

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA
Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Elettronica

TESI DI LAUREA

MODELLO PER L'ABLAZIONE DI
SEMICONDUTTORI E DIELETTRICI
CON IMPULSI LASER
ULTRAVELOCI

Relatore:
Ch.mo Prof. **Paolo Villoresi**

Laureando:
Alberto Gurizzan

Anno Accademico 2011/2012

A Laura e Giancarlo

*"God does not care about our mathematical difficulties. He
integrates empirically." - A. Einstein*

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Laser ultraveloce, un nuovo strumento	1
1.2	Applicazioni per materiali PV	5
1.3	Grandezze di interesse	9
1.4	La sorgente	12
1.5	Scelta del modello e implementazione	13
1.6	Limiti del modello	14
1.7	Fonti	15
2	Formulazione del modello	17
2.1	Dinamica dei portatori	17
2.1.1	Ionizzazione multi-fotone (MPI)	18
2.1.2	Assorbimento degli elettroni liberi (FCA)	21
2.1.3	Ionizzazione a valanga	21
2.1.4	Ricombinazione	25
2.1.5	Equazione di rate	27
2.2	Propagazione del fascio	28
2.2.1	Effetto dei portatori liberi sulla riflessione	28
2.2.2	Assorbimento non lineare	30
2.2.3	Equazione di propagazione	32
2.3	Diffusione del calore	33
2.3.1	Temperatura di separazione	33
2.3.2	Equazioni del calore a due temperature	34
2.4	Il modello di ablazione del silicio	38
2.5	Il modello di ablazione dell'ossido di alluminio	39
3	Implementazione in Mathematica 8.0	41
3.1	Parametri del fascio	41
3.2	Proprietà ottiche e fisiche del materiale	41

3.3	Generazione del sistema di equazioni	42
3.4	Risoluzione del sistema	46
3.5	Controllo dell'errore	46
3.6	Calcolo della profondità di ablazione	47
4	Risultati	49
4.1	Scelta dei parametri della simulazione	49
4.2	Descrizione dei risultati della simulazione	50
4.2.1	Evoluzione dei portatori	50
4.2.2	Propagazione dell'impulso	56
4.2.3	Temperature	61
4.3	Confronto con i dati sperimentali	64
4.4	Variazione dei parametri operativi del laser	66
4.4.1	Tasso di ablazione al variare della lunghezza d'onda	66
4.4.2	Tasso di ablazione al variare della durata dell'impulso	67
4.5	Apertura dello strato dielettrico in una cella PV	69
4.6	Conclusioni	72
A	Modello di Drude	74
A.1	Assunzioni del modello	74
A.2	Equazioni del moto	75
A.3	Legge di Ohm	75
A.4	Conducibilità AC	76
B	Equazione cinetica dei portatori	78
C	Listato del codice Mathematica	84
C.1	Codice per il calcolo dell'ablazione del silicio	84
C.2	Codice per il calcolo dell'ablazione dell'ossido di alluminio	89
	Ringraziamenti	94

Sommario (abstract)

Scopo di questa tesi è la realizzazione di un modello matematico per la descrizione dell'interazione fra impulsi laser ultraveloci (~ 100 fs) e diversi tipi di layer semiconduttori e dielettrici, con particolare attenzione alle applicazioni *PV* (*Photovoltaic*). In particolare l'attenzione è rivolta ai processi di ablazione nei quali viene impiegata l'energia del laser per rimuovere strati di materiale, con lo scopo di realizzare microlavorazioni su celle PV.

La letteratura scientifica presenta già dei modelli per l'ablazione che però non risultano sufficientemente snelli e adattibili all'estensione ai diversi tipi di materiali comunemente impiegati in campo PV.

Il lavoro consiste innanzitutto nell'identificare i processi dominanti e le equazioni che li governano nei regimi di funzionamento specifici per le nostre applicazioni. Successivamente si è realizzato un codice che implementa e risolve le equazioni del processo attraverso l'uso del software *Wolfram Mathematica 8.0* e si è verificata la bontà della simulazione confrontandone i risultati con dati pubblicati in letteratura attraverso analisi sperimentali. Qualora dei parametri fisici relativi ad alcuni materiali si fossero rivelati irreperibili è stato necessario identificare tali grandezze come quelle che garantivano la miglior aderenza del modello ai dati sperimentali disponibili.

In vista della recente acquisizione da parte dei nostri laboratori di un laser ultraveloce (*LightConversion Pharos*) che potrà essere utilizzato per le prove sperimentali, il modello si presta bene alla descrizione del fenomeno di ablazione in regimi di fluensa maggiori di 1 J/cm^2 e per durata degli impulsi inferiore a 1 ps, con tassi di ablazione stimati attorno alle centinaia di nanometri per impulso.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Laser ultraveloce, un nuovo strumento

Il 2010 è stato l'anno del cinquantenario del laser, una tecnologia che alla nascita colse impreparato il mondo scientifico di allora sulle potenzialità della stessa e che fu ironicamente battezzata da uno dei suoi pionieri, Charles H. Townes, come "una soluzione in cerca di un problema". Ad oggi però gli impieghi del laser sono molteplici (comunicazioni, biotecnologie, medicina, lavorazioni industriali...) ed il progressivo sviluppo ha consentito di realizzare laser commerciali sempre più performanti in termini di costi, efficienza e potenza media, in grado di coprire una vasta regione spettrale: dal lontano infrarosso ($\lambda \sim 1\text{mm}$) all'ultravioletto ($\lambda \sim 200\text{nm}$).

Di particolare interesse per noi sono i laser ad impulsi, mediante i quali è possibile trasferire in uscita la potenza di pompaggio attraverso treni di impulsi di durata ed energia variabile. Tali impulsi vengono ottenuti mediante tecniche denominate *Q-Switching* o *Mode-Locking*. E' grazie a quest'ultima che è possibile ottenere impulsi di durata inferiore al picosecondo, regime di funzionamento che viene comunemente indicato come *ultrafast* (*ultraveloce*). La possibilità di concentrare l'energia in un così breve intervallo temporale permette di avere intensità¹ istantanee sufficientemente alte da innescare in un eventuale materiale sottoposto ad irraggiamento fenomeni non lineari fra cui assorbimento multifotone, formazione di plasma assorbente, *breakdown* dielettrico, ablazione. La sfida, e al contempo l'opportunità, che ci troviamo di fronte è quella di riuscire a sfruttare in modo vantaggioso questi fenomeni per poter studiare nuovi processi in grado di competere e migliorare lo stato dell'arte in campo industriale dove tecniche più tradizionali sono da lungo tempo impiegate e consolidate.

¹Intesa come potenza per unità di superficie o flusso di energia. Si misura in W/cm^2

Gli impulsi ultracorti vengono studiati principalmente per i ridotti effetti termici che hanno sui materiali e per l'elevata precisione raggiungibile nelle lavorazioni. Questo è dovuto principalmente all'estensione spaziale della diffusione termica e alla durata temporale dell'impulso. Detto α_0 il coefficiente di assorbimento lineare del materiale (cm^{-1}), l'energia dell'impulso viene depositata in uno strato il cui spessore è approssimativamente dato dallo spessore di penetrazione elettromagnetico L_s :

$$L_s = \frac{1}{\alpha_0}$$

Per quantificare la diffusione termica all'interno del materiale soggetto all'irraggiamento, le proprietà del materiale possono essere riassunte dal coefficiente di diffusività termica K ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Infatti, se τ è la durata dell'impulso, la profondità L_d della zona interessata dalla conduzione termica si può stimare attraverso la lunghezza di diffusione termica L_d [1]:

$$L_d = \sqrt{K\tau}$$

Si possono a questo punto identificare due regimi di interazione:

- **Impulsi lunghi** ($L_s > L_d$): il volume del materiale riscaldato dall'impulso laser, e di conseguenza la temperatura raggiunta, è determinato dalla lunghezza di diffusione termica. In questo regime gli elevati gradienti termici che si sviluppano all'interno del materiale sono causa di microfratture e di creazione di difetti di dislocazione nella struttura dei cristalli. Inoltre una quantità di materiale fuso viene espulsa dal foro a causa della rapida espansione dei gas, per poi ridepositarsi nelle zone adiacenti alla zona lavorata, creando superfici irregolari e con proprietà ottiche e fisiche molto diverse dagli strati sottostanti. Questi effetti sono schematizzati in figura 1.1.

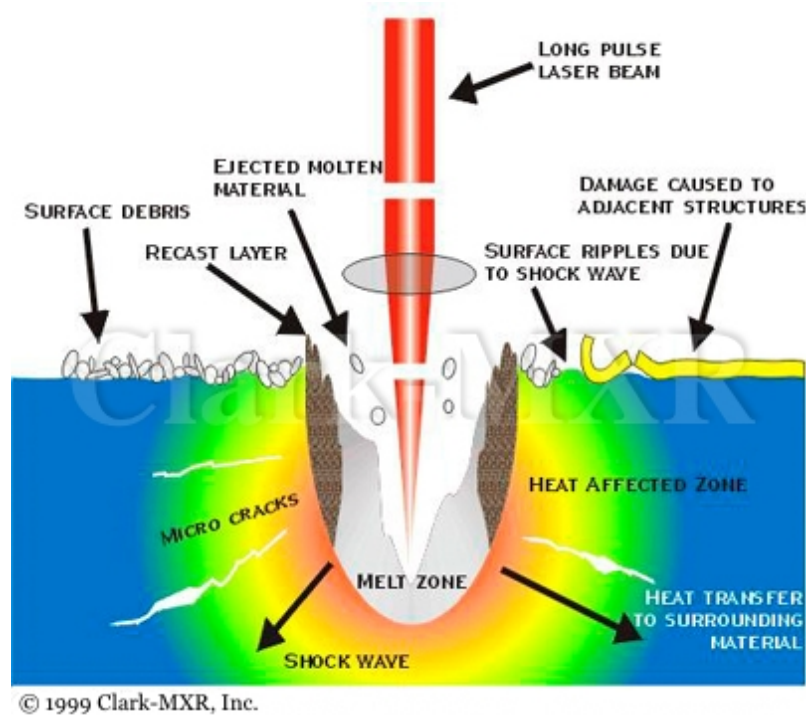


Figura 1.1: Ablazione in regime di impulsi lunghi. Effetti termici.

- **Impulsi corti** ($L_s < L_d$): è lo spessore di penetrazione elettromagnetico a determinare il volume di materiale interessato dal laser. Poiché lo spessore di materiale interessato da ogni impulso è molto limitato a causa delle caratteristiche assorbenti del plasma che un impulso ultraveloce sviluppa, l'effettiva densità di energia (per unità di volume) depositata è molto alta. Inoltre in queste condizioni l'energia viene depositata così rapidamente che si induce la vaporizzazione diretta del materiale, senza passare attraverso transizioni di fase liquida e processi di diffusione termica. In figura 1.2 si ha una schematizzazione del processo di ablazione ultraveloce.

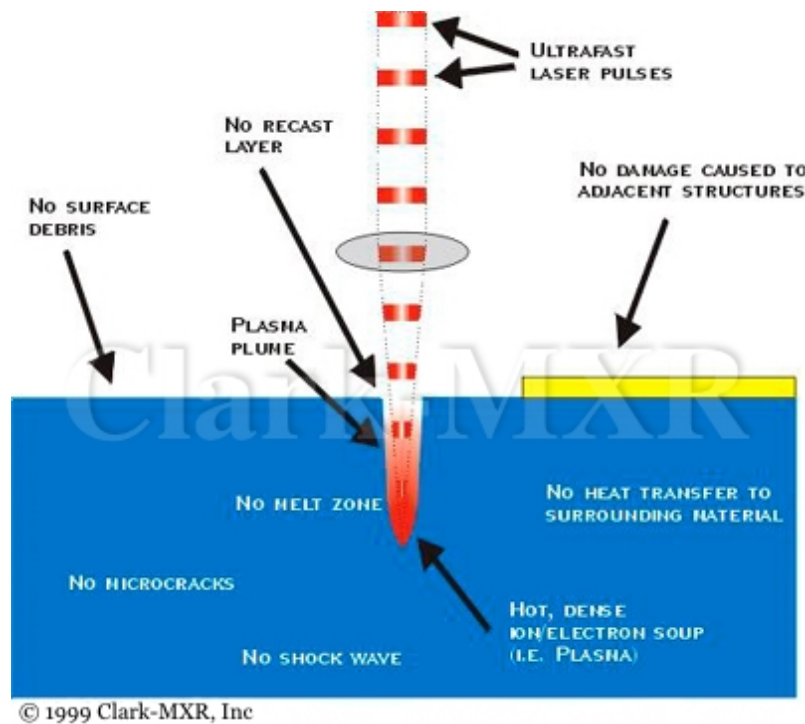


Figura 1.2: Ablazione in regime di impulsi ultracorti. Effetti non-termici.

Mentre in regime di impulsi lunghi riducendo la durata dell'impulso si riduce il volume nel quale viene depositata l'energia, in regime di impulsi corti tale volume in prima approssimazione risulta indipendente dalla durata dell'impulso ed è determinato dalle sole proprietà ottiche del materiale. Infatti è stato osservato che per impulsi più lunghi di 10 ps, quando la diffusione termica entra in gioco, la fluensa di soglia per il danneggiamento dei materiali dipende dalla durata dell'impulso seguendo una legge del tipo $\sqrt{\tau}$ [5]. Per interazioni laser a femtosecondo invece, quando la durata dell'impulso è più corta del tempo caratteristico per la diffusione termica, la dipendenza della soglia di danneggiamento devia dalla suddetta legge (figura 1.3).

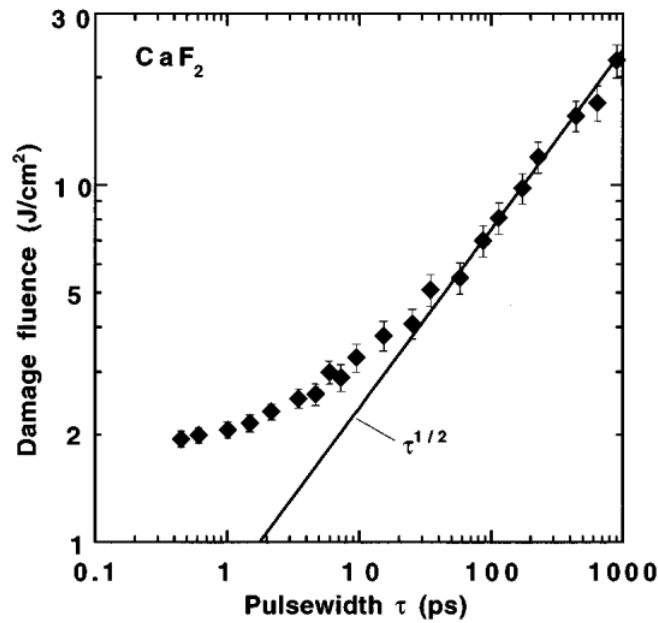


Figura 1.3: Dipendenza della soglia di danneggiamento dalla durata dell'impulso per fluoruro di calcio. Tratto da [5].

1.2 Applicazioni per materiali PV

All'interno degli step necessari per la fabbricazione di una cella PV al silicio, problemi riguardanti l'ablazione di materiale quali l'*edge-isolation* e l'apertura del layer dielettrico passivante sono quelli per i quali il laser si sta progressivamente imponendo come nuova soluzione commerciale. Il primo processo consiste nello scavare una trincea su tutto il perimetro della cella fotovoltaica in modo da interrompere il percorso di shunt della corrente che si avrebbe lungo i bordi come si vede in figura 1.4. Il secondo consiste nell'asportare, nei punti in cui si vogliono depositare i contatti, il layer dielettrico (SiN_x nel caso di figura 1.4) per poter raggiungere i layer sottostanti.

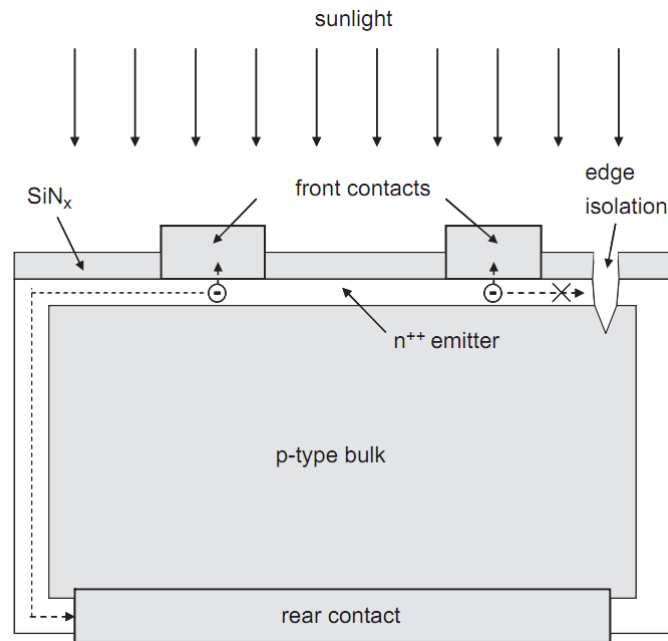


Figura 1.4: Struttura di una cella al silicio ed effetto dell'edge-isolation.

Sebbene entrambi possano venire realizzati mediante *etching* (attacco chimico), mascheratura o processi meccanici, si stanno progressivamente affermando tecniche di *micromachining* che impiegano tecnologie laser per gli evidenti benefici che queste possono apportare: rapidità del processo, minor danneggiamento della cella dovuto alle escursioni termiche (l'*etching* tradizionale richiede che la cella venga portata ad alte temperature, favorendo la creazione di difetti nel cristallo), precisione della lavorazione, maggiore efficienza energetica del processo, maggiore efficienza del dispositivo finale.

Un ulteriore miglioramento si ottiene impiegando tecnologie ultrafast che permettono lavorazioni ancora più precise e selettive, con ridottissima *HAZ* (*Heat Affected Zone*) e minima quantità di materiale fuso proiettato ai bordi della trincea o del foro che possa aumentare lo *shading*, ovvero la superficie di cella non attiva.

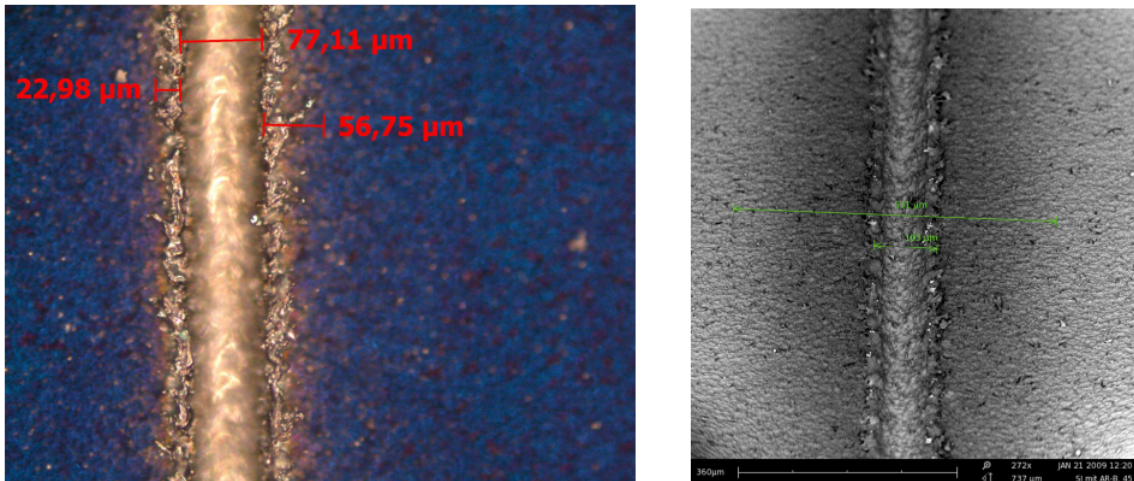


Figura 1.5: Solco scavato su c-Si mediante laser in fibra Q-switched nel regime del nanosecondo. Tratto da [2]

In figura 1.5 si nota come ai bordi del solco ci sia una considerevole quantità di materiale fuso ridepositato e nell'immagine al SEM a destra si nota una larga zona che si estende oltre il solco nella quale si nota l'influenza termica che ha modificato le caratteristiche del cristallo.

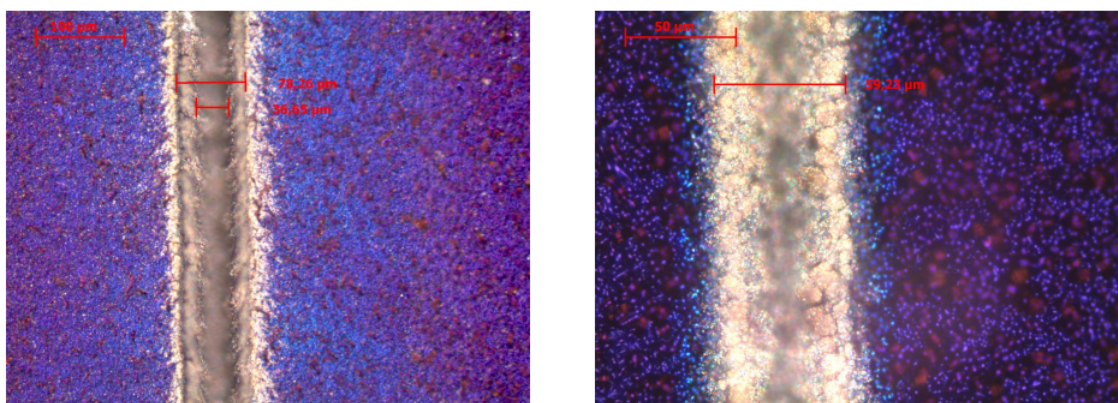


Figura 1.6: Solco scavato su c-Si mediante laser $Nd : YVO_4$ a 1064 nm nel regime del picosecondo. Tratto da [2]

Utilizzando invece un laser ultrafast come in figura 1.6, la quantità di materiale ridepositato è minima, così come la HAZ.

Nel caso dell'apertura del layer dielettrico ci si confronta col problema di mantenere intatte eventuali texturizzazioni presenti sulla superficie del silicio. Tali micro strutture vengono realizzate attraverso processi meccanici o chimici e aiutano ad aumentare l'efficienza della cella riducendo la riflessione della radiazione incidente. La figura 1.7 mostra come l'impiego di una sorgente ultraveloce si riveli efficace per questo tipo di lavorazioni (fonte [26]).

