las ecuaciones de movimiento se reducen a

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{u} \quad (18)$$

que junto con la ecuación de continuidad

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (19)$$



determinan completamente el movimiento del fluido.

Para el caso de la ecuación de la energía tenemos

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \frac{\partial T}{\partial t}, \quad \nabla S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \nabla T \quad (20)$$

y como  $T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = c_p$  entonces  $T \nabla S = c_p \nabla T$  con lo cual obtenemos

$$c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot c_p \nabla T = \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (K \nabla T) + \frac{\eta}{2\rho} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2 \quad (21)$$

Si tomamos en cuenta que el tiempo que tarda el material para llegar al punto de fusión es menor que el tiempo del pulso, (como se verá más adelante) entonces podemos suponer como una aproximación el hecho de que la velocidad del fluido sea cero  $u = 0$  y así desacoplar la ecuación de la energía de la de Navier-Stokes Ec. (13) y de continuidad Ec. (12) con lo cual obtenemos

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (22)$$

## 5.2. Mecanismo térmico e hidrodinámico de interacción láser-material.

En las siguientes secciones de este capítulo hacemos referencia a trabajos que corresponden a la investigación en metalurgia y procesamiento de metales ya que es un área que cuenta con una amplia cantidad de aplicaciones para la industria y la ingeniería de materiales como son la texturización, perforación y soldadura láser.

Después de que inicia la irradiación con un pulso láser, la temperatura de la superficie se incrementa debido a la absorción de energía. Para radiación electromagnética con una longitud de onda de  $10 \mu\text{m}$  a  $0.3 \mu\text{m}$  la longitud de absorción en metales es del orden de magnitud de  $0.1 \mu\text{m}$ . Esto es mucho más pequeña que las longitudes características de procesamiento láser (radio del haz, profundidad de penetración del calor, etc.). Por lo tanto puede asumirse que la energía del láser absorbida por la superficie de un metal es depositada en una capa infinitamente delgada, que implica que es depositada sobre la superficie de la muestra. Entonces el campo de temperatura puede ser descrito para la ecuación estándar de conducción del calor.

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla T) \quad (23)$$

donde  $c_p, \rho, K$  son la densidad el calor especifico y la conductividad térmica y  $T$  la temperatura

Asumiendo que  $x, y$  son las coordenadas en el plano que coinciden con la superficie del metal y el eje  $z$  esta dirigido hacia dentro de la muestra, las condiciones de frontera para la Ec. (23) pueden ser escritas en la forma

$$\begin{aligned} T &= T_0 = cte && \text{para } z \rightarrow \infty \\ -K \frac{\partial T}{\partial z} &= \alpha I && \text{para } z = 0 \end{aligned} \quad (24)$$

donde  $T_0$  es la temperatura inicial (ambiente),  $\alpha$  es la absorción de la superficie (que generalmente es dependiente de la temperatura) e  $I$  es la intensidad del láser.

La solución de esta ecuación para el caso de una dimensión es no estacionaria y ambos la temperatura de la superficie y el espesor de la capa calentada se incrementan como  $\sqrt{Dt_p}$  donde  $D$  es la difusividad térmica. Una aproximación unidimensional es válida cuando el espesor de la capa calentada es mucho más pequeño que el radio del haz  $r_1$  en la superficie. Entonces si el tiempo de interacción excede  $\frac{r_1^2}{D}$  unidades de tiempo, el campo de temperatura se vuelve bidimensional o tridimensional. Podemos notar aquí que a diferencia del caso unidimensional el caso multidimensional puede ser estacionario.

Si la intensidad del láser es suficientemente elevada la temperatura de la superficie puede exceder el punto de fusión. entonces se forma una superficie líquida. La frontera entre las fases sólida y líquida se propaga dentro del material conforme el calor es conducido desde la superficie hacia dentro del material en bulto, y la temperatura de la superficie se incrementa hasta que la conducción de calor y los calores de fusión y evaporación se balancean con la deposición de energía en la superficie. Un problema con la coexistencia de dos fases y una frontera movible entre ellas es referido como el problema de Stefan. Una forma simple de seguir la propagación de la frontera de fusión es despreciar el calor latente de fusión y asumir que la frontera de fusión se mueve con la isoterma de la temperatura de fusión. Otra mejor aproximación está representada en la siguiente ecuación introduciendo la condición de frontera sobre la superficie de separación de fases  $s(t)$

$$T_s = T_l = T_m \text{ para } z = s \quad (25)$$

$$-K_l \frac{\partial T_l}{\partial z} + K_s \frac{\partial T_s}{\partial z} = V_m \rho L \quad (26)$$

donde los subíndices  $s, l$  corresponden a la fase sólida y líquida  $T_m$  es la temperatura de fusión  $L$  es el calor latente de fusión y  $V_m$  es la velocidad del frente de fusión. La solución correspondiente a las condiciones de frontera Ec. (25) y Ec. (26) y la condición de temperatura constante en la superficie  $z = 0$ , y  $T_{z=0} = T_{sup} > T_m$  en lugar de las condiciones dadas por Ec. (24) es conocida como la solución de Neumann. Si esta solución no se implementa con las restricciones adecuada, puede llevarnos al resultado no físico; que la velocidad sea infinita ( $V_m = \infty$ ) para un sobrecalentado finito. Esto es debido a que la cinemática de la fusión es ignorada y que la transición de fase se asume como instantánea. Una ecuación que tome en consideración la cinemática de la fusión nos lleva a la ecuación para la velocidad del frente de fusión

$$V_m = V_n \left[ \frac{c_p(T - T_m)}{L} + \left( \frac{c_p T_m \sigma}{\rho L^2} \right) \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (27)$$

Donde  $V_n$  es una constante empírica cercana a la velocidad del sonido,  $\sigma$  es la tensión superficial en la interface sólido-líquido  $R_1, R_2$  son los principales radios de curvatura sobre la frontera de fases,  $T_m$  es la temperatura de fusión y  $T$  es la temperatura en la frontera de fusión.

La fusión por láser está típicamente acompañada con una vaporización substancial, debido a que el coeficiente de evaporación depende fuertemente de la temperatura y es difícil tener parámetros de interacción que permanezcan dentro de un único rango o sin que estos se incrementen demasiado rápido, cuando la temperatura de la superficie está muy cercana al punto de fusión. Esto es señalado por S. I. Anisimov [59], que el rango de los parámetros de interacción correspondientes a una evaporación pequeña dependen de la presión de vapor de saturación del material en particular y que varían por muchas órdenes de magnitud para diferentes materiales. Por ejemplo la presión de vapor de saturación en el punto de fusión es muy cercana a 1 Pa para el Fe, Ni, Ti [60], y se incrementa rápidamente con la temperatura. Entonces la evaporación debe ser tomada en cuenta simultáneamente con la fusión. La evaporación puede ser aun más importante para el procesamiento de aleaciones, que frecuentemente contienen elementos volátiles con altas presiones de vapor de saturación.

Incluir la evaporación en el modelo de la interacción láser-superficie es importante por dos razones. Primeramente el gasto de intensidad absorbida en la evaporación se incrementa a medida que aumenta

la temperatura de la superficie y en consecuencia la velocidad de evaporación aumenta.

Por lo tanto la condición de frontera Ec. (24) debe de ser complementada por el término de gasto de la intensidad en evaporación, así la nueva condición de frontera es

$$-K \frac{\partial T}{\partial z} + \rho V_v L_v = \alpha I \quad (28)$$

donde  $V_v$  es la velocidad del frente de evaporación y  $L_v$  es el calor latente de evaporación. Sin embargo, para una intensidad del haz que no tiene una buena absorción, el gasto en evaporación no será muy elevado. Por ejemplo podemos estimar que, para un radio de haz de  $190 \mu\text{m}$ , la pérdida de intensidad en evaporación supera el 10 % si la intensidad absorbida es superior a  $3 \text{ MW/cm}^2$  para el hierro y  $6 \text{ MW/cm}^2$  para el aluminio [61]. Este valor de umbral del 10 % aumenta a medida que disminuye el radio del haz. Por lo tanto, para un radio de haz más pequeño se requiere una mayor intensidad para compensar la pérdidas en evaporación [61]. Los resultados de simulación [62] muestran que para las intensidades correspondientes a bajas pérdidas por evaporación, el término relacionado con la convección en la ecuación de balance de energía es dominante [61]. Esto es debido al hecho de que el rápido flujo de la velocidad de fusión puede ser inducido por un gradiente de presión de retroceso que actúa sobre la evaporación de la superficie líquida [61, 63, 64, 65, 66]. Dependiendo de la temperatura de la superficie, la magnitud de la presión de retroceso por evaporación, que es del orden de magnitud de la presión de vapor de saturación, puede estar en el rango de  $10 - 100 \text{ atm}$ . Como se menciona arriba para algunos materiales la presión de vapor de saturación ya es notable a temperaturas cercanas al punto de fusión.

Por lo tanto la segunda razón por la cual la evaporación debe de ser incluida en el modelo para todas las temperaturas (aun cercanas al punto de fusión), consiste en el hecho de que el flujo de la fusión, es inducido por un gradiente de presión de retroceso por evaporación. Debemos notar aquí que la presión de retroceso en el flujo de la fusión ha sido incluida en algunos modelos hidrodinámicos de perforación láser [64]-[66]. Recientes resultados [61, 63] muestran que la creación de un modelo adecuado de transporte de la interacción de un material con el láser a intensidades moderadas es imposible sin tomar en cuenta la presión de retroceso que genera, el flujo de la fusión. Entonces aquí debemos mencionar que el gradiente de presión de retroceso esta relacionado con el cambio en la temperatura

de la superficie del material, que es mayor sobre el eje del haz láser en donde la intensidad es máxima.

### 5.3. Modelo térmico e hidrodinámico considerando evaporación

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores del papel de la evaporación en la hidrodinámica de la fusión y despreciando los gradientes de tensión superficial por convección, el siguiente modelo físico con su correspondiente formulación matemática puede ser sugerido. La radiación láser que incide sobre la superficie es absorbida y entonces la temperatura de la superficie excede el punto de fusión. Después de la fusión, se da un flujo radial en la capa líquida debido a la presión de retroceso generada por la evaporación desde la superficie (Fig. 15a). La velocidad del flujo de fusión es una función del gradiente de presión de retroceso. Como la intensidad de láser en el centro del “spot” tiene un valor máximo en el eje del haz y decrece conforme el radio se incrementa (Fig. 15b) la temperatura de la superficie también tiene un máximo en el eje del haz. Debido a la pérdida por evaporación y la transferencia de calor por convección en el flujo radial, es de esperarse que el perfil de temperatura de la superficie sea más suave en la parte central del haz y decrece más rápidamente en la periferia del “charco” de material fundido (Fig. 15c). Como la presión de retroceso depende exponencialmente de la temperatura superficial como veremos más adelante (Ec. 34), entonces es de esperarse que tenga un gradiente radial grande, aunque el perfil de temperatura de la superficie sea suave (Fig. 15d). El gradiente de la presión de retroceso causa un flujo en la dirección radial. De la distribución radial de la presión de retroceso (Fig. 15d) uno puede observar que el gradiente de presión es máximo para algunas distancias desde el eje y sobre el eje el gradiente de presión es pequeño. Por lo tanto la distribución de la velocidad del flujo debe de tener un máximo para alguna distancia desde el eje del haz como se muestra en la (Fig. 15e). La eyección lateral y evaporación desde la superficie del fluido, resulta en un decrecimiento del espesor de la capa de material fundido. Entonces la fuente de calor localizada en la superficie del líquido penetra dentro de la muestra causando que el frente de fusión se propague en la misma dirección. Tal proceso de propagación de la frontera vapor-líquido y líquido-sólido es típico para perforación láser y soldadura láser. Similarmente ese será el proceso que determine la forma del cráter en la texturización láser. Definimos la componente de la velocidad de perforación debido a la eyección  $V_{dm}$

$$V_{dm} = \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) h \quad (29)$$

Donde  $u_x$  y  $u_y$  son las componentes  $x$  y  $y$  de la velocidad del flujo de fusión y  $h$  es la profundidad de fusión. Notamos que en este caso se ha asumido que el plano  $x$ - $y$  coincide con la superficie y el eje  $z$  está dirigido normalmente a la superficie y hacia dentro de la muestra. Entonces la distribución radial de la componente de la velocidad de perforación debido a la eyección  $V_{dm}$  puede tener un mínimo o máximo en el eje dependiendo de la distribución radial de la velocidad del flujo de fusión  $V_m(r)$  (Fig. 15f). El pico de absorción de la distribución de intensidad en presencia de perturbaciones tales como ondas, puntos calientes en el haz del láser, etc., o en incrementos de la componente de evaporación de la velocidad de perforación, para altas intensidades de absorción, puede proveer de condiciones para que la velocidad de perforación sea máxima en el eje. El valor de la componente de la velocidad de perforación por evaporación  $V_{dv}$ , se incrementa con el incremento de la intensidad de absorción láser y el radio del haz. Similarmente la distribución de la presión de retroceso tiene un máximo en el eje del haz (Fig. 15d).

La formulación matemática del modelo físico puede ser escrita como

$$\rho_l c_l \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_l u_x c_l T) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_l u_y c_l T) = - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( -K_l \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( -K_l \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( -K_l \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) \quad (30)$$

$$\begin{aligned} & \rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\rho_s u_x c_s T) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho_s u_y c_s T) = \\ & - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( -K_s \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( -K_s \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( -K_s \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right) \end{aligned} \quad (31)$$

$$\frac{\partial u_x}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_r}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{xz}}{\partial z} \right) \quad (32)$$

$$\frac{\partial u_y}{\partial t} + u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p_r}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \sigma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} \right) \quad (33)$$

Donde los índices  $l$  y  $s$  se refieren a las fases líquida y sólida  $\rho, c, T$  y  $K$  son la densidad, el calor específico, la temperatura y la conductividad térmica respectivamente,  $u_x$  y  $u_y$  son las componentes  $x$ - $y$  de la velocidad de fusión  $V_m$ ,  $\sigma_{nn}$  y  $\sigma_{nm}$  es el tensor normal y

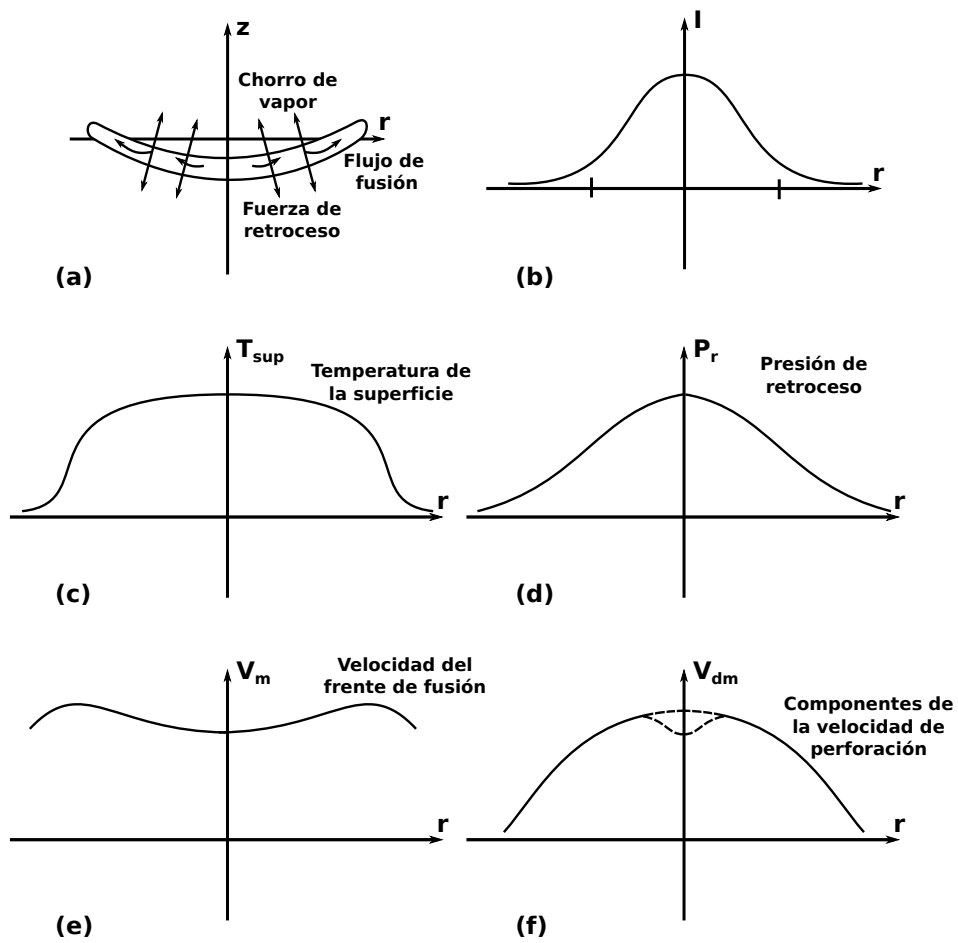


Figura 15: Esquema físico de la fusión y formación del cráter en la zona de interacción. a) profundidad vs posición, b) Intensidad vs posición, c) temperatura de la superficie vs posición, d) presión de retroceso vs posición, e) velocidad del frente de fusión vs posición, f) velocidad de perforación vs posición.

cortante de viscosidad,  $p_r$  es la presión de retroceso por evaporación.

La presión de retroceso por evaporación está relacionada con la temperatura de la superficie  $T_{sup}$  de acuerdo con la siguiente ecuación

$$p_r = A * B_0 T_{sup}^{-1/2} e^{-\frac{U}{\kappa T_{sup}}} \quad (34)$$

Donde  $A$  es un coeficiente dependiente de la presión del ambiente  $B_0$  es la constante de evaporación y  $U$  es el calor latente de evaporación por átomo. Los cálculos muestran que el coeficiente  $A$  en la ecuación anterior es aproximadamente igual a 0.55 para el caso de evaporación en el vacío.

Las condiciones de frontera en la interface sólido-líquido está dada por la ecuación siguiente

$$\rho L V_m = K_s \frac{\partial T_s}{\partial z}_{z=s} - K_l \frac{\partial T_l}{\partial z}_{z=s} \quad (35)$$

y la condición de frontera de la interface líquido vapor está dada por la ecuación

$$-K \frac{\partial T}{\partial z}_{z=s} + \rho V_{dv} L_v = \alpha I \quad (36)$$

donde los índices  $s$  y  $l$  se refieren a la fase líquida y sólida,  $V_m$  es la velocidad de frontera de fusión localizada en las coordenadas  $z = s$  y  $V_{dv}$  es la componente de la velocidad de perforación debido a la evaporación. La velocidad de la frontera de fusión está dada por la ecuación

$$V_m = V_n \left[ \frac{c_s (T_s - T_m)}{L} + \left( c_s T_m \frac{\sigma}{\rho_s L^2} \right) \left( \frac{1}{R_l} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (37)$$

donde de igual manera el subíndice  $s$  se refiere a la parte sólida. La componente de la velocidad de perforación por evaporación es como sigue

$$V_{dv} = V_0 e^{-\frac{U}{\kappa T_s}} \quad (38)$$

donde  $V_0$  es una constante empírica del orden de magnitud de la velocidad del sonido. Esta ecuación debe ser complementada por una ecuación que represente la componente de la velocidad de perforación debido a la eyección de fusión



$$V_{dm} = \left( \frac{\partial \langle u_x \rangle}{\partial x} + \frac{\partial \langle u_y \rangle}{\partial y} \right) h \quad (39)$$

donde  $h$  es el profundidad de fusión y el símbolo  $\langle \dots \rangle$  denotan un promedio a lo largo del eje  $z$  dentro de la capa de fusión. Entonces la ecuación final para la velocidad de perforación  $V_d$  es

$$V_d = V_{dm} + V_{dv} = \left( \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) h + V_0 e^{-\frac{U}{KT_s}} \quad (40)$$

de hecho esta ecuación representa la conservación de masa.

El sistema de Ecs. (30-33) con las condiciones de frontera Ecs. (35, 36) y las ecuaciones complementarias Ecs. (34, 37-40) representan el núcleo matemático de la formulación de un modelo hidrodinámico de remoción de material fundido en la zona de interacción.

Debemos repetir que este modelo es aplicable bajo la condición de que el término de la presión de retroceso sea un factor dominante. De otra forma en lugar del término de presión de retroceso  $p_r$  en las Ecs. (33, 34) debe de ser incluido el término correspondiente a la tensión superficial. Entonces la formulación corresponderá a un modelo que incluya los flujos de Marangoni [67]. Para verificar cual mecanismo domina se puede calcular la temperatura superficial y comparar la presión de saturación de vapor correspondiente con el esfuerzo cortante de la tensión superficial. Como mencionamos previamente en muchos casos de procesamiento industrial incluyendo la texturización láser el mecanismo de presión de retroceso en la generación del flujo es dominante.

#### 5.4. Modelo tomando en cuenta la tensión superficial

Similarmente la tensión superficial depende de la temperatura por lo cual tiene un gradiente que puede causar el flujo del material fundido. El impulso de convección por el gradiente de tensión superficial (efecto Marangoni) ha sido estudiado extensivamente en los modelos de soldadura láser.

##### Tensión superficial

La tensión superficial actúa como interface líquido-gas (superficie) y la fuerza tiende a minimizar el área de la superficie esto es la energía superficial. Por lo tanto en ausencia de otras fuerzas incluyendo la fuerza gravitacional un volumen líquido que esta flotando toma una forma perfectamente esférica [68].

Desde el punto de vista de una escala microscópica las fuerzas sin balancear de atracción intermolecular en la superficie líquida dan lugar a fuerzas de atracción dentro del líquido en bulto, debido a que la atracción de las moléculas subyacentes es mayor que la atracción de las moléculas que están en contacto con el vapor u otro gas del otro lado de la superficie. Estas fuerzas de atracción que actúan hacia adentro del líquido causan la contracción de la superficie y dan paso a una fuerza en el plano de la superficie llamada tensión superficial. La tensión superficial del agua es más grande que la de los líquidos orgánicos, y además la tensión superficial de los metales y semiconductores en su estado líquido es aproximadamente cinco o diez veces más grande que la del agua. Esto es debido a la diferencia de las fuerzas intermoleculares; los enlaces de hidrogeno y los enlaces metálicos que existen como fuerzas atractivas entre las moléculas de agua y entre los átomos metálicos respectivamente, aunque las fuerzas entre las moléculas orgánicas son solamente fuerzas de Van de Waals.

La tensión superficial de líquidos comunes decrece con la temperatura. Por lo tanto la tensión superficial induce un esfuerzo cortante que actúa de una región de alta temperatura hacia una de baja temperatura y a lo largo de la superficie líquida cuando un gradiente de temperatura existe sobre la superficie como se muestra en la Fig.16, considerando el balance de fuerzas a través de una longitud infinitesimal  $dr$  sobre la superficie. Tenemos la siguiente ecuación para el esfuerzo cortante a lo largo de la superficie  $\xi$

$$\xi = \frac{d\sigma}{dr} = \left( \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (41)$$

En donde  $T, \sigma$  y  $(\partial\sigma/\partial T)$  son la temperatura, la tensión superficial y el coeficiente de temperatura de la tensión superficial, respectivamente.

### **Efecto y flujo de Marangoni**

El esfuerzo cortante debido al gradiente de tensión superficial en la Ec. (41) provoca un flujo en el líquido. Este fenómeno es llamado efecto Marangoni y el flujo inducido llamado flujo de Marangoni (convección) llamado así en referencia al físico italiano Carlo Giuseppe Matteo Marangoni (1840-1925).

El efecto Marangoni [69] aparece sobre la superficie fundida donde (a) existen gradientes de tensión superficial paralelos a la superficie de la fusión Fig. 16a ó (b) donde el gradiente de temperatura es normal a la superficie Fig. 16b. En el último caso la temperatura se distribuye homogéneamente en la superficie, pero la temperatura

de la superficie es menor que la del interior como se muestra en la Fig. 16b. El primer caso (a) es llamado el efecto termocapilar o solutocapilar dependiendo del origen de la diferencia de tensión superficial en la fusión. El último caso (b) es la definición clásica del efecto Marangoni. El caso (a) es debido a que el esfuerzo cortante en la superficie fundida con alta tensión superficial jala a aquella con baja tensión superficial. Debajo de la superficie el flujo se produce debido a la viscosidad de material fundido.

El gradiente de tensión superficial en cualquiera de los dos casos, es causado por la diferencia en la temperatura y además por la concentración o absorción de impurezas. Éstas son llamadas termocapilaridad y solutocapilaridad respectivamente. Para el caso (b), el flujo termocapilar se produce localmente debido a la fluctuación de temperatura en la superficie, con una temperatura nominalmente homogénea. Para compensar el volumen perdido por el flujo termocapilar, el material fundido fluye desde abajo (donde la temperatura es más alta), hacia arriba. El flujo suministra material fundido a alta temperatura desde la parte inferior. Por lo tanto una vez que este flujo es generado, se mantiene la diferencia de temperatura en la superficie para habilitar un flujo continuo.

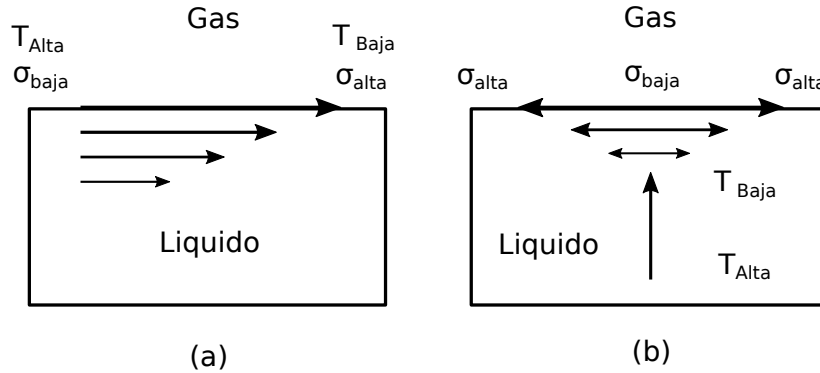


Figura 16: Definición del efecto Marangoni: (a) efecto termocapilar y (b) efecto Marangoni clásico.

El balance de fuerzas en la superficie líquida se escribe a continuación como el flujo de Marangoni.

$$\frac{d\sigma}{dr} = \frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial\sigma}{\partial C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{\partial\sigma}{\partial \Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial x} \quad (42)$$

Aquí  $T$ ,  $\sigma$ ,  $C_i$  y  $\Gamma$  son la temperatura, la tensión superficial, la concentración de soluto en la superficie líquida y el número de átomos absorbidos por unidad de área respectivamente. El segundo término

del lado derecho de la ecuación está relacionado con el soluto cuyo transporte de masa es rápido entre la capa de absorción y el líquido en bulto. El tercer término corresponde a la condición donde los átomos y moléculas existen solamente en la interface o donde el transporte de masa entre la capa de absorción y el líquido en bulto es muy lento. Por ejemplo para el caso de silicio fundido el segundo término puede despreciarse ya que el oxígeno absorbido se supone que se equilibra con el oxígeno de la fusión;  $C_i$  puede ser escrito utilizando  $\Gamma$  como una constante de equilibrio. La magnitud del flujo de Marangoni se escribe como sigue, dependiendo del impulso de la fuerza del flujo:

$$M_f = \frac{\partial\sigma}{\partial T} \frac{\Delta T \cdot l}{\eta \cdot D} + \frac{\partial\sigma}{\partial C} \frac{\Delta C \cdot l}{\eta \cdot D} + \frac{\partial\sigma}{\partial \Gamma} \frac{\Delta \Gamma \cdot l}{\eta \cdot D} \quad (43)$$

Aquí  $\eta$  es la viscosidad dinámica del líquido,  $l$  y  $D$  la longitud característica del sistema y la difusividad térmica respectivamente. La magnitud del flujo termocapilar está expresada con el primer término de lado derecho de la ecuación.

Como se menciono anteriormente, dependiendo de las condiciones de la interacción láser-material uno de los términos de tensión superficial o presión de evaporación de retroceso puede ser despreciado.

Por ejemplo en el caso de que la presión de evaporación de retroceso sea mucho mayor que  $10^3$ - $10^4$  N/m<sup>2</sup> entonces el término correspondiente a la tensión superficial puede despreciarse. En efecto el esfuerzo cortante es

$$\xi = \frac{d\sigma}{dr} = \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dr} \sim 10^3 - 10^4 \text{ N/m}^2 \quad (44)$$

donde  $\frac{d\sigma}{dT} \sim 10^{-4}$  N/m K y  $\frac{dT}{dr} \sim 10^7$ - $10^8$  K/m

Entonces para temperaturas que están muy por arriba del punto de fusión la presión de evaporación de retroceso juega un rol dominante. Y el flujo en la fusión inducido por el efecto Marangoni se da en una delgada capa superficial. Por lo tanto el caso en el cual el gradiente de tensión superficial que impulsa el flujo es importante y está limitado a una capa delgada de fusión y a una baja temperatura superficial. Un estudio más detallado es requerido para determinar el rango de los parámetros y los tipos de materiales para los cuales el efecto Marangoni o mecanismo de tensión superficial juegan un papel dominante.

## 5.5. Formación del borde en la zona de fusión

A continuación se discutirá el proceso que ocurre en el borde de la zona de interacción del láser con el material. Un dibujo esquemático de las posibilidades dinámicas en la fusión se muestra en la Fig. 17

Después de la fusión, el flujo dirigido desde el centro del charco de fusión hacia el borde, es generado debido al gradiente de presión de retroceso. El perfil de presión de retroceso es tal que el material fundido localizado muy cerca del borde del charco de fusión, tiene una velocidad muy pequeña o permanece sin movimiento (Fig. 15d). El material fundido se acelera cerca del eje del haz dando lugar a una velocidad más alta que fluye hacia el borde colisionando con el flujo de material de la periferia que es más lento, formando una protuberancia (Fig. 17a). La presión de la tensión superficial  $p_{st}$  en el borde contrarresta a la presión dinámica  $p_d$  del flujo de fusión. El flujo es desacelerado y el material fundido permanece dentro de la vecindad de la zona de interacción formando una corona que puede ser fácilmente observada usando fotografía [70] si se cumple que

$$p_{st} \approx \frac{\sigma}{R_m} > \frac{\rho u^2}{2} \approx p_d$$

donde  $R_m$  es el radio de curvatura desde el centro, hasta el borde del charco de fusión. Para estimaciones uno puede asumir que  $R_m$  es del mismo orden de magnitud que el espesor de la fusión.  $R_m \sim h$ . Cuando el pulso láser finaliza, la presión de retroceso dentro de la zona de interacción decrece rápidamente debido a que la temperatura de la superficie desciende. Entonces la tensión superficial permanece como la única fuerza capaz de mover el flujo de fusión. Si después de finalizar el pulso, el tiempo de vida que tiene la fusión  $t_{ml}$  es mayor que el valor de un umbral  $t^*$  determinado por las condiciones dadas en un proceso en específico entonces la fuerza de tensión superficial tiene el tiempo suficiente para restablecer al material fundido a su posición original o muy cercana a esta. El requerimiento de que el tiempo de vida de la fusión sea  $t_{ml} > t^*$  es fácilmente satisfechó en el caso de tiempos de pulso largos (milisegundos) y este caso corresponde a los puntos de soldadura [70]. Sin embargo si la duración del pulso es corta (en el rango de microsegundos) el material fundido solidifica antes de que la tensión superficial sea capaz de restablecerla a su posición original y entonces se forma la protuberancia en el borde del charco de fusión. Este caso corresponde a la texturización láser. Si la velocidad del flujo de fusión es alta, tal que la presión dinámica  $p_d$  dada en el flujo exceda a la presión de la tensión

superficial  $p_{st}$ , entonces

$$p_{st} \approx \frac{\sigma}{R_m} < \frac{\rho_m u^2}{2} \approx p_d \quad (45)$$

Y el material fundido es eyectado fuera de la zona de fusión (Fig. 17b). Diferentes posibilidades existen en este caso. Si la velocidad del material fundido es muy alta tal que  $p_{st} \ll p_d$  entonces el material fundido es removido de la zona de interacción formando un cráter con un borde limpio y sin protuberancia. Sin embargo durante la etapa inicial de la perforación profunda, o en su caso de perforación superficial para texturización, el material fundido es dirigido a lo largo de la superficie y permanece sobre la muestra debido al fenómeno de mojado. Entonces de acuerdo con los resultados de fotografía de alta velocidad ocurre un salpicado de la fusión alrededor del borde del cráter. Dependiendo de la historia térmica del fluido eyectado, velocidad de flujo, propiedades termofísicas del material y condiciones de la superficie, el material fundido eyectado puede o no fundir el sustrato para lograr una mejor adhesión. Usualmente debido a las razones discutidas a continuación esta adhesión es débil. Consecuentemente la protuberancia en el borde puede ser separada bajo una carga mecánica. Esto es indeseable especialmente para algunas aplicaciones de texturización para superficies que rotan, debido al corto tiempo de vida del perfil de la superficie creada. Entonces para evitar una adhesión débil del material fundido con la superficie hay que poner especial atención a la velocidad del flujo. Es preferible tener parámetros de interacción tales que el material fundido permanezca dentro del charco de fusión creado por el rayo láser.

Ahora bien si la superficie de la muestra es contaminada con un material que hierve a baja temperatura tal como el aceite, entonces una capa delgada de vapor puede ser creada entre el sustrato y el material fundido. En este caso el material fundido se deslizará sobre la cubierta de vapor sin adherirse al sustrato, y solo una porción de este será depositado como una protuberancia solidificada sobre la superficie con una distancia  $\delta_{ad}$  determinada por los parámetros del material y del flujo de fusión (Fig. 17c). Similarmente un material con óxido que típicamente tiene una temperatura de fusión más elevada puede evitar la adhesión (soldadura) del material fundido eyectado hacia el sustrato.

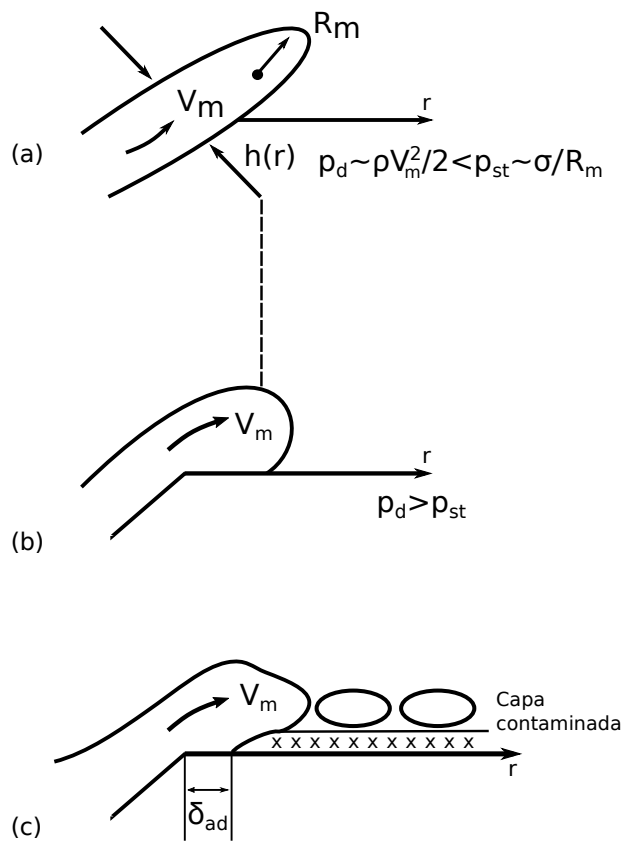


Figura 17: Esquema físico del proceso de formación del borde en la zona de fusión

## 6. Modelo hidrodinámico utilizado en nuestros cálculos (sin evaporación)

En trabajos anteriores [14], se ha desarrollado un modelo analítico aproximado para calcular la morfología de la superficie inducida por un haz láser truncado. En este caso nosotros seguiremos este mismo modelo el cual explicamos brevemente en esta sección.

El modelo consiste en resolver bajo ciertas consideraciones las ecuaciones para el flujo de un fluido Ecs. (18, 19, 22) para determinar la morfología generada después de la fusión.

El sistema de referencia utilizado para resolver las ecuaciones es en coordenadas cilíndricas, el origen del sistema está localizado en la superficie de la muestra (antes de la formación del cráter) y centrado en el *spot* del láser Fig. 18 .

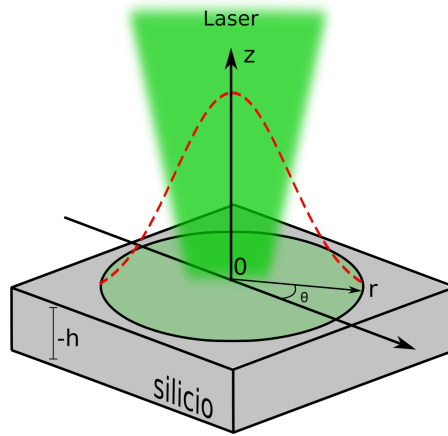


Figura 18: Esquema del cráter y las coordenadas utilizadas en la deducción del modelo analítico de modificación de la superficie del silicio.

Consideraremos en adelante el caso en el que la fusión se lleva a cabo en una delgada capa superficial y con una temperatura que no rebasa por mucho el punto de fusión. Por lo tanto incluiremos solamente el gradiente de tensión superficial termocapilar (efecto Marangoni) como responsable del flujo de material fundido. Entonces la ecuación de momento Ec. (18) sin tomar en cuenta la coordenada angular podemos escribirla

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} = \nu \left( \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} \right) \quad (46)$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} = \nu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \quad (47)$$



Como la fusión es superficial, implica que  $\frac{\partial u}{\partial z} \gg \frac{\partial u}{\partial r}$ , esto es las derivadas respecto a  $z$  son más grandes que las derivadas respecto a  $r$  además de la condición que el radio  $R$  del spot del haz sea muy grande.

Con esto las ecuaciones del momento quedan:

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} = \nu \left( \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right) \quad (48)$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} = \nu \left( \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) \quad (49)$$

En la primera aproximación que llamaremos de pulso largo, utilizamos el hecho de que el tiempo del pulso  $t_{pulso}$  es mucho más largo que el tiempo de propagación del momento del fluido a través del espesor de la capa fundida de material, esto es  $t_{pulso} \gg h^2/\nu$ , donde  $h$  y  $\nu$  son el espesor y la velocidad cinemática de fusión respectivamente. Con esto podemos considerar un estado estacionario y obtener

$$\frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} = 0 \quad (50)$$

Las condiciones de frontera sobre  $\vec{u}$  son: que no hay flujo del fluido en la interface sólido-líquido  $\vec{u} |_{z=-h} = 0$ , y que en la superficie,  $z = 0$  el tensor del esfuerzo cortante  $\xi = \eta \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right)$  es igual al cambio en la tensión superficial  $\sigma$  (efecto Marangoni).

$$\eta \left( \frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) |_{z=0} = \frac{\partial \sigma}{\partial r} \quad (51)$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad dinámica. Tomado en cuenta la consideración de viscosidad constante se obtiene la ecuación que describe la morfología producida por el pulso láser

$$z(r) = -\frac{1}{2\eta r} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \langle h^2 \rangle \frac{\partial \langle T_{sup} - T_{fus} \rangle}{\partial r} \right) \quad (52)$$

donde se define el promedio de la temperatura de la superficie  $\langle T_{sup} - T_{fus} \rangle$  y la profundidad de fusión  $\langle h^2 \rangle$  como:

$$\langle T_{sup} - T_{fus} \rangle = \int_{T_{sup} > T_{fus}} (T_{sup} - T_{fus}) dt \quad (53)$$

$$\langle h^2 \rangle = \int_{T_{sup} > T_{fus}} h^2 (T_{sup} - T_{fus}) dt / \langle T_{sup} - T_{fus} \rangle \quad (54)$$

Si ahora la aproximación es de pulso corto, es decir  $t_{pulso} \ll h^2/\nu$ . Se asume que el momento decae exponencialmente en el tiempo con un coeficiente  $c = 2\nu/h^2$  y entonces podemos escribir la componente radial de la velocidad  $u_r$  como

$$u_r = u_0 e^{-ct} \quad (55)$$

donde  $u_0$  satisface la conservación del momento

$$\rho \int u_0 dz = \int \frac{\partial \sigma}{\partial r} dt \quad (56)$$

Entonces igual que anteriormente se llega a la Ec. (52) pero con la definición para  $\langle h^2 \rangle$  dada por

$$\langle h^2 \rangle = 2\nu \int_0^{\infty} e^{-\frac{2\nu t}{h^2}} dt \quad (57)$$

Ahora solo necesitamos conocer e integrar en el tiempo la temperatura de la superficie  $T_{sup}(r)$  y la profundidad de fusión  $h(r)$  como función de la posición  $r$ , para obtener la solución de las Ecs. (53, 54 y 57) y posteriormente introducirlas en la Ec. (52) según sea el tipo de aproximación que estemos utilizando. Finalmente obtenemos la altura  $z(r)$  como función de la posición. La forma de obtener  $T_{sup}(r)$  y  $h(r)$  no es inmediata, pues necesitamos saber la temperatura como función de la profundidad  $z$  y el tiempo durante el cual se funde y solidifica el material. Para conocer  $T_{sup}(r)$  y  $h(r)$  hemos resuelto de manera numérica la ecuación de difusión del calor con una condición de frontera conocida como “condición de Stefan”, los detalles de este cálculo se presentan en el capítulo 7.

## 7. Formulación del modelo de fusión (Ecuación de difusión)

El problema general del flujo de calor y cambio de fase en un material que es irradiado por un pulso láser es desde el punto de vista matemático, intratable de forma exacta. Afortunadamente la experiencia ha mostrado que una buena aproximación para tratar el problema es hacerlo en una sola dimensión, aun así debido a la dependencia con la temperatura del coeficiente de difusión térmica, nos seguimos enfrentado a un problema no lineal por lo cual la solución numérica es la opción que nosotros hemos elegido para resolver el problema.

El diámetro del spot de un láser es difícilmente menor a  $100\ \mu\text{m}$ , mientras que en los materiales como el silicio la profundidad a la cual los gradientes de temperatura son significantes es menor a los  $10\ \mu\text{m}$ , además la fusión está generalmete limitada a aproximadamente  $1\ \mu\text{m}$  [29]. Las inhomogeneidades espaciales de la densidad de energía en el pulso láser, junto con la interferencia y los efectos de difracción asociados con la naturaleza coherente de la luz pueden representar un problema para simular de manera exacta los parámetros del pulso y su interacción con el material, sin embargo estos problemas pueden en ciertas condiciones ser superados con técnicas experimentales refinadas, lo cual permite la comparación del cálculo de conducción del calor con los experimentos. Además las escalas de tiempo asociadas con los experimentos son tan breves que la convección en el líquido la cual puede destruir la unidimensionalidad del problema, es prácticamente despreciable. Siendo importante este rompimiento de la unidimensionalidad solo cuando tenemos materiales fuertemente dopados.