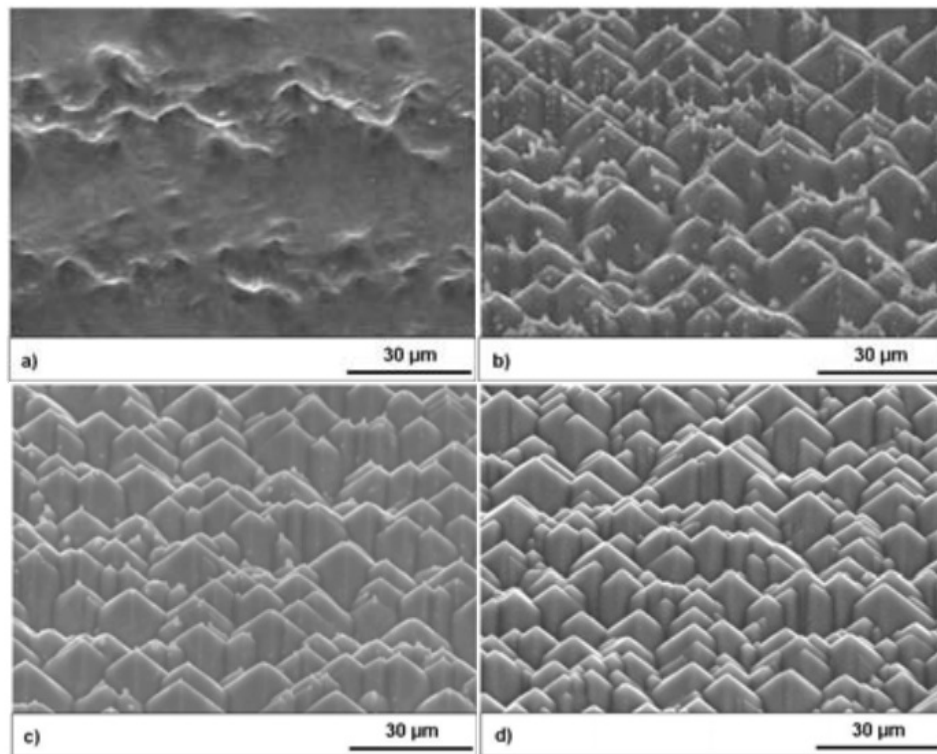


Figure 2: SEM images at the textured silicon surface after laser opening of the SiN_x layer with different lasers using the optimal parameters: a) $\lambda = 1064 \text{ nm}$, b) $\lambda = 532 \text{ nm}$, c) $\lambda = 355 \text{ nm}$ and d) femtosecond laser with $\lambda = 785 \text{ nm}$.

Figura 1.7: Immagine al SEM dell'interfaccia texturizzata del silicio dopo l'apertura del layer dielettrico (SiN_x) con differenti sorgenti. a) b) c) regime a nanosecondi, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\lambda = 355 \text{ nm}$. d) regime del femtosecondo, $\lambda = 785 \text{ nm}$.

1.3 Grandezze di interesse

Partendo dalla descrizione mediante funzione d'onda complessa di un'onda $U(\vec{r}, t) = U(\vec{r}) \exp(i2\pi\nu t)$, dove $U(\vec{r})$ è detta ampiezza complessa dell'onda ricaviamo le definizioni delle grandezze che sono utili nella descrizione del laser.

Intensità

L'intensità ottica $I(\vec{r}, t)$ e misurata in W/cm^2 nel sistema CGS indica il flusso di potenza che attraversa l'unità di superficie. La relazione fra ampiezza complessa e intensità dell'onda è

$$I(\vec{r}) = |U(\vec{r})|^2.$$

L'intensità può anche essere intesa come il modulo della media temporale del vettore di Poynting \vec{S} e si scrive:

$$I = |\vec{S}| = \left| \frac{1}{2} \vec{E} \times \vec{H}^* \right| = \frac{|E_0|^2}{2\eta},$$

dove con η si indica l'impedenza del mezzo $\eta = E_0/H_0$. Riferendoci invece al caso delle soluzioni dell'equazione di Helmholtz parassiale, il fascio gaussiano, l'intensità ottica $I(\vec{r})$ è una funzione delle coordinate cilindriche assiale e radiale z e ρ , rispettivamente

$$I(\rho, z) = I_0 \left[\frac{W_0}{W(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{W^2(z)} \right]$$

dove $W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}$ è detto raggio del fascio e I_0, W_0, z_0 sono costanti determinate dalle condizioni al contorno. Il raggio del fascio assume il valore minimo W_0 sul piano $z = 0$. W_0 è detto raggio del *waist* mentre il diametro del waist $2W_0$ è anche detto *spot size*. Valutando l'intensità sul piano del waist si ottiene:

$$I(\rho, 0) = I_0 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{W_0^2} \right].$$

Supponendo che il laser venga focalizzato sulla superficie del pezzo per ottenere un certo spot size, l'intensità incidente sulla superficie ha quindi una distribuzione a campana gaussiana: L'intensità decresce di un fattore $1/e^2$ alla distan-

za radiale $\rho = W_0$, ovvero l'86% della totale intensità incidente è contenuta in un cerchio di raggio W_0 .

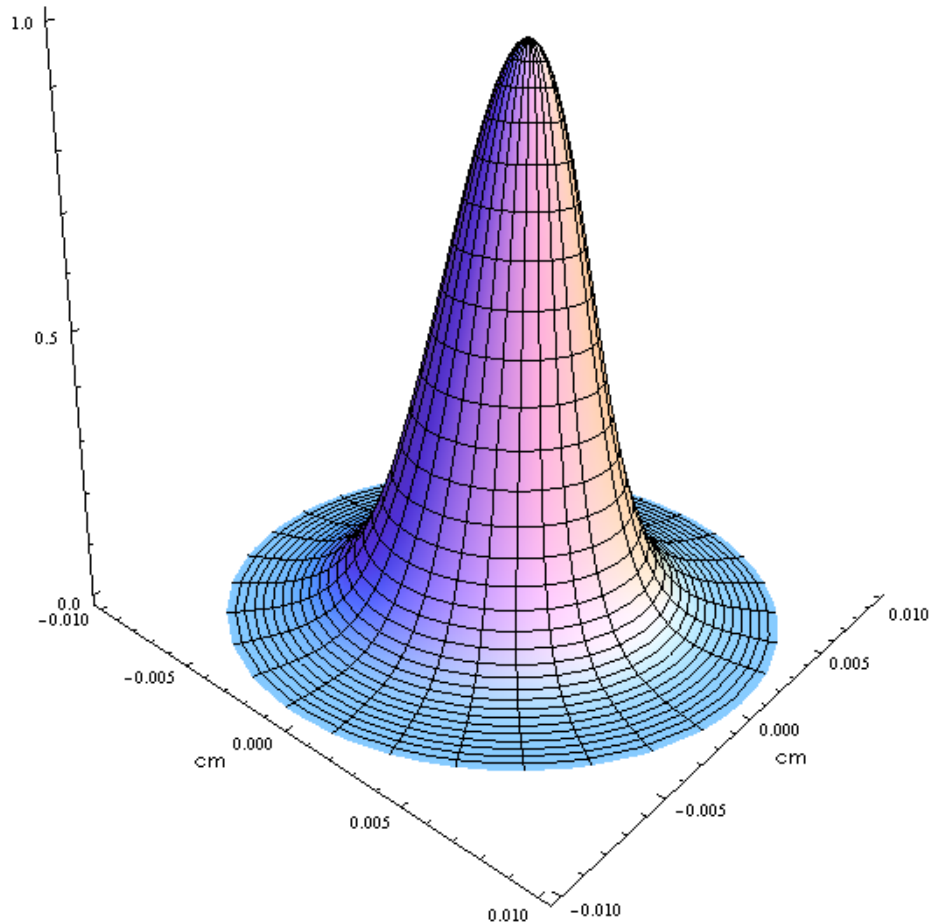


Figura 1.8: Profilo spaziale dell'intensità normalizzata $I(\rho, z)/I_0$ calcolata per $t = 0$. Raggio del waist $W_0 = 50 \mu\text{m}$.

Durata dell'impulso

Poichè siamo interessati ad operare il laser mediante impulsi consideriamo ora un impulso ottico con frequenza centrale ν_0 . La sua funzione d'onda complessa ha la forma

$$U(\vec{r}, t) = \mathcal{A}(\vec{r}, t) \exp(i2\pi\nu_0 t),$$

dove la funzione \mathcal{A} è l'involuppo complesso dell'impulso. Poichè siamo interessati solo alle caratteristiche temporali e spettrali, fisseremo una posizione \vec{r} e trascureremo le dipendenze spaziali. L'intensità ottica è sempre data da $I(t) =$

$|U(t)|^2 = |\mathcal{A}(t)|^2$. I profili temporali di intensità tipici possono essere di tipo Gaussiano $I(t) \propto \exp(-2t^2/\tau^2)$, Lorentziano $I(t) \propto 1/(1 + t^2/\tau^2)$ oppure di tipo secante iperbolica al quadrato $I(t) \propto \text{sech}^2(t/\tau)$. Quest'ultimo è il profilo che meglio descrive la forma degli impulsi generati da laser ultraveloci mode-locking. Il parametro τ è in relazione con la durata temporale dell'impulso e in particolare la relazione fra la durata FWHM τ_{pulse} dell'impulso (larghezza a mezza altezza, vedi figura 1.9) e il parametro τ per un impulso sech^2 è $\tau_{pulse} = 1.76\tau$.

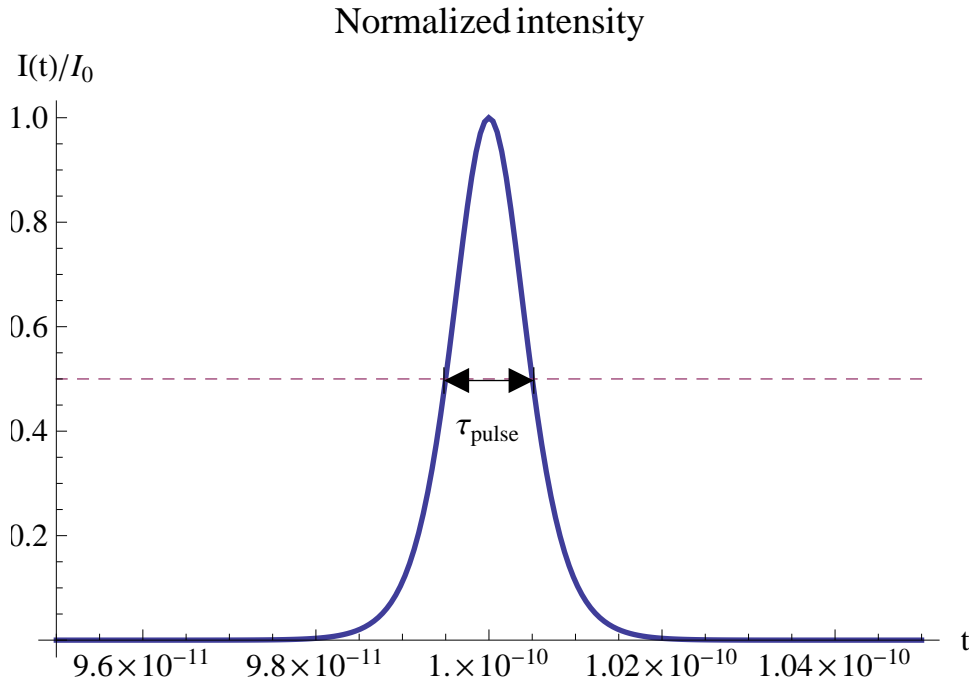


Figura 1.9: Profilo temporale sech^2 dell'intensità normalizzata $I(t)/I_0$. Durata $\tau_{pulse} = 100$ fs.

Nel dominio della frequenza l'impulso è descritto dalla sua trasformata di Fourier $V(\nu) = \int U(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt$ che è una funzione complessa nella variabile ν , ovvero $V(\nu) = |V(\nu)| \exp[i\psi(\nu)]$. L'ampiezza al quadrato $S(\nu) = |V(\nu)|^2$ è detta intensità spettrale, mentre $\psi(\nu)$ è la fase spettrale. Detta $\mathcal{A}(\nu) = \int \mathcal{A}(t) \exp(-i2\pi\nu t) dt$ la trasformata di Fourier dell'involuppo complesso, vale la relazione

$$\mathcal{A}(\nu) = V(\nu - \nu_0),$$

ovvero la trasformata dell'involuppo temporale corrisponde allo spettro dell'impulso riportato in banda base.

Inoltre, poichè $S(\nu)$ e $U(t)$ sono legate dalla trasformata di Fourier, l'ampiezza spettrale $\Delta\nu$ è inversamente proporzionale alla durata temporale τ_{pulse} . In parti-

colare per un impulso Gaussiano il prodotto di queste due grandezze assume il valore minimo $\Delta\nu \cdot \tau_{pulse} = 0.44$. Volendo esprimere l'ampiezza spettrale in termini di lunghezze d'onda si può fare uso della relazione:

$$\Delta\lambda = \frac{c}{\nu_0 - \Delta\nu/2} - \frac{c}{\nu_0 + \Delta\nu/2} = \frac{\lambda_0^2}{c} \frac{\Delta\nu}{1 - (\Delta\nu/2\nu_0)^2}.$$

Ad esempio un impulso di 100 fs con lunghezza d'onda centrale $\lambda_0 = 1028$ nm corrisponde ad un'ampiezza spettrale $\Delta\nu = 4.4$ THz o $\Delta\lambda \simeq 9$ nm.

Fluenza e energia dell'impulso

L'integrale temporale della funzione intensità fornisce il flusso di energia attraverso l'unità di area, ovvero la fluenza $F(t)$ (J/cm² nel sistema CGS):

$$F(\vec{r}) = \int_{t=-\infty}^{t=\infty} I(\vec{r}, t) dt.$$

Per ricavare la totale energia dell'impulso E_{pulse} è necessario integrare la fluenza su tutta la superficie S interessata dall'irraggiamento:

$$E_{pulse} = \int_S F(\vec{r}) dS.$$

1.4 La sorgente

Per poter efficacemente impiegare il laser ultraveloce come strumento per le microlavorazioni è necessario disporre di un modello matematico che sia in grado di fornire una previsione sugli effetti dell'irraggiamento e dare una indicazione di quali fenomeni fisici che sottostanno all'ablazione diventano dominanti quando si cambiano i parametri di funzionamento del laser: lunghezza d'onda, durata dell'impulso e fluenza.

Poichè il laser che avremo a disposizione sarà regolabile in un certo range su tutti questi parametri, una simulazione si rivela efficace nel determinare anzitempo quali siano i parametri ottimali per ottimizzare un dato processo su un certo tipo di materiale.

Il laser che avremo a disposizione nei nostri laboratori (figura 1.10) presenta le seguenti caratteristiche:

Pharos (LightConversion), laser pumped ytterbium fiber laser YB:KGW	
POTENZA MEDIA MASSIMA	> 6 W da 50 kHz ad 1 MHz.
RANGE DI DURATA DELL'IMPULSO	da 180 fs a 20 ps.
ENERGIA MASSIMA DELL'IMPULSO	1 mJ a 1kHz
FREQUENZA DI RIPETIZIONE DEGLI IMPULSI	da 50 kHz ad 1 MHz.
LUNGHEZZA D'ONDA CENTRALE	1028 nm
ARMONICHE DISPONIBILI	2 ^a e 3 ^a

Tabella 1.1: Parametri di funzionamento del laser Pharos



Figura 1.10: L'unità montata su un banco ottico.

1.5 Scelta del modello e implementazione

Siamo partiti dalla necessità di avere a disposizione uno strumento per la simulazione computazionalmente veloce e adattabile. Questo ci ha portati ad escludere tutti i lavori presentati in letteratura che includessero modelli a parametri liberi, nei quali alcune grandezze necessitano di un *fitting* attraverso dati sperimentali. L'idea è di ottenere delle equazioni che, a partire dalle costanti fisiche e ottiche del materiale e dalle caratteristiche del fascio, descrivano l'evoluzione delle grandezze di interesse durante e immediatamente dopo l'irraggiamento. A differenza dell'ottica classica lineare (equazioni di Maxwell) nella quale le caratteristiche ottiche del materiale sono delle costanti e determinano fenomeni quali assorbimento e riflessione, nel nostro caso, a causa dell'elevata intensità incidente sul pezzo, queste grandezze non possono più essere considerate costanti, ma sono proporzionali ad una qualche potenza della intensità stessa, cosicché gli stessi coefficienti di assorbimento e riflessione del materiale cambiano nell'arco dell'impulso. Come vedremo nel seguito, a giocare un ruolo fondamentale nell'interazione non lineare è il plasma di elettroni liberi che si forma quando gli elettroni delle *shell* più esterne, che sono quelli con energia di legame inferiore, vengono

strappati dall'azione del forte campo elettrico indotto dal laser. Questi elettroni, una volta liberi da legame col cristallo, sono in grado di assorbire ulteriormente l'energia dei fotoni del fascio e modificare così le caratteristiche ottiche complessive del mezzo durante l'impulso e negli istanti successivi. Studiare l'evoluzione del plasma, i meccanismi che governano la sua formazione e l'interazione che ha con la radiazione è il primo passo per comprendere la dinamica dell'ablazione. La conoscenza di questi fenomeni permette poi di determinare come e dove l'energia del fascio viene depositata all'interno del pezzo e conseguentemente qual è l'evoluzione termica a cui è sottoposto. I profili di temperatura raggiunti dal materiale vengono poi confrontati con le temperature di ablazione del materiale in esame e si determina così lo spessore di materiale ablato.

La scelta dell'ambiente nel quale implementare il codice per la soluzione delle equazioni è ricaduta su Mathematica 8.0, un ambiente per il calcolo numerico e simbolico molto potente, in grado di gestire intuitivamente l'annidamento di funzioni, dotato di numerosi metodi per la soluzione di sistemi di equazioni differenziali ordinarie e alle derivate parziali e per la creazione di grafici dinamici.

1.6 Limiti del modello

Dato che il modello si propone di tenere conto solo degli effetti dominanti ad alta intensità è valido soprattutto in regime di alta fluenza, ovvero quando l'intensità in gioco è tale da innescare fenomeni non lineari in grado di oscurare altri effetti pur sempre presenti. Per questo motivo, considerando durate dell'impulso dell'ordine del centinaio di femtosecondi, la fluenza minima entro la quale il modello è ragionevole è nell'ordine del J/cm^2 .

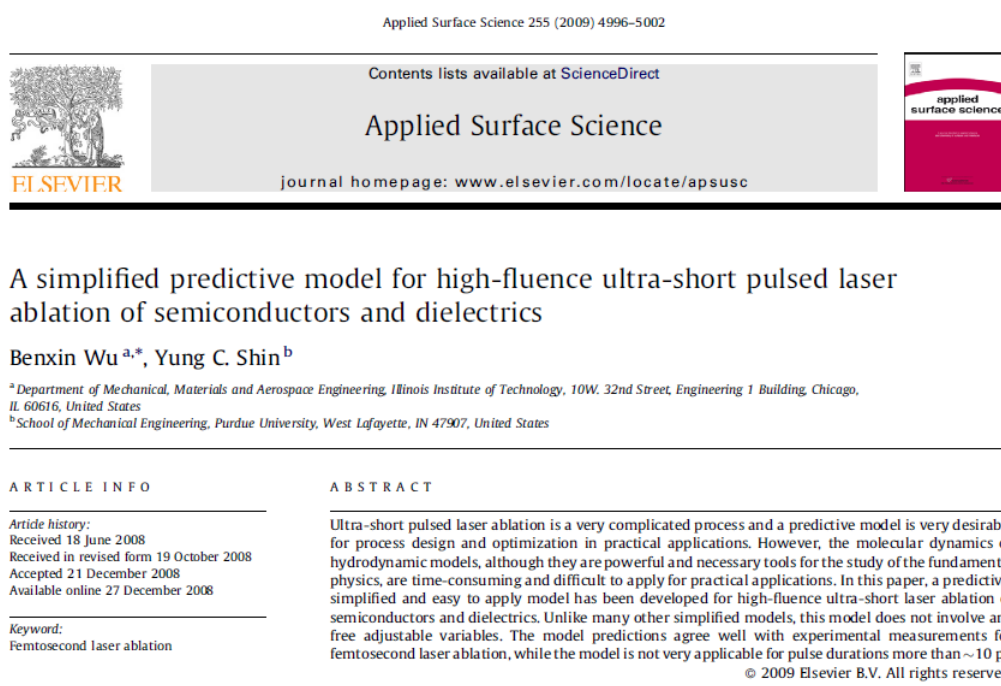
Ponendoci come obiettivo quello di utilizzare il laser al massimo delle sue possibilità, per ottenere la massima velocità di lavorazione, lo studio è improntato sull'analisi degli effetti del singolo impulso. Volendo infatti ablare un canale di una certa profondità in un materiale per mezzo di impulsi successivi, la massima velocità di lavorazione è data dal prodotto fra la massima frequenza di ripetizione degli impulsi f_{rep} e il raggio dello spot r_{spot} sul quale viene focalizzato il fascio²: $v_{tr} = f_{rep}2r_{spot}$. Si tratta quindi di determinare l'area massima dello spot (e quindi la larghezza del canale ottenibile) in grado di presentare una fluenza finale dopo un singolo impulso sufficiente ad indurre ablazione.

²Si fa l'ipotesi che non ci sia sovrapposizione fra gli spot (*overlap*). Nella realtà una certa percentuale di overlap viene sempre mantenuta in modo da garantire la continuità delle linee realizzate.

Per esigenze di semplicità e di rapidità di calcolo ci siamo limitati ad un modello fisico unidimensionale, nel quale l'unica dimensione di interesse è la direzione di propagazione del fascio, trascurando così la effettiva distribuzione dell'intensità sulla superficie di interazione. Tuttavia, una volta determinata la fluensa di soglia per l'ablazione, conoscendo il profilo spaziale della distribuzione di intensità è possibile ricavare un raggio efficace entro il quale la fluensa supera la soglia inducendo ablazione.

1.7 Fonti

Il punto di partenza per lo studio è stato il lavoro del 2009 di B.Wu e C. Shin [9].



Il modello da loro proposto per l'ablazione ultraveloce di semiconduttori e dielettrici prescinde dall'impiego di modelli idrodinamici e di dinamica molecolare presenti in altri lavori. Sebbene siano strumenti potenti e necessari per lo studio della fisica fondamentale, sono molto complessi e difficili da applicare nelle situazioni pratiche. Il modello elaborato da Wu e Shin si limita a cogliere i risultati fondamentali emersi da altri lavori e ad impiegarli limitatamente alle condizioni di partenza del problema. Per la maggioranza delle applicazioni pratiche, come le micro lavorazioni, dove la profondità di ablazione è l'aspetto fondamentale del problema, un modello numerico che sia semplice da applica-

re ma che allo stesso tempo fornisca predizioni ragionevolmente accurate sulla profondità di ablazione è di grande interesse.

Capitolo 2

Formulazione del modello

In questo capitolo presentiamo le equazioni che descrivono gli aspetti fondamentali della dinamica dell'interazione laser materia. Nella sezione 2.1 analizziamo quali sono le leggi che governano l'evoluzione della densità del plasma di elettroni liberi che si forma in seguito all'irraggiamento. Successivamente nella sezione 2.2 studiamo come l'intensità ottica dell'impulso si propaga all'interno del materiale, esaminando come il plasma di di elettroni liberi modifichi le caratteristiche di trasmissione e assorbimento ottico. Una volta ottenute le equazioni che descrivono come l'intensità si propaghi e venga assorbita dal materiale, nella sezione 2.3 utilizziamo questa informazione definendo una sorgente di calore in un modello termico del materiale per studiare i processi di diffusione e scambio di calore fra il plasma di elettroni e la struttura cristallina.

2.1 Dinamica dei portatori

Nel caso dell'ablazione laser dei materiali, il tasso di ablazione è direttamente legato all'assorbimento della luce nel materiale. L'assorbimento si può dividere in processi interbanda e processi intrabanda. I primi hanno luogo quando un elettrone è direttamente eccitato dall'assorbimento di un singolo fotone con energie più alta di quella dell'energia di *bandgap* e possono quindi effettuare una transizione. Se il bandgap del materiale è molto più grande dell'energia del fotone incidente come nel caso dielettrico, la sezione d'urto di tale processo lineare è molto piccola e il materiale manifesta trasparenza alla radiazione.