Aunque la naturaleza unidimensional del flujo de calor prevé una gran simplificación, debemos de tratar con ecuaciones no lineales dentro de un problema de frontera movible. Este problema fue primeramente estudiado por Stefan y Neumann [71] y ha recibido una gran cantidad de atención por físicos y matemáticos y del cual se dará una introducción a continuación.

### 7.1. El problema de Stefan

Los problemas en los cuales la solución de una ecuación diferencial necesitan satisfacer ciertas condiciones sobre la frontera de un dominio establecido son llamados problemas de valor a la frontera. Sin embargo en muchos casos importantes, la frontera del dominio no es conocida por adelantado y necesita ser determinada como parte

de la solución.

El término “problema de frontera libre” es comúnmente utilizado cuando la frontera es estacionaria y existe un estado estable (steady state). Las fronteras móviles por otro lado están asociadas a problemas dependientes del tiempo y la posición de la frontera necesita ser determinada como función del tiempo y del espacio. Los problemas de frontera móvil son con frecuencia llamados problemas de Stefan en referencia al trabajo de J. Stefan que alrededor de 1890 se interesó por la fusión de la capa de hielo polar [72].

En este trabajo nos enfocaremos solamente en el problema de frontera móvil, que es el que nos interesa para estudiar la fusión de un material.

Por ejemplo en el problema tratado por Stefan sobre la fusión de una capa de hielo, tenemos el caso que involucra dos fases en la cual la fase hielo está inicialmente a una temperatura por debajo del punto de fusión con una distribución de temperatura no necesariamente uniforme, entonces el calor fluye hacia ambas fases la líquida y la sólida. En este problema de dos fases necesitamos encontrar  $T_1(x, t)$ ,  $T_2(x, t)$ ,  $s(t)$ , donde  $T_1$  y  $T_2$  denotan las temperaturas en las fases agua e hielo respectivamente y  $s(t)$  denota la trayectoria de la interface de fusión. Un ejemplo típico es una lamina de hielo que ocupa el espacio  $0 \leq s(t) \leq x \leq l$ , donde

$$c_i \rho_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = K_i \frac{\partial^2 T_i}{\partial x^2}, \quad i = 1, 2 \quad (58)$$

Con referencia a la Fig. 19 AB es  $x=0$ , EF es  $x=l$ , CD es  $x=s(t)$ ,  $c_i$  es el calor específico y  $\rho_i$  la densidad, donde  $i_1$  se refiere a la fase agua  $0 \leq x \leq s(t)$  e  $i_2$  a la fase hielo  $s(t) < x < l$ . Aquí asumimos que las fases agua e hielo en conjunto ocupan el espacio  $0 \leq x \leq l$ .

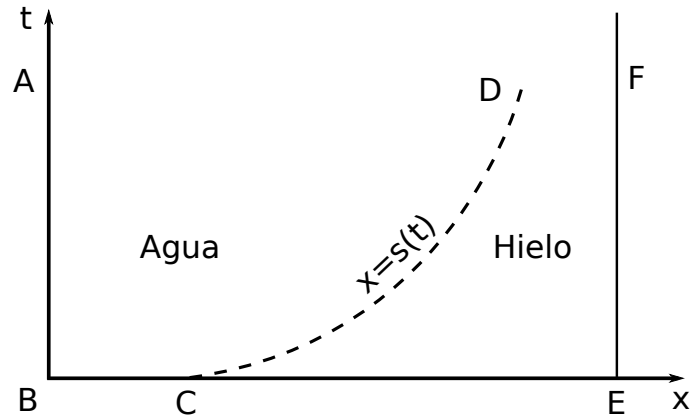


Figura 19: Esquema de las dos fases de una barra de hielo para ejemplificar el problema estudiado por Stefan donde se representa las dos fronteras AB y EF utilizadas en el problema, además de la interface de la frontera CD (línea punteada).

Con las condiciones de frontera

$$T = T_0, \quad x = 0, \quad t > 0 \quad (59)$$

Lo que indica que la superficie se encuentra a una temperatura constante  $T_0$ . También escribimos las condiciones iniciales:

$$T = 0, \quad x > 0, \quad t = 0 \quad (60)$$

$$s(0) = 0 \quad (61)$$

Además las condiciones de frontera siguientes, donde la primera nos da la temperatura sobre la interface y la segunda determina la posición de esta

$$T_1 = T_2, \quad x = s(t) \quad (62)$$

$$K_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} - K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = L\rho \, ds, \quad x = s(t) \quad (63)$$

Aquí  $L$  es el calor latente de fusión necesario para fundir el hielo, además tomamos como iguales las densidades del agua y del hielo  $\rho_1 = \rho_2 = \rho$ . Esta última ecuación es conocida como la condición de Stefan y expresa el balance de calor en la interface.

### 7.1.1. Generalización del problema de Stefan

Las formas prácticas generalizadas del problema de Stefan de dos fases incorporan algunas de las siguientes características no lineales.

(I) Los parámetros  $K_i$ ,  $c_i$ ,  $\rho_i$  pueden ser funciones de  $T$ ,  $x$ ,  $t$ :  $K_i(T, x, t)$ .

(II) Sobre la frontera movable la temperatura de fusión  $T_m$  puede ser dependiente del espacio y del tiempo esto es: para las dos fases  $i = 1$  e  $i = 2$ ,

$$x = s(t), T_i = T_m(s, t), i = 1, 2 \quad (64)$$

(III) Puede haber una fuente o un pozo  $q(T, s, t)$  sobre la frontera movable posiblemente acoplado con otras variables térmicas.

Existen pocos trabajos para resolver los casos no lineales donde los parámetros son funciones de la temperatura, sin embargo nosotros nos enfocaremos en una solución numérica para resolver el caso (I) ya que es la que nos interesa para fines prácticos de este trabajo.

## 7.2. Tratamiento para láser pulsado

Para el problema de fusión 1D la ecuación diferencial no lineal de conducción de calor escrita en términos de la distribución de temperatura  $T(z, t)$ , es

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{K(T)}{\rho c_p(T)} \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) = P(z, t) \quad (65)$$

donde la función de generación de calor  $P(z, t)$  está determinada por la interacción de la radiación láser con la muestra y la subsecuente transferencia de energía a la malla. El coeficiente de difusión térmica o difusividad  $D$  que es usualmente utilizado en otras definiciones de la Ec. (65), está relacionado con la conductividad térmica  $K$ , el calor específico  $c_p$  y la densidad del material  $\rho$  por la ecuación  $D = \frac{K}{c_p \rho}$ . Durante el calentamiento del material la temperatura de la muestra puede cambiar de la temperatura ambiente al punto de fusión y al punto de evaporación en pocos nanosegundos o incluso en picosegundos si el láser es suficientemente energético. En esos rangos de temperatura, la conductividad térmica y el calor específico no son constantes como vemos en la Fig. 11.

Debido a estos coeficientes dependientes de la temperatura no podemos encontrar una solución analítica de la Ec. (65) por lo cual buscaremos una solución numérica por el método de diferencias finitas.

Las condiciones de frontera impuestas para la ecuación Ec. (65) son

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad T(z, t) \Big|_{z \rightarrow \infty} = const \quad (66)$$

La primera ecuación implica que no hay pérdida de calor desde la frontera de la superficie, mientras que la segunda condición implica que la muestra es lo suficientemente gruesa para actuar como un buen disipador de calor, esto debido a que el exceso de calor es desalojado rápidamente para mantener la temperatura constante en el otro extremo de la muestra.

Las condiciones de frontera sobre la interface sólido-líquida móvil deben satisfacer una ecuación de conservación de la energía, esta ecuación es:

$$L \frac{ds}{dt} = K_l \frac{\partial T_l(z, t)}{\partial z} - K_s \frac{\partial T_s(z, t)}{\partial z} \quad (67)$$

Donde  $L$  es el calor latente de fusión,  $K_l$  y  $K_s$  son las conductividades térmicas en estado líquido y sólido respectivamente. La Ec. (67) es la ecuación de Stefan.

### 7.2.1. Término fuente $P(z, t)$

El término de generación de calor en cada punto sobre la muestra esta ampliamente determinado por la reflectividad y el coeficiente de absorción del material, la energía transferida a la red cristalina y la duración del pulso láser por lo cual la función de generación de calor  $P$  puede ser escrita como

$$P(z, t) = (1 - R(t))F(z, t) \quad (68)$$

Donde  $R$  y  $F$  son la reflectividad y absorción respectivamente. Ambas  $R$  y  $F$  pueden ser funciones complicadas de los parámetros físicos del material además de que pueden cambiar continuamente con el tiempo y la distancia conforme avanza la interface durante el pulso láser.

Durante el pulso láser la función generadora de calor describe como la energía del pulso es depositada en la muestra y tiene unidades de  $W/cm^2$ . En correspondencia con la Ec. (68) podemos escribir

$$P(z, t) = [1 - R(t)]F(z, t) \cong [1 - R(t)]f_1(z, t)f_2(t) \quad (69)$$

Donde la reflectividad  $R$  es una función del tiempo por que la temperatura de la superficie cambia con este; entonces en principio debería también ser una función de  $z$  ya que los gradientes de temperatura pueden producir efectos de interferencia a diferentes profundidades en las regiones cercanas a la superficie. Además como se asume para el cálculo, que la energía incidente en la muestra en cualquier instante durante el pulso es transferida desde el sistema

electrónico hasta la red en tiempos cortos comparados con la duración del pulso entonces la función  $f_2(t)$  puede ser aproximada por la función que describe la evolución temporal del pulso láser (forma del pulso). La función  $f_1(z, t)$  describe la absorción espacial de la energía del pulso y es función del tiempo debido a la dependencia de la temperatura con el tiempo y los cambios de fase.

Entonces podemos considerar

$$f_1(z, t) = c_0 \alpha(z, t) I(z, t) \quad (70)$$

donde  $\alpha(z, t)$  es el coeficiente óptico de absorción e  $I(z, t)$  la intensidad en la muestra dada por

$$I(z, t) = I_0 \exp\left(-\int_0^z \alpha(z_0, t) dz_0\right) \quad (71)$$

La constante de normalización  $c_0$  se determina de la integral

$$\int F(z, t) dz dt = c_0 \int_0^{t_p} \left[ \int_0^\infty f_1(z, t) dz \right] f_2(t) dt = E_l \quad (72)$$

donde  $t_p$  es la duración total del pulso y  $E_l$  es la energía total del pulso, entonces

$$c_0 = E_l \left\{ I_0 \int_0^{t_p} \left[ \int_0^\infty f_1(z, t) dz \right] f_2(t) dt \right\}^{-1} \quad (73)$$

Estas ecuaciones determinan  $P(x, t)$  en términos del coeficiente de absorción  $k(T(x, t))$ , la reflectividad  $R(T(x = 0, t))$  y la función de la forma del pulso  $f_2(t)$ .

### 7.3. Técnica numérica

Existen problemas de valores a la frontera que no pueden ser manejados analíticamente debido a que implican geometrías complicadas y condiciones de frontera o debido a que la evaluación de la solución analítica se vuelve laboriosa. Por esta razón las computadoras son frecuentemente utilizadas para manejar los problemas más complicados, debido a su gran capacidad de cálculo, precisión y versatilidad. Con el tratamiento de aproximación por diferencias finitas, el problema de valor a la frontera se reduce a la solución de ecuaciones algebraicas que son resueltas con la computadora.



### 7.3.1. Método de diferencias finitas

El método de diferencias finitas emplea como base de cálculo la expansión de la función en series de Taylor, y ha sido usado extensamente para las soluciones numéricas de los problemas de frontera movible. Existen distintos métodos para aproximar las derivadas en un punto dado por diferencias finitas. Existen además importantes problemas de estabilidad y convergencia en las soluciones de diferencias finitas que pueden consultarse en textos especializados de análisis numérico [73].

Para aproximar las derivadas parciales por diferencia finitas dividimos el dominio por un conjunto de líneas paralelas al eje  $x$  y al eje  $t$  en forma de malla o red. Asumiremos que también que el conjunto de líneas están igualmente espaciadas Fig. 20.

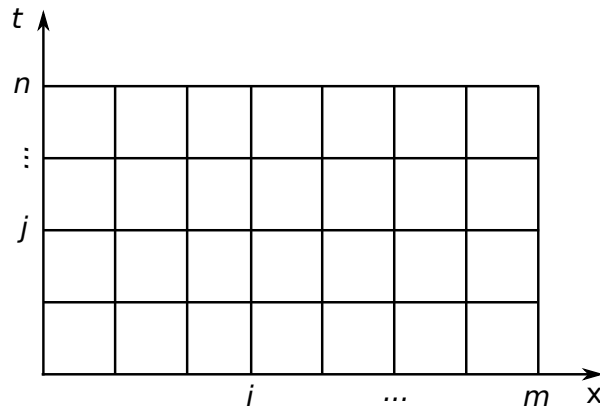


Figura 20: Nodos de la malla para el cálculo numérico en diferencias finitas

Escribiremos  $\delta x$  y  $\delta t$  para los espacios entre líneas. Los puntos de cruce entre líneas son  $x_i = i\delta x$ ,  $t_j = j\delta t$ ,  $i = 0, 1, \dots, I$ ,  $j = 0, 1, \dots$ , donde  $\delta x = 1/I$ , son llamados los puntos de la red o de la malla.

Sea  $u(x)$  una función diferenciable entonces podemos definir tres tipos de aproximación en diferencias finitas.

- 1) Diferencias hacia adelante

$$\begin{aligned} \delta_{+t}T(x, t) &:= T(x, t + \delta t) - T(x, t) \\ \delta_{+x}T(x, t) &:= T(x + \delta x, t) - T(x, t) \end{aligned} \quad (74)$$

- 2) Diferencias hacia atrás

$$\begin{aligned} \delta_{-t}T(x, t) &:= T(x, t) - T(x, t - \delta t) \\ \delta_{-x}T(x, t) &:= T(x, t) - T(x - \delta x, t) \end{aligned} \quad (75)$$

- 3) Diferencias centrales

$$\begin{aligned}\delta_t T(x, t) &:= T(x, t + \frac{1}{2}\delta t) - T(x, t - \frac{1}{2}\delta t) \\ \delta_x T(x, t) &:= T(x + \frac{1}{2}\delta x, t) - T(x - \frac{1}{2}\delta x, t)\end{aligned}\quad (76)$$

El tipo de diferencia esta relacionado con el orden de error que se maneja en la aproximación por ejemplo la diferencias hacia atrás y hacia adelante tienen un error a primer orden ( $\mathcal{O}$ ) y la diferencias centrales a segundo orden ( $\mathcal{O}^2$ ). Por lo tanto las diferencias centrales son más aproximadas que las diferencias hacia atrás y hacia adelante. Un procedimiento similar puede ser utilizado para las segundas derivadas de una función, por ejemplo aplicando una diferencia central dos veces obtenemos la diferencia central de segundo orden.

$$\delta_x^2 T(x, t) := T(x + \delta x, t) - 2T(x, t) - T(x - \delta x, t) \quad (77)$$

Existen también diferentes esquemas para expresar la ecuación diferencial en diferencias finitas, cada uno de estos distintos esquemas tiene sus ventajas y limitaciones, además cuando las condiciones a la frontera implican derivadas también uno debe elegir entre los esquemas de derivadas hacia adelante, hacia atrás o centrales para expresar estas condiciones de frontera.

A continuación se mencionaran tres de los esquemas para formular el problema de valor a la frontera.

Para un esquema explícito de diferencias hacia adelante, la aproximación en un punto de la malla para cualquier función  $T$  con derivadas continuas, la derivada temporal es

$$\frac{\partial T}{\partial t}(x_i, t_j) \approx \frac{T(x_i, t_{j+1}) - T(x_i, t_j)}{\Delta t} \quad (78)$$

y la derivada de segundo orden

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(x_i, t_j) \approx \frac{T(x_{i+1}, t_j) - 2T(x_i, t_j) + T(x_{i-1}, t_j)}{(\Delta x)^2} \quad (79)$$

o utilizando la notación  $T_{i,j} \approx T(x_i, t_j)$

$$T_{i,j+1} = T_{i,j} + \mu(T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}) \quad (80)$$

donde

$$\mu = \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (81)$$

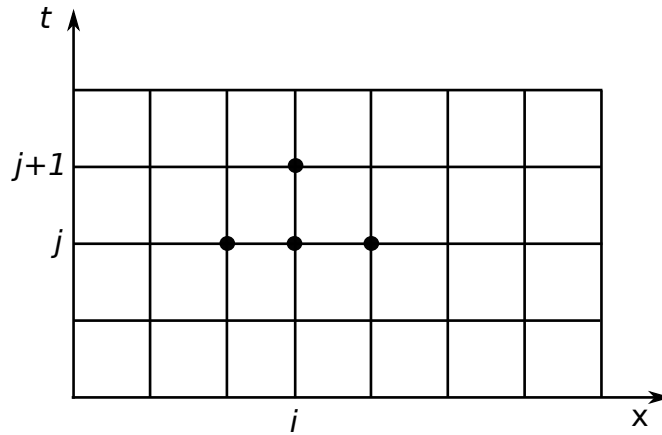


Figura 21: Nodos de la malla para el esquema explícito

El esquema de los puntos de la malla involucrados en el cálculo se muestra en la Fig.21 donde observamos que cada valor en un nivel de tiempo  $t_{j+1}$  puede ser independientemente calculado de los valores en un nivel de tiempo  $t_j$ ; por esta razón este esquema es llamado esquema de diferencia explícita.

Ahora si reemplazamos la diferencia espacial hacia adelante por la diferencia hacia atrás y la diferencia temporal permanece sin cambio, obtendremos el esquema implícito

$$\frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta t} = \frac{T_{i+1,j+1} - 2T_{i,j+1} + T_{i-1,j+1}}{(\Delta x)^2} \quad (82)$$

Este esquema implícito no es tan fácil de utilizar como el esquema explícito. El esquema implícito involucra tres valores desconocidos de  $T$  en la nueva línea de tiempo  $j+1$ , entonces no podemos calcular inmediatamente el valor de  $T_{i,j+1}$  ya que la ecuación involucra los valores de los puntos vecinos  $T_{i+1,j+1}$  y  $T_{i-1,j+1}$ , que son también desconocidos Fig. 22.

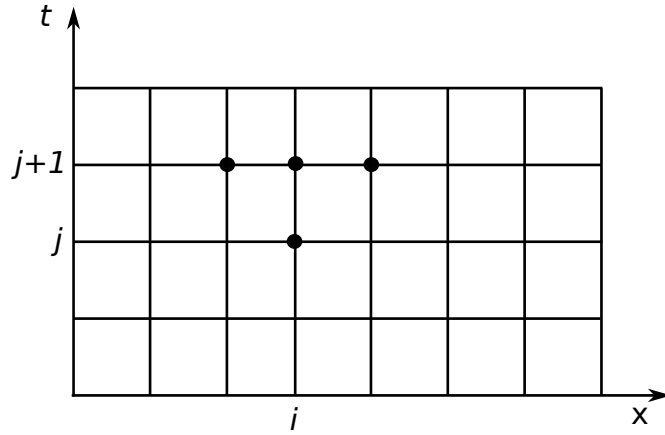


Figura 22: Nodos de la malla para el esquema implícito

Con este esquema escribimos la Ec. (65) como

$$T_{i,j} = -\mu T_{i-1,j+1} + (1 + 2\mu)T_{i,j+1} - \mu T_{i+1,j+1} \quad (83)$$

Una generalización de los esquemas explícito e implícito es el esquema *theta*, el cual utiliza seis puntos entre el tiempo  $t_j$  y  $t_{j+1}$  (Fig. 23) obtenemos entonces:

$$-\mu\theta T_{i-1,j+1} + (1+2\mu\theta)T_{i,j+1} - \mu\theta T_{i+1,j+1} = \mu(1-\theta)T_{i-1,j} + [1-2\mu(1-\theta)]T_{i,j+1} + \mu(1-\theta)T_{i+1,j} \quad (84)$$

con  $0 \leq \theta \leq 1$ , si  $\theta = 0$  obtendremos el esquema explícito y si  $\theta = 1$  obtendremos el esquema implícito, en el caso especial de  $\theta = \frac{1}{2}$  obtendremos el bien conocido esquema de Crank-Nicolson [73].

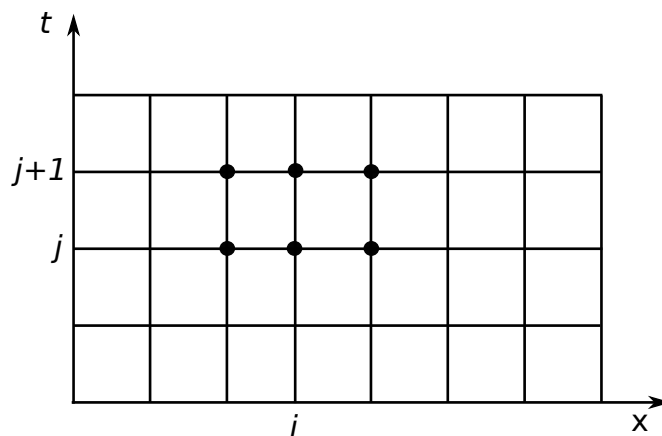


Figura 23: Nodos de la malla para el esquema theta y en particular para el esquema de Crank-Nicolson

### Error implicado en las diferencias finitas

En el proceso de solución numérica de una ecuación diferencial las derivadas son aproximadas por diferencias finitas, en cada punto nodal de la malla y la solución es reducida a un conjunto de ecuaciones algebraicas. Por otro lado existe un error introducido en cada paso del cálculo debido a la aproximación utilizada. Los efectos acumulativos de tal error son muy importantes, en la solución final y la estabilidad de la ecuación.