Nel caso di impulsi ultracorti ad alta intensità, al processo lineare di assorbimento si aggiungono altri meccanismi non lineari di creazione dei portatori liberi quali ionizzazione multifotone, tunneling e ionizzazione da impatto.

In ogni caso, quando gli elettroni si muovono dalla banda di valenza a quella di conduzione in seguito ad un processo interbanda, viene generata una coppia elettrone-lacuna. Queste coppie influenzano il processo di assorbimento attraverso transizioni intrabanda, che vanno sotto il nome di assorbimento dei portatori liberi. Poichè le transizioni intrabanda dipendono dal bandgap, la temperatura gioca un ruolo fondamentale sulla creazione di nuovi portatori. Inoltre la riflettività del materiale cambia in seguito ad impulsi laser molto intensi a causa della presenza di un plasma di elettroni liberi e questo fatto a sua volta influenza il numero di tali elettroni generati a causa dell'irraggiamento.

2.1.1 Ionizzazione multi-fotone (MPI)

Nel problema dell'irraggiamento con una sorgente a femtosecondi con lunghezza d'onda compresa fra il vicino IR (*infrared*) fino all'UV (*ultraviolet*) di materiali con ampio bandgap, un singolo fotone non ha energia sufficiente per far compiere ad un elettrone in banda di valenza con energia E_v una transizione verso la banda di conduzione con energia E_c . E' vera quindi la condizione:

$$E_{gap} > h\nu$$

dove h è la costante di Planck, ν è la frequenza centrale del laser e E_{gap} è l'energia di bandgap del materiale considerato.

In assenza di stati localizzati all'interno dell'energy gap (dovuti a difetti o trappole) la deposizione dell'energia deve avvenire attraverso un processo ottico non lineare. Questo fenomeno è stato descritto da Keldysh [3] nel 1965. In accordo con questo modello gli elettroni vengono promossi in banda di conduzione attraverso una combinazione di quella che viene comunemente chiamata ionizzazione multifotone (MPI, *multi photon ionization*) e ionizzazione per effetto tunnel. Nel primo caso è necessario l'assorbimento simultaneo di più fotoni per poter eccitare un elettrone in banda di valenza e questo fa sì che il tasso di ionizzazione risultante dipenda fortemente dall'intensità del laser. Infatti la probabilità di osservare m fotoni nell'area infinitesima dA , nell'intervallo infinitesimo temporale dt , è proporzionale a $I^m(r, t) dA dt$, dove la funzione $I(r, t)$ rappresenta l'intensità del laser. Il tasso di MPI si può esprimere come:

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{MPI} = \frac{1}{mh\nu} \sigma_m I^m,$$

indicando con σ_m la sezione d'urto dell'assorbimento a m -fotoni di un elettrone

in banda di valenza. Il numero m di fotoni necessario è dato dal più piccolo m intero che soddisfi la relazione $m h\nu > E_{gap}$ (figura 2.1a)

Il secondo processo di fotoionizzazione, la ionizzazione tunnel, si verifica in condizioni di irraggiamento molto alte, quando il campo elettrico del laser è sufficientemente alto da modificare sostanzialmente il potenziale Coulombiano del nucleo. La sovrapposizione dei due campi si traduce in una barriera di potenziale oscillante attraverso la quale gli elettroni possono sfuggire ai loro legami per effetto tunnel (figura 2.1b). Nei dielettrici questo meccanismo permette agli elettroni di valenza di passare in banda di conduzione in un tempo inferiore al periodo del laser.

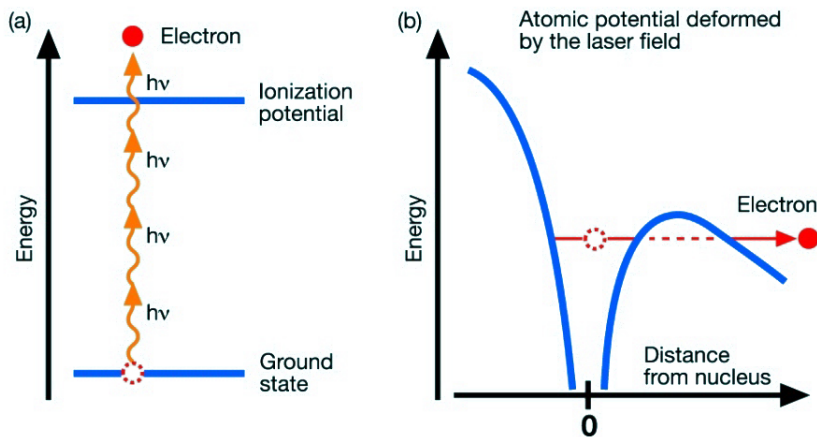


Figura 2.1: I meccanismi di fotoionizzazione: (a) multifotone, (b) tunnel.

La teoria di Keldysh sottolinea come MPI e tunneling non siano processi competitivi ma solo due casi limite dello stesso processo di ionizzazione. La transizione da ionizzazione multifotone a tunnel è caratterizzata dal parametro di Keldysh adimensionale γ :

$$\gamma = \tau_{tunnel}\omega = \frac{\omega\sqrt{2m^*E_{gap}}}{eE_0}$$

che indicativamente rappresenta il rapporto fra il tempo τ_{tunnel} necessario al tunneling attraverso la barriera di potenziale risultante e il periodo del campo elettrico $T = 2\pi/\omega$. Le quantità m^* e e sono la massa efficace e la carica dell'elettrone, mentre E_0 è l'ampiezza del campo elettrico del laser. Se $\gamma \ll 1$ l'elettrone ha tempo sufficiente per il tunnel prima che il campo elettrico cambi segno e ampiezza (figura 2.2c). In questa situazione limite il processo dominante è il tunneling.

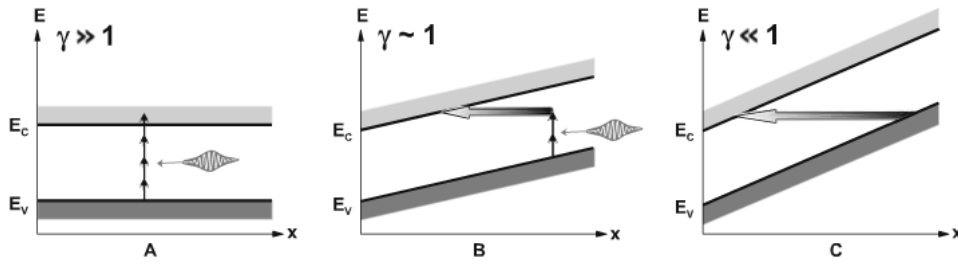


Figura 2.2: Diagramma a bande di un solido sottoposto a irraggiamento laser ad alta intensità. Il gradiente del potenziale è dovuto all'azione del campo elettrico incidente. Tratto da [27].

Calculated photoionization rates as a function of laser intensity for $\lambda_0 = 800$ nm in quartz ($\mathcal{E}_g = 9$ eV). MPI is 6-photon-ionization with a rate $\sigma_6 I^6$ and $\sigma_6 = 2.1 \times 10^{-47} \text{ cm}^9 \text{ s}^{-1} \text{ W}^{-5}$

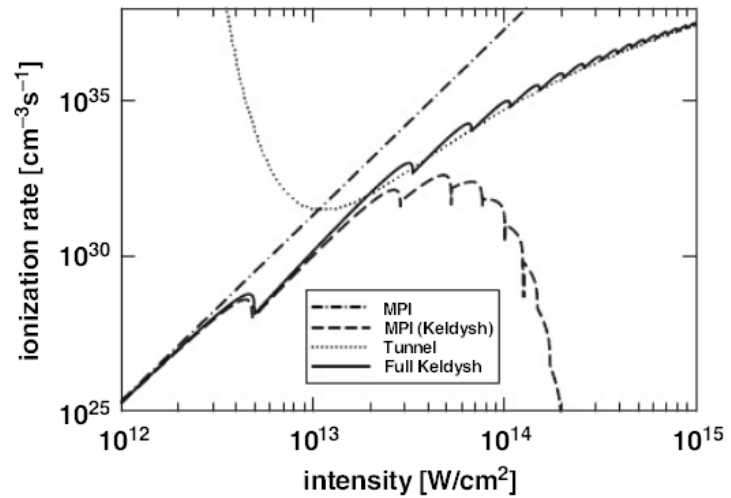


Figura 2.3: Tasso di fotoionizzazione nel quarzo (SiO_2) in funzione dell'intensità del laser a 800 nm. Tratto da [27].

Viceversa se $\gamma \gg 1$ l'elettrone ha tempo per compiere molte oscillazioni nel potenziale di legame e la MPI gioca il ruolo dominante nel processo di ionizzazione (figura 2.2a).

In figura 2.3 sono rappresentati in grafico i tassi di ionizzazione calcolati mediante il modello di Keldysh globale (Full Keldysh), il modello di Keldysh nei due casi limite $\gamma \ll 1$ (Tunnel) e $\gamma \gg 1$ (MPI Keldysh), e un semplice modello di assorbimento multifotone (MPI) per il quarzo irradiato a 800 nm. Il modello semplificato MPI è accurato per basse intensità, per intensità crescenti il contributo di ionizzazione per effetto tunnel influisce maggiormente sul tasso di ionizzazione, rendendo il modello MPI meno affidabile.

2.1.2 Assorbimento degli elettroni liberi (FCA)

Una volta eccitato in banda di conduzione un elettrone è in grado di guadagnare ulteriore energia assorbendo altri fotoni incidenti, muovendosi verso stati energetici più alti. Il coefficiente di assorbimento α_{fca} di tale plasma di elettroni, ovvero l'inverso dello spessore di penetrazione, dipende dalla parte immaginaria dell'indice di rifrazione κ (noto anche come *extinction coefficient*) secondo $\alpha_{fca} = 2\omega\kappa/c_0$, dove c_0 è la velocità della luce nel vuoto. L'indice di rifrazione complesso, $\tilde{n} = n + i\kappa$, è legato alla funzione dielettrica del plasma $\tilde{\epsilon}$ da

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}. \quad (2.1)$$

Utilizzando il modello di Drude per esprimere $\tilde{\epsilon}$ si trova l'espressione della funzione dielettrica per il plasma di elettroni liberi (vedi appendice B):

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_g - \frac{n_e}{n_{cr}} \left(\frac{1}{1 + i\frac{1}{\omega\tau_d}} \right) \quad (2.2)$$

dove ϵ_g è la costante dielettrica del mezzo non eccitato, τ_d è il tempo di smorzamento di Drude e n_{cr} è la densità critica del plasma (cm^{-3}) e vale:

$$n_{cr} = \omega^2 \frac{\epsilon_0 m^*}{e^2},$$

dove con ϵ_0 si indica la costante dielettrica del vuoto. Queste grandezze giocano un ruolo fondamentale nell'interazione delle onde elettromagnetiche con il plasma. Infatti indice di rifrazione, riflessione, trasmissione e assorbimento del plasma sono tutte grandezze ricavabili a partire dalla funzione dielettrica.

2.1.3 Ionizzazione a valanga

La ionizzazione a valanga (AI) è il risultato di FCA seguito da ionizzazione da impatto: quando l'energia di un elettrone in banda di conduzione eccede l'energia minima della banda di conduzione di più di un energy gap, può ionizzare un altro elettrone dalla banda di valenza, con il risultato di avere due elettroni eccitati al minimo della banda di conduzione. Questi elettroni possono nuovamente assorbire energia dal campo elettromagnetico del laser attraverso FCA e, una volta assorbita energia sufficiente, collidere nuovamente con altri elettroni in banda di valenza. Questo processo può continuare fintanto che è presente il campo elettromagnetico del laser e comporta quella che viene definita valanga elettronica.

Poichè la crescita in questo processo è esponenziale, in un dielettrico il tasso di ionizzazione si può esprimere nella forma:

$$\left(\frac{\partial n_e}{\partial t}\right)_{AI} = G_{avalanche,diel} = \beta(E_0) n_e$$

dove n_e è la densità di portatori liberi e E_0 l'ampiezza del campo elettrico e β è detto parametro di impatto. La dipendenza di β dal campo elettrico è difficile da derivare perchè β contiene informazioni su due processi fisici: assorbimento degli elettroni liberi e ionizzazione da impatto. Nello sforzo di trovare un approccio analitico al problema sono stati proposti diversi modelli. Il modello che sfrutteremo viene detto modello di *flux-doubling* [5, 28] e si basa su tre ipotesi:

- non appena un elettrone acquisisce un'energia cinetica critica ionizza un secondo elettrone e l'energia in eccesso viene equamente distribuita fra partner della collisione.
- il profilo di distribuzione nell'energia degli elettroni rimane invariato durante l'impulso.
- l'energia del fotone è sufficientemente più piccola dell'energia di bandgap.

Questo modello fornisce un parametro di impatto proporzionale al quadrato del campo elettrico, ovvero:

$$\beta(E) = \alpha I,$$

quindi il tasso di ionizzazione a valanga risulta:

$$G_{avalanche,diel} = \alpha I n_e.$$

Per la trattazione analitica del modello di flux-doubling si veda l'appendice B. Nel caso del silicio invece è conveniente [9, 8] esprimere il tasso di moltiplicazione a valanga in una forma dipendente dalla temperatura T_e degli elettroni:

$$G_{avalanche,semic} = \delta n_e = 3.6 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-1.5E_g}{k_B T_e}\right) n_e$$

Si noti che per avere ionizzazione a valanga è necessario che alcuni elettroni siano già presenti in banda di conduzione, per servire da "semi" per il processo a valanga. Questi elettroni possono essere prodotti ad esempio per fotoionizzazione oppure venire forniti da stati trappola indotti da difetti del cristallo o impurità.

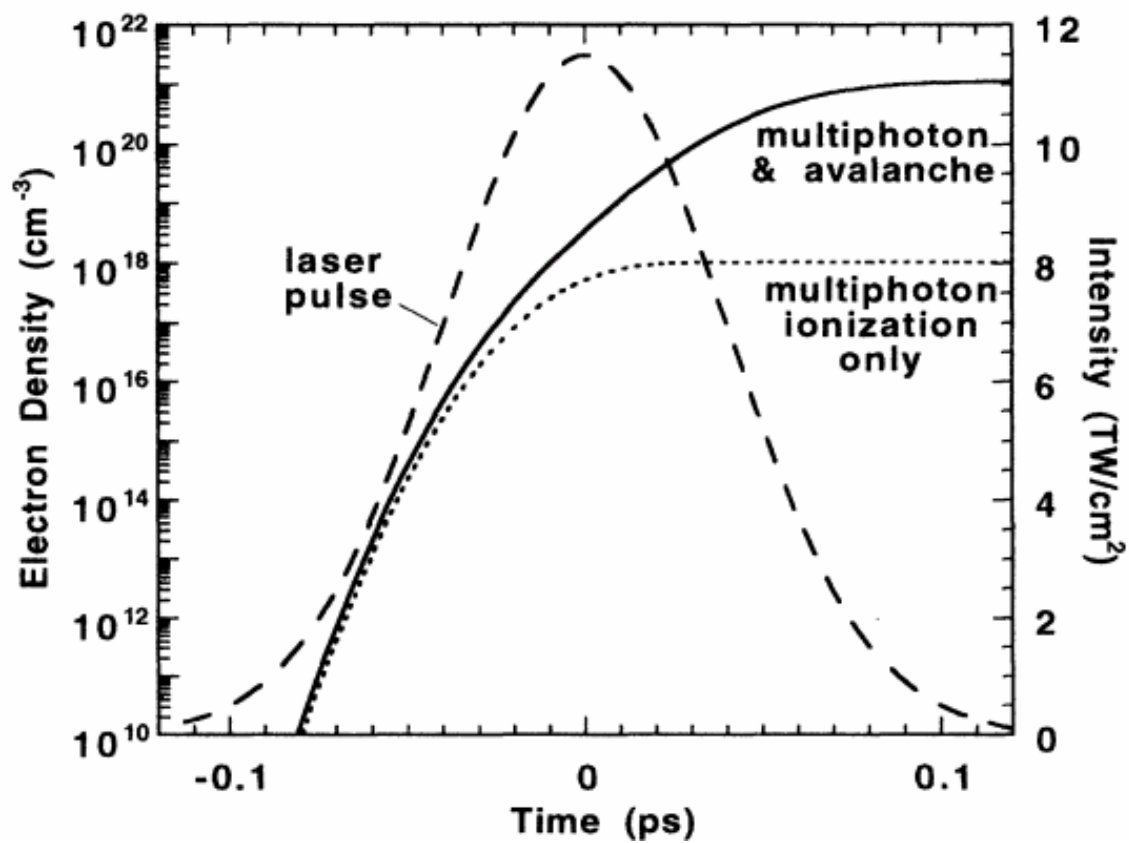


Figura 2.4: Simulazione dell'evoluzione degli elettroni liberi per un impulso di 100 fs, 1053 nm con intensità di picco di 11.7 TW/cm² su silice fusa. In evidenza i contributi di ionizzazione multifotone e valanga. Tratto da [6]

Per impulsi laser di durate differenti, la frazione di MPI rispetto ad AI cambia. MPI contribuisce ad una frazione più grande della densità elettronica in regime di impulsi corti mentre AI domina il processo per impulsi più lunghi [5]. A parità di energia per impulso, un impulso più corto ha più probabilità di avviare processi multifotone perchè mette in campo un'intensità più alta. Anche per alti tassi di MPI questa resta temporalmente localizzata nel picco dell'impulso e gli elettroni prodotti servono da seme per la successiva valanga. Dopo il passaggio del picco la MPI diventa ininfluente. Questo giustifica la scrittura di un'equazione di rate per descrivere l'evoluzione della valanga di elettroni:

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \beta(I)n_e + P(I) \quad (2.3)$$

dove si sono evidenziati i contributi di valanga e di fotoionizzazione $P(I)$, entrambi dipendenti dall'intensità. Le considerazioni fatte sopra ci suggeriscono che per trovare una soluzione della 2.3 possiamo considerare i due processi separati. Ricaviamo quindi il numero di elettroni prodotti da un impulso Gaussiano di durata τ (FWHM):

$$I(t) = I_0 \exp(-4 \ln 2 t^2 / \tau^2),$$

è dato approssimativamente da:

$$n_e = n_{e0} \exp \left[\int_0^\infty \beta dt \right] = n_{e0} \exp \left[\frac{\alpha I_0 \tau}{4} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \right],$$

dove $n_{e0} = \int_{-\infty}^\infty P(I) dt$ è il numero totale di elettroni prodotti per MPI. La fluena totale dell'impulso è

$$F = \frac{I_0 \tau}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2}$$

e quindi la fluena che corrisponde ad una densità critica di elettroni n_{cr} è data da:

$$F_{cr} = \frac{I_0 \tau}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} = \frac{2}{\alpha} \ln \left(\frac{n_{cr}}{n_{e0}} \right). \quad (2.4)$$

Ragionando per una data energia di impulso, dato che n_{e0} cresce rapidamente con l'intensità, l'equazione 2.4 sottolinea come la fluena di soglia diminuisca al diminuire della durata dell'impulso, perchè la valanga elettronica successiva al picco diventa meno importante. Il raggiungimento della densità critica

di plasma n_{cr} è preso come riferimento teorico per identificare una condizione di danneggiamento macroscopico del materiale.

Al limite, quando si verifica la condizione $n_{cr} = n_{e0}$ la fotoionizzazione è responsabile da sola del breakdown dielettrico e questo corrisponde ad una fluensa di soglia tale che il termine $F_{cr}\alpha/2$ sia molto piccolo. In altre parole, dato che la MPI produce frazioni di densità elettronica sempre più grandi riducendo progressivamente la durata dell'impulso, la soglia di danneggiamento per impulsi corti deve avvicinarsi asintoticamente alla fluensa per la quale la sola MPI è in grado di produrre una densità critica n_{cr} .

2.1.4 Ricombinazione

Una volta che un elettrone ha effettuato una transizione in banda di conduzione esso vi rimane per un tempo che dipende da quali canali di ricombinazione sono possibili. Nel caso di un semiconduttore a bandgap indiretto come il silicio, la ricombinazione diretta radiativa è un processo poco probabile, in quanto l'elettrone necessita della presenza di un fonone per fare una transizione verso una banda con un diverso modulo del vettore d'onda k . La presenza di stati trappola però può favorire processi di ricombinazione di tipo SRH sia radiativi che non radiativi, ma il processo dominante di ricombinazione nelle condizioni di alta iniezione che induce l'irraggiamento laser è la ricombinazione Auger [8].

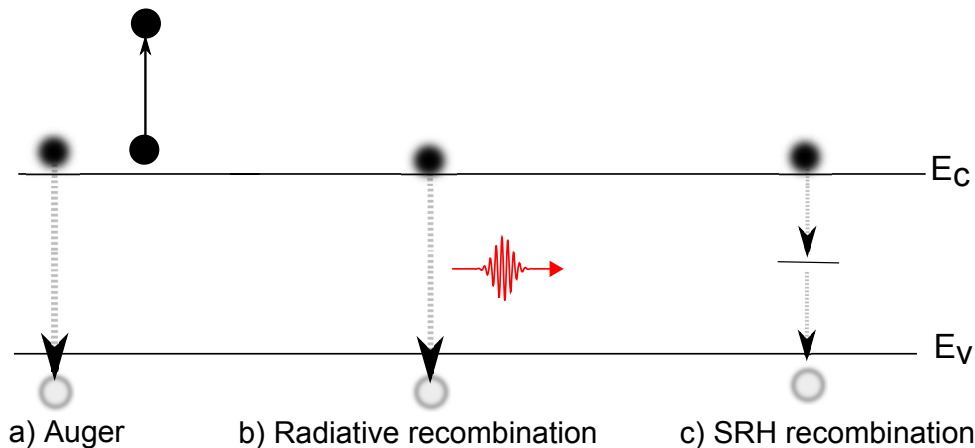


Figura 2.5: Da sinistra a destra: ricombinazione Auger, ricombinazione diretta radiativa, ricombinazione SRH

La ricombinazione Auger è un processo nel quale un elettrone e una lacuna ricombinano in una transizione interbanda, ma l'energia, anzichè ad un fotone, viene ceduta ad un altro portatore libero. Ricaviamo ora un'espressione per il tasso di ricombinazione Auger, che chiameremo R_{aug} . Innanzitutto consideriamo

una transizione diretta interbanda: poichè entrambi i tipi di portatori devono essere presenti nel processo di ricombinazione, il tasso deve essere proporzionale al prodotto di n e p . Inoltre, in condizioni di equilibrio termico il tasso di ricombinazione deve essere uguale a quello di generazione dato che non c'è ricombinazione o generazione netta. Essendo $np = n_i^2$ in condizioni di equilibrio termico, il tasso di ricombinazione netto *band-to-band* R_{b-b} può essere espresso come:

$$R_{b-b} = b(np - n_i^2)$$

dove b è una costante (detta costante di ricombinazione bimolecolare).