### Error de redondeo

Los cálculos numéricos pueden manejar solo un número finito de cifras decimales. En cada paso el error involucrado en el redondeo numérico es arrastrado y al final se superpone a si mismo en la solución. Por tal razón incrementando la cantidad de cifras decimales se incrementara la exactitud de la aproximación numérica, contraponiéndose únicamente que al ser utilizadas más cifras significativas ocuparemos más memoria en la computadora. Sin embargo durante el cálculo la distribución del error por redondeo tiene muchas características de un proceso aleatorio por lo tanto es muy difícil determinar exactamente el orden de error acumulativo.

### Estabilidad de la solución

En cada nivel del cálculo no importa que tan pequeño sea, algún error de redondeo será introducido. Sea  $\xi$  el valor absoluto máximo del error introducido al cálculo en cada punto de la malla y sea  $T^*$  la solución numérica de la ecuación diferencial con diferencias finitas.

Si  $T$  es la solución de la ecuación diferencial con diferencias finitas asumiendo que no se ha introducido ningún error, entonces la diferencia  $T^* - T$  es la desviación de la solución numérica resultante del error introducido. La solución de la ecuación en diferencias finitas entonces se dice que es estable si el valor  $T^* - T$  tiende a cero, conforme el error  $\xi$  tiende a cero y no se incrementa exponencialmente conforme el tamaño de la malla tiende a cero.

La convergencia del esquema explícito puede demostrarse que es  $\mu \leq \frac{1}{2}$  [73]. Este límite de estabilidad es una restricción bastante severa por que implica que si deseamos disminuir el intervalo  $\Delta x$  para mejorar la precisión de la solución, entonces la cantidad de trabajo de cálculo aumentará rápidamente en consecuencia también tendremos que reducir  $\Delta t$ .

En el caso del esquema *theta* Ec. (84) se demuestra que este es inestable [73] si

$$\mu(1-2\theta) > \frac{1}{2}. \quad (85)$$

Esta condición incluye el caso del esquema explícito con  $\theta = 0$  y en el caso del esquema implícito con  $\theta = 1$ , podemos ver que no es inestable para ningún valor de  $\mu$ , de hecho ningún esquema con  $\theta \geq \frac{1}{2}$  es inestable para cualquier valor de  $\mu$  incluyendo el esquema de Crank-Nicolson.

No ahondaremos más en el error y la estabilidad de los métodos de diferencias finitas pero una discusión detallada puede encontrarse en la referencia [71].

### Condiciones de frontera

Para el caso particular del problema que nos interesa, las condiciones de frontera son

$$\frac{\partial T_l}{\partial t}(s(t), t) = \frac{\partial T_s}{\partial t}(s(t), t) = T_m \quad \text{Condición sobre la interface sólido líquido} \quad (86)$$

Esta ecuación nos da

$$L \frac{ds}{dt} = K_l \frac{\partial T_l}{\partial z} - K_s \frac{\partial T_s}{\partial z} \quad \text{Condición de Stefan} \quad (87)$$

$$T(x, 0) = T_0 \quad \text{Condición inicial} \quad (88)$$

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = 0 \quad \text{Condición de frontera en } x = 0 \quad (89)$$

$$T(L, 0) = cte \quad \text{Condición de frontera en } x=L \quad (90)$$

En todos los casos anteriores la aproximación por diferencias finitas se hace conforme a lo visto en la sección 7.3.1 a excepción de la condición de Stefan la cual utiliza un método especial que se explica más ampliamente en la próxima sección.

### 7.3.2. Método de malla fija para diferencias finitas

Con este método numérico se obtiene para cada paso en el tiempo la posición de la frontera movible. Cuando la solución es calculada en los puntos de una malla fija en el dominio del espacio-tiempo, la frontera generalmente puede encontrarse en medio de dos puntos de la malla para algún tiempo dado. Por lo tanto uno puede enfrentarse con formulaciones especiales y con diferentes métodos para tratar el movimiento de la frontera y su localización espacial.

En el presente caso [74] suponemos que la ecuación de flujo de calor es resuelta usando el método de diferencias finitas, para calcular los valores de la temperatura  $u_{ij}$  en los puntos discretos  $(i\delta x, j\delta t)$  sobre una malla fija en el plano  $(x, t)$ . Para cualquier tiempo  $j\delta t$ , la frontera de las fases será localizada entre dos puntos vecinos de la malla, por ejemplo  $i\delta x$  y  $(i+1)\delta x$ . Esto puede ser realizado, mediante una formulación modificada de las diferencias finitas que incorpora intervalos de tiempo desiguales en la vecindad de la frontera movible.

Utilizando una aproximación de interpolación Lagrangiana con tres puntos [74], se encuentra que para una función general  $f(x)$  que toma los valores conocidos  $f(a_0)$ ,  $f(a_1)$ ,  $f(a_2)$  sobre los puntos  $x = a_0, a_1, a_2$  respectivamente

$$f(x) = \sum_{j=0}^2 l_j(x) f(a_j) \quad (91)$$

donde

$$l_j(x) = \frac{p_2(x)}{(x - a_j)p'_2(a_j)}, \quad p_2(x) = (x - a_0)(x - a_1)(x - a_2) \quad (92)$$

y  $p'_2(a_j)$  es su derivada con respecto a  $x$  a  $x = a_j$ . Entonces

$$\frac{df}{dx} = u_0(x)f(a_0) + u_1(x)f(a_1) + u_2(x)f(a_2) \quad (93)$$

donde

$$l_0(x) = \frac{(x - a_1)(x - a_2)}{(a_0 - a_1)(a_0 - a_2)} \quad (94)$$

y similarmente para  $l_1(x)$ ,  $l_2(x)$ . Además,

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 f}{dx^2} = \frac{f(a_0)}{(a_0 - a_1)(a_0 - a_2)} + \frac{f(a_1)}{(a_1 - a_2)(a_1 - a_0)} + \frac{f(a_2)}{(a_2 - a_0)(a_2 - a_1)} \quad (95)$$

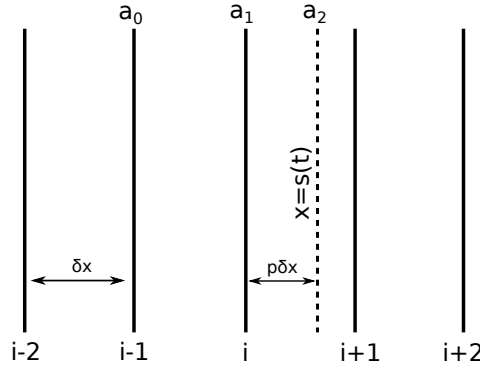


Figura 24: Esquema de malla fija utilizado en el cálculo de la frontera móvil

La Fig. 24 muestra la frontera móvil en el tiempo  $t = j\delta t$ , cuando esta se encuentra a una distancia fraccional  $p\delta x$  entre las líneas de la malla  $i\delta x$  y  $(i+1)\delta x$ . Los puntos  $a_0$ ,  $a_1$  son identificados con las líneas de la malla  $(i-1)\delta x$ ,  $i\delta x$  y  $a_2$  con la frontera móvil además las funciones evaluadas en los puntos  $f(a_0)$ ,  $f(a_1)$  corresponden con  $T_{i-1}$ ,  $T_{i,j}$  y  $f(a_2)$  con la temperatura  $T_B$  sobre la frontera. Entonces para  $x < s(t)$  tenemos

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{2}{(\delta x)^2} \left( \frac{T_{i-1}}{p+1} - \frac{T_i}{p} + \frac{T_B}{p(p+1)} \right), \quad x = i\delta x, \quad (96)$$

y

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{\delta x} \left( \frac{pT_{i-1}}{p+1} - \frac{(p+1)T_i}{p} + \frac{(2p+1)T_B}{p(p+1)} \right), \quad x = s(t). \quad (97)$$

de igual manera para  $x > s(t)$  tenemos

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{2}{(\delta x)^2} \left( \frac{T_B}{(1-p)(2-p)} - \frac{T_{i+1}}{1-p} + \frac{T_{i+2}}{2-p} \right), \quad x = (i+1)\delta x, \quad (98)$$



y

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{\delta x} \left( \frac{2p-3}{(1-p)(2-p)} T_B + \frac{2-p}{1-p} T_{i+1} - \frac{1-p}{2-p} T_{i+2} \right), \quad x = s(t), \quad (99)$$

Estas formulaciones para las derivadas espaciales son usadas en conjunto con el remplazo usual de las derivadas temporales en la ecuación del flujo de calor y en las condiciones de la frontera de cambio de fase,  $x = s(t)$ .

Para puntos distintos a  $i\delta x$ ,  $s(t)$  e  $(i+1)\delta x$  se utiliza el método usual para intervalos igualmente espaciados.

#### 7.4. Programa para resolver el fenómeno de difusión de calor

Como parte de este trabajo se desarrollo el programa que hemos denominado AHS-F (acrónimo del apellido de los integrantes del equipo de investigación), para resolver numéricamente la Ec. (65) en presencia de las dos distintas fases: sólido, líquido y posteriormente las ecuaciones de desplazamiento de materia Ec. (52), Ec. (53), Ec. (54) y Ec. (57) con las cuales simulamos el patrón de alturas en la superficie del material generado por un pulso láser.

AHS-F está escrito en el lenguaje de programación C, cuenta con aproximadamente 1600 líneas de código y está diseñado en esta primera versión para correr de manera secuencial.

El método para resolver la ecuación de difusión con las condiciones de frontera es el de diferencias finitas sobre una malla espacio-temporal que puede ser modificada en tamaño y número de nodos y la cual permanece con esta configuración inicial durante el tiempo que dura el cálculo. El algoritmo de solución para la matriz generada después de cambiar las derivadas parciales por su equivalente en diferencias finitas es el “algoritmo de Thomas” [75, 76]. El programa AHS-F cuenta con distintos módulos los cuales pueden adaptarse para generar soluciones que tengan parámetros de entrada constantes o dependientes de la temperatura, algunos de estos módulos se explican a continuación.

##### Módulo de datos de entrada

Los datos de entrada son las constantes o funciones que se utilizan durante todo el programa y se dividen en dos grupos: parámetros del material y parámetros del láser. Dentro de las propiedades del material tenemos la conductividad térmica, el calor específico, la

densidad, el punto de fusión, el calor latente de fusión, la temperatura inicial del material, la reflectividad, el coeficiente de absorción, la viscosidad y dentro de las del láser se encuentran el tiempo FWHM (Full Width at Half Maximum, tiempo medido en la anchura a media altura del pulso gaussiano) del pulso, el tiempo total del pulso, la forma del pulso, la densidad de energía,. El conjunto de estos datos caracterizan el material y el pulso láser para los cuales se resolverá el problema de valor a la frontera con la condición de Stefan. Los datos de entrada que no cambian su valor a lo largo del cálculo se definen al inicio del programa como constantes (Algoritmo 1). Aunque en el cálculo principal de la temperatura y la interface sólido líquido, el programa AHS-F integra las funciones que ajustan los datos de conductividad térmica  $K$  y calor específico Fig. 11, es necesario fijar los valores de  $K1$  y  $K2$  (línea 8 y línea 5 del Algoritmo 1 que se refieren a  $K$  en estado sólido y líquido respectivamente, justo antes y después del punto de fusión del silicio (1683 K) donde se tiene una discontinuidad en los valores (Fig. 11). De la misma forma en la línea 9 y línea 12 del Algoritmo 1 se dan los valores del calor específico  $C1$  y  $C2$  justo antes y después del punto de fusión.

En las líneas 18, 19 se especifica la parte constante de la reflectividad del silicio sólido  $R_s$  y líquido  $R_l$ , en la línea 20 tenemos el coeficiente de absorción sólido justo sobre la superficie  $ks_0$  (en caso de que sea necesario incluirlo, sino se pondrá  $ks_0=ks$ ), en la línea 21, 20 se incluyen los coeficientes de absorción sólido  $ks$  y líquido  $ks$  y las líneas 23 y 24 se explicaran más adelante.

Para la configuración de la longitud de la malla la cual equivale al espesor de la muestra tenemos la línea 26 y el número de divisiones o nodos en la dirección espacial el cual corresponde al número de columnas de la matriz de solución, está dado por la línea 27, la línea 28 fija el número máximo de pasos temporales o número de integraciones que se podrán tener para un solo cálculo y que corresponde al número de filas de la matriz de solución. Entonces en el ejemplo del Algoritmo 1 estaremos resolviendo como máximo una matriz de  $2400 \times 10000000$ . Por otro lado para encontrar la posición de la frontera Ec. (67) se hacen varias correcciones en cada iteración para mejorar el error de la aproximación, el número de veces que se corrige puede ser modificado en la línea 29 ó también se puede programar que automáticamente se corrija un  $n$  número de veces hasta que el error  $\xi$  entre cada iteración sea menor que un número dado. En la línea 30 se define el tamaño máximo del vector donde se guardan las correcciones de la frontera en cada iteración. Las líneas 32-35 son casos especiales del cálculo que se utilizan para obtener la temperatura a distintas profundidades, tiempo de fusión del mate-

rial y posiciones específicas de la frontera. En las líneas 38 y 39 se indica el tiempo para una anchura a media altura del pulso  $t\_fwhm$  (ya que para nuestro cálculo estamos utilizando un pulso gaussiano) y el tiempo total del pulso  $t\_total$ , que en este caso ha sido aproximado por  $t\_total = 2(t\_fwhm)$ . Por ultimo en la línea 42 se define la posición espacial del haz que corresponde a la energía definida en la línea 43.

**Algoritmo 1** Módulo de definición de constantes en el programa de difusión de temperatura AHS-F.

```

1                                     /*AHS-HF*/
2 #include <stdio.h>
3 #include <stdlib.h>
4 #include <math.h>
5 #include <string.h>
6 //-----Modulo datos de entrada-----
7 #define pi 3.14159265 //cte
8 #define K1 0.21 //Wcm-1K-1 conductividad térmica sólido
9 #define C1 1.01 //Jg-1K-1 calor específico sólido
10 #define rho1 2.33 //gcm-3 densidad sólido
11 #define K2 0.5 //Wcm-1K-1 conductividad térmica fusión
12 #define C2 1.02 //Jg-1K-1 calor específico fusión
13 #define rho2 2.097 //gcm-3 densidad fusión
14 #define T0 1683 //K punto de fusión
15 #define L_heat 1800 //Jg-1 calor latente de fusión
16 #define Temp_amb 293.15 //K temperatura de inicial de la muestra
17 #define nu 2.4e+11 //(nm2s-1) viscosidad
18 #define Rs 0.6 //su reflectividad sólido
19 #define Rl 0.755 //su reflectividad líquido
20 #define ks0 //cm-1 coeficiente de absorción sólido inici
    al
21 #define ks //cm-1 coeficiente de absorción sólido
22 #define kl 1.67e+6 //cm-1 coeficiente de absorción líquido
23 //define alpha_ceroAbs 5.02e+3
24 //define T_ceroAbs 0.2555
25 //-----configuración de la malla-----
26 #define L 6e-4 //espesor de la muestra o profundidad [cm] (6 micras
    )
27 #define J 2400 //número máximo de nodos para x (son de 2.5 nm)
28 #define timemax 800000 //número máximo de nodos para t
29 #define correc_front 7 //número de correcciones para aproximación de la fr
    ontera
30 #define uno_aprox_front 5000 //número máximo de correcciones posibles de la
    frontera
31 //-----extras-----
32 #define num_linea MeltBarra 10
33 #define timeTSurf 12
34 #define posx 2
35 #define num_pas_melt 252580
36 //
37 //-----tiempo del pulso-----
38 #define t_fwhm 00e-9 //tiempo del pulso fwhm (seg)
39 #define t_total 000e-9 //tiempo total del pulso (seg)
40 //
41 //-----energía-----
42 #define rad rad_paso //Posición espacial respecto al haz dado en micras(s
    olo), (nm e+3)
43 #define El energy_paso //densidad de energía del laser (J/cm2)
44 //define time_calc 80.0 //duración total del calculo dado (ns)
45 //
46 //-----nombre del archivo-----
47 char* corr_name="filename"; //nombre de extensión del archivo de salida
48 //

```

## Módulo de funciones de entrada

El programa AHS-F ha sido creado con la flexibilidad necesaria para incluir cálculos con coeficientes ópticos constantes o dependientes de la temperatura. Por ejemplo si quisiéramos incluir un coeficiente de absorción en estado sólido (Tabla 2) de la forma  $\alpha_0 e^{\frac{T}{T_0}}$  entonces solo tendríamos que poner en comentarios las líneas 20-22

y poner el valor correspondiente a  $\alpha_0$  en la línea 23 y de  $T_0$  en la línea 24 del Algoritmo 1. Si también deseáramos incluir una reflectividad dependiente de la temperatura de la forma  $R = R_0 \pm cte_1(T \pm cte_2)$  entonces tenemos que poner el valor de  $R_{0sólido} = Rs$  en la línea 18 y  $R_{0líquido} = Rl$  en la línea 19, además de modificar las líneas 191 y 201 del Algoritmo 2 por su correspondiente definición  $Rs \pm cte_1(T \pm cte_2)$  para el estado sólido y  $Rl \pm cte_1(T \pm cte_2)$ .

---

**Algoritmo 2** Módulo para definir la reflectividad en el programa de difusión de temperatura AHS-HF.

---

```

190      flsol=(E1*alpha_absor*exp(-alpha_absor*is));
191      R_sfun=Rs-((7.0e-5)*erre);
192      f2sol=exp(-pow(ts-(tt_tot/2.0),2)/(2.0*pow(tt_FWHM,2)));
193      norm_s=(tt_FWHM*sqrt(2.0*pi)*erf(tt_tot/(2.0*tt_FWHM*sqrt(2.0))));

200      double pulseL, flliquid, f2liquid, R_lfun, norm_l;
201      R_lfun=Rl-((7.0e-5)*(erreL-1.0)); //para laser de ArF 193nm y Rl es
de 0.755
202      flliquid=(E1*k1*exp(-k1*il));
203      f2liquid=exp(-pow(tl-(tt_tot/2.0),2)/(2.0*pow(tt_FWHM,2)));
204      norm_l=(tt_FWHM*sqrt(2.0*pi)*erf(tt_tot/(2.0*tt_FWHM*sqrt(2.0))));
205      pulseL=(C_liquid*(1.0-R_lfun)*flliquid*f2liquid)/norm_l;
206      return pulseL;¿
207      };
208      //-----

```

---

## Módulo del cálculo de $I$ y $h^2$ para el perfil del cráter

En este módulo que observamos en el Algoritmo 3, los resultados de temperatura de la superficie  $T_s$  y la profundidad de penetración de la fusión  $s(t)$  son integradas según las Ecs. (53,54) o la Ec. (57), para obtener la superficie que se genera en el material

---

**Algoritmo 3** Módulo para calcular las integrales (53,54,57) del desplazamiento de materia.

---

```

1086      //-----I
1087      long int a, x;
1088      double x1, I_ahs;
1089      a=t_in_integral;
1090      x1=0.0;
1091      for (i=1; i<=t_f3-t_f1; i++)
1092      {
1093          x=a+i;
1094          x1=x1+(Temp[x]-Tmelt);
1095      };
1096      I_ahs=T0*k*(Temp[a]-Tmelt+Temp[t_f3]-Tmelt+(2.0*x1))/(2.0); //dado en (K.s)
1097      //-----
<h2>-----
1098      double g1, g2, g, h2_ahs;
1099      g=0.0;
1100      g1=0.0;
1101      g2=0.0;
1102
1103      for(i=1; i<=t_f3-t_f1-1; i++)
1104      {
1105          g1=g1+exp((-2.0*nu*(i)*k)/pow(yprime[i],2));
1106      };
1107      h2_ahs=(k*nu)*(exp((-2.0*nu*k*(0))/pow(yprime[1],2))+exp((-2.0*nu*k*(t_f3))/
pow(yprime[t_f3],2)))+(2.0*g1); //unidades iguales a las de longitud de nu e
n este caso (nm2)

```

---

### Datos de salida

Los datos de salida del programa AHS-F son archivos como el mostrado en la Tabla 4, donde se obtienen las funciones  $I(r)$  y  $h^2(r)$  de las Ecs. (53,54) o de la Ec. (57) las cuales deben ser leídas con algún programa externo para ser introducidas en la Ec. (52) dando como resultado la gráfica del perfil de alturas como función de la posición  $r$ . En nuestro caso el programa externo que se utiliza para leer los archivos de salida de AHS-F es Wolfram Mathematica.

I(r)		h <sup>2</sup> (r)	
-2200	4.23686478404e-09	-2200	0.009
-2000	6.79908505109e-08	-2000	0.00900033365247
-1800	3.73915473745e-07	-1800	34.1842910322
-1600	8.96681692459e-07	-1600	888.681279566
-1400	1.44291860491e-06	-1400	2394.81081921
-1200	1.83790585224e-06	-1200	3501.02240621
-1000	1.9883726354e-06	-1000	3914.31718378
-800	1.89895282653e-06	-800	3669.03409672
-600	1.66284102981e-06	-600	3018.17046761
-400	1.39842145754e-06	-400	2265.24266351
-200	1.20632370165e-06	-200	1722.84042304
0	1.13720320359e-06	0	1529.91377616
200	1.20632370165e-06	200	1722.84042304
400	1.39842145754e-06	400	2265.24266351
600	1.66284102981e-06	600	3018.17046761
800	1.89895282653e-06	800	3669.03409672
1000	1.9883726354e-06	1000	3914.31718378
1200	1.83790585224e-06	1200	3501.02240621
1400	1.44291860491e-06	1400	2394.81081921
1600	8.96681692459e-07	1600	888.681279566
1800	3.73915473745e-07	1800	34.1842910322
2000	6.79908505109e-08	2000	0.00900033365247
2200	4.23686478404e-09	2200	0.009

Tabla 4: Datos de salida que se obtienen del programa AHS-F. (UNIDADES)

## 8. Aplicación del modelo de fusión y de distribución de materia a la irradiación láser del silicio

A continuación se exponen los resultados del cálculo de temperatura superficial y profundidad de fusión del silicio, que fueron obtenidos mediante el programa AHS-F.

En este caso consideramos un modelo para silicio cristalino irradiado con un pulso láser Nd:YAG ( $\lambda=532$  nm) o con un pulso láser ArF (193 nm).

Como se menciona en capítulos anteriores para algunas longitudes de onda las propiedades ópticas del material son fuertemente dependientes de la temperatura y para obtener resultados satisfactorios es importante tomarlo en cuenta, aunque para otros casos esta dependencia de la temperatura puede ser despreciable.

### 8.1. Temperatura de la superficie

Al incidir el haz sobre el silicio, la temperatura superficial va aumentando hasta alcanzar el punto de fusión, llega a un máximo de temperatura y desciende nuevamente hasta solidificarse. Hemos calculado este comportamiento para dos casos el primero corresponde a los experimentos realizados en la referencia [14] y el segundo a los experimentos que nosotros realizamos en el laboratorio, como se verá en la sección 10. Primeramente tenemos la temperatura superficial  $T_s$  en función del tiempo en la Fig. 25, la longitud de onda del láser en este caso es de  $\lambda_l = 532$  nm, y el tiempo del pulso  $t_l = 1$  ns. La temperatura está normalizada con respecto al punto de fusión del silicio ( $T_{\text{fus}} = 1683$  K) y se ha graficado para distintos valores de densidad de energía  $E_l$ . La pendiente pronunciada de las curvas indica que la superficie se calienta muy rápidamente desde la temperatura inicial hasta alcanzar el punto de fusión a la temperatura normalizada  $T = 1.0$  como se muestra el recuadro interior de la Fig. 25, esto debido a que el tiempo del pulso es muy corto y por lo tanto la intensidad es alta, después de alcanzar su máximo la temperatura desciende más lentamente pues el proceso de enfriamiento se da solo por disipación de calor. También podemos observar que a mayores densidades de energía, el tiempo de fusión es menor y por otro lado el tiempo que dura el material en estado líquido es mayor para mayores energías. Finalmente como es de esperar observamos que la temperatura de la superficie disminuye con la densidad de energía.

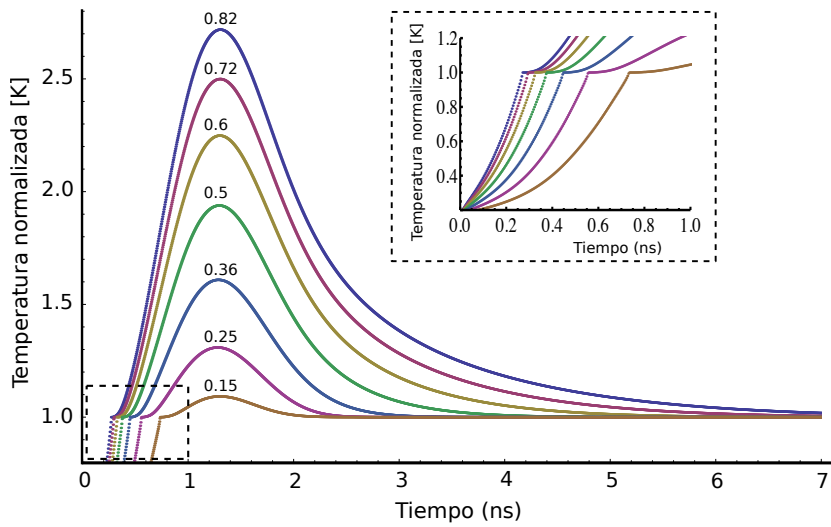


Figura 25: Temperatura de la superficie en función del tiempo para una longitud de onda de 532 nm y un pulso de 1 ns, y distintas densidades de energía.

En segundo lugar tenemos en la Fig. 26 la gráfica de la temperatura de fusión para un láser de longitud de onda  $\lambda_l = 193$  nm con un pulso de  $t_l = 20$  ns. Observamos en este caso que la gráfica es más simétrica debido a la intensidad de la radiación es menor por lo cual el tiempo que tarda el material en alcanzar su máxima temperatura y el tiempo que tarda en enfriarse hasta solidificarse nuevamente son más parecidos que en el caso anterior, además el tiempo que permanece el material en su fase líquida también es mayor.

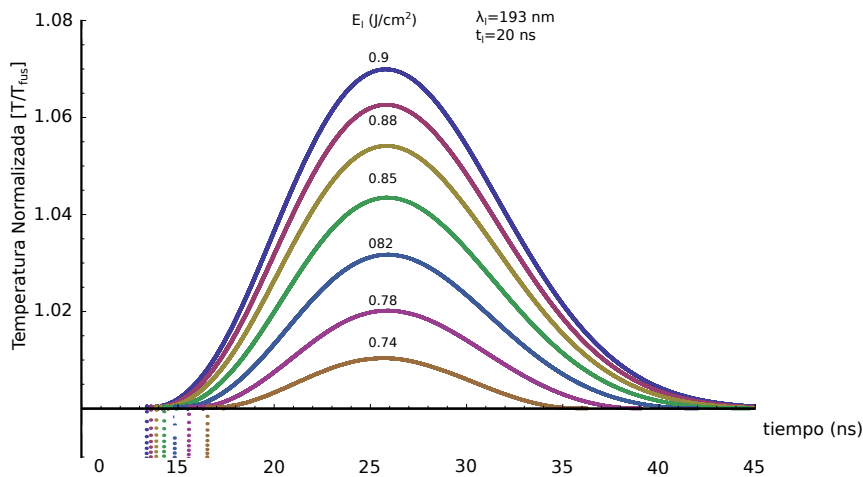


Figura 26: Temperatura de la superficie en función del tiempo para una longitud de onda de 193 nm con un pulso de 20 ns, y distintas densidades de energía.

## 8.2. Profundidad de frontera sólido-líquido en la fusión

Respecto a la posición de la frontera en función del tiempo para un pulso de 1 ns y una longitud de onda de 532 nm, Fig. 27, podemos deducir que mientras el valor de la energía aumenta también lo hace la profundidad de penetración de la frontera sólido-líquido, el máximo de penetración se alcanza muy poco tiempo después del tiempo  $t_l$  del pulso, al contrario del tiempo que tarda el material en solidificarse nuevamente, el cual es varias veces mayor que éste. Además la derivada respecto al tiempo en cualquier punto de la curva en la Fig. 27 da la velocidad de la interface sólido líquida en ese tiempo. También observamos que un poco por debajo de los  $0.15 \text{ Jcm}^{-2}$  se llega al umbral de fusión por lo cual desaparece la frontera y el material solo es calentado sin llegar a fundirse.

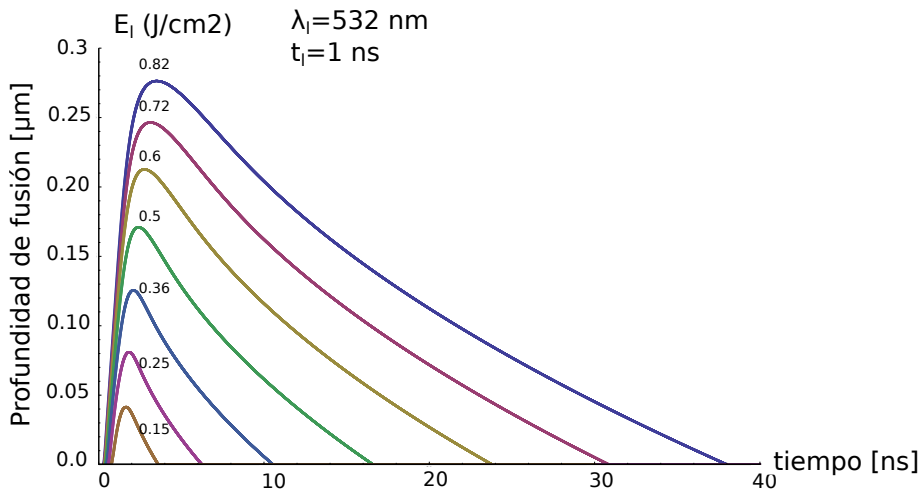


Figura 27: Profundidad de fusión en función del tiempo para una longitud de onda de 532 nm con un pulso de 1 ns, y distintas densidades de energía.

La gráfica de la Fig. 28 es la profundidad de fusión para una longitud de onda  $\lambda_l = 193 \text{ nm}$  con un pulso de  $t_l = 20 \text{ ns}$ . La derivada en cualquier punto sobre la curva es menos pronunciada que en el caso de  $\lambda_l = 532 \text{ nm}$ , por lo tanto la velocidad a la que se produce la fusión del material es menor, sin embargo la velocidad de enfriamiento hasta el punto de solidificación es mayor.



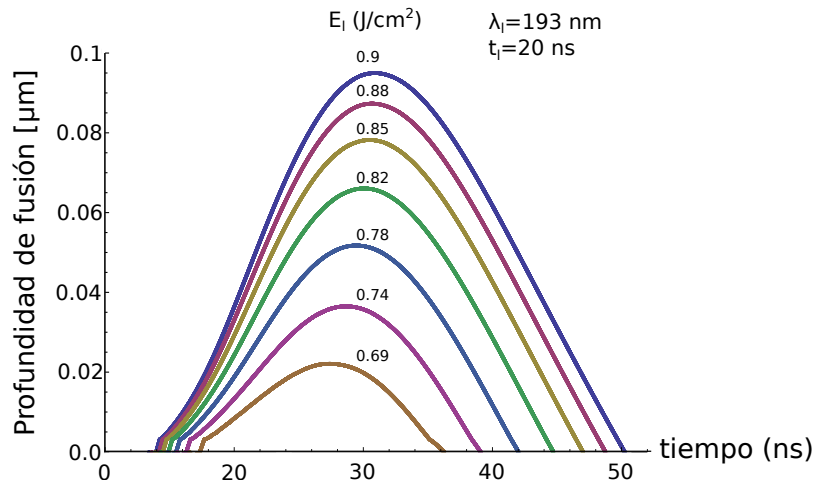


Figura 28: Profundidad de fusión en función del tiempo para una longitud de onda de 193 nm con un pulso de 20 ns, una y distintas densidades de energía.

### 8.3. Reproducción de resultados anteriores

Como primer resultado hemos reproducido algunos de los resultados reportados previamente por otros autores en particular los publicados por Wood & White [29], De Unamuno & Fogarassy [49] y Schwarz-Selinger [14]. Para estos hemos simulado la irradiación sobre una muestra de silicio cristalino con un único pulso láser utilizando las ecuaciones de calor (modelo térmico) y flujo de un fluido (modelo hidrodinámico) que se detallan en las secciones anteriores.

#### 8.3.1. Modelo térmico

En la Fig. 29 se presenta la profundidad de fusión como función del tiempo para distintas densidades de energía. La curva negra continua y la punteada corresponde a los resultados publicados por Wood & White [29] y las curvas de color son los cálculos obtenidos en el presente trabajo. Las curvas calculadas por nosotros coinciden razonablemente con la profundidad de fusión de Wood y sus colaboradores, aunque podemos notar una mayor discrepancia entre los cálculos a partir del tiempo en el que la profundidad de fusión es máxima y el material comienza a enfriarse, podemos atribuir esto al hecho de que para distintos algoritmos la suma de errores se propaga con el tiempo de manera distinta, esto podemos deducirlo observando que para tiempos más grandes la separación de las curvas en la Fig. 29 es mayor.

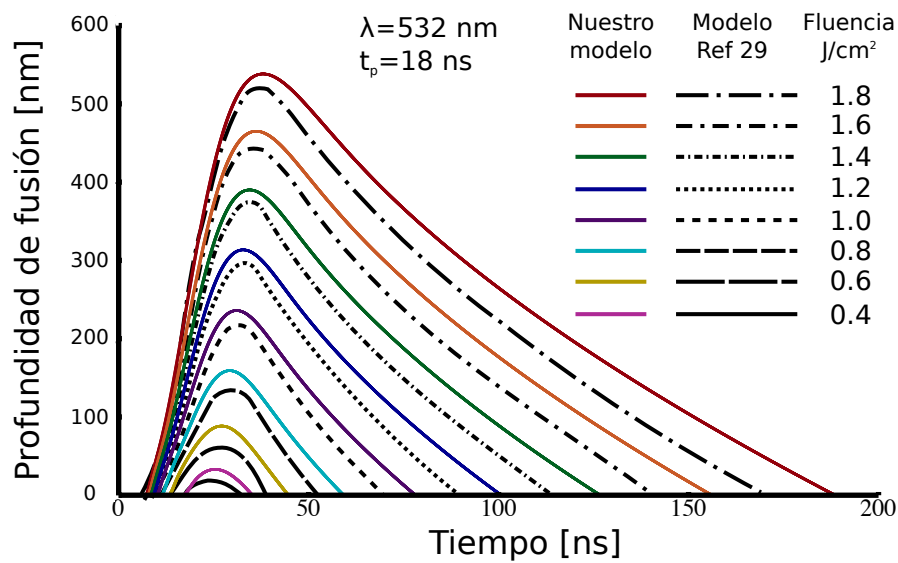


Figura 29: Comparación de la profundidad de fusión para diferentes densidades de energía, las curvas a color corresponden a nuestros cálculos . Las curvas en color negro son tomadas de la referencia [29].

También comparamos nuestros resultados para la profundidad de fusión como función de la densidad de energía del láser con aquellos publicados por Unamuno & Fogarassy [49] para las longitudes de onda de 248 nm y 308 nm, donde nuevamente podemos observar la coincidencia entre los cálculos experimentales y los teóricos. De las comparaciones presentadas en la Fig. 30. podemos concluir que nuestro modelo reproduce cuantitativamente muchos de los resultados obtenidos por diferentes autores.

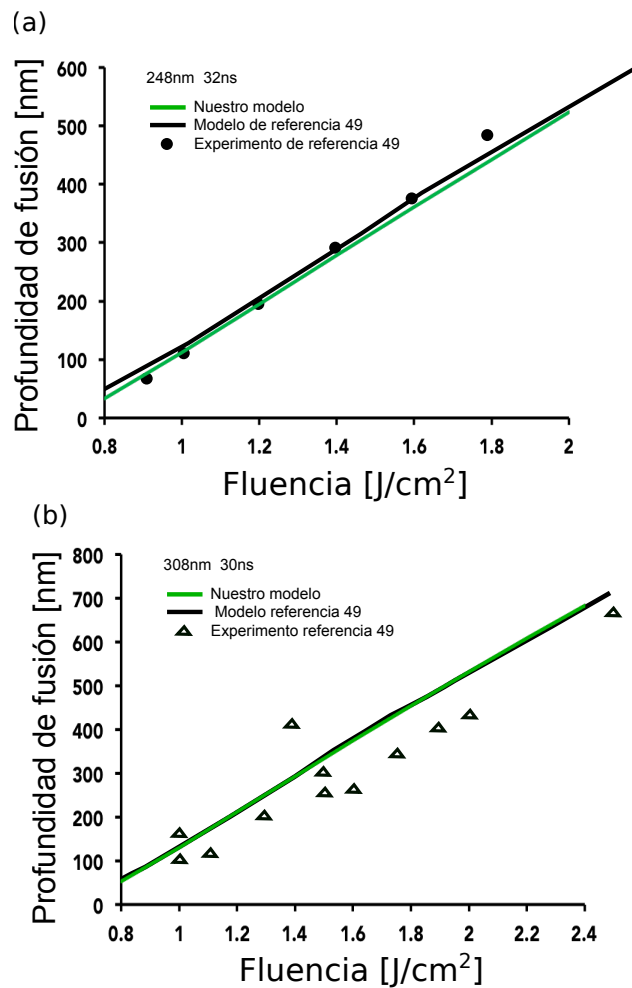


Figura 30: (a) Profundidad de fusión para una longitud de onda de 248 nm, y un tiempo de pulso de 32 ns, la comparación de nuestro cálculo (línea verde) con el experimento (puntos) y el cálculo (línea negra) reportado en [49]. (b) Profundidad de fusión para una longitud de onda de 308 nm, un tiempo de pulso de 30 ns, comparación de nuestro cálculo (línea verde) con el experimento (puntos) y el cálculo (línea negra) reportado en [49]

### 8.3.2. Modelo hidrodinámico

Consistente con los resultados previos, teóricos y experimentales, nuestros cálculos revelan la formación de un cráter en la superficie del silicio como indicamos en la Fig. 13f. Este cráter fue calculado con los mismos parámetros ópticos (independientes de la temperatura) y termodinámicos que en el trabajo original, excepto para la fluencia máxima donde hemos cambiado el valor reportado de  $0.82 \text{ Jcm}^{-2}$  por  $0.85 \text{ Jcm}^{-2}$  para ajustar los resultados. La longitud de onda es de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , la duración del pulso

(FWHM)  $t_p = 1$  ns, el coeficiente de absorción  $\alpha_s$  a temperatura ambiente es de  $7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$  y se incrementa a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  cuando se alcanzan los 1123 Kelvins, además utilizamos el coeficiente de absorción  $\alpha_l = 12.20 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  para el estado líquido, reflectividad  $R_s = 0.3765$  y  $R_l = 0.7$  para el sólido y el líquido respectivamente. En la Fig. 31 se observa el perfil del cráter obtenido experimentalmente (curva negra) y el obtenido con la simulación (curva roja) por Schwarz-Selinger y se compara con el resultado de nuestra simulación (curva verde). La coincidencia es razonablemente buena. Las características principales del cráter son la anchura a media altura  $W$ , la altura del borde  $d$  y la profundidad máxima como se indica en la Fig. 31. La integración numérica del volumen del cráter por abajo y por arriba de la superficie original muestra que la pérdida de material es despreciable. Entonces los flujos transitorios de fusión dominan el proceso de restructuración de la superficie sin llegar al punto de ablación.

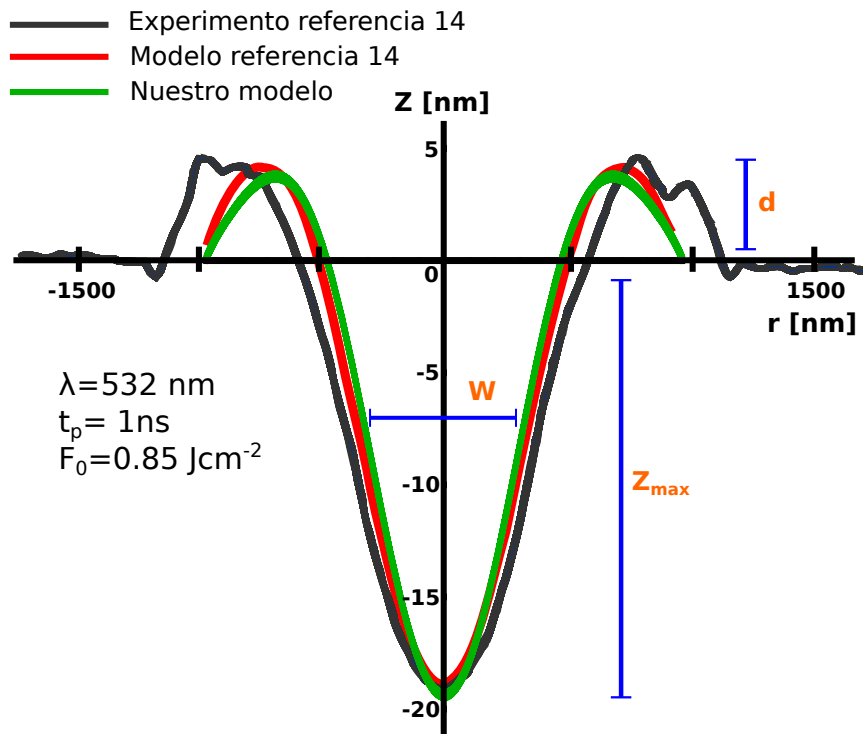


Figura 31: Comparación de nuestro cálculo computacional (curva verde) con el resultado del cálculo teórico (curva roja) y experimental (curva negra) para una irradiación con una longitud de onda de 532 nm [14].

#### 8.4. Umbral de fusión

Una característica fundamental en la interacción de un material determinado y radiación con una longitud de onda específica es el umbral de fusión. En la Tabla 5 resumimos el valor calculado con nuestro modelo numérico del umbral de fusión para algunas longitudes de onda seleccionadas, comparado con valores experimentales y teóricos reportados en trabajos previos. Observamos una buena coincidencia entre los valores para los tiempos de pulso cercanos a los 20 ns que nosotros hemos utilizado en nuestros cálculos. También podemos observar conforme a lo dicho en la sección anterior que para longitudes de onda más cercanas al UV, se necesita una menor energía para alcanzar la temperatura de fusión ya que la absorción de la radiación es mayor en la superficie. Además al ser más transparente el Si para la radiación cercana al infrarrojo el umbral de fusión deberá ser mayor.

Longitud de onda (nm)	532	694	1064
Duración de pulso (ns)	20	20	20
Nuestro modelo ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.313	0.65	0.62
Duración de pulso (ns)	18	15	15
Calculado en Ref ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.395	0.725	20.2
Experimental ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.32	-	-
Duración de pulso (ns)	30	30	30
Calculado en Ref ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.474	0.805	20.2
Experimental ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	-	0.8	-
Duración de pulso	15	-	15
Calculado en Ref ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.5	-	0.5
Experimental ( $\text{Jcm}^{-2}$ )	0.5	-	0.8

Tabla 5: Valores del umbral de fusión con pulsos de distintos tiempos y con longitudes de onda de 532, 694 y 1064 nm obtenidos en nuestros cálculos y comparados con las referencias [77, 78] .