L'espressione per la ricombinazione Auger è simile a quella intrabanda ma deve includere la densità di elettroni o lacune che ricevono l'energia rilasciata dall'annichilazione elettrone-lacuna:

$$R_{auger} = C_n n(np - n_i^2) + C_p p(np - n_i^2)$$

I due termini corrispondono ai due tipi di meccanismi possibili: cessione dell'energia di ricombinazione ad un elettrone o ad una lacuna. In condizioni di alta iniezione $n \simeq p \gg n_i$ e quindi il tasso di ricombinazione si può scrivere $R_{auger} \simeq C n_e^3$, nell'ipotesi che $C_n = C_p = C$. Sotto queste ipotesi è conveniente riscrivere il tasso di ricombinazione nella forma

$$R_{auger} \simeq \frac{n_e}{\tau_{aug}}$$

dove si definisce il tempo di vita dell'elettrone

$$\tau_{aug} = 1/Cn_e^2,$$

che evidenzia come al crescere della densità di portatori liberi il tempo di vita di tali portatori decresca in ragione dell'aumento di probabilità delle interazioni Auger. Si è tuttavia sperimentato un limite inferiore del tempo di vita nell'ordine del picosecondo che viene raggiunto per alte densità di portatori liberi. Ciò è dovuto ad effetti di *screening* Coulombiano dei portatori presenti per densità superiori a 10^{21}cm^{-3} che frenano il processo Auger. [10]. Il tasso di ricombinazione viene quindi riscritto tenendo conto di questo fenomeno di saturazione, considerando un tempo di vita Auger efficace $\tau_{aug,eff}$:

$$R_{auger} \simeq \frac{n_e}{\tau_{aug,eff}} = \frac{n_e}{\tau_0 + \frac{1}{Cn_e^2}}$$

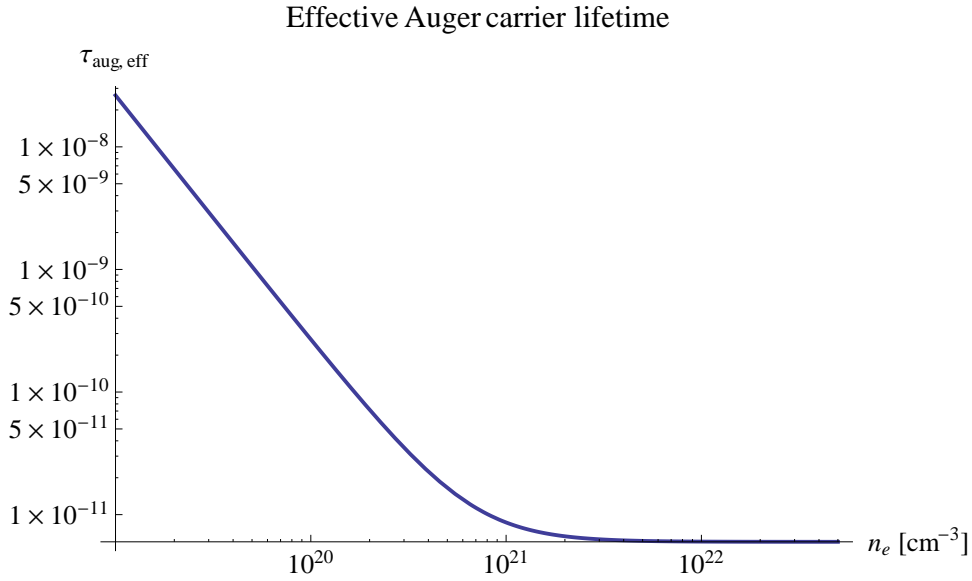


Figura 2.6: Effetto di saturazione del tempo di vita nella ricombinazione Auger

dove τ_0 è il valore minimo al quale satura il tempo di vita. In figura 2.6 viene mostrata la dipendenza del tempo di vita dei portatori dalla densità degli stessi.

Nei dielettrici si fa l'ipotesi che il processo di ricombinazione dominante sia SRH non radiativo: i portatori si ricombinano attraverso stati trappola e "rilasano" nello stato diseccitato cedendo energia al cristallo nella creazione di uno o più fononi [8] in un tempo di rilassamento τ_r . Sotto questa ipotesi il tasso di ricombinazione si scrive:

$$R_{SHR} = \frac{n_e}{\tau_r}$$

2.1.5 Equazione di rate

Mettendo assieme i contributi di generazione e di ricombinazione visti finora possiamo scrivere l'equazione di rate degli elettroni:

$$\frac{\partial n_e(z, t)}{\partial t} = \left\{ \left[\alpha_0 + \frac{1}{m} \sigma_m I(z, t)^{m-1} \right] \frac{I(z, t)}{h\nu} + G_{AI} \right\} \frac{n_a - n_e(z, t)}{n_a} - R \quad (2.5)$$

dove n_a è la densità atomica del materiale, R il tasso di ricombinazione e α_0 il coefficiente di assorbimento lineare. Per calcolare la densità atomica del materiale è sufficiente conoscerne densità ρ_0 e massa molare M_{mol} e sfruttare la relazione:

$$n_a = \rho_0 N_A / M_{mol},$$

dove N_A è il numero di Avogadro. I termini sorgente sono corretti dal fattore $(n_a - n_e)/n_a$ per tenere conto dello svuotamento di centri di ionizzazione (ovvero atomi neutri che costituiscono il serbatoio della banda di valenza) durante il processo di ionizzazione. In condizioni di completa ionizzazione $n_e = n_a$ i termini sorgente vengono annullati in quanto non ci sono ulteriori atomi da ionizzare. Questa ipotesi va sotto il nome di "ipotesi di singola ionizzazione": ogni atomo fornisce al massimo un elettrone di conduzione, facendo l'ipotesi che le energie di legame dell'atomo singolarmente ionizzato siano sufficientemente alte da impedire ulteriori ionizzazioni.

La lunghezza d'onda alla quale tutti i parametri ottici vengono calcolati nelle simulazioni è di 800 nm. Di conseguenza nel silicio dovremo includere fotoionizzazione a singolo e doppio fotone, mentre nell'ossido di alluminio il processo di fotoionizzazione dominante è MPI a 6 fotoni. Scriviamo ora le equazioni di rate per gli elettroni nel caso specifico dei materiali di test usati nelle simulazioni.

Silicio

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \left[\left(\sigma_1 + \frac{1}{2} \sigma_2 I \right) \frac{I}{h\nu} + \delta n_e \right] \frac{n_a - n_e}{n_a} - \frac{n_e}{\tau_0 + \frac{1}{C n_e^2}}$$

Ossido di Alluminio

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \left[\alpha I n_e + \sigma_6 I^6 \right] \frac{n_a - n_e}{n_a} - \frac{n_e}{\tau_r}$$

2.2 Propagazione del fascio

2.2.1 Effetto dei portatori liberi sulla riflessione

Quando la densità di elettroni liberi raggiunge nel materiale un valore prossimo alla densità critica si manifesta riflessione da parte del plasma all'interfaccia. A partire dall'equazione di Drude per la funzione dielettrica (2.2), si può ricavare il coefficiente di trasmissione attraverso le formule di Fresnel per il caso di incidenza normale e mezzo con perdite ($\kappa > 0$) [7]:

$$T = \left| \frac{4n}{(n+1)^2 + \kappa^2} \right|. \quad (2.6)$$

Utilizzando la 2.1 e la 2.2 nella 2.6 si ricava l'andamento del coefficiente di trasmissione in funzione della densità di elettroni liberi come in figura 2.7.

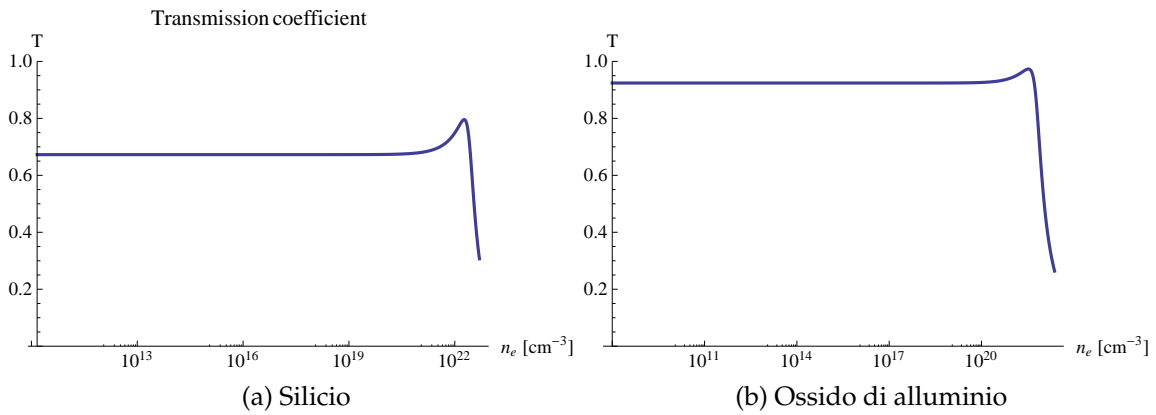


Figura 2.7: Coefficiente di trasmissione in funzione della densità di portatori liberi

Finchè non la densità non si avvicina a valori critici il materiale presenta caratteristiche di riflessione immutate rispetto al materiale non eccitato. Si noti come l'ossido di alluminio risulti trasparente con trasmissività prossima all'unità quando il materiale è poco eccitato. Al crescere del numero di elettroni liberi il materiale presenta un picco massimale di trasmissività per poi crollare per valori di densità più alti, indicando come il plasma abbia raggiunto una densità tale da assumere le caratteristiche di riflessione proprie di un metallo.

La posizione del picco è determinata dalla densità critica del plasma, che a sua volta dipende solo dalla lunghezza d'onda del laser impiegata ($n_{cr} = 1.7 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ a 800 nm). Il prodotto $\omega\tau_d$ governa invece la profondità del minimo di riflessione: in condizione di plasma molto smorzato, $\omega\tau_d \leq 1$ si ha un picco poco pronunciato e una derivata più lenta dopo il picco mentre viceversa in un plasma debolmente smorzato, $\omega\tau_d \gg 1$ con un picco che tende all'unità e con un rapido crollo successivo della trasmissività. In letteratura non vengono fornite per τ_d espressioni analitiche valide nelle condizioni di alta iniezione e alte temperature in cui viene portato il plasma ed anche le stime sperimentali relative a diversi tipi di materiale sono scarse, tuttavia è possibile utilizzare il parametro per meglio adattare il modello alla realtà delle prove sperimentali. Una stima iniziale del tempo di rilassamento $\tau_d \sim 1$ fs è giustificata dallo studio [29], i cui risultati sono riportati in figura 2.8.

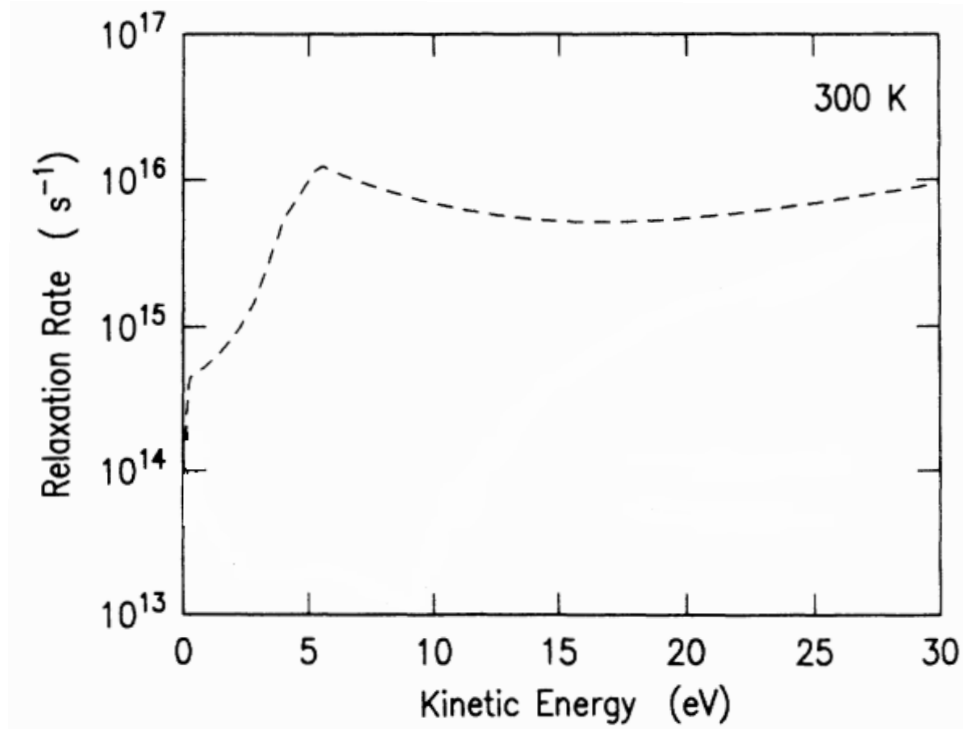


Figura 2.8: Tasso di rilassamento ($1/\tau_d$) degli elettroni in funzione della loro energia in SiO_2 . Tratto da [29].

2.2.2 Assorbimento non lineare

Come abbiamo visto in 2.1.2, la presenza di un plasma di elettroni liberi che si forma all'interfaccia del materiale fa mutare le proprietà ottiche del mezzo. Sfruttando il modello di Drude questo effetto si traduce in una funzione dielettrica complessa $\tilde{\epsilon}$ i cui valori dipendono dalla densità del plasma stesso. Dunque, poiché le caratteristiche di propagazione, riflessione e assorbimento dipendono dalla funzione dielettrica, ci aspettiamo che le costanti ottiche del materiale evolvano congiuntamente all'impulso, modificandone le caratteristiche.

Per luce monocromatica, l'equazione di Helmholtz delle onde per le ampiezze complesse $U(\vec{r})$:

$$\nabla^2 U + k^2 U = 0$$

rimane valida, a patto di considerare un numero d'onda k a valori complessi. Per k valgono le relazioni:

$$k = \omega \sqrt{\epsilon_0 \tilde{\epsilon} \mu_0} = k_0 \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (2.7)$$

dove $k_0 = \omega/c_0$ è il numero d'onda nel vuoto. Come risultato della parte immaginaria di k , un'onda piana con ampiezza complessa $U(\vec{r}) = A \exp(-jkz)$ che si propaga nel mezzo nella direzione z manifesta una variazione in ampiezza oltre che all'usuale rotazione della fase. Infatti scomponendo il numero d'onda nelle sue parti reale e immaginaria nel modo:

$$k = \beta - j\frac{1}{2}\alpha \quad (2.8)$$

e sostituendo nell'esponente dell'onda piana, si ottiene:

$$U = A \exp(-\frac{1}{2}\alpha z) \exp(-j\beta z)$$

Per $\alpha > 0$, condizione che corrisponde ad avere assorbimento nel mezzo, l'inviluppo A dell'onda piana originale è attenuato di un fattore $\exp(-\frac{1}{2}\alpha z)$, cosicché l'intensità, che è proporzionale a $|U|^2$, è attenuata di un fattore $\exp(-\alpha z)$. Il coefficiente α si configura dunque come un coefficiente di assorbimento e fornisce una giustificazione per l'utilizzo della legge di Lambert-Beer nel contesto della determinazione dell'assorbimento dell'intensità luminosa da parte dei materiali:

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$$

Quindi combinando la 2.7 e la 2.8 e facendo uso della relazione fra numero d'onda nel vuoto k_0 e lunghezza d'onda nel vuoto, $k_0 = 2\pi/\lambda_0$, si ottiene l'espressione per il coefficiente di assorbimento non lineare dovuto agli elettroni liberi:

$$\alpha_{fca} = \frac{4\pi}{\lambda_0} \text{Im}[\sqrt{\tilde{\epsilon}}], \quad (2.9)$$

dove con Im si è indicata la parte immaginaria. Nel nostro modello il coefficiente di assorbimento non è una costante ma varia in funzione della densità di elettroni liberi. In particolare più denso è il plasma più c'è assorbimento dell'intensità incidente. In figura 2.9 l'espressione 2.9 viene calcolata in funzione della densità di elettroni liberi per mettere in evidenza tale caratteristica di assorbimento. Questo è uno degli aspetti cruciali nell'utilizzo di impulsi ultraveloci: la creazione di un plasma fortemente assorbente permette di confinare la deposizione di tutta l'energia dell'impulso in uno strato molto sottile in prossimità della superficie del materiale.

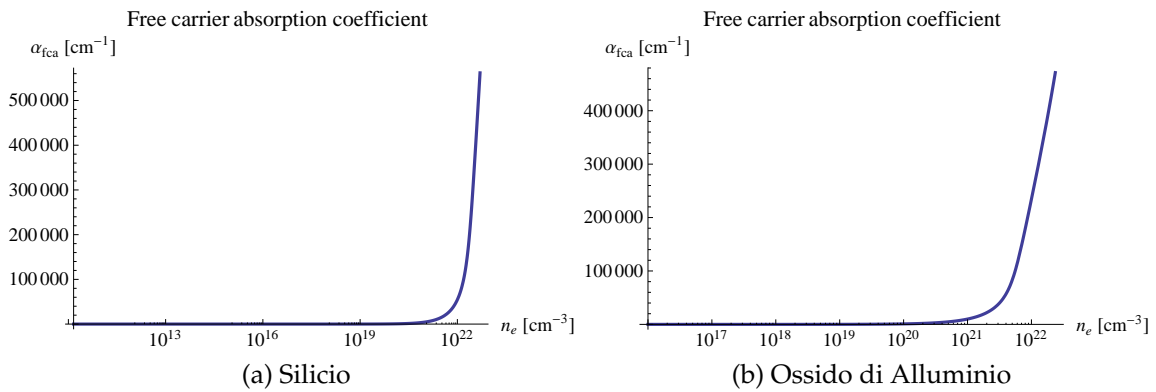


Figure 2.9: Coefficiente di assorbimento α_{fca} in funzione della densità di portatori liberi

Un secondo aspetto molto importante nell'utilizzo di impulsi ultraveloci è che possiamo indurre assorbimento ottico in un mezzo che presenta trasparenza alla lunghezza d'onda impiegata. Si noti infatti il caso dell'ossido di alluminio in figura 2.9b che passa da valori di assorbimento prossimi allo zero a valori per densità critiche confrontabili con quelli di un metallo.

2.2.3 Equazione di propagazione

Nelle ipotesi fatte di onda piana e propagazione lungo l'asse z perpendicolare alla superficie, l'equazione differenziale che descrive la propagazione nel mezzo si scrive:

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = - \left[\frac{n_a - n_e}{n_a} (\alpha_0 + \sigma_m I(z, t)^{m-1}) + \alpha_{fca}(z, t) \right] I(z, t)$$

dove l'assorbimento degli elettroni liberi è rappresentato dal termine spazio e tempo variante α_{fca} . L'equazione sopra esprime il fatto che l'energia depositata dal laser viene utilizzata per ionizzare nuovi atomi oppure viene ceduta al plasma di elettroni liberi. Al pari dell'equazione 2.5 si include il termine di correzione per tenere conto dello svuotamento dei centri di ionizzazione. Scriviamo ora le equazioni di propagazione nei casi specifici di studio.

Silicio

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = - \left[\frac{n_a - n_e}{n_a} (\alpha_0 + \sigma_2 I(z, t)) + \alpha_{fca}(z, t) \right] I(z, t)$$

Ossido di Alluminio

$$\frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = - \left[\frac{n_a - n_e}{n_a} \sigma_6 I(z, t)^5 6h\nu + \alpha_{fca}(z, t) \right] I(z, t)$$

2.3 Diffusione del calore

2.3.1 Temperatura di separazione

In letteratura sono stati proposti diversi fenomeni fisici per spiegare i meccanismi fondamentali che sottostanno alla rimozione del materiale sottoposto ad un impulso laser ultraveloce, quali spallazione [14], esplosione Coulombiana [8], esplosione di fase e frammentazione [15]. In regime di elevata fluensa ($> 1 \text{ J/cm}^2$) evidenze suggeriscono che il meccanismo dominante sia un processo che va sotto il nome di *Critical Point Phase Separation (CPPS)* [11].

In figura 2.10 vengono rappresentate in un piano densità-temperatura le traiettorie simulate di un target di alluminio sottoposto ad irraggiamento ultraveloce. Il materiale viene suddiviso in celle numerate in numero crescente a partire dalla superficie di interazione e l'evoluzione dello stato termodinamico di ogni cella viene calcolato attraverso un'equazione di stato. Inizialmente il materiale si trova nello stato a riposo con temperatura ambiente e densità normale (ρ_0, T_{amb}) . Dopo l'irraggiamento iniziale e la formazione del plasma di elettroni, ma prima che ci sia separazione delle fasi, il materiale subisce un riscaldamento pressochè isocoro durante l'impulso, raggiungendo la massima temperatura $(\rho_0, T_{amb}) \rightarrow (\rho_0, T_1)$. A questo punto il processo di raffreddamento/espansione avviene con delle traiettorie nel piano $T-\rho$ che seguono approssimativamente una legge del tipo $T \propto \rho^{2/3}$. Per ricavare le traiettorie termodinamiche nel diagramma di fase, si è fatto uso dell'equazione di stato QEOS (quotidian equation of state) [19], che lega le variabili termodinamiche del materiale e del plasma che si sviluppa in seguito all'irraggiamento.

Se la temperatura raggiunta a seguito del riscaldamento iniziale T_1 è superiore alla temperatura di separazione T_{sep} , nella successiva fase il materiale entra nella zona termodinamicamente instabile in prossimità del punto critico CP, formando uno strato di transizione instabile di bolle e gocce. Tutto il materiale che si trova al di sopra di questo strato viene ablatato, mentre ciò che è al di sotto ricondensa sul target.

La temperatura di separazione può essere messa in relazione con la tempera-

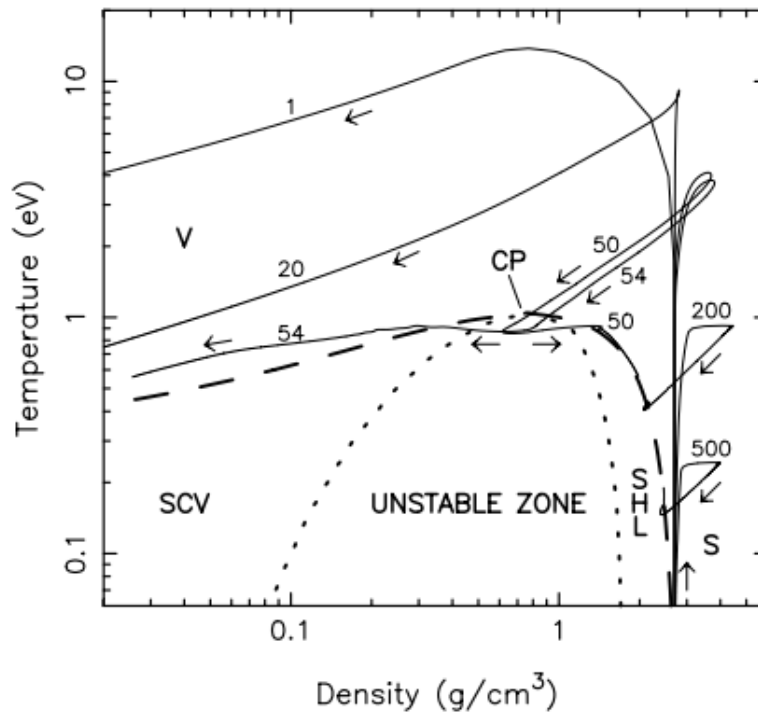


Figura 2.10: Traiettorie nel piano densità-temperatura di un target di alluminio sottoposto ad un impulso a femtosecondi. .Tratto da [11].

tura critica T_c come segue:

$$\frac{T_{sep}}{T_c} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_c} \right)^{2/3}$$

E' necessario dunque conoscere l'evoluzione temporale della temperatura del materiale durante l'irraggiamento per poter determinare la profondità di ablazione.

2.3.2 Equazioni del calore a due temperature

Il punto di partenza per analizzare la variazione spaziale e temporale di densità di temperatura $T(z, t)$ in un corpo unidimensionale nella direzione z , dovuta ad una sorgente di densità di calore $Q(z, t)$ è la ben nota equazione alle derivate parziali del calore:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_d \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q(z, t)$$

dove $k_d(z, t)$ è il termine di diffusività termica e con ∇^2 si indica l'operatore di Laplace.

Nell'interazione ultraveloce con la materia, a causa della brevissima durata dell'impulso, il sottosistema elettronico e del cristallo non si trovano alla stessa temperatura. Infatti la durata dell'impulso è tipicamente più breve del tempo di rilassamento elettrone-fonone ($\tau_r \sim 1\text{ps}$) e di conseguenza non viene raggiunta una situazione di equilibrio termico fra i due sottosistemi durante l'impulso [8].

Tuttavia il tempo di rilassamento elettrone-elettrone è nell'ordine del femtosecondo e si può pensare che il gas elettronico sia già in equilibrio termico al termine dell'irraggiamento e questo ci permette di utilizzare una statistica Maxwelliana di equilibrio. Il sottosistema del cristallo invece riceve energia attraverso il processo di scattering elettrone-fonone dopo che l'impulso si è esaurito. Questo ci permette di considerare i due sottosistemi, quello elettronico e quello del cristallo, come due sottosistemi singolarmente in equilibrio termico a due diverse temperature, rispettivamente T_e e T_l che scambiano energia attraverso un processo di diffusione del calore governato dal sistema di equazioni (trascurando per semplicità di lettura le dipendenze spaziali e temporali):

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (C_e T_e) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G(T_e - T_l) - E_g \frac{\partial n_e}{\partial t} - \frac{\partial I}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial t} (C_l T_l) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(k_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \right) + G(T_e - T_l) \end{cases}$$

C_e , C_l , k_e , k_l rappresentano la capacità termica per unità di volume e il coefficiente di diffusività termica di elettroni e cristallo rispettivamente. La sorgente di energia in questo sistema a due corpi è rappresentata dal termine $\frac{\partial I}{\partial z}$: la variazione di flusso di energia del fascio quando questi passa attraverso lo strato infinitesimo dz di materiale è proprio il tasso di generazione di calore per unità di volume di quello strato di materiale. Il segno meno è in accordo col fatto che una derivata negativa corrisponde ad una sorgente positiva di energia nel sistema. La funzione G descrive l'accoppiamento termico fra elettroni e cristallo e infine il termine $E_g \frac{\partial n_e}{\partial t}$ rappresenta l'energia persa per superare il bandgap durante la generazione di elettroni liberi.

Sfruttando l'ipotesi di equilibrio termico, si può scrivere come la densità di energia del gas di elettroni come il prodotto dell'energia media degli elettroni per la loro densità: $E_{electrons} = n_e \langle E_e \rangle = 3/2 k_b T_e n_e$. La capacità termica per unità di volume risulta dunque $C_e = 3/2 k_b n_e$.

Per stimare la capacità termica del cristallo si sfrutta un modello classico semplificato (Legge di Dulong-Petit) che modella un cristallo a livello microscopico come un insieme di pendoli indipendenti in oscillazione. Assegnando un'energia $k_b T_l$ per ognuno dei tre gradi di libertà di tutti gli n_a atomi del cristallo, si ha che

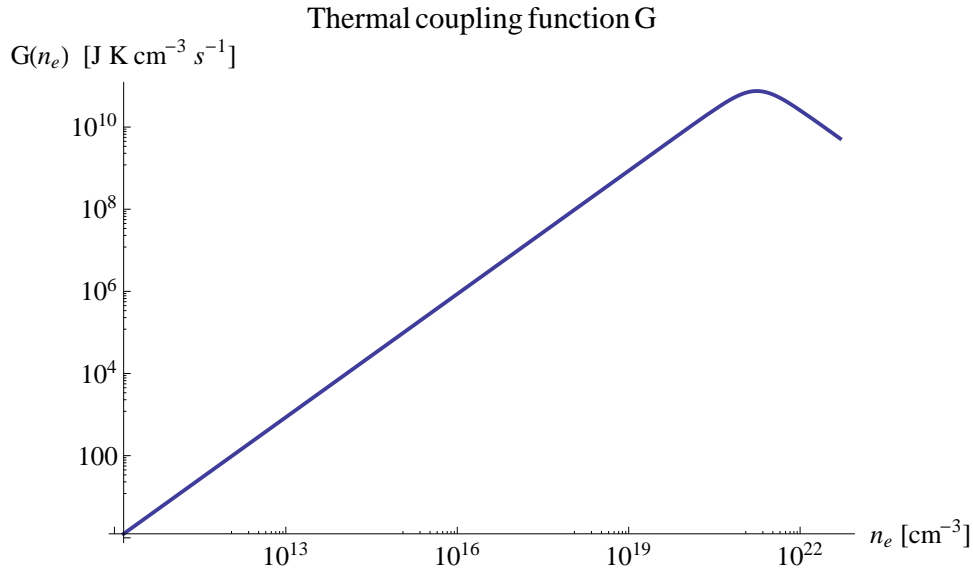


Figura 2.11: La funzione di accoppiamento termico G in funzione della densità di elettroni nel silicio

l'energia totale del solido può essere scritta nella forma $E_{lattice} = 3n_a k_b T_l$ e quindi la capacità termica per unità di volume risulta $C_l = 3k_b n_a$. Seguendo quanto fatto in [8] la conducibilità termica degli elettroni viene espressa da $k_e = 2k_0 \mu_e n_e T_e / e$, dove μ_e indica la mobilità degli elettroni.

Nell'ipotesi fatta finora che un elettrone eccitato abbia un tempo di vita τ_r prima di collidere col reticolo cedendo la propria energia in eccesso, il tasso di scambio termico fra i due sistemi G è descritto dall'equazione $G = C_e / \tau_r$. Nel caso dei semiconduttori alcuni studi hanno messo in evidenza come il processo di scattering elettrone fonone diventi meno efficiente a causa dell'effetto di screening degli elettroni ad alte densità. Seguendo quanto fatto in [13], il tempo di rilassamento viene messo in relazione alla densità del plasma secondo la legge

$$\tau_r = \tau_0 \left[1 + \left(\frac{n_e}{n_{cr}} \right)^2 \right].$$

Il fatto che per alte densità di plasma il processo di rilassamento elettrone fonone sia meno veloce impatta in modo significativo nell'accoppiamento termico G . Come si vede in figura 2.11, mentre a basse densità lo scambio termico fra i sottosistemi elettrone e fonone dipende linearmente dalla densità di elettroni, per valori più alti della densità, in prossimità della densità critica n_{cr} , l'effetto di screening tende a frenare il processo di trasferimento di energia fra i due sottosistemi.

Dato che consideriamo tempi di simulazione nell'ordine di 30 ps, i fenomeni

di diffusione del calore nel cristallo possono essere trascurati dato che richiedono tempi molto più lunghi per modificare le distribuzioni di temperatura. Questo ci permette di considerare $k_l = 0$ nelle nostre simulazioni. Entrambi i modelli sono unidimensionali nella direzione z , seguendo la geometria schematizzata in figura:

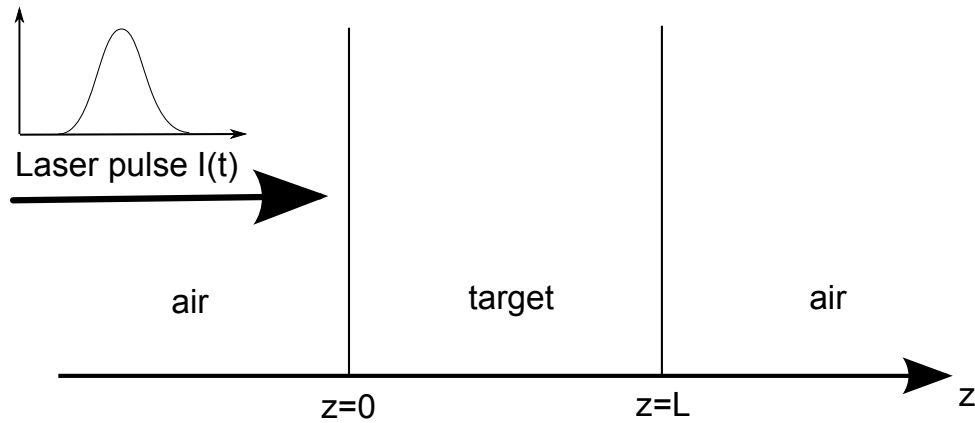


Figura 2.12: Schema di setup per il modello simulato

Di seguito riassumiamo le principali equazioni che costituiscono il modello di ablazione assieme ai valori delle principali costanti utilizzati nelle simulazioni con Mathematica.

2.4 Il modello di ablazione del silicio

$$\begin{cases}
 \frac{\partial n_e(z,t)}{\partial t} = \left[\left(\alpha_0 + \frac{1}{2} \sigma_2 I(z,t) \right) \frac{I(z,t)}{h\nu} + \delta (T_e(z,t)) n_e(z,t) \right] \frac{n_a - n_e(z,t)}{n_a} - \frac{n_e(z,t)}{\tau_0 + \frac{1}{C n_e^2(z,t)}} \\
 \frac{\partial I(z,t)}{\partial z} = - \left[\frac{n_a - n_e(z,t)}{n_a} (\alpha_0 + \sigma_2 I(z,t)) + \alpha_{fca}(n_e(z,t)) \right] I(z,t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} [C_e(n_e(z,t)) T_e(z,t)] = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e(z,t)}{\partial z} \right) - G(T_e(z,t) - T_l(z,t)) - E_g \frac{\partial n_e(z,t)}{\partial t} - \frac{\partial I(z,t)}{\partial z} \\
 \frac{\partial}{\partial t} [C_l T_l(z,t)] = G(T_e(z,t) - T_l(z,t))
 \end{cases} \quad (2.10)$$

	SIMBOLO	ESPRESSIONE
Costante dielettrica del materiale	ϵ_g	13.46 + i0.048
Coefficiente di assorbimento lineare	α_0	1021 cm ⁻¹
Sezione d'urto ionizzazione a due fotoni	σ_2	10 cm/GW
Coefficiente di ionizzazione da impatto	δ	$3.6 \times 10^{10} \exp(-1.5E_g/k_B T_e) \text{ s}^{-1}$
Costanti ricombinazione Auger	C	$3.8 \times 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$
	τ_{aug}	$6 \times 10^{-12} \text{ s}$
Tempo di rilassamento elettrone-fonone	τ_r	$\tau_r = \tau_0(1 + (n_e/n_{cr})^2) \text{ s}$, $\tau_0 = 240 \text{ fs}$
Energia di bandgap	E_g	1.12 eV
Temperatura critica	T_c	7925 K
Densità critica	ρ_c	0.76 g/cm ³

Tabella 2.1: Principali costanti del modello per il silicio a 800 nm

2.5 Il modello di ablazione dell'ossido di alluminio

$$\begin{cases}
 \frac{\partial n_e(z, t)}{\partial t} = [\alpha I n_e(z, t) + \sigma_6 I(z, t)^6] \frac{n_a - n_e(z, t)}{n_a} - \frac{n_e(z, t)}{\tau_r} \\
 \frac{\partial I(z, t)}{\partial z} = - \left[\frac{n_a - n_e}{n_a} \sigma_6 I(z, t)^5 6h\nu + \alpha_{fca} [n_e(z, t)] \right] I(z, t) \\
 \frac{\partial}{\partial t} (C_e(n_e(z, t)) T_e(z, t)) = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e(z, t)}{\partial z} \right) - G(T_e(z, t) - T_l(z, t)) - E_g \frac{\partial n_e(z, t)}{\partial t} - \frac{\partial I(z, t)}{\partial z} \\
 \frac{\partial}{\partial t} (C_l T_l(z, t)) = G(T_e(z, t) - T_l(z, t))
 \end{cases} \quad (2.11)$$

	SIMBOLO	ESPRESSIONE
Costante dielettrica del materiale	ϵ_g	3.098
Coefficiente di valanga	α	$6 \text{ cm}^2/\text{J}$
Sezione d'urto ionizzazione 6 fotoni	σ_6	$8 \times 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ps}^{-1} (\text{cm}^2/\text{TW})^{-6}$
Tempo di rilassamento elettrone-fonone	τ_r	1 ps
Energia di bandgap	E_g	9 eV
Temperatura critica	T_c	4950 K
Densità critica	ρ_c	0.89 g/cm^3

Tabella 2.2: Principali costanti del modello per l'ossido di alluminio Al_2O_3 a 800 nm

Ognuno dei sistemi di equazioni 2.10 e 2.11 costituisce un sistema di quattro equazioni alle derivate parziali (PDE) non lineari che vanno risolte simultaneamente. Una equazione differenziale alle derivate parziali per una funzione $u(x_1, \dots, x_N)$ è un'equazione nella forma:

$$F(x_1, \dots, x_N, \dots, u, \frac{\partial u}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial u}{\partial x_N}, \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_1}, \dots, \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_N}, \dots) = 0.$$

Se F è una funzione non lineare di u e delle sue derivate la PDE si dice non lineare. Le x_1, \dots, x_N sono le variabili indipendenti del problema mentre la funzione incognita u è detta variabile dipendente.

Nel caso dei sistemi 2.10 e 2.11 le variabili indipendenti sono il tempo e lo spazio (espresso nella sola coordinata z), mentre le variabili dipendenti sono le funzioni $n_e(z, t)$, $I(z, t)$, $T_e(z, t)$, $T_l(z, t)$. Affinchè il problema sia ben posto è necessario fornire le condizioni al contorno del problema e le condizioni iniziali per le variabili dipendenti.

Capitolo 3

Implementazione in Mathematica 8.0

In questo capitolo viene descritto come i modelli ricavati al capitolo 2 vengono implementati in Mathematica per la soluzione numerica. Seguendo l'ordine mantenuto nei *notebook* Mathematica analizziamo nelle sezioni che seguono le varie parti in cui è diviso il programma. Un listato completo dei notebook contenenti il calcolo della profondità di ablazione per i due materiali di test è presente in Appendice C.

3.1 Parametri del fascio

In questa sezione vengono definite le costanti che determinano i parametri specifici della sorgente laser utilizzata nella simulazione. Ai fini della simulazione, per poter partire da una condizione iniziale nulla è stato necessario forzare a 0 la funzione $I(t)$ oltre un tempo prima e dopo il picco dell'impulso pari a $100\tau_{pulse}$, un tempo sufficientemente lungo affinché l'intensità dell'impulso assuma valori infinitesimi e il troncamento non produca discontinuità nelle soluzioni o problemi di convergenza.

Si noti che si è scelto di traslare temporalmente l'impulso in modo che il picco venga raggiunto per $t = 100\tau_{pulse}$.

Una volta deciso il raggio del waist W_0 e la durata dell'impulso τ_{pulse} tutti gli altri parametri del fascio vengono ricavati a partire dall'energia totale dell'impulso utilizzando le relazioni ricavate nella sezione 1.3.

3.2 Proprietà ottiche e fisiche del materiale

Qui abbiamo la definizione di tutte le costanti utili alla definizione del materiale da studiare. Si noti che Mathematica dà la possibilità di definire delle funzioni

e questo ci facilita nella scrittura delle equazioni. Il programma infatti in fase di soluzione sostituisce automaticamente l'espressione di ogni funzione scritta all'interno di un'equazione o di un'espressione. In questo modo possiamo scrivere le equazioni del sistema in modo diretto, come faremmo sulla carta.

3.3 Generazione del sistema di equazioni

Discretizzazione spaziale

Innanzitutto viene scelta la *mesh*, ovvero la griglia che fornisce una rappresentazione discreta della geometria del pezzo, in modo da poter applicare su questa il metodo delle differenze finite esplicite.

Nel nostro problema unidimensionale la mesh scelta è semplicemente un vettore di valori equispaziati compresi fra 0 e la profondità $L = 6$ m del pezzo. L'estensione del dominio spaziale è stata scelta sufficientemente ampia in modo che i gradienti delle soluzioni si estinguano naturalmente entro il limite destro dell'intervallo $[0, L]$, così da non dover porre ulteriori condizioni al contorno nel problema.

Il numero K di punti è stato scelto in modo che un ulteriore incremento non porti differenze apprezzabili nella soluzione e per avere una risoluzione spaziale sufficiente per i nostri scopi. Nello specifico $K = 300$ è sufficiente a garantire la stabilità delle soluzioni e una risoluzione spaziale pari a $h_{space} = L/K = 20$ nm. Infatti se la spaziatura della mesh è troppo larga, l'algoritmo di soluzione è costretto a ridurre l'intervallo temporale di integrazione per ottenere delle soluzioni che soddisfino la tolleranza impostata (errore relativo sulla soluzione inferiore al 0.1%). Se lo step size viene ridotto oltre il minimo numero rappresentabile, l'algoritmo genera un errore segnalando la presenza di un problema *stiff* o di una singolarità. La scelta di K fatta è sufficiente a evitare il problema, mentre un ulteriore incremento della risoluzione non porta a differenze apprezzabili nelle soluzioni e le differenze nel calcolo delle profondità di ablazione risultano più piccole della risoluzione spaziale iniziale, garantendo un errore nel calcolo inferiore a 20 nm. Aumentare la risoluzione spaziale, seppur possibile al costo di un maggior tempo di calcolo, ha poco significato considerando le forti approssimazioni già introdotte nel modello.

Se $u(z, t)$ è una variabile dipendente del nostro problema, possiamo approssimarne le derivate spaziali con le differenze finite, ottenendo dalla PDE di partenza un insieme di equazioni differenziali ordinarie (ODE) nell'unica variabile

temporale t , una per ogni punto della mesh. Sfruttando il metodo *NDSolve* nativo del programma, efficiente nel risolvere numericamente sistemi di ODE, possiamo risolvere l'intero sistema di ODE così ottenuto e ricavare l'evoluzione temporale delle variabili dipendenti su ogni punto della mesh. Questo approccio viene definito *Metodo delle Linee*, in quanto da ogni punto del dominio spaziale di $u(z, t)$ (discreto) le condizioni iniziali $u(z_i, 0)$ vengono fatte evolvere nel tempo seguendo una traiettoria determinata dalle equazioni differenziali definite su ogni punto z_i . In figura 3.1 si dà un esempio di come questo metodo funziona nel caso della soluzione dell'equazione del calore con condizione al contorno sinusoidale.

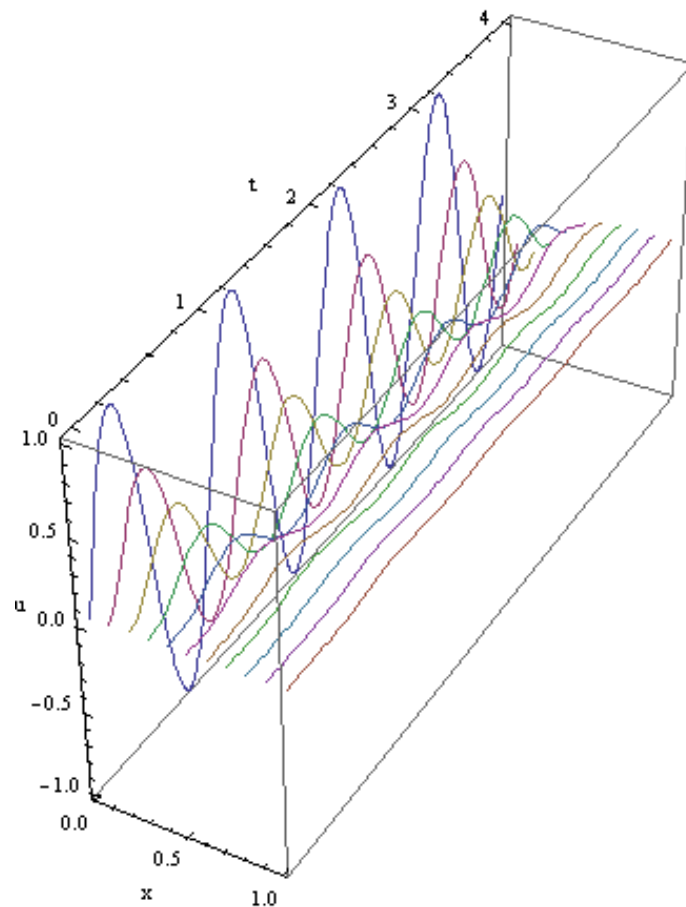


Figura 3.1: Esempio di applicazione del Metodo delle Linee all'equazione del calore.

La coordinata spaziale x viene suddivisa in una griglia di punti da ognuno dei quali si genera una traiettoria che descrive l'evoluzione temporale della temperatura in quel punto.

Variabili dipendenti e condizioni iniziali

Di seguito vengono definiti i quattro vettori che conterranno l'evoluzione temporale delle variabili dipendenti in ciascuno dei 300 punti della mesh: densità di elettroni liberi n_e , intensità I , temperatura del cristallo Tl e temperatura degli elettroni Te . Vengono anche definiti i vettori che contengono le condizioni iniziali per ciascuna variabile dipendente. Avremo così, per ogni variabile dipendente del problema $u(x, t)$, il vettore $\overline{u(t)} = [u_0(t), u_1(t), \dots, u_{K-1}(t)]$, dove $u_i(t)$ è la funzione che descriverà l'evoluzione temporale della grandezza di interesse nell' i -esimo punto della mesh, e il vettore $\overline{u(0)} = [u_0(0), u_1(0), \dots, u_{K-1}(0)]$ che contiene i valori al tempo $t = 0$ delle $u_i(t)$.

Equazioni alle differenze finite

L'essenza del concetto di differenze finite è racchiusa nella definizione stessa di derivata di una funzione $f(z)$

$$f'(z_i) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(h + z_i) - f(z_i)}{h},$$

dove al posto di passare al limite per h che tende a zero, si mantiene una spaziatura fissa col punto adiacente $z_{i+1} = z_i + h$, così da ottenere un'approssimazione al primo ordine della derivata nel punto z_i :

$$f'(z_i) \approx \frac{f(z_{i+1}) - f(z_i)}{h}$$

Per ottenere ordini più elevati di approssimazione basta utilizzare la formula di Taylor. Infatti sottraendo

$$f(z_{i+1}) = f(z_i) + hf'(z_i) + \frac{h^2}{2}f''(z_i) + O(h^3)$$

da

$$f(z_{i-1}) = f(z_i) - hf'(z_i) + \frac{h^2}{2}f''(z_i) + O(h^3)$$

e risolvendo per $f'(z_i)$, si ottiene la formula alle differenze centrata del secondo ordine per la derivata prima:

$$f'(z_i) \approx \frac{f(z_{i+1}) - f(z_{i-1}))}{2h} + O(h^2)$$

Espandendo ulteriormente le formule di Taylor è possibile combinarle come si è fatto sopra ottenendo espressioni analoghe per le derivate successive.