## 9. Formación y caracterización de un cráter en el silicio producido por un pulso láser.

Supongamos que para irradiar una muestra de silicio utilizamos un haz truncado [79]. Entonces la distribución de densidad de energía en el plano focal  $F(r)$ , a una longitud focal  $f$ , está dada por la transformada de Fourier-Bessel

$$F(r) = \frac{2I_0\kappa_l}{\pi} \left[ \int_0^{a_r/w_0} \rho e^{-\rho^2} J_0(\kappa_l r \rho) d\rho \right]^2. \quad (100)$$

Donde se ha definido  $\kappa_l = \frac{2\pi w_0}{f\lambda}$ ,  $J_0$  es la función de Bessel de orden cero,  $\lambda$  la longitud de onda,  $w_0$  el radio del haz, donde la intensidad vale  $1/e^2$  y  $a_r$  el radio de la apertura. La ecuación anterior puede ser utilizada para calcular la distribución de la densidad de energía excluyendo los efectos de aberración de la lente.

Hemos utilizando la Ec. (100) para calcular la distribución de energía incidente en una muestra de silicio cristalino y posteriormente mediante el uso del programa AHS-F y de la Ec. (52), calculamos el perfil del cráter que se forma en la superficie del material. En la Fig. 32 se muestra esta sección transversal que hemos obtenido usando como parámetros, un pulso de 20 ns, una longitud de onda de 193 nm, una fluencia de  $0.8 \text{ Jcm}^{-2}$  y las propiedades ópticas constantes de la Tabla 1. Los resultados que hemos obtenidos en este cálculo dan una profundidad máxima del cráter  $Z_{\max} = 6.4 \text{ nm}$ , un ancho a la altura media  $W = 100 \text{ nm}$  y una altura del borde  $d = 2 \text{ nm}$ .

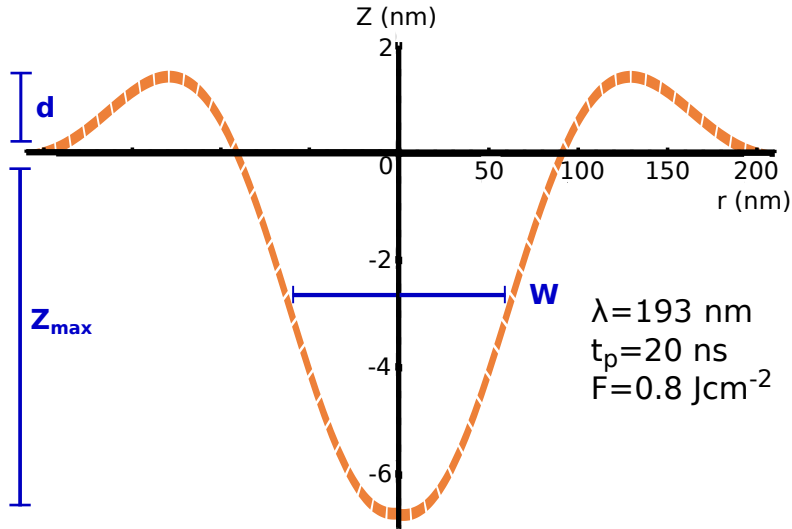


Figura 32: Perfil del cráter formado al irradiar con una longitud de onda de 193 nm, un tiempo de pulso de 20 ns y una densidad de energía de  $0.8 \text{ J cm}^{-2}$ .

Si ahora quisiéramos cambiar las dimensiones  $Z_{\max}$ ,  $w$  y  $d$  del cráter, podemos hacerlo variando uno o más parámetros del láser. Aunque sabemos que experimentalmente modificar ciertos parámetros del láser puede ser más fácil o más complicado que otros, en este trabajo hemos caracterizado el cráter para distintas longitudes de onda, densidades de energía y tiempos de pulso, además hemos investigado como se modifica el cráter si en el cálculo utilizamos propiedades ópticas constantes o propiedades dependientes de la temperatura.

### 9.1. Caracterización de $Z$ , $W$ , $d$ para un perfil de haz truncado.

Para caracterizar las longitudes del cráter para cinco distintos valores de la fluencia máxima  $F_0 = 0.8 \text{ Jcm}^{-2}$ ,  $F_0 = 1.0 \text{ Jcm}^{-2}$ ,  $F_0 = 1.2 \text{ Jcm}^{-2}$ ,  $F_0 = 1.4 \text{ Jcm}^{-2}$  y  $F_0 = 1.8 \text{ Jcm}^{-2}$  reportamos primeramente la densidad de energía que incide sobre la muestra, la cual observamos en la Fig. 33 y que ha sido generada utilizando una longitud de onda  $\lambda = 532 \text{ nm}$  y la Ec. (100). Como es de esperarse a mayor energía el perfil se hace más ancho y causara un mayor calentamiento sobre el material.

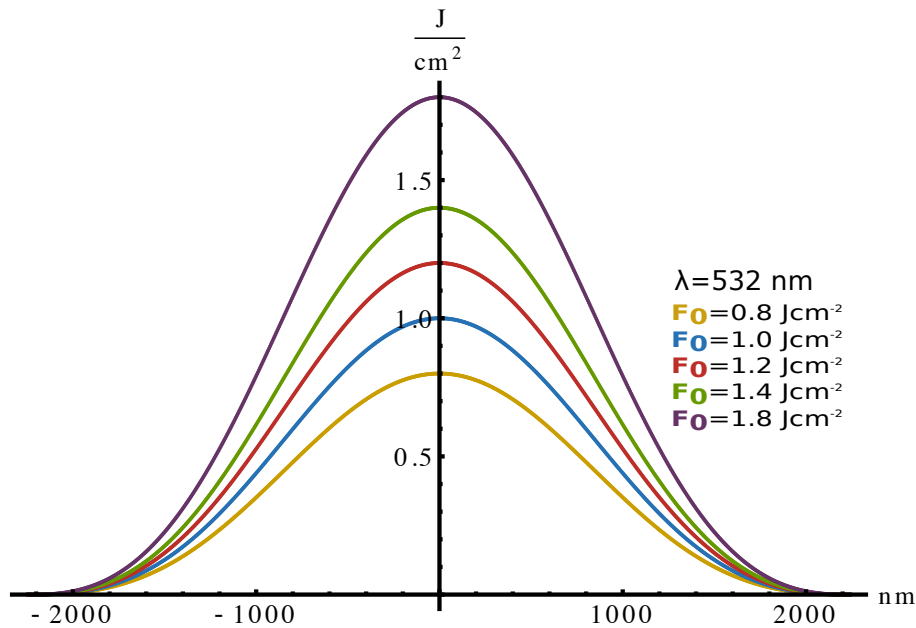


Figura 33: Forma del haz que incide sobre la muestra utilizando un perfil del tipo Ec. (100) para distintas longitudes de onda.

Utilizando las fluencias de la Fig. 33 calculamos el perfil del cráter que se genera sobre el silicio al ser calentado, utilizamos las funciones

ópticas  $\alpha_s$ ,  $\alpha_l$ ,  $R_s$  y  $R_l$  dependientes de la temperatura de la Tabla 2, una longitud de onda de  $\lambda = 532$  nm y una duración de pulso de 20 ns.

Los resultados obtenidos para el perfil del cráter se muestran en la Fig. 34 [80]. Observamos que bajo estas condiciones la profundidad  $Z$  del cráter así como la anchura a media altura  $W$  y el borde  $d$  aumentan al aumentar la fluencia  $F_0$ . Esto es fácil de explicar ya que al aumentar la densidad de energía del pulso la superficie se calienta a una mayor temperatura y permite que la profundidad de fusión sea mayor, desplazando mayor cantidad de material hacia la superficie.

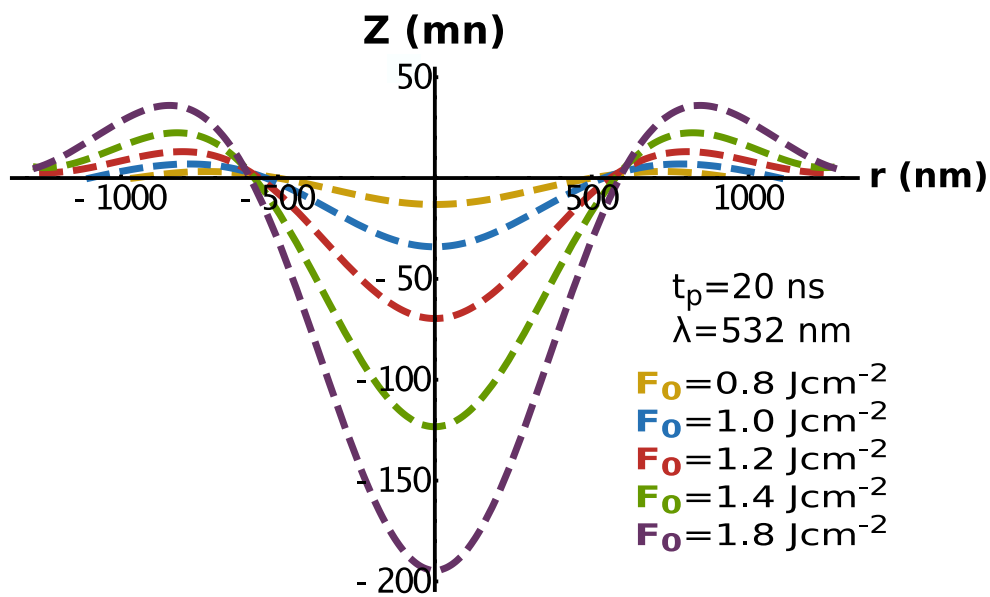


Figura 34: Perfil transversal de la morfología por irradiación láser, calculado como función de la longitud de onda, una densidad de energía de  $1$  Jcm<sup>-2</sup> con distribución dada por Ec.100, un pulso de 20 ns y propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

En la Fig. 35a extendemos el cálculos de los parametros  $Z$  y  $W$  del cráter para cinco distintos valores de la densidad de energía máxima  $F_0 = 0.8$  Jcm<sup>-2</sup>,  $F_0 = 1.0$  Jcm<sup>-2</sup>,  $F_0 = 1.2$  Jcm<sup>-2</sup>,  $F_0 = 1.4$  Jcm<sup>-2</sup> y  $F_0 = 1.8$  Jcm<sup>-2</sup> y los graficamos como función de la longitud de onda para  $\lambda = 485$  nm,  $\lambda = 532$  nm,  $\lambda = 634$  nm y  $\lambda = 694$  nm. Observamos que la profundidad  $Z_{max}$  aumenta de  $\lambda = 485$  nm a  $\lambda = 634$  nm y despues decrece en  $\lambda = 694$  nm. El ancho a media altura  $W$  tiene este mismo comportamiento aumentando hasta  $\lambda = 634$  nm y despues disminuyendo en  $\lambda = 694$  nm. Hemos atribuido este comportamiento a los valores de la reflectancia  $R$  que en  $\lambda = 694$ nm se comporta de una manera distinta a la de las demas



longitudes de onda como podemos observar en la Fig. 9.

También se ha graficado en la Fig. 35b la profundidad de fusión máxima en el silicio la cual indica la profundidad máxima a la cual el material alcanzó el punto de fusión. Observamos en este caso que la longitud de fusión es siempre mayor que la profundidad  $Z_{max}$  del cráter. Finalmente observamos también que existe una gran sensibilidad a la variación de la densidad de energía, pues una pequeña variación en la densidad de energía causara un gran cambio en  $Z_{max}$ . Este comportamiento nos advierte que si deseamos hacer grandes modificaciones en la profundidad del cráter, este es el parámetro que debemos variar.

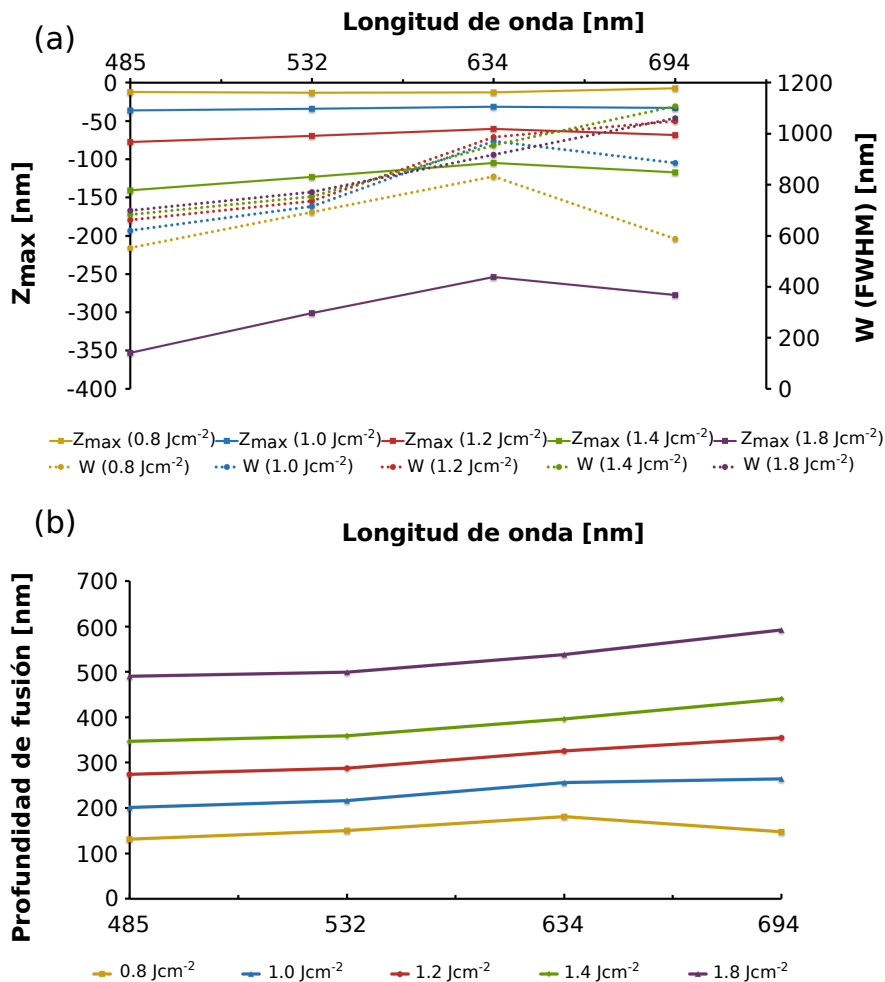


Figura 35: Gráfica de  $Z_{max}$  y  $W$  como función de la longitud de onda y para propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

Ahora podemos ver en la Fig. 36 la forma del perfil que incide en la superficie del silicio para cinco distintas longitudes de onda  $\lambda = 484 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 634 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 694 \text{ nm}$  y  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  con una fluencia máxima de  $F_0 = 1.0 \text{ Jcm}^{-2}$ . Observamos que debido a la dependencia con la longitud de onda de la Ec. 100, el perfil se hace más ancho al aumentar la longitud de onda.

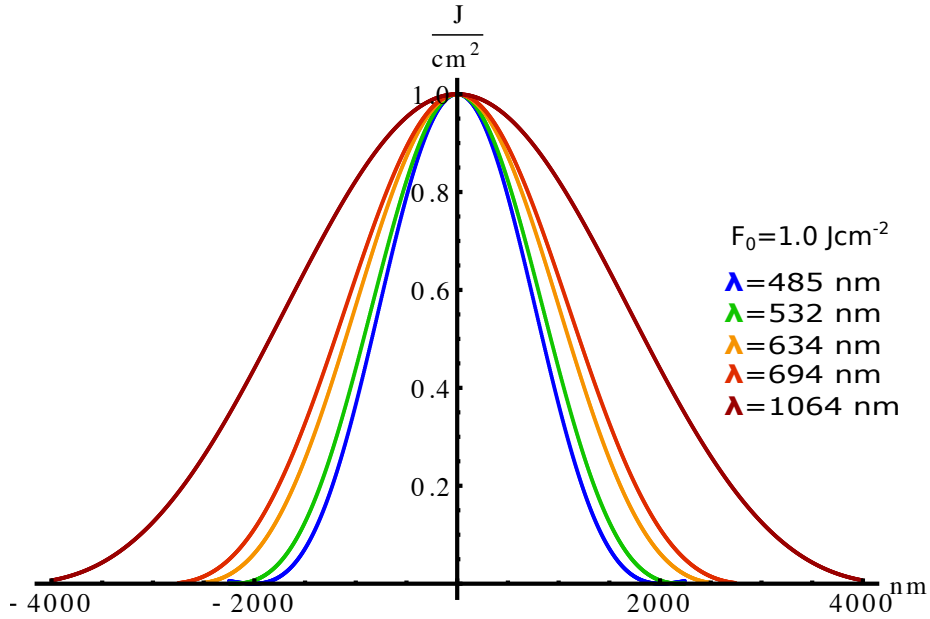


Figura 36: Forma del haz que incide sobre la muestra generado con la Ec. (100) y  $F_0 = 1.0 \text{ Jcm}^{-2}$ .

La forma del cráter calculada con los perfiles de haz de la Fig. 36 los podemos observar en la Fig. 37 que se obtuvo para una fluencia máxima  $F_0 = 1.8 \text{ Jcm}^{-2}$  y una duración de pulso de  $20 \text{ ns}$ . En este caso observamos que aunque la densidad de energía es la misma para todos los cráteres, la profundidad  $Z_{max}$  es mayor para las longitudes de onda más cercanas al ultravioleta y decrece mientras más nos acercamos al infrarrojo, únicamente en el caso de  $\lambda = 694 \text{ nm}$  encontramos una excepción misma que atribuimos como anteriormente a la absorción. En el caso del ancho  $W$  observamos que se hace más ancho al aumenta la longitud de onda con excepción de  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  la cual nos da un cráter muy superficial. En este caso también podemos atribuir este comportamiento a las propiedades ópticas como son el coeficiente de absorción o su inverso la profundidad óptica de penetración que observamos en la Fig. 10 y que tiene un valor muy por encima de las otras longitudes de onda y de la reflectancia  $R$  (Fig. 9). Debido a que al ser más ancho el spot del láser que incide

sobre el silicio ( Fig. 36) una mayor área es calentada con lo cual la profundidad a la que se funde el silicio es menor, entonces podemos decir que una longitud de onda menor es el equivalente a tener un “lapiz con una punta más fina”.

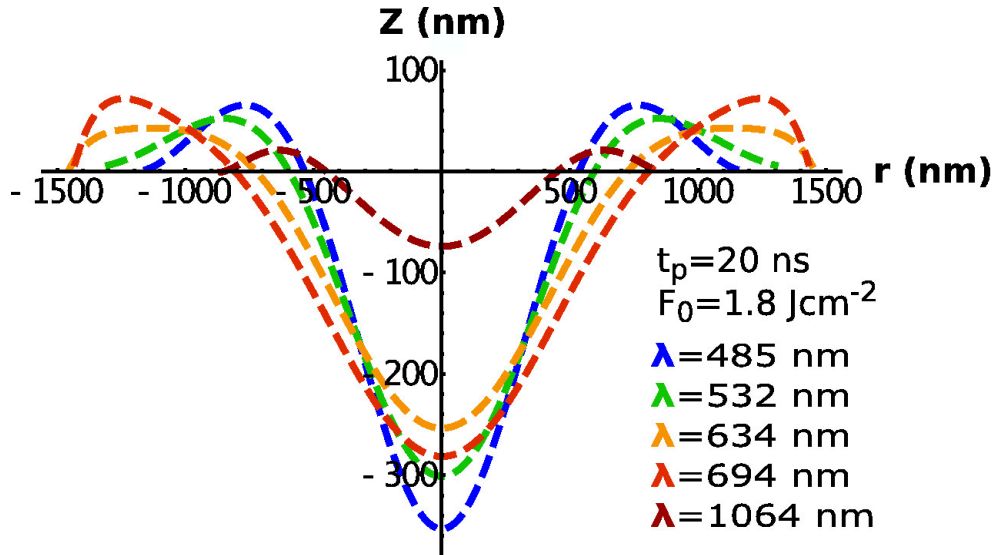


Figura 37: Perfil transversal de la morfología por irradiación láser, calculado como función de la densidad de energía con distribución dada por Ec.100, longitud de onda de 193 nm, un pulso de 20 ns y propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

La caracterización completa de  $Z$  y  $W$  para distintas longitudes de onda y en función de la fluencia máxima  $F_0$  la podemos observar en la Fig. 38a. En este caso la profundidad del cráter  $Z_{max}$  aumenta en todos los casos al aumentar la fluencia  $F_0$ , aunque podemos observar que a mayores fluencias este incremento se vuelve más sensible para las distintas longitudes de onda.

En la Fig. 38b tenemos las curvas correspondientes a la profundidad de penetración de la fusión en función de la fluencia donde, como es de esperarse, tenemos una mayor profundidad que la del cráter  $Z_{max}$ .