Per approssimare una PDE con il metodo delle differenze finite, senza dover manualmente effettuare le sostituzioni per le derivate, si può sfruttare l'algoritmo *NDSolve'FiniteDifferenceDerivative*. Esso accetta in ingresso una griglia di punti e una funzione che assume valori su quella griglia e fornisce in uscita un vettore contenente i valori della derivata dell'ordine desiderato di tale funzione in ogni punto. La potenza del metodo risiede nel fatto che le espressioni per le derivate possono essere espressioni simboliche utilizzabili in combinazione con i vettori delle variabili dipendenti per generare automaticamente le K equazioni differenziali. Ad esempio una PDE del tipo (equazione del calore):

$$\frac{\partial u(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 u(z, t)}{\partial z^2}$$

si traduce nel sistema di ODE

$$\frac{d}{dt} \overline{u(t)} = \overline{F(u(t))} \quad (3.1)$$

qui espresso in forma compatta, dove \overline{F} è la funzione vettoriale $\mathbb{R}^K \rightarrow \mathbb{R}^K$ che fornisce le espressioni delle derivate spaziali come combinazione lineare delle $u_i(t)$, in analogia alla funzione *NDSolve'FiniteDifferenceDerivative*. Passare dalla scrittura vettoriale di un sistema di equazioni allo sviluppo nelle componenti è possibile in Mathematica racchiudendo la definizione dell'equazione vettoriale nel comando *Thread[]*.

Condizioni al contorno

Una volta generato il sistema di ODE è necessario sostituire alcune di queste con le condizioni al contorno del problema. La condizione al contorno per l'equazione di propagazione per $z = 0$ è la trasmissione del fascio all'interfaccia aria-materiale:

$$I(0, t) = T \cdot I(t)$$

dove T è il coefficiente di trasmissione e $I(t)$ è il profilo temporale di intensità dell'impulso. Per le condizioni al contorno delle equazioni del calore si sono definite delle condizioni di Neumann, imponendo gradienti termici nulli agli estremi $z = 0$ e $z = L$ del materiale. Questo corrisponde a trascurare eventuali contributi di convezione e irraggiamento azzerando il flusso termico verso l'ambiente durante e dopo l'impulso. Sebbene possa sembrare una condizione poco realistica

viste le altissime temperature che si raggiungono dopo l'irraggiamento, il fatto che limitiamo lo studio a tempi molto brevi permette di trascurare tali contributi.

Se $\overline{u(t)}$ è al solito il vettore di una delle variabili dipendenti, imporre che una variabile dipendente abbia un certo andamento nell'estremo sinistro del dominio spaziale significa sostituire la condizione $u_0(t) = s(t)$ con la prima delle 3.1, dove $s(t)$ è il termine forzante esterno (l'intensità del laser nel nostro problema). Analogamente si includono le condizioni al contorno per i gradienti spaziali delle variabili dipendenti.

3.4 Risoluzione del sistema

Una volta definito il sistema di equazioni con le condizioni al contorno e le condizioni iniziali viene invocato il metodo *NDSolve* per la soluzione nelle variabili dipendenti $\overline{U(t)}$ calcolate nell'intervallo temporale $[0, 300\tau_{pulse}]$, sufficientemente lungo da potersi considerare esaurita la dinamica delle grandezze al termine dello stesso. La dimensione dello step-size della simulazione ovvero l'intervallo Δt che viene utilizzato per l'aggiornamento delle variabili è dinamico, ovvero viene adattato automaticamente dall'algoritmo di soluzione ad ogni step per soddisfare dei criteri di tolleranza. Se l'errore calcolato dopo uno step Δt è troppo grande, l'algoritmo ripete il calcolo diminuendo Δt finché l'errore non rientra nei parametri di tolleranza. Poiché all'inizio della simulazione le variabili evolvono molto lentamente l'algoritmo tende a scegliere uno step-size troppo grande con il rischio di saltare completamente la dinamica dell'impulso. Per ovviare a questo problema si è impostato un valore massimo per lo step-size di 100 fs. In questo modo la fase iniziale lenta dovuta all'assenza dell'impulso viene calcolata rapidamente mentre non appena si manifesta il fronte di salita l'algoritmo "decelera" diminuendo automaticamente lo step-size per calcolare con precisione la rapida evoluzione delle variabili.

3.5 Controllo dell'errore

Una stima dell'errore è contenuta direttamente nella formula di Taylor, che da una stima O-grande dell'errore commesso nel troncamento. Come abbiamo visto nella sezione 3.3, approssimando una derivata con un'espressione alle differenze finite di ordine p commettiamo un'errore $O(h^p)$. Se l'errore è $O(h^p)$ e calcoliamo due approssimazioni U_1 e U_2 della soluzione esatta u per due valori diversi h_1 e h_2 di h , esiste una costante c che ci permette di scrivere:

$$U_1 - U_2 = (ch_1^p + u) - (ch_2^p + u) = ch_1^p \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^p \right].$$

Passando al limite per $h_2 \rightarrow 0$ si ottiene una stima dell'errore su U_1 :

$$err = \|U_1 - u\| \simeq ch_1^p = \frac{\|U_1 - U_2\|}{1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^p}.$$

Se u è la soluzione di un sistema di PDE, viene definita una norma per combinare e pesare l'errore nelle diverse componenti della soluzione. In particolare, ad ogni passo l'algoritmo cerca di scegliere uno step size che soddisfi la seguente condizione per una certa norma f :

$$f \left[\left\{ \frac{err_1}{tol_r |U_1| + tol_a}, \frac{err_2}{tol_r |U_2| + tol_a}, \dots \right\} \right] \leq 1$$

dove err_i è la componente di errore sulla stima della variabile dipendente u_i , mentre tol_r e tol_a sono rispettivamente la tolleranza relative e assoluta. In questo modo la norma f viene scalata in funzione delle tolleranze impostate. La norma scelta dipende dal tipo di integratore che viene scelto da *NDSolve* per risolvere il problema e nel caso in questione la norma usata è la norma euclidea. Di default le tolleranze utilizzate sono $tol_r = tol_a = 10^{-4}$. Questo controllo viene fatto ad ogni step preso dall'algoritmo e permette di mantenere l'errore entro i limiti di tolleranza impostati oltre che garantire il fatto che la soluzione non presenti singolarità e dipenda in modo continuo dalle condizioni al contorno e ai dati iniziali. La motivazione del requisito di continuità è ovvia. Poichè le condizioni supplementari in qualunque problema sono conosciuti solo approssimativamente con un errore che si può rendere sufficientemente piccolo ma non nullo, se non ci fosse continuità rispetto ai dati supplementari la soluzione potrebbe variare di una quantità arbitrariamente grande per piccole variazioni dei dati supplementari ed essere quindi di fatto completamente indeterminata.

3.6 Calcolo della profondità di ablazione

E' sufficiente valutare i profili della temperatura nel materiale per un tempo sufficientemente lungo da poter considerare esaurita la dinamica di scambio termico fra sottosistema elettronico e del cristallo e determinare la profondità dell'ultimo punto a partire dalla superficie del materiale che eccede la temperatura di separazione.

Il calcolo della profondità di ablazione è realizzato dal semplice ciclo:

1. Viene creato il vettore di campioni

$$\overline{TI}(300\tau_{pulse}) = [tl_0(300\tau_{pulse}), tl_1(300\tau_{pulse}), \dots, tl_{K-1}(300\tau_{pulse})].$$

2. Viene inizializzato un contatore *counter* con valore iniziale pari al numero di punti della mesh.
3. Partendo quindi dal punto del materiale più lontano dalla superficie si controlla se la temperatura ha ecceduto la temperatura di separazione. In caso negativo si decrementa il contatore e si ripete il controllo, altrimenti la profondità di ablazione è pari a $AblationDepth = L \times counter \times h_{space}$.

Capitolo 4

Risultati

In questo capitolo vengono descritte le principali caratteristiche delle soluzioni dei sistemi di equazioni 2.10 e 2.11 ottenute con Mathematica 8.0. Dopo aver motivato la scelta dei parametri di ingresso del problema nella sezione 4.1, nelle sezioni successive vengono descritte le evoluzioni temporali e spaziali delle variabili dipendenti calcolate nei due materiali di test, silicio e ossido di alluminio. Nella sezione 4.3 viene fatto un confronto fra i dati di ablazione ricavabili dal modello e i dati disponibili in letteratura per valutare la bontà delle simulazioni. Successivamente si valuta l'impatto sui risultati dovuto alle variazioni dei parametri fondamentali del laser, durata dell'impulso e lunghezza d'onda, nella sezione 4.4. Infine nella sezione 4.5 si dà una dimostrazione di come il modello possa venire impiegato per un'analisi qualitativa in regime di bassa fluena ($< 1 \text{ J/cm}^2$), per giustificare le soglie di ablazione ricavate sperimentalmente in [20] nel processo di apertura del layer dielettrico su celle PV già descritto nella sezione 1.2.

4.1 Scelta dei parametri della simulazione

Il sistema di equazioni viene risolto da Mathematica con i seguenti parametri del fascio incidente:

- Energia dell'impulso $E_{pulse} = 1 \text{ mJ}$, raggio dello spot $50 \text{ }\mu\text{m}$.
- Durata dell'impulso $\tau_{pulse} = 100 \text{ fs}$, con picco dell'impulso per $t = t_{pk} = 10 \text{ ps}$.
- Lunghezza d'onda impiegata $\lambda_0 = 800 \text{ nm}$.

Un impulso di 1 mJ focalizzato su uno spot di 50 μ m corrisponde approssimativamente ad una fluensa totale sullo spot $F = 10^{-3} \text{ J} / \pi r_{spot}^2 \simeq 12 \text{ J/cm}^2$. Questo è un regime di fluensa elevato quando si considerano processi di ablazione ed è sufficiente affinché, nel regime di impulso del femtosecondo, l'intensità incidente sia tale da innescare i fenomeni di assorbimento non lineare descritti nella sezione 2.1.

La durata dell'impulso scelta nelle simulazioni è di 100 fs. In questo regime le ipotesi fatte al paragrafo 2.3.2 sui tempi caratteristici di rilassamento elettrone-elettrone e elettrone-fonone sono valide e il modello a due temperature è applicabile.

La lunghezza d'onda centrale del laser scelta è di 800 nm. Sebbene questa non sia una delle lunghezze d'onda ottenibili mediante il laser Pharos, abbiamo ritenuto utile simulare il modello con questo valore di λ_0 perchè a questa lunghezza d'onda in un semiconduttore come il silicio gli effetti di assorbimento lineare e multifotone sono presenti simultaneamente. Utilizzando lunghezze d'onda più corte l'energia del fotone sarebbe sufficiente a far compiere agli elettroni una transizione diretta, mentre a lunghezze d'onda più lunghe l'assorbimento lineare diventerebbe poco apprezzabile. E' ovviamente possibile utilizzare le armoniche superiori del laser per avvicinarci all'ultravioletto, in modo da ottenere maggiore assorbimento, ma la generazione di armoniche è un'operazione che costa molto in termini di energia per impulso. Al contrario è molto interessante sfruttare i fenomeni di assorbimento non lineare presenti in regime ultraveloce, in modo da utilizzare per il processo tutta l'energia che il laser ci fornisce per indurre assorbimento non lineare. In ultimo, i dati disponibili in letteratura circa i coefficienti di assorbimento multifotone per diversi materiali e per diverse lunghezze d'onda sono limitati e ci siamo ristretti all'impiego di quelli più diffusi e maggiormente documentati da evidenze sperimentali.

4.2 Descrizione dei risultati della simulazione

4.2.1 Evoluzione dei portatori

Silicio

In queste condizioni l'impulso è sufficientemente energetico da ionizzare completamente il materiale. Infatti la densità elettronica satura al valore massimo n_a in un intorno del picco dell'impulso (grafico di figura 4.1). Quando l'intensità inizia a scendere la densità elettronica decresce per effetto della ricombinazione

Auger. L'intensità è a valori tali che il contributo dominante alla ionizzazione è dato dalla MPI.

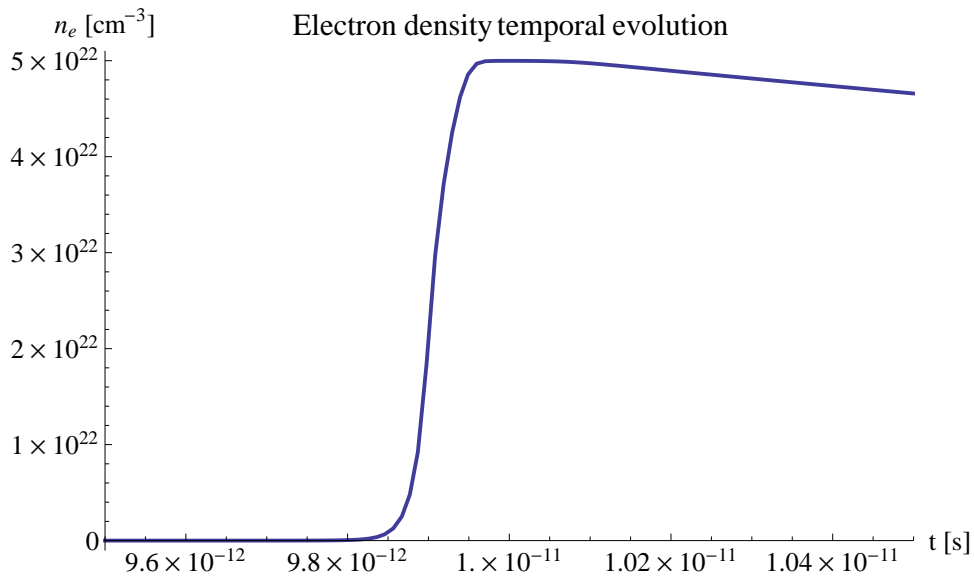


Figura 4.1: Andamento temporale della densità di elettroni durante l'impulso per $z = 0$.

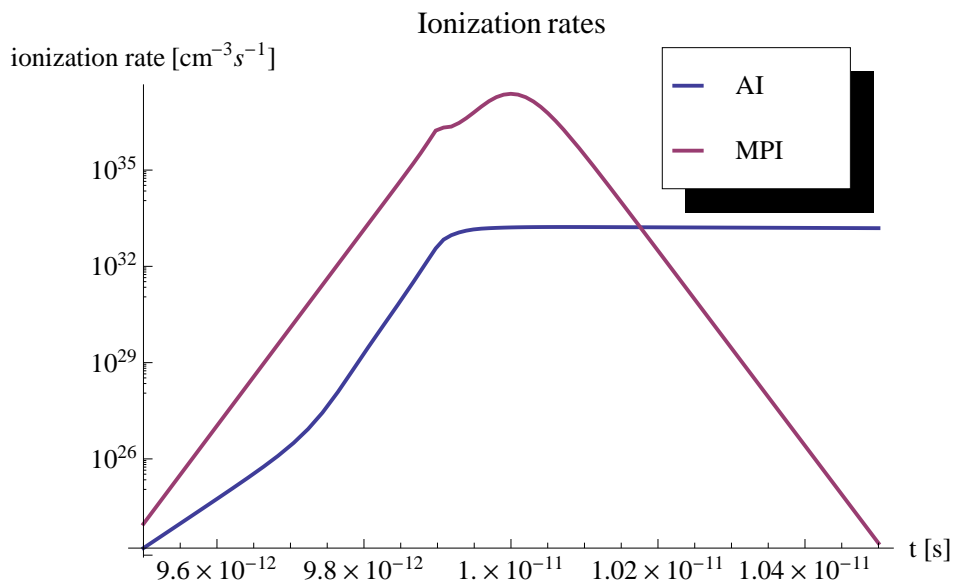


Figura 4.2: Tassi di generazione di portatori durante l'impulso: MPI (in viola) e AI (in blu).

Infatti come si vede dal grafico in figura 4.2, la MPI domina per tutta la durata dell'impulso. Per tempi più lunghi la generazione per AI continua ad essere presente, vista l'alta temperatura del plasma, ma il fatto che la concentrazione

di portatori diminuisca significa che la perdita per ricombinazione Auger è maggiore. La deformazione che possiamo notare sul picco della curva per la MPI è dovuto all'effetto della riflessione del plasma: se ad un certo istante durante l'impulso il plasma raggiunge la densità critica diventa rapidamente riflettente e questo influisce sulla frazione di intensità incidente in grado di fornire MPI. Il grafico in figura 4.3 mette in evidenza come il coefficiente di trasmissione cali effettivamente bruscamente in corrispondenza del raggiungimento della densità critica.

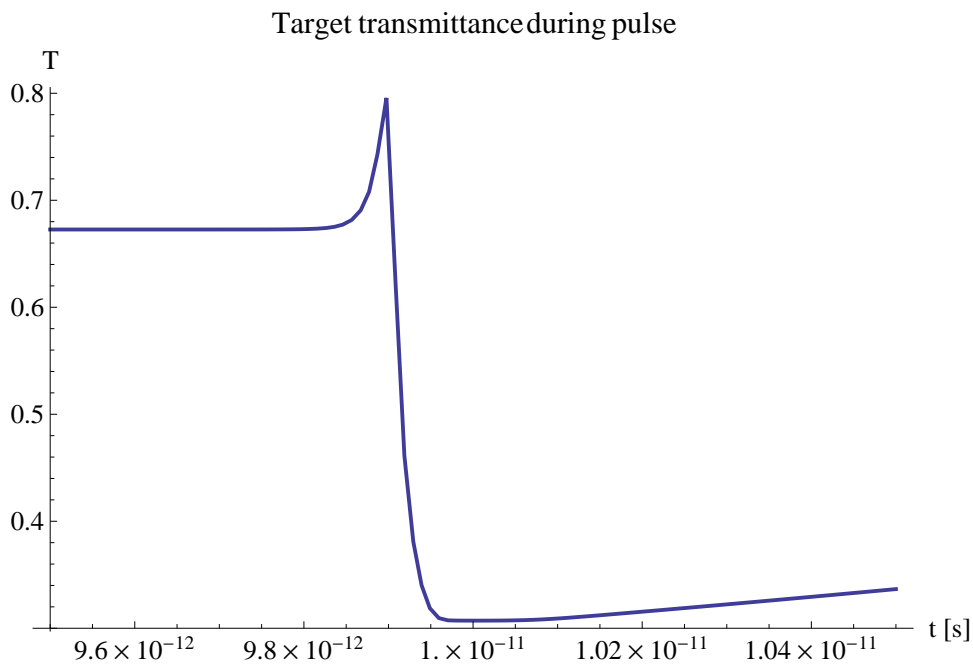


Figura 4.3: Andamento temporale del coefficiente di trasmissione durante l'impulso.

Il profilo spaziale di distribuzione dei portatori (figura 4.4) indica che il plasma di elettroni rimane confinato negli strati superficiali del materiale.

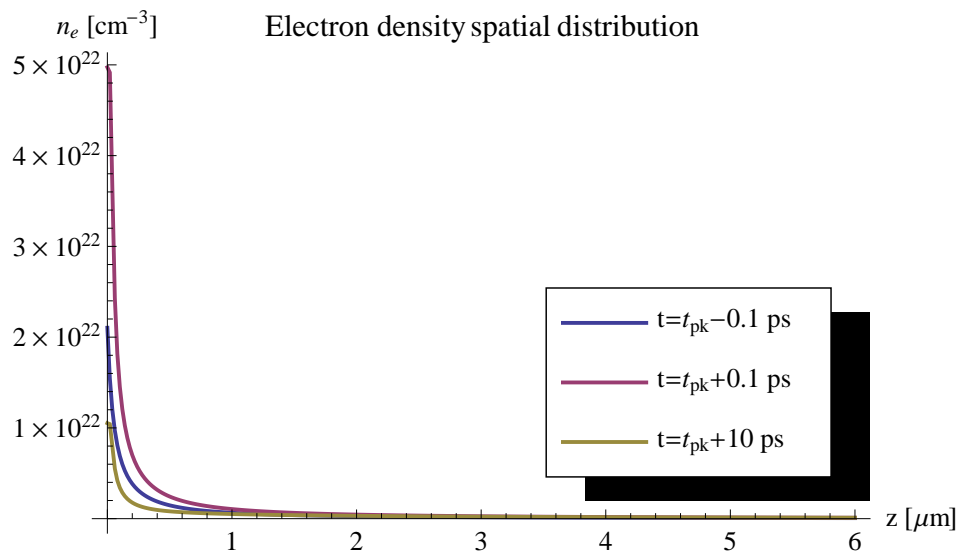


Figura 4.4: Profili di distribuzione spaziale degli elettroni liberi valutati per diversi tempi.

Ossido di alluminio

Osservando il grafico di figura 4.5 vediamo che l'impulso è sufficientemente energetico da indurre una densità di plasma critica anche nel dielettrico. Tuttavia i meccanismi di formazione del plasma stesso sono diversi. Infatti i processi di MPI e di AI sono più fortemente dipendenti dall'intensità che non nel caso del semiconduttore (grafico di figura 4.6). La MPI nel caso dell'ossido di alluminio dipende dalla sesta potenza dell'intensità e questo fa sì che la dinamica di crescita della densità elettronica sia più rapida e più compressa temporalmente nei dintorni del picco dell'impulso. Anche il processo di ricombinazione è più rapido rispetto al caso semiconduttore, visto che a queste densità di plasma il processo Auger nel semiconduttore è frenato dallo screening.

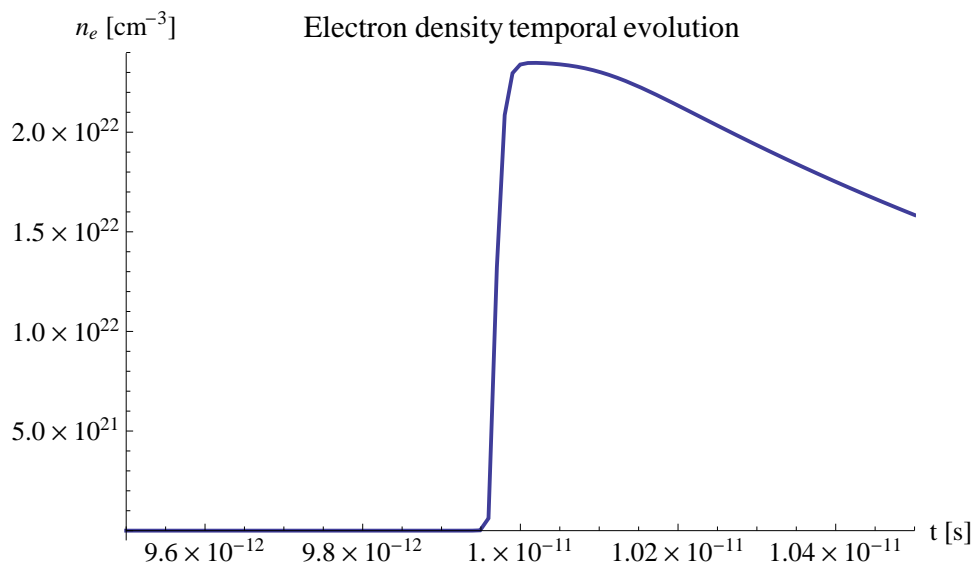


Figura 4.5: Andamento temporale della densità di elettroni durante l'impulso per $z = 0$. Ossido di alluminio.

In queste condizioni la sola MPI non è in grado di generare una densità critica, ma fornisce gli elettroni di partenza per la valanga elettronica successiva, come abbiamo visto al paragrafo 2.1.3.