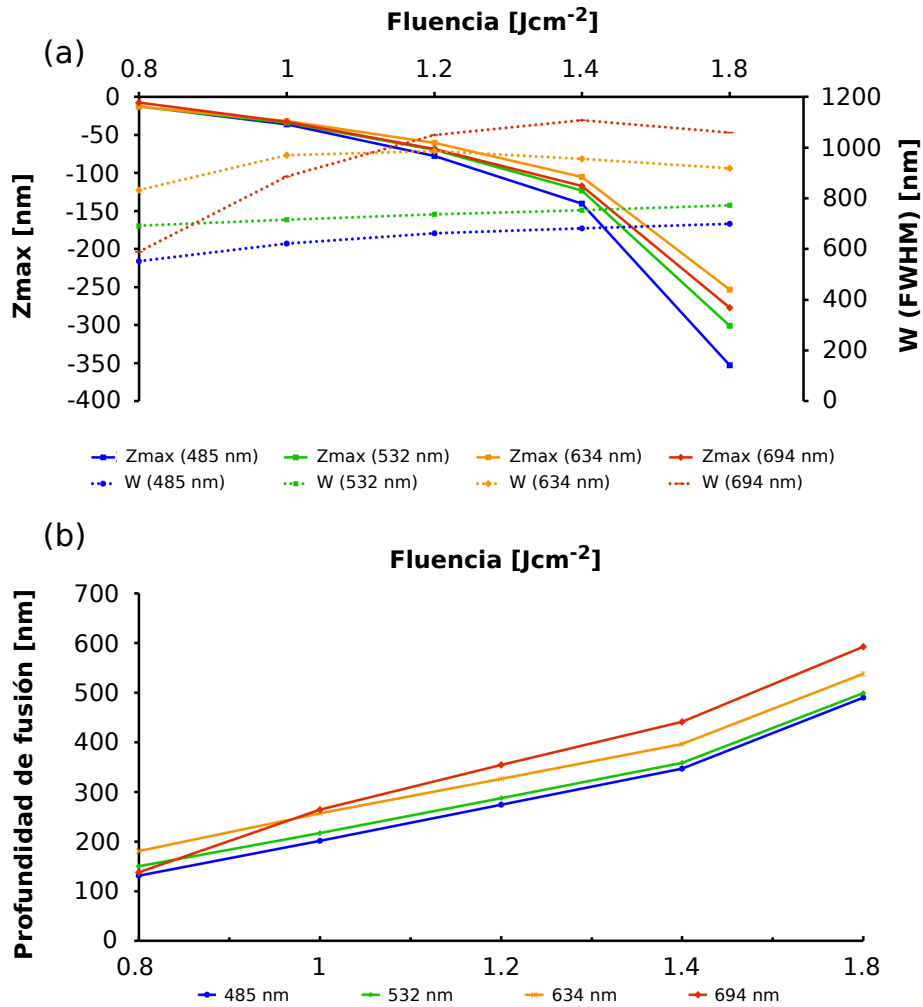


Figura 38: Profundidad Z y ancho FWHM como función de la densidad de energía.

Anteriormente caracterizamos el cráter obtenido para distintas longitudes de onda, utilizando para el cálculo las propiedades ópticas dependientes de la temperatura, ahora en la Fig. 39 observamos el perfil del cráter obtenido para distintas longitudes de onda pero utilizando las propiedades ópticas (coeficiente de absorción sólido y líquido  $\alpha_s$  y  $\alpha_l$ , así como para la reflectancia en estado sólido y líquido  $R_s$  y  $R_l$ ) independientes de la temperatura de la Tabla 1. Para el cálculo de estos cráteres se utilizó una duración del pulso de 20 ns y una fluencia de  $1.0 \text{ Jcm}^{-2}$ . Podemos observar que a una longitud de onda de 694 nm el cráter es notoriamente más ancho que en las otras longitudes de onda lo cual nos confirma como anteriormente mencionamos que la formación del cráter es muy sensible

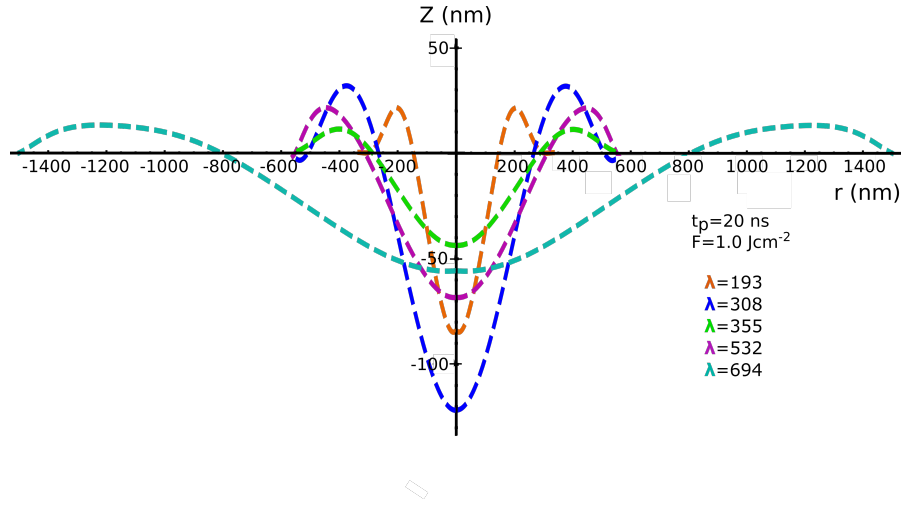


Figura 39: Perfil transversal del cráter calculado para distintas longitudes de onda, con un pulso de 20 ns, una fluencia de  $1.0 \text{ Jcm}^{-2}$  y utilizando las propiedades ópticas constantes de la Tabla 1.

al cambio del coeficiente de absorción y la reflectancia.

### 9.2. Caracterización de $Z$ , $W$ , $d$ para un perfil de haz gaussiano.

Si ahora irradiamos una muestra de silicio cristalino directamente con el haz sobre el material entonces obtenemos una distribución de densidad de energía  $F(r)'$  dada por

$$F(r)' = I_0 e^{-r^2} \quad (101)$$

Para este caso hemos caracterizado como anteriormente  $Z_{\max}$ ,  $W$  y  $d$  para varias longitudes de onda, densidades de energía y tiempos de pulso utilizando las propiedades ópticas dependientes de la temperatura (Tabla 2).

### 9.3. Perfiles en función de la longitud onda $\lambda$

En la Fig. 40 tenemos el perfil del cráter que se obtiene irradiando con un haz de la forma expresada en la Ec. (101) con un pulso de 20 ns, una fluencia de  $1.0 \text{ Jcm}^{-2}$  y para distintas longitudes de onda. Los parámetros ópticos utilizados son los dependientes de la temperatura de la Tabla 2 los cuales también son utilizados para todos los cálculos posteriores. De la figura se observa que conforme aumenta la longitud de onda también aumentan el ancho, la profundidad y la altura del borde.

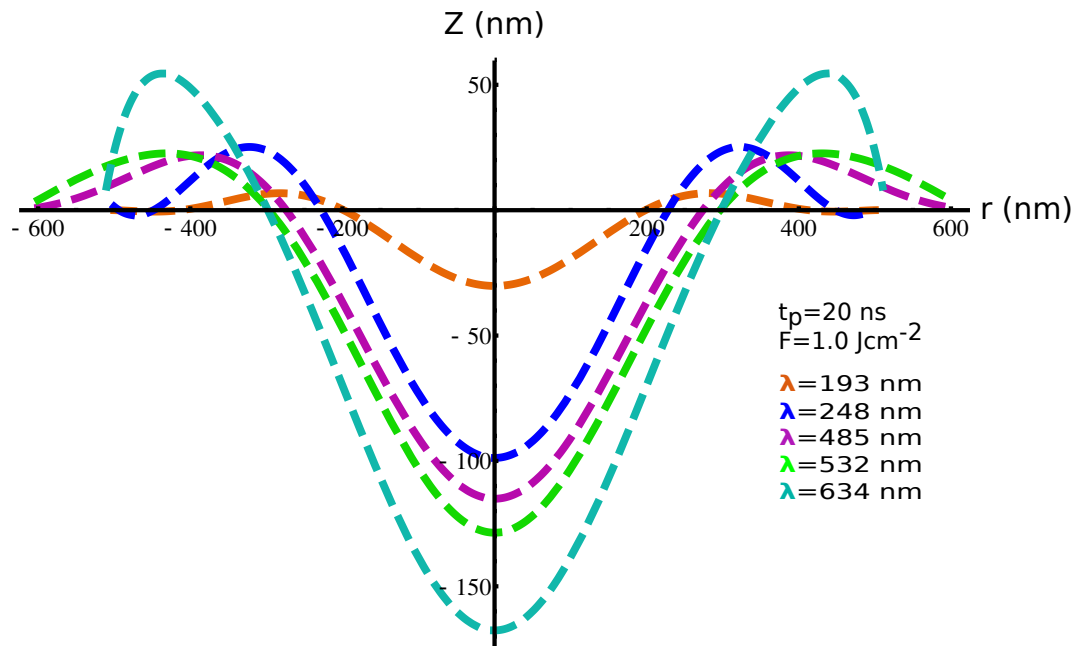


Figura 40: Perfil transversal del cráter para distintas longitudes de onda, un haz de forma gaussiana dado por la Ec.101 y utilizando una densidad de energía de  $1 \text{ Jcm}^{-2}$  un pulso de  $20 \text{ ns}$  y propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

En la Fig. 41 tenemos los perfiles del cráter para distintas fluencias y para un pulso de  $20 \text{ ns}$  con una longitud de onda de  $193 \text{ nm}$ . Podemos observar que pulsos más energéticos causarían un mayor daño sobre la superficie y por lo tanto aumentarían el ancho  $W$ , la profundidad  $Z$  y la altura  $d$ .

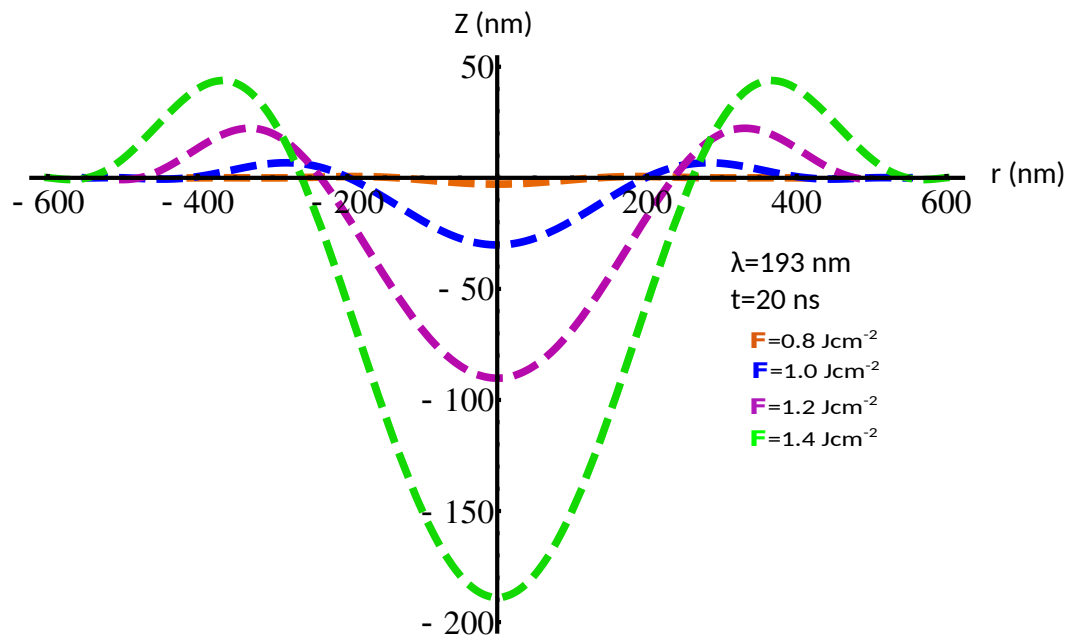


Figura 41: Perfil transversal del cráter calculado para distintas fluencias, un haz de forma gaussiana dado por la Ec.101 y para un pulso de 20 ns con una longitud de onda de 193 nm y propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

Por ultimo tenemos el perfil del cráter para distintos tiempos de duración del pulso Fig. 42 . Observamos que el cambio que sufren  $Z$ ,  $W$  y  $d$  en este caso es pequeño comparado por ejemplo con el cambio respecto a la fluencia. Para pulsos más cortos  $Z$  aumenta lo cual puede suponerse debido a que la potencia generada en tiempos más cortos es mayor.

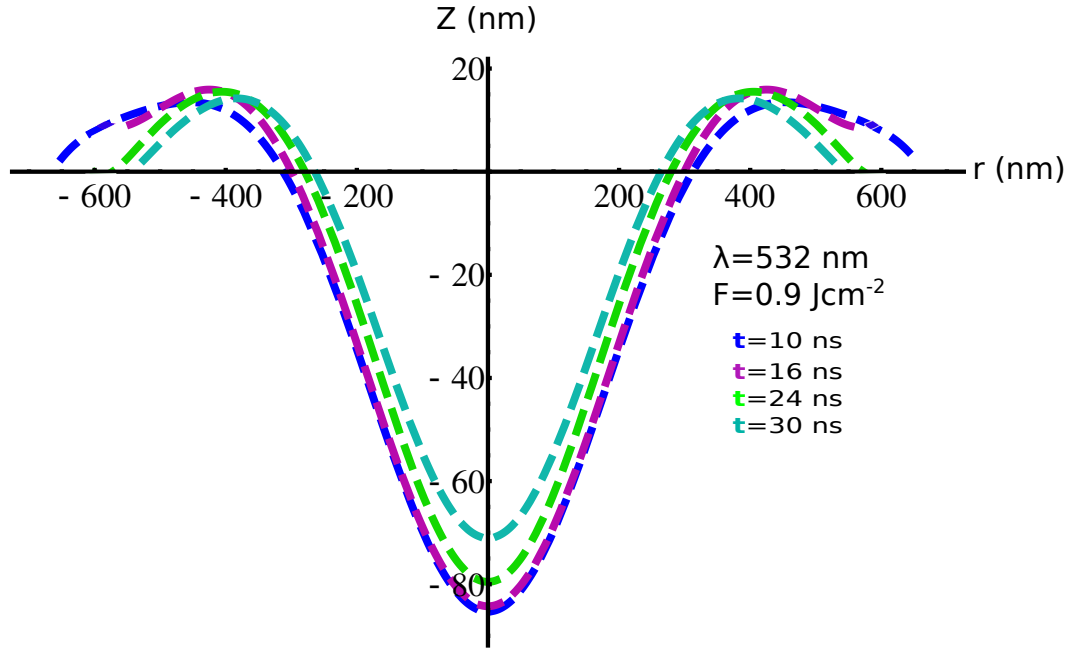


Figura 42: Perfil del cráter calculado para distintos tiempos de duración del pulso, un haz de forma gaussiana dado por la Ec.101, una densidad de energía de  $0.9$  Jcm $^{-2}$ , una longitud de onda de  $532$  nm y propiedades ópticas dependientes de la temperatura.

#### 9.4. Validez del cálculo de cráter

Hemos observado de nuestras simulaciones que el cráter se hace más profundo y delgado conforme la longitud de onda decrece lo que implica que la condición  $\partial v/\partial z \gg \partial v/\partial r$  ya no es válida. A partir de nuestras observaciones hemos propuesto un parámetro  $R_{max}/h_{max}$  que indica la validez de nuestras aproximaciones para el cálculo del cráter.  $R_{max}$  es el radio máximo del charco de fusión y  $h_{max}$  corresponde a la profundidad medida desde el centro del cráter. Graficamos la variación de  $R_{max}/h_{max}$  en la Fig. 43 donde además hemos designado un umbral  $H_f$  por debajo del cual obtenemos resultados dentro del rango de validez de la aproximación propuesta y por arriba del cual ya no podemos asegurar que los resultados reproduzcan el fenómeno físico o al menos no podemos asegurarlo hasta que se lleven a cabo experimentos que lo validen o lo invaliden.



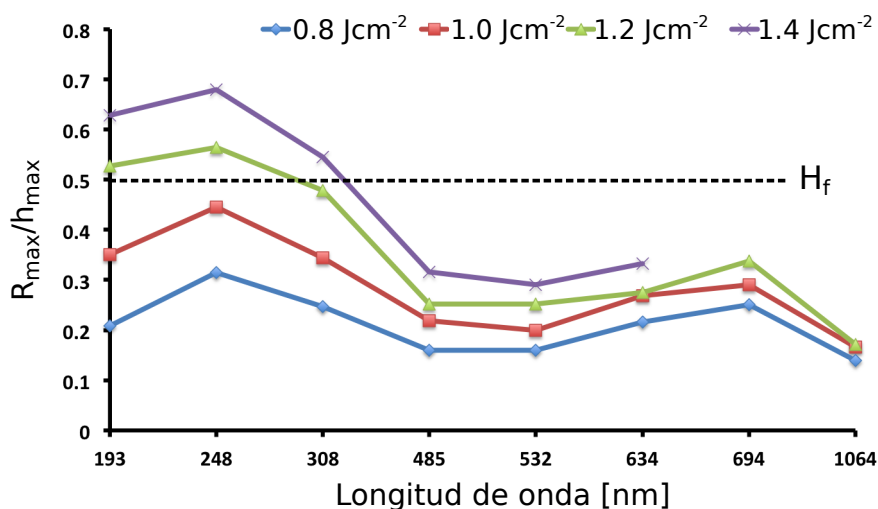


Figura 43: Gráfica de  $R_{max}/h_{max}$  para distintas longitudes de onda.

## 10. Aplicación para campos estructurados de luz

Como se mencionó anteriormente se ha investigado ampliamente la morfología de las superficie generada por un pulso láser a través de distintos objetos difractivos [25]. Recientemente [81] se ha hecho por ejemplo la irradiación sobre una superficie de silicio cristalino por medio de un proceso de interferencia mostrado en la Fig. 44, en donde se irradió la superficie de una oblea de silicio (100) utilizando como fuente un láser de excímero con una longitud de onda de 193 nm y con una duración de pulso de 20 ns.

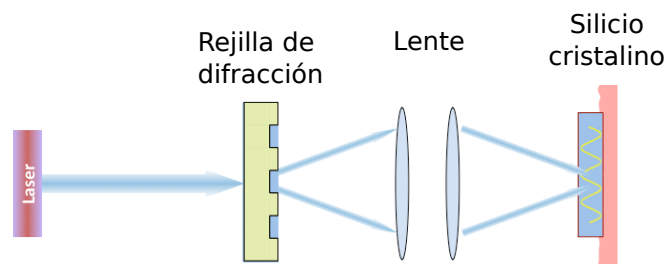


Figura 44: Esquema de experimento por irradiación láser de una superficie de silicio cristalino a través de una rejilla de difracción.

La superficie del silicio es entonces expuesta a un campo de luz estructurado formado por los máximos y mínimos de interferencia. Los patrones generados se presentan en detalle en la Fig. 45 obtenida por microscopia de fuerza atómica (AFM). Al irradiar con un solo pulso observamos la formación de franjas paralelas en las cuales se

induce una modulación de 2 nm en la superficie del material Fig. 45a, por otro lado después de irradiar con 1000 pulsos observamos que las franjas se suavizan y la modulación de aproximadamente 6 nm se hace más uniforme Fig. 45b, finalmente con 2500 pulsos estas estructuras cambian en proporción pues alcanzan una altura de 6 nm con una profundidad de 4 nm aproximadamente.

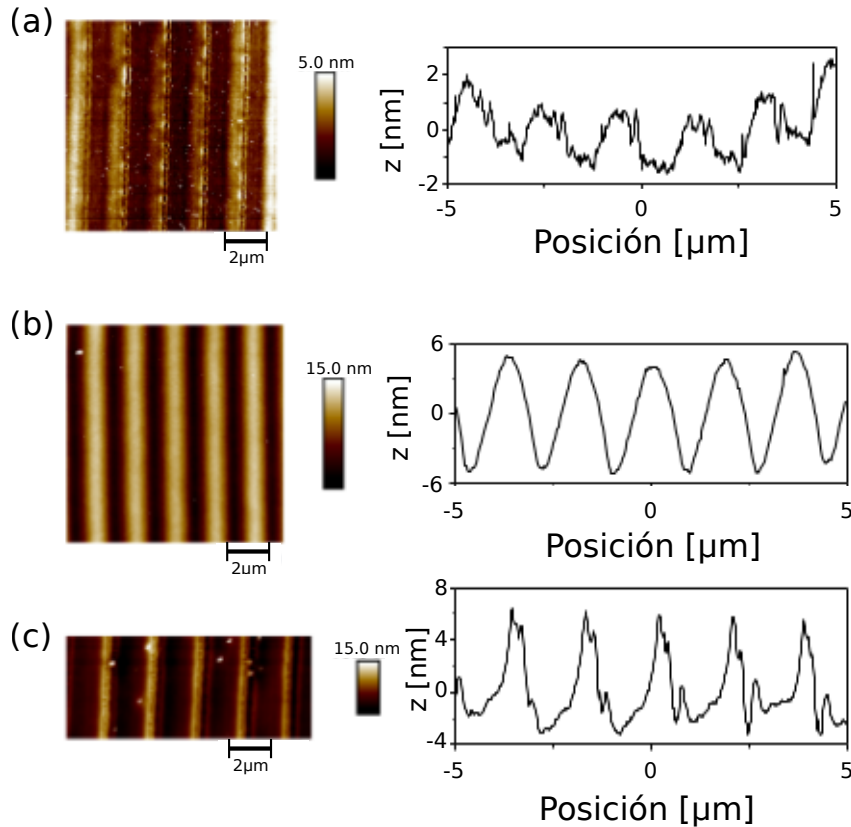


Figura 45: Patrón de difracción y perfil de altura de la irradiación láser a través de una rejilla de difracción y caracterizado por microscopia de fuerza atómica AFM.

Se ha observado además en estas estructuras la presencia de una segunda modulación que es identificada con estructuras periódicas superficiales inducidas con láser, LIPSS (*laser Induced Periodic Surface Structures*) como se muestra en la Fig. 46., se hace esta aseveración debido a que su periodicidad es muy cercana a la longitud de onda: 200 nm aproximadamente. Las estructuras aparecen en la cresta de las franjas y perpendiculares a estas. La formación de LIPSS en estos experimentos ha sido un fenómeno un poco inesperado y está aun siendo estudiado.