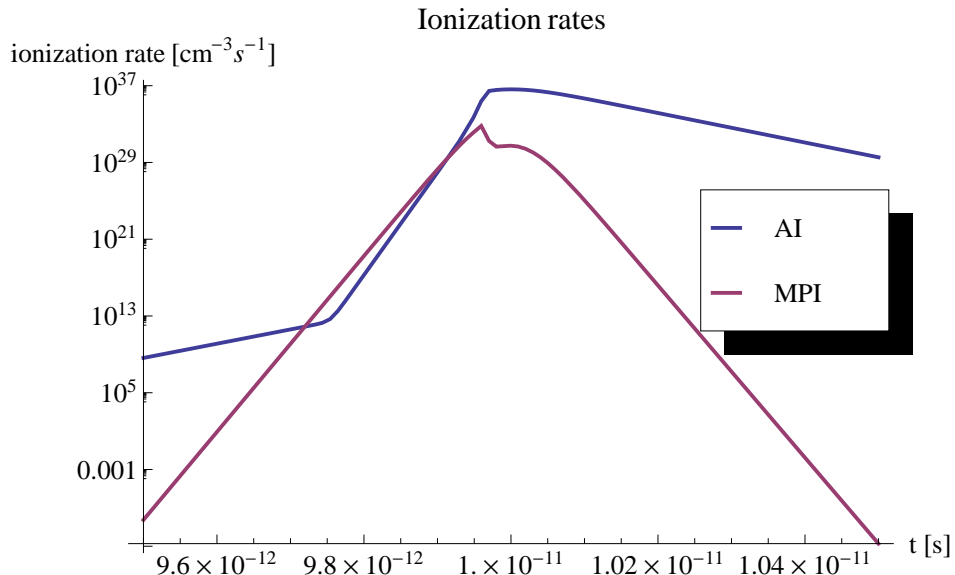


Figura 4.6: Tassi di generazione di portatori durante l'impulso: MPI (in viola) e AI (in blu).

La figura 4.7 ci mostra le differenze nell'evoluzione della densità di portatori considerando il solo contributo di fotoionizzazione oppure il totale dei contributi.

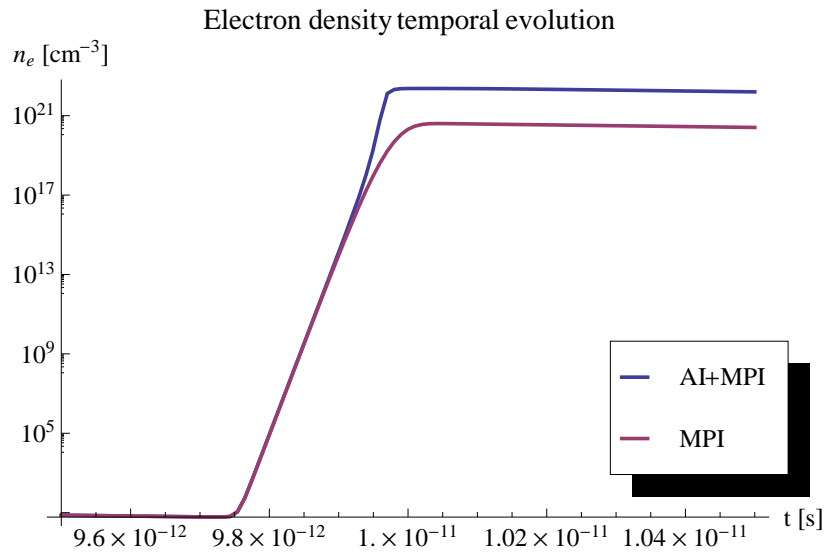


Figura 4.7: Densità elettronica prodotta durante l'impulso. Contributo di sola MPI o totale dei contributi.

Vediamo infine come gli elettroni si distribuiscono all'interno del materiale (figura 4.8). Similmente al caso del silicio la maggioranza dei portatori viene generata in prossimità dell'interfaccia.

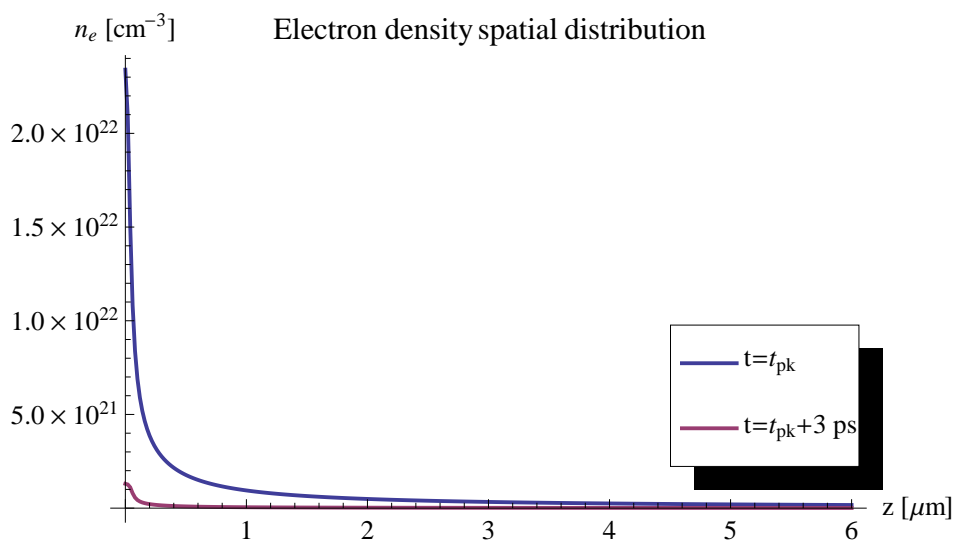


Figura 4.8: Profili di distribuzione spaziale degli elettroni liberi valutati per diversi tempi.

4.2.2 Propagazione dell'impulso

Silicio

Avendo impiegato un impulso molto energetico il raggiungimento della densità critica del plasma avviene molto presto durante l'irraggiamento. Il grafico in figura 4.9 mostra l'effetto del plasma supercritico sulla propagazione dell'impulso all'interno del materiale.

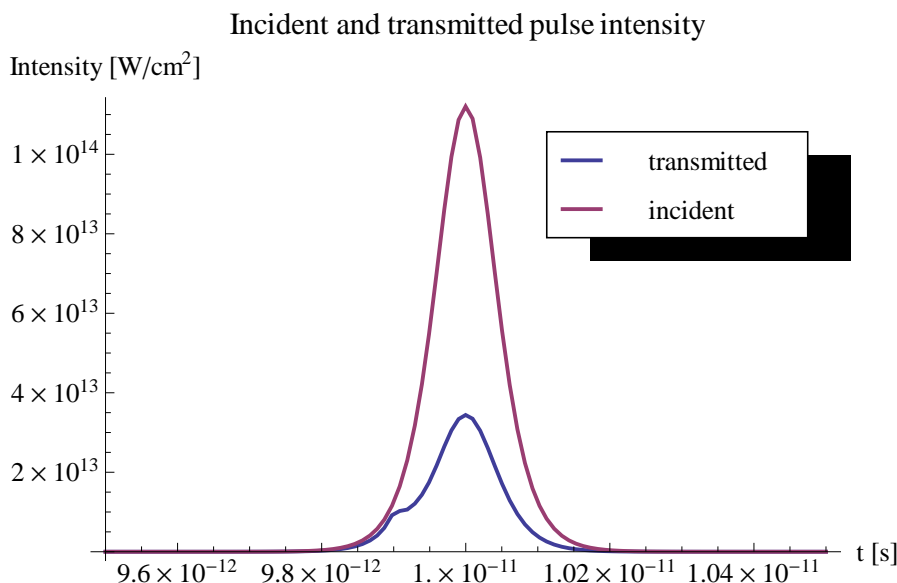


Figura 4.9: Evoluzione temporale dell'intensità per $z = 0$. Impulso incidente (viola) e impulso trasmesso (blu).

L'intensità trasmessa tende a seguire l'andamento dell'impulso incidente durante il fronte di salita. Non appena il plasma raggiunge la densità critica, il repentino calo nella trasmissività causa il ginocchio che osserviamo nel fronte di salita dell'impulso trasmesso. Successivamente, dato che la densità di portatori tende a rimanere vicino al valore di saturazione, la trasmissività rimane pressochè costante ad un valore prossimo al 30% (vedi grafico in figura 4.3) e buona parte dell'impulso viene riflesso. In questo caso la frazione di fluena totale riflessa è molto significativa (quantificabile nell'area compresa fra le due curve) e vale all'incirca il 66% della fluena incidente.

Impiegando una minore energia il fenomeno di riflessione avviene più tardi durante l'impulso e minore energia viene persa come si vede nel grafico in figura 4.10.

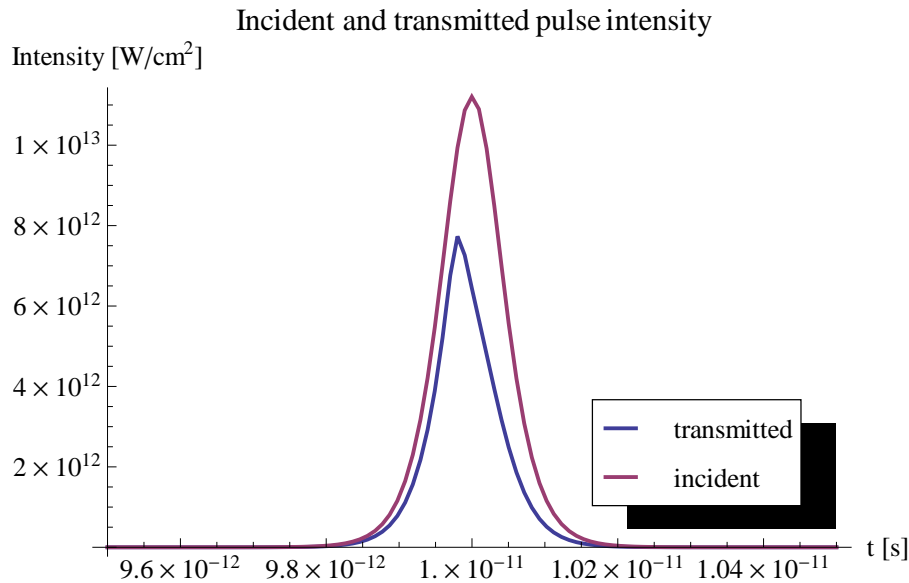


Figura 4.10: Evoluzione temporale dell'intensità per $z = 0$. Impulso incidente (viola) e impulso trasmesso (blu). Energia dell'impulso 0.1 mJ.

Analizziamo ora come l'intensità si propaga nel materiale.

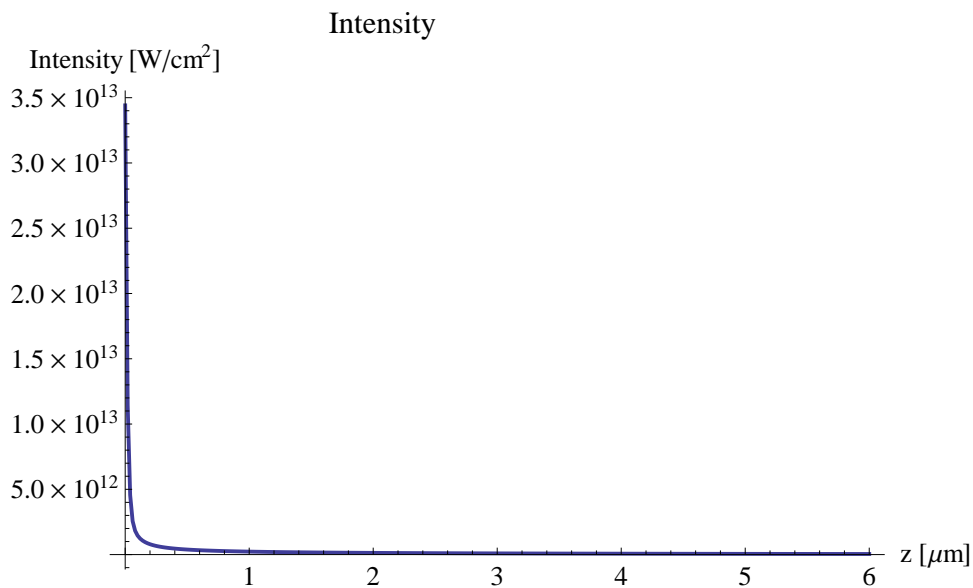


Figura 4.11: Distribuzione spaziale dell'intensità nel target nel picco dell'impulso.

Risulta evidente che c'è forte attenuazione, la maggior parte dell'energia del laser viene assorbita in uno spessore di qualche decina di nanometri, che è molto più piccolo di quanto ci si sarebbe potuti aspettare valutando il solo coefficiente di assorbimento lineare. Ricordiamo infatti che lo spessore di penetrazione nel silicio è pari a $L_s = 1/\alpha_0 \simeq 10^{-7} m$. La differenza è dovuta dall'assorbimento del plasma di elettroni generati durante l'impulso (grafico in figura 4.13). Infatti

se valutiamo come si distribuisce l'intensità per $t = t_{pk} - 2\tau_{pulse}$, quindi molto prima che il plasma raggiunga una densità prossima a quella critica, notiamo che l'attenuazione all'interno del materiale è significativamente minore (grafico in figura 4.12).

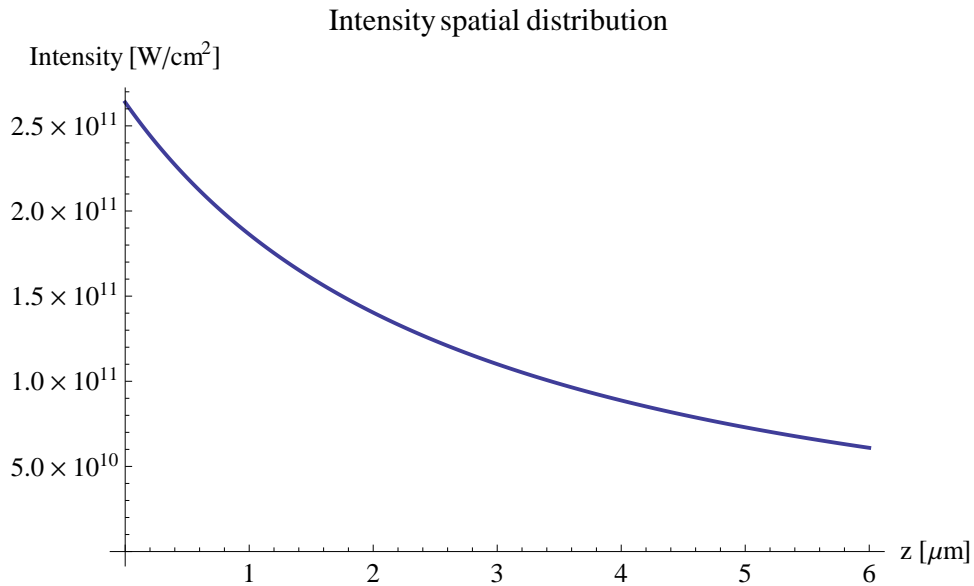


Figura 4.12: Distribuzione spaziale dell'intensità nel target 200 fs prima del raggiungimento del picco dell'impulso.

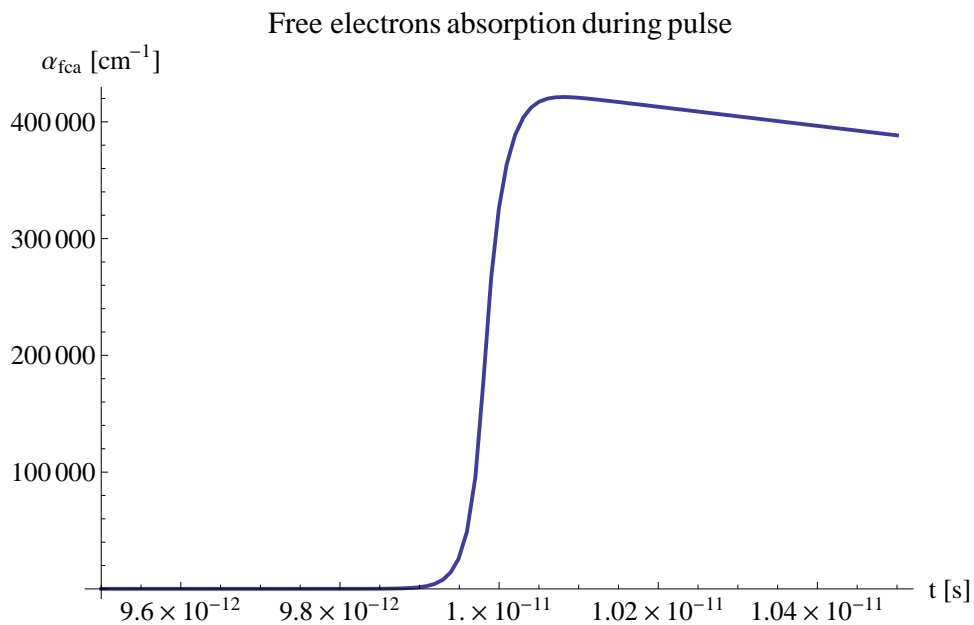


Figura 4.13: Assorbimento degli elettroni liberi α_{fca} .

Ossido di alluminio

Nel caso dell'ossido di alluminio la transizione fra bassa riflessione e alta riflessione al superamento della densità critica del plasma si manifesta in modo più brusco rispetto al caso del silicio vista la dinamica più rapida di crescita degli elettroni liberi e questo fatto si traduce nel rapido calo della intensità trasmessa quando questa arriva a circa metà del fronte di salita (figura 4.14).

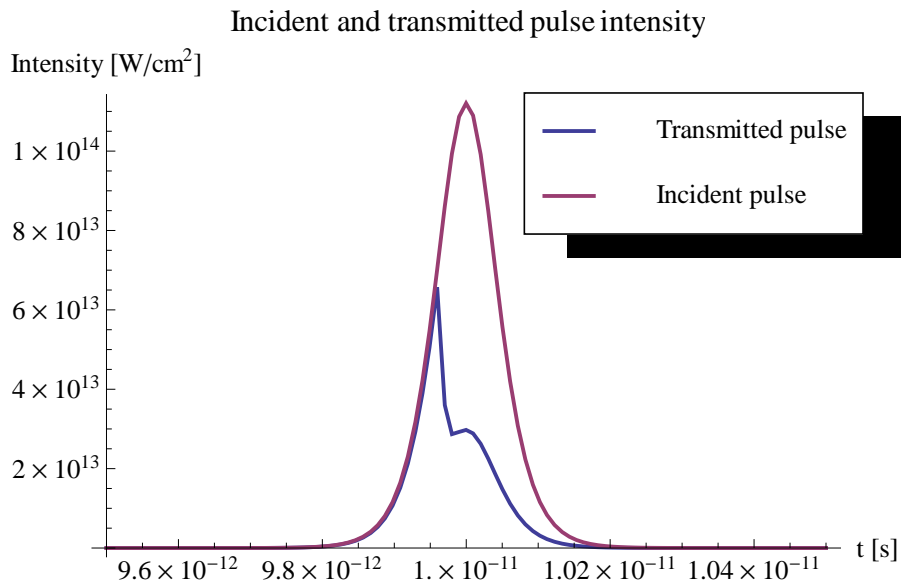


Figura 4.14: Evoluzione temporale dell'intensità per $z = 0$. Impulso incidente (viola) e impulso trasmesso (blu).

L'analisi del profilo spaziale dell'intensità propagantesi nel materiale valutata per diversi tempi, mostra che il materiale inizialmente trasmette l'impulso senza attenuarlo finchè non viene raggiunta la densità critica (curva blu di figura 4.15). Raggiunta la condizione critica, l'impulso viene fortemente riflesso dal plasma e assorbito in uno strato di qualche decina di nanometri, come avviene nel silicio (curva verde di figura 4.15).

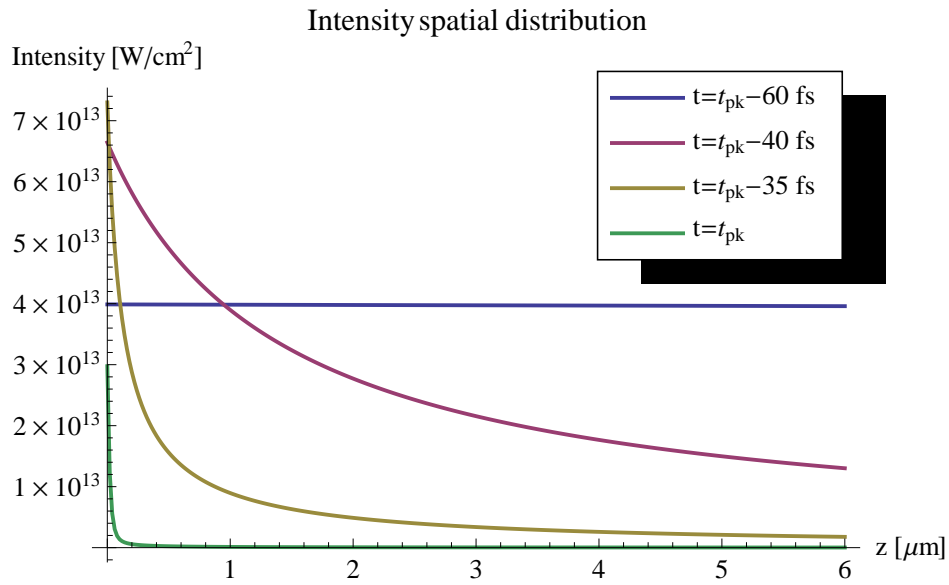


Figura 4.15: Distribuzione spaziale dell'intensità nel target valutata per diversi tempi.

4.2.3 Temperature

Silicio

Una volta formatosi in seguito alla fotoionizzazione e ai processi di valanga, il plasma di elettroni continua ad assorbire energia dal fascio laser incidente sul materiale raggiungendo temperature molto elevate, come si può vedere in figura 4.16. Una volta che il plasma raggiunge elevate densità e temperature, il processo di scambio termico con il cristallo diventa molto rapido e l'energia trasferita dagli elettroni al materiale crea i profili di temperatura osservabili in figura 4.17.

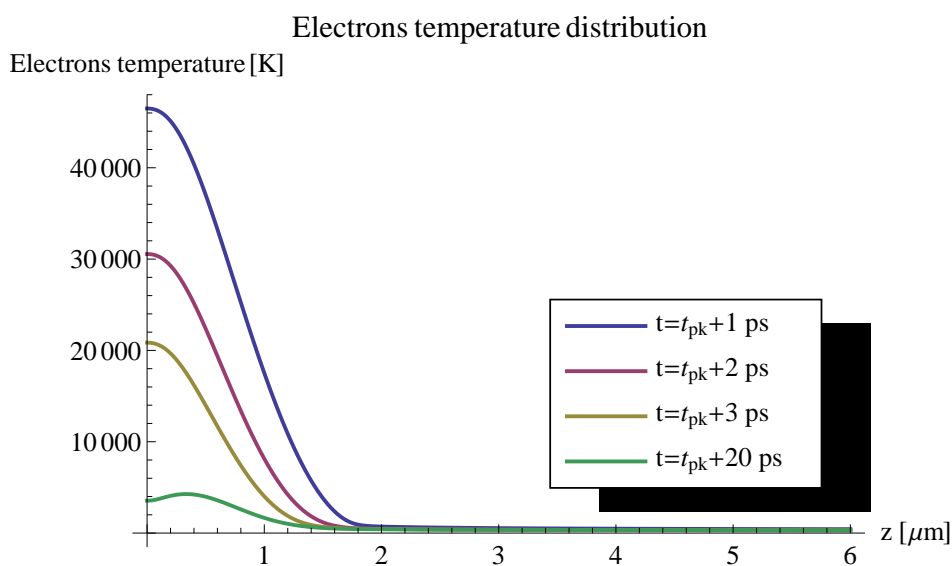


Figura 4.16: Distribuzione spaziale della temperatura degli elettroni liberi nel silicio osservata per diversi tempi.