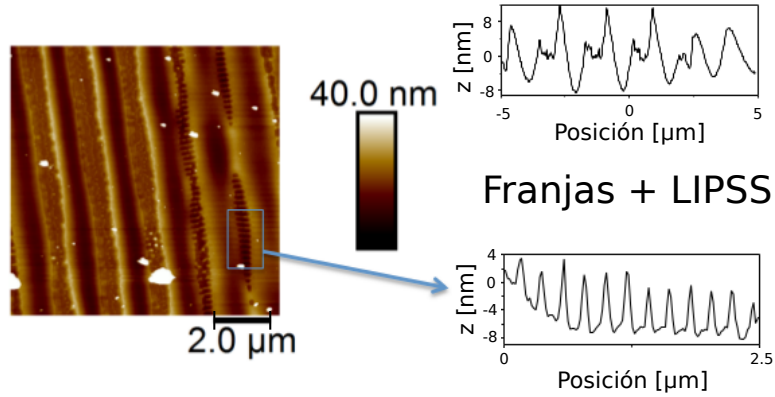


Figura 46: Formación de LIPSS sobre los patrones grabados en la superficie de silicio mediante una rejilla de difracción.

Nuestro objetivo al realizar este trabajo ha sido dar los primeros pasos para investigar la redistribución hidrodinámica del silicio para posteriormente reproducir mediante un modelo analítico la morfología generada por un campo de luz estructurado como el mostrado en la Fig. 45

### 10.1. Aproximación por superposición de dos haces gaussianos

Los experimentos que el grupo de investigación ha realizado en el laboratorio corresponden a perfiles de haz difractados mediante algún objeto óptico, los cuales generan patrones más complejos que los generados por un solo haz gaussiano. Por ejemplo el perfil de alturas que se generan al irradiar a través de una rejilla de fase de la Fig. 45. Si ahora queremos simular este perfil con nuestro modelo tenemos primeramente que utilizar una geometría afín al problema, entonces utilizando coordenadas cartesianas  $(x, y)$  la ecuación para el perfil de alturas del flujo de un fluido de la sección 5.1. es

$$\Delta z(y) = -\frac{1}{2\mu_{din}} \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial}{\partial x} \left( \langle h^2 \rangle \frac{\partial \langle T_{sup} - T_{fus} \rangle}{\partial r} \right) \quad (102)$$

con las mismas definiciones para  $\langle h^2 \rangle$  y  $\langle T_{sup} - T_{fus} \rangle$  Ecs. (53,54,57).

Para obtener la distribución de la densidad de energía hemos supuesto, para esta primera etapa del cálculo, que podemos aproximar el perfil de difracción por el perfil de interferencia de dos haces

gaussianos como se indica en la Fig. 47

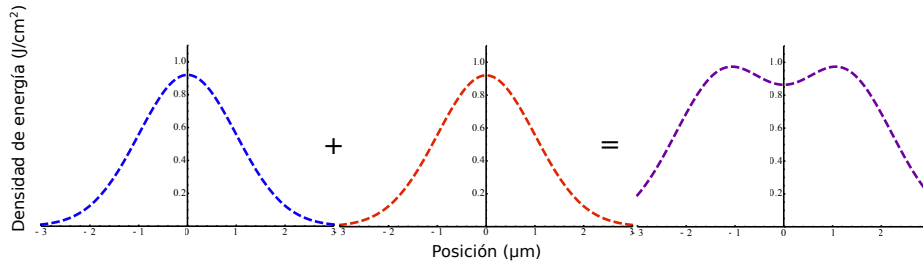


Figura 47: Superposición de dos haces gaussianos para producir un patrón de interferencia.

El resultado de la ecuación 102 se indica en la Fig. 48 donde podemos observar que al menos para la región central hemos conseguido aproximar mediante el modelo (línea verde) la morfología de los dos cráteres experimentales (línea azul) grabados sobre una oblea de silicio. Los parámetros ópticos utilizados en este cálculo son los dependientes de la temperatura para una longitud de onda de 193 nm, un pulso de 20 ns y una energía de  $0.92 \text{ Jcm}^{-2}$  un 11 % menor que la energía experimental de  $1.034 \text{ Jcm}^{-2}$ .

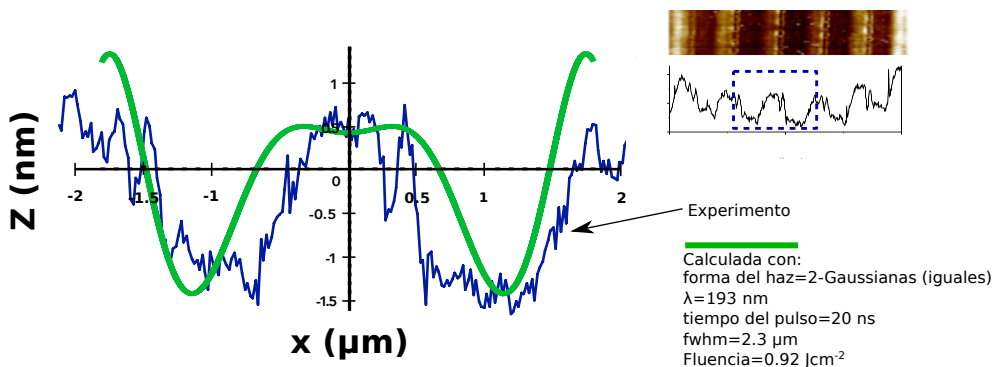


Figura 48: Comparación de la morfología experimental (línea azul) obtenida irradiando una muestra de silicio a través de una rejilla de difracción (cap??) y el patrón calculado para un haz de producido por la interferencia de dos gaussianas.

## 11. Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo se implemento un método numérico-analítico para reproducir la redistribución de materia debido a la fusión de la superficie de silicio cristalino mediante un pulso láser. Para este fin fue necesario escribir un programa el cual resuelve la ecuación de

difusión en 1D con el método de diferencias finitas y con una condición de frontera especial llamada de “Stefan”. Posteriormente el resultado correspondiente a esta ecuación y sus condiciones de frontera son utilizados por otra subrutina para resolver el problema de la redistribución de materia. La temperatura de la superficie del material, pasando por el punto de fusión y regresando nuevamente a su fase sólida, fueron calculadas con nuestro programa y graficadas para dos longitudes de onda 193 y 532 nm y para varias densidades de energía. Se investigó la morfología generada sobre el silicio por un perfil de haz de forma gaussiana y como anteriormente se había reportado, se confirmó la formación de un cráter con un borde en su parte externa. Se caracterizó la formación del cráter tomando en cuenta dos tipos de distribuciones en la densidad de energía, la primera para un haz que pasa a través de un orificio y es enfocado con una lente sobre el blanco y la segunda un haz gaussiano sin ningún obstáculo. También se tomaron en cuenta para este cálculo propiedades ópticas del material constantes y dependientes de la temperatura. La morfología se caracterizó en función de la longitud de onda, la densidad de energía y la duración del pulso. Los resultados demuestran la gran sensibilidad a las propiedades ópticas y la distribución espacial de la densidad de energía. Por último se buscó calcular la formación de un patrón más complejo., por ejemplo el de irradiación a través de un elemento difractor, como fue el caso de la rejilla de fase que se investigo de forma experimental y que finalmente se aproximó por medio de la interferencia de dos gaussianas. Los resultados, de este último modelo de aproximación, aunque fueron satisfactorios nos dejan ver que una comprensión más amplia para conseguir reproducir el fenómeno con más exactitud, requiere de una mayor inversión de recursos ya que la física implicada en el problema es ampliamente compleja. Sin embargo hasta aquí un gran avance ha sido la creación de las herramientas computacionales que nos han permitido incursionar en este tipo de problemas que por su complejidad y en particular por su comportamiento no lineal requieren de métodos numéricos y de computación de alto rendimiento para ser resueltos.

En trabajos posteriores tenemos como objetivo extender estos cálculos para otro semiconductor muy importante como es el germanio además pretendemos complementar nuestro programa para incluir nuevas variables que permiten simular mejor la física y hacerla más realista, también pretendemos aplicar este problema a campos de luz estructurada mas complejos.

## Referencias

- [1] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley Interscience, New York 1994, pp. 1.
- [2] J.C. Miller, "Laser Ablation", Springer-Verlag, Berlin 1994, pp.1-2.
- [3] T. D. Bennett, D. J. Krajnovich, C.P. Grigoropoulos, P. Baumgart, A.C. Tam, "Marangoni mechanism in pulsed laser texturing of magnetic disk substrates", *J. Heat Transfer* 119, 589-596 (1997).
- [4] David Pozo Pérez, "Silver Nanoparticles", In-Tech, Croatia (2010).
- [5] E. Haro-Poniatowski, E. Fort, J. P. Lacharme, and C. Ricolleau, "Patterning of nanostructured thin films by structured light illumination", *Applied Physics Letters* 87, 143103 (2005).
- [6] D. Riedel, J. L. Hernandez-Pozos, R. E. Palmer, K. W. Kolasinski, "Processing Fabrication of ordered arrays of silicon cones by optical diffraction in ultrafast laser etching with SF<sub>6</sub>", *Appl. Phys. A* 78, 381–385 (2004).
- [7] I. Etsion, "State of the Art in Laser Surface Texturing", *Journal of Tribology* 127, 248-253 (2005).
- [8] E.I. Shtyrkov, I.B. Khaibullin, M.M. Zaripov, M.F. Galyatulinov, R.M. Bayazitov, "Local laser annealing of implantation doped semiconductor layers", *Sov. Phys. Semicond.* 9, 1309-1310 (1975).
- [9] J.Th.M. De Hosson, V. Ocelík, U.O.B. de Oliveira, D.I. Vainchtein, "Fundamental and applied aspects of laser surface engineering", *International Journal of Materials Research* 100, 1343-1360 (2009).
- [10] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld, "Femtosecond laser induced periodic surface structures", *J. Laser Appl.* 24, 042006 (2012).
- [11] G. Obara, N. Maeda, T. Miyanishi, M. Terakawa, N. N. Ned-yalkov, M. Obara, "Plasmonic and Mie scattering control of far-field interference for regular ripple formation on various material substrates", *Opt. Express* 20, 19093-19101 (2011).

- [12] R.J. Peláez, C.N. Afonso, J. Bulír, M. Novotny, J. Lančok, K. Piksová, "2D plasmonic and diffractive structures with sharp features by UV laser patterning", *Nanotechnology* 24, 095301 (2013).
- [13] M. Duarte, A. Lasagni, R. Giovanelli, J. Narciso, E. Louis, F. Mücklich, "Increasing Lubricant Film Lifetime by Grooving Periodical Patterns Using Laser Interference Metallurgy", *Advanced Engineering Materials* 10, 554-558 (2008).
- [14] T. Schwarz-Selinger, D. G. Cahill, S. C. Chen, S. G. Moon, C. P. Grigoropoulos, "Micron-scale modifications of Si surface morphology by pulsed-laser texturing", *Phys. Rev. B* 64, 155323 (2001).
- [15] O. Van Overshelde, M. Wautelet, "Diffraction-aided laser-induced microstructuring of thin TiO<sub>2</sub> films on glass", *Appl. Phys. Lett.* 89, 161114 (2006).
- [16] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zha, and George C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677 (2003).
- [17] Lee, K.-C.; Lin, S.-J.; Lin, C.-H.; Tsai, C.-S.; Lu, Y.-J, *Surf. Coat. Tech.* 202, 5339-5342 (2008).
- [18] E. Haro-Poniatowski, J. C. Alonso-Huitrón, C. Acosta-Zepeda, M. C. Acosta-García, N. Batina, "laser-induced micron and sub-micron ordering effects in quasi-percolated nanostructured silver thin films", *Nanotechnology* 20, 355304 (2009).
- [19] LAwadhesh Narayan, Ivan Rungger, Andrea Droghetti, and Stefano Sanvito, "Ab-initio transport across Bismuth Selenide surface barriers".
- [20] Bharat Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology", Springer 2007, pp. 150.
- [21] Nobuyoshi Koshida, "Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures", Springer, Ney York 2009.
- [22] J. C. Alonso-Huitrón , C. Acosta-Zepeda , N. Batina , M. C. Acosta- García , P. Castillo-Ocampo, E. Haro-Poniatowski, "UV-laser-induced modifications through a single slit on quasi-percolated silver nanostructured films", *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 164:7-8, 438-442, (2009).

- [23] E. Haro-Poniatowski, J. C. Alonso-Huitrón, C. Acosta-Zepeda, M. C. Acosta-García, N. Batina, “laser-induced micron and sub-micron ordering effects in quasi-percolated nanostructured silver thin films”, *Nanotechnology*, 20, (2009).
- [24] E. Haro-Poniatowski, C. Acosta-Zepeda, G. Mecalco, J. L. Hernández-Pozos, N. Batina, I. Morales-Reyes, and J. Bonse, “Diffraction-assisted micropatterning of silicon surfaces by ns-laser irradiation”, *J. Appl. Phys.* 115, 224309 (2014).
- [25] Carlos Acosta Zepeda, “Patrones de difracción grabados por irradiación láser en sistemas nanoestructurados”, Universidad Autónoma Metropolitana, Tesis de maestría (2013).
- [26] R. B Adler, A.C Smith, R.L. Longini, “Introducción a la Física de los Semiconductores”, Ed. Reverté, España (1970).
- [27] A. A Grinberg, R. F. Mekhtiev, S. M. Ryvkin, V. M. Salmanov and I. D. Yaroshetakii. *Sov. Phys. Solid State* 9, 1085, (1967).
- [28] A. Elci, M. O. Scully, A. L. Smirl and J. C. Matter. *Phys. Rev. B.*, 16, 191, (1977).
- [29] R.F. Wood and C. White, “Semiconductors and Semimetals”, Vol. 23, Academic Press, INC., Chap. 4.
- [30] C. H. Carmichel, G. N. Simpson. *Nature*, 202, 787, (1964).
- [31] W. R. Sooy, M. Geller, D. P. Bortfeld. *Appl. Phys. Lett.*, 5, 54, (1964).
- [32] M. Birnbaum. *J. Appl. Phys.*, 36, 656, (1965).
- [33] Blinov, L. M., Vavilov, V. S., Galkin, G. N. *Sov. Phys. Semicond.* 1, 1124, (1967).
- [34] Yoffa, E. J. *Appl. Phys. Lett.* 36, (1980a).
- [35] Yoffa, E. J. *Phys. Rev. B.* 2, 2415. (1980b).
- [36] Bloemberger, N. Kurz, H., Liu, J. M. Yen, R. *Mat. Res. Soc. Symp.* 4, 3, (1982).
- [37] Bloemberger, N. “laser-Solid Interactions and laser Processing” *Am. Inst. Phys.*, New York. Pag. 1, (1979).
- [38] Liu J. M., Yen R., Kurz H., Bloemberger N. *Appl. Phys. Lett.* 41, 643, (1982).



- [39] Von der Linde D. and Fabricius N. Appl. Phys. Lett. 41, 991, (1982).
- [40] Brown W. L., "laser and Electron Beam Processing of Materials" Academic Press, New York. p. 20,
- [41] Combescot M., Phys. Lett. 85A, 308 (1981).
- [42] Van Driel H. M. Preston J. S. Gallant M. I. Appl. Phys. Lett. 40. 385. (1982).
- [43] Shank C. V. , Yen R., Hirliman C. Phys. Rev. Lett. 50, 459, (1983).
- [44] Wood R. F., Guiles G. E., Phys. Rev. B 23, 2923, (1981).
- [45] R.F. Wood and C. White, "Semiconductors and Semimetals", Vol. 23, Academic Press, INC., Chap. 3.
- [46] Shvarev K. M. Baum B. A. Gel'd P. V. High Temperature 15, 548, (1977).
- [47] Dieter Bäuerle. "Laser Processing and Chemistry", Springer Heidelberg Dordrecht London New York, Fourth Edition, (2011).
- [48] Michael H. Jones, Stephen H. Jones, "Optical Properties of Silicon", Virginia Semiconductor, Inc. 501 Powhatan Street, Fredericksburg, Va 22401.
- [49] S. de Unamuno and E. Fogarassy "A Thermal description of the melting of c- and a-silicon under pulsed excimer lasers" Applied Surface Science 36 (1989) 1-11
- [50] G. E. Jellison, Jr. and F. A. Modine, "Optical absorption of silicon between 1.6 and 4.7 eV at elevated temperatures", Appl. Phys. Lett. 41, 2, 180-182, (1982).
- [51] M. Toulemonde, S. Unamuno, R. Heddache, M. O. Lampert 2, M. Hage-Ali, and P. Siffert, "Time-Resolved Reflectivity and Melting Depth Measurements Using Pulsed Ruby Laser on Silicon", Appl. Phys. A 36, 31-36 (1985).
- [52] R. Cerny, P. Prikryl, K. M. A. El-Kader, V. Chab, "Determination of Reflectivity of liquid Semiconductors Over a Wide Temperature Range", Int. Jour of Termophysics 16, 3, 841-849, (1995).
- [53] Costas P. Grigoropoulos, "Transport in laser microfabrication" Cambridge University Press, 1st Ed. (2009).

- [54] Ivan Avrutsky, Daniel G. Georgiev, Dmitry Frankstein, Gregory Auner., *App. Phys. Lett.*, 84, 13, 2391, (2004).
- [55] P. Kumar, *Appl Phys A.*, 99, 245–250, (2010).
- [56] Kun Li, Martin Sparkes, and William O’Neill, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 20, 5, (2014).
- [57] I. G. Currie, “Fundamental Mechanics of Fluids”, McGraw-Hill, Second edition, (1993).
- [58] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. “Fluid Mechanics”, Pergamon Press Ltd, Third Edition, (1966).
- [59] S. I. Anisimov and V. A. Khokhlov. “Instabilities in Laser-Matter Interaction”, (Boca Raton, FL: CRC Press), (1995).
- [60] T. Iida and R. I. L. Guthier. “The Physical Properties of Liquid Metals”, Clarendon Press Oxford.
- [61] V. Semak and Matsunawa. “The Role of Recoil Pressure in Energy Balance During Laser Material Processing, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol 30, 2541-2552, (1997).
- [62] Narendra B. Dahotre. “Laser in Surface Engineering”, ASM International, (1998).
- [63] A. Matsunawa and V. Semak. “The Simulation of Front Keyhole Wall Dynamics During Laser Welding”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol 30, 798-809.
- [64] M. Von Almer. “Laser Beam Interaction with Materials”, Heidelberg: Springer, (1987).
- [65] R. V. Arutyunian, V. Yu Baranov. “Mechanism of Melt Removal by Short Laser Pulses”, *Sov. Phys. Reports, Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol. 31, 8, (1986).
- [66] R. V. Arutyunian, V. Yu Baranov. “Dynamics of Molten Metals During Irradiation with Single  $CO_2$  Laser Pulse”, *Sov. J. Quantum Electronics*, Vol. 18, 3, (1988).
- [67] A. J. Russo, R. L. Akau, and J. L. Jellison. “Thermocapillary Flow in Pulsed Laser Beam Weld Pools”, *Welding Journal*, Vol 69, 23-9, (1990).
- [68] Peter Rudolph. “Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth”, Elsevier, Second Edition, 872, (2015).

- [69] Hiroyuki Fukuyama, Yoshio Waseda. “High-Temperature Measurements of Materials”, Springer Berlin Heidelberg, (2009).
- [70] V. V. Semak, J. A. Hopkins. “Weld Pool Oscillations in Laser Spot Welding”, Proceedings of ICALEO 95, San Diego CA, (1995).
- [71] Mayers, H. S. Carslaw and Jaeger, “Conduction Heats in Solids”, Clarendon Press, London, (1959).
- [72] Stefan J. 1891. “Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über Eisbildung im Polarmeere”. Ann. Phys. 278, 269—286.
- [73] K. W. Morton, D. F. Mayers, 2<sup>nd</sup>ed., “Numerical Solution of Partial Differential Equations”, Cambridge University Press, (2005).
- [74] John Crank, Free and moving boundary problems, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [75] Ehrlich L. W., A Numerical Method of Solving a Heat Flow Problem with Moving Boundary, Journal of the ACM, 5, 2, 161-176 , (1958).
- [76] Crank J., Two Methods for the Numerical Solution of Moving-Boundary Problems in Diffusion and Heat Flow, J. Mechanics Appl Math, (1957).
- [77] C. K. Ong, H. S. Tan and E. H. Sin, “Calculations of Melting Threshold Energies of Crystalline and Amorphous Materials Due to Pulsed-Laser Irradiation“, Materials Science and Engineering, 79, 79-85, (1986).
- [78] O. Muller, S. De Unamuno, B. Prevot, P. Dhamelin court , “Surface Morphology and Structural Modifications of Si Targets Submitted to Intense Pulsed-Laser Irradiations“, Phys. Stat. Sol. 158, 385, (1996).
- [79] Gerald F. Marshall, Handbook of Optical and Laser Scanning, Marcel Dekker, Inc, 562, (2004).
- [80] C. Acosta-Zepeda , P. Saavedra, J. Bonse , and E. Haro-Poniatowski, “Modeling of silicon surface topographies induced by single nanosecond laser pulse induced melt-flows”, J. Appl. Phys. 125, 175101 (2019).

- [81] R. J. Peláez, E. Rebollar, R. Serna, C. Acosta-Zepeda, P. Saavedra, J. Bonse, and E. Haro-Poniatowski, “Nanosecond laser-induced interference grating formation on silicon,” *J. Phys. D Appl. Phys.* 52, 225302 (2019).