La caratteristica più interessante che si osserva nella distribuzione della temperatura nel silicio negli istanti successivi all'irraggiamento è che il punto più caldo del materiale non è la superficie, bensì il picco si manifesta in profondità. La motivazione di questo fatto risiede nell'effetto di screening degli elettroni per alte densità di plasma che rallenta il processo di trasferimento termico degli elettroni verso il cristallo. In queste condizioni di impulso come abbiamo visto in 4.2.1, il primo strato di materiale in prossimità della superficie raggiunge la densità di saturazione n_a e questo fa sì che vicino alla superficie gli elettroni scambino calore più lentamente rispetto a punti più all'interno del materiale nei quali la densità n_e è tale da massimizzare la funzione di accoppiamento termico G , ovvero dove $n_e = n_{cr}$.

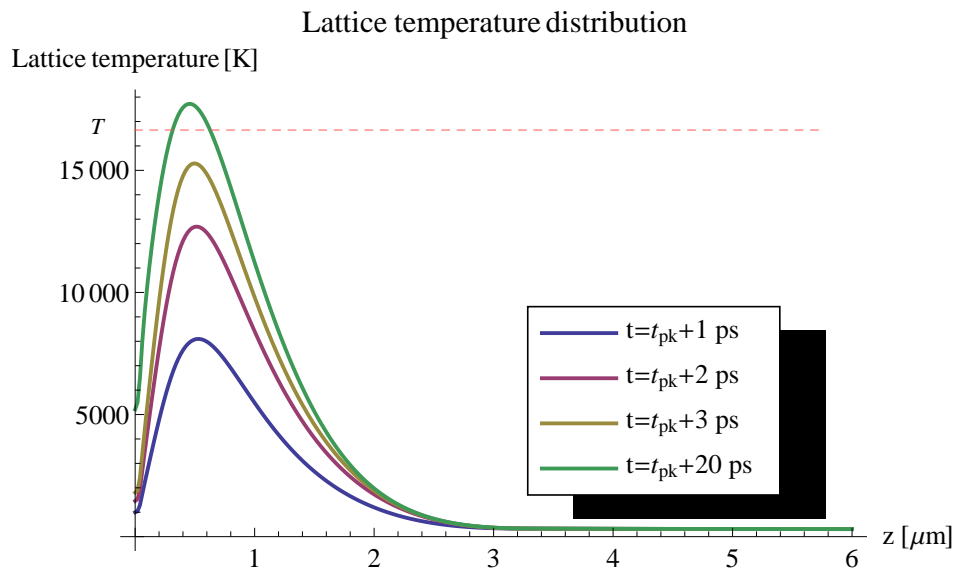


Figura 4.17: Distribuzione spaziale della temperatura nel silicio osservata per diversi tempi.

Dato che la temperatura di separazione del silicio è di circa 16700 K, valutando la curva verde in figura 4.17 si può predire una profondità di ablazione di circa 700 nm. Infatti dopo 20 ps dal picco dell'impulso i processi di scambio termico fra il sottosistema di elettroni e il cristallo possono considerarsi esauriti e possiamo prendere il profilo di temperatura nel materiale come il profilo di temperatura finale dovuto all'impulso. Eventuali processi di diffusione termica nel materiale e scambio termico con l'ambiente esterno come abbiamo già detto in precedenza sono stati trascurati e simulare il modello per tempi più lunghi non porta a modifiche nei profili finali di temperatura.

Ossido di alluminio

In figura 4.18 possiamo osservare l'evoluzione del profilo di temperatura nell'ossido di alluminio negli istanti successivi l'irraggiamento. Le variazioni di temperatura più significative si hanno entro i primi 300 nm di materiale e le temperature raggiunte sono molto più alte rispetto al caso del silicio. Questo è dovuto all'assorbimento molto più localizzato negli strati superficiali e all'accoppiamento termico più efficiente fra elettroni e cristallo quando la densità di elettroni raggiunge livelli super critici.

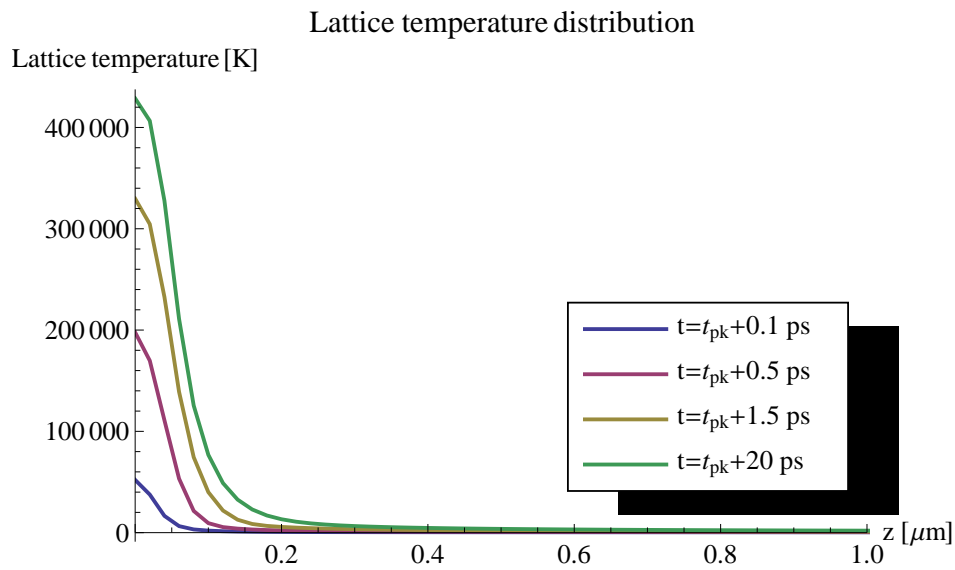


Figura 4.18: Distribuzione spaziale della temperatura nell'ossido di alluminio osservata per diversi tempi.

Osservando le temperature raggiunte dagli elettroni in seguito all'irraggiamento (figura 4.19) si vede come i valori raggiunti siano significativamente più alti rispetto agli elettroni nel silicio e questo è conseguenza del fatto che il plasma formatosi nel dielettrico è più assorbente. A conferma di questo si noti come la distribuzione di temperatura degli elettroni sia molto più concentrata in prossimità della superficie.

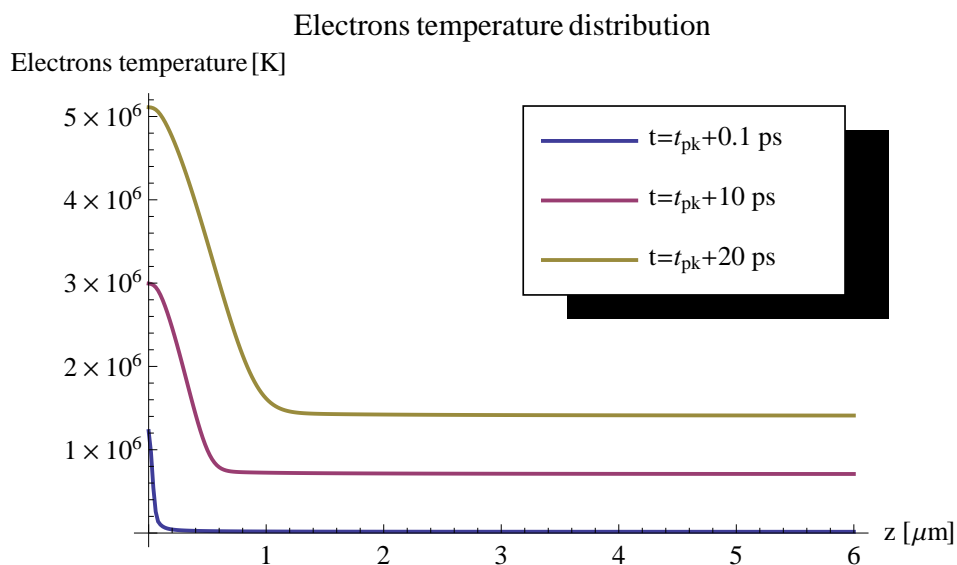


Figura 4.19: Distribuzione spaziale della temperatura degli elettroni liberi nell'ossido di alluminio osservata per diversi tempi.

4.3 Confronto con i dati sperimentali

Valutiamo come le previsioni del modello si confrontano con i dati sperimentali sui tassi di ablazione disponibili in letteratura. Le misure sperimentali sul silicio sono prese dallo studio [16], mentre i dati per l'ossido di alluminio da [17]. In figura 4.20 sono mostrate le profondità raggiunte in funzione della fluenza in un intervallo che va dai 7 J/cm^2 ai 35 J/cm^2 . I tassi di ablazione osservati vanno da 500 nm/impulso a 1350 nm/impulso . Le simulazioni risultano in buon accordo con le prove sperimentali.

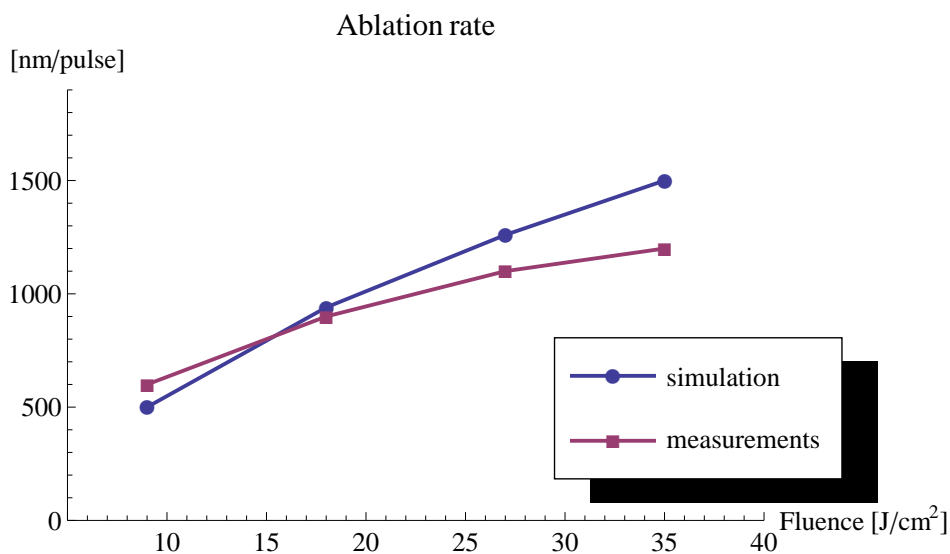


Figura 4.20: Confronto dei rate di ablazione nel silicio predetti dal modello con i dati sperimentali. Durata dell'impulso 100 fs.

L'ossido di alluminio, essendo un materiale trasparente, presenta un tasso di ablazione più basso e una soglia di ablazione più alta rispetto al silicio. La fluenza di soglia per l'ablazione dell'ossido silicio è circa 3.5 J/cm^2 considerando un impulso da 58 fs, come dimostrato in [18]. In figura 4.21 si osserva che il tasso di ablazione stimato varia in un intervallo da 200 nm/impulso a 300 nm/impulso . In questo caso il miglior fit dei dati sperimentali si è realizzato con un tempo rilassamento di Drude $\tau_d = 0.5\text{ fs}$.

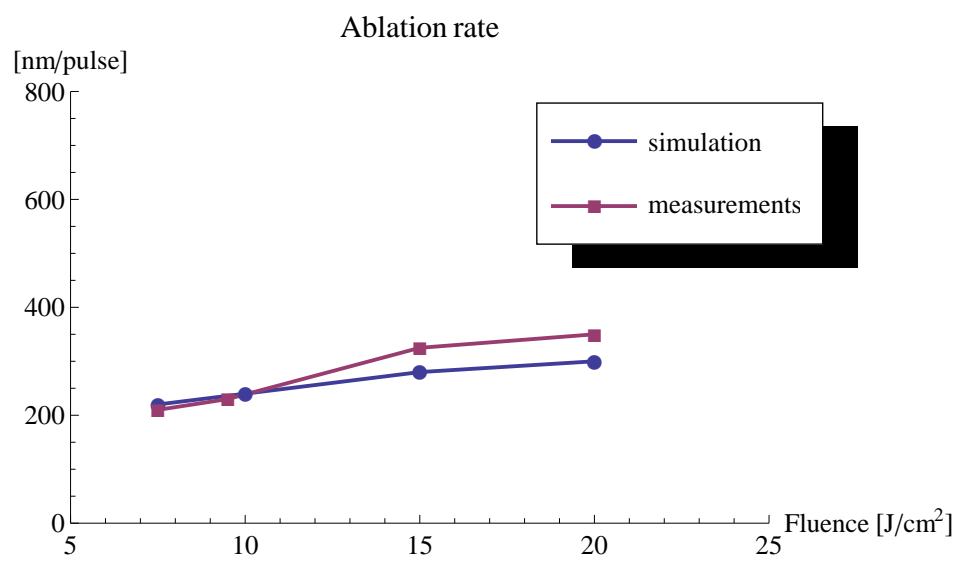


Figura 4.21: Confronto dei rate di ablazione nell'ossido di alluminio predetti dal modello con i dati sperimentali. Durata dell'impulso 58 fs.

4.4 Variazione dei parametri operativi del laser

4.4.1 Tasso di ablazione al variare della lunghezza d'onda

In figura 4.22 sono rappresentati i tassi di ablazione calcolati mediante simulazione per le lunghezze d'onda: $\lambda = 625 \text{ nm}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\lambda = 1030 \text{ nm}$.

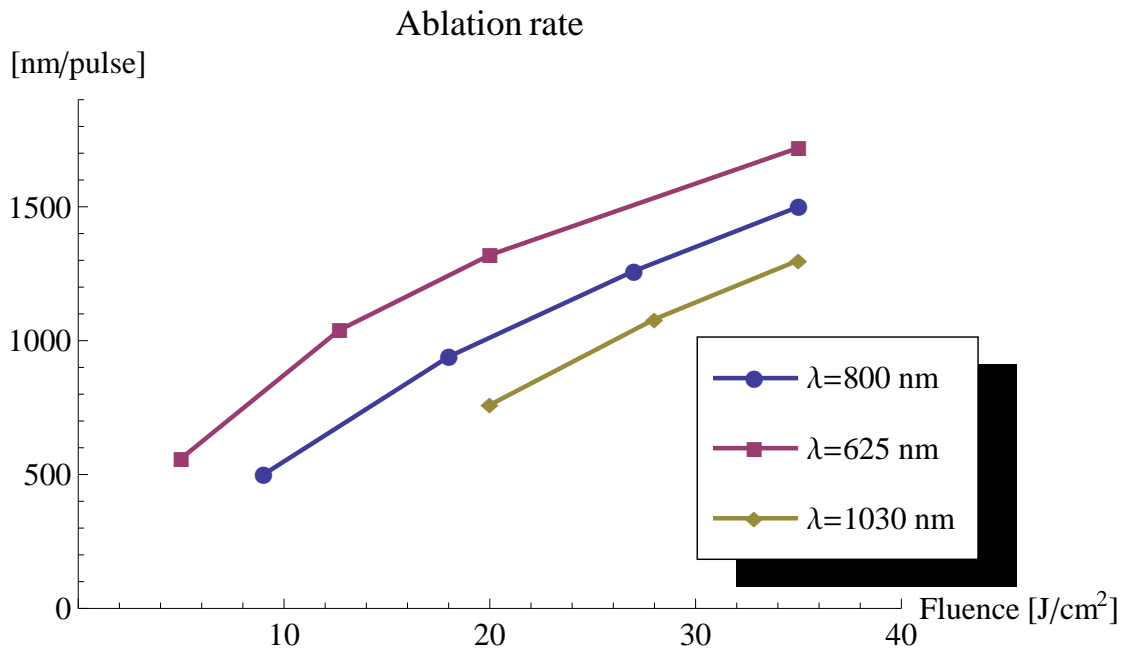


Figura 4.22: Tassi di ablazione nel silicio calcolati per tre diverse lunghezze d'onda.

Si osserva che al diminuire della lunghezza d'onda impiegata il tasso di ablazione cresce. Impulsi con λ più corta sono più efficienti nell'indurre una densità di elettroni liberi critica attraverso la fotoionizzazione. Tuttavia l'assorbimento degli elettroni liberi dipende dalla lunghezza d'onda impiegata attraverso la dipendenza del parametro n_{cr} dalla lunghezza d'onda. Quindi sebbene il processo di fotoionizzazione sia più rapido, l'assorbimento del plasma è minore e questo causa la maggiore penetrazione ottica dell'impulso. Un ulteriore contributo è dato dal fatto che riducendo la lunghezza d'onda migliora l'accoppiamento del laser con il materiale per densità di plasma supercritiche: il minimo di trasmissività non viene raggiunto durante l'impulso, dato che l'aumento del valore di n_{cr} al decrescere di λ sposta il minimo della curva di trasmissività oltre la densità di saturazione del mezzo.

	$\lambda = 625 \text{ nm}$	$\lambda = 800 \text{ nm}$	$\lambda = 1030 \text{ nm}$
coefficiente assorbimento lineare α_0	$3.06 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$	1021 cm^{-1}	23.3 cm^{-1}
coefficiente assorbimento 2 fotoni σ_2	50 cm/GW	10 cm/GW	1.5 cm/GW
costante dielettrica del materiale ϵ_g	$15.1 + i0.11$	$13.5 + i0.0028$	$12.71 + i0.001$

Tabella 4.1: Valori dei coefficienti di fotoionizzazione e costante dielettrica del silicio per tre diverse lunghezze d'onda.

Le sezioni d'urto di ionizzazione lineare e a doppio fotone crescono impiegando lunghezze d'onda più corte, di conseguenza per λ più lunghe è necessario fornire più energia per innescare un significativo assorbimento da parte del plasma. In tabella 4.1 riportiamo i valori dei coefficienti utilizzati nelle simulazioni. Il valore dei coefficienti assorbimento a doppio fotone per le λ di 625 e 1030 sono stati ricavati rispettivamente da [21] e da [22]. I coefficienti di assorbimento lineare sono stati ricavati da [23], mentre i valori della costante dielettrica da [24].

4.4.2 Tasso di ablazione al variare della durata dell'impulso

In figura 4.22 sono rappresentati i tassi di ablazione calcolati mediante simulazione per tre diverse durate dell'impulso: $\tau_{pulse} = 100 \text{ fs}$, $\tau_{pulse} = 500 \text{ fs}$, $\tau_{pulse} = 1 \text{ ps}$.

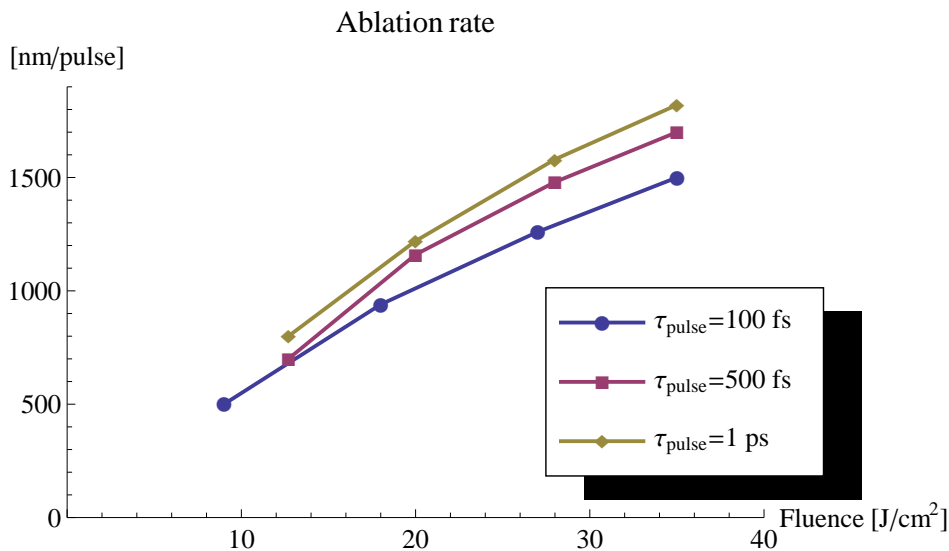


Figura 4.23: Tassi di ablazione nel silicio calcolati per tre diverse durate dell'impulso.

Al crescere della durata d'impulso le intensità incidenti sul target sono minori, con densità di plasma raggiunte progressivamente più basse, a parità di energie

impiegate. Questo comporta la minore capacità del plasma di attenuare l'impulso localizzando all'interfaccia il processo di deposizione dell'energia del fascio. Inoltre al crescere della durata dell'impulso i processi di diffusione termica degli elettroni diventano più importanti e diventano dominanti nella determinazione della profondità di ablazione. In queste condizioni la HAZ viene identificata dallo spessore di penetrazione termico degli elettroni [25]. Questi effetti si traducono in un tasso di ablazione che cresce con la durata dell'impulso.

4.5 Apertura dello strato dielettrico in una cella PV

In 1.2 abbiamo visto quali sono due dirette applicazioni del laser ultraveloce al fotovoltaico. Mentre nel processo di edge-insulation l'interazione del laser avviene con l'intero strato emettitore della cella, con spessori di lavorazione tipici di qualche decina di micron, nell'apertura del layer dielettrico per la contattatura gli spessori di ossido da rimuovere sono nell'ordine del centinaio di nanometri. In questo caso non è pensabile operare con fluenze e regimi di durata dell'impulso tali da indurre la vaporizzazione diretta dell'ossido. Infatti le soglie di ablazione per i dielettrici sono superiori a quelle dello strato semiconduttore sottostante e il tentativo di indurre assorbimento nel dielettrico avrebbe come conseguenza il danneggiamento dello strato semiconduttore sottostante. Il danno si verifica nell'intervallo temporale che intercorre fra l'inizio dell'irraggiamento e il raggiungimento della densità critica del plasma nel dielettrico, ovvero fintantoché quest'ultimo manifesta trasparenza.

La soluzione al problema è stata fornita da alcuni studi sperimentali che hanno portato alla definizione di un processo che va sotto il nome di "delaminazione selettiva" [20]. I processi di fotoionizzazione e valanga elettronica creano un gas elettronico molto caldo nel silicio in prossimità dell'interfaccia ossido-semiconduttore. Al raggiungimento della densità critica l'interazione è dominata dall'assorbimento metallico di tale plasma di elettroni. Più la durata dell'impulso è corta, più è alto il contributo di fotoionizzazione, più velocemente si sviluppa il plasma e meno energia è in grado di penetrare nel silicio bulk. A causa dello spessore di penetrazione efficace che si ha in tali condizioni di assorbimento, solo un piccolo strato di silicio all'interfaccia subisce una transizione di fase. In particolare attraverso la microscopia si è determinato che in condizioni ottimali è possibile far vaporizzare uno strato di silicio inferiore ai 5 nm. L'aumento di pressione dovuto all'espansione ultraveloce di tale strato è in grado di eiettare lo strato di ossido soprastante.

Caratteristica interessante dello studio è che una delle sorgenti impiegate per determinare le fluenze di soglia tipiche di questo processo è il sistema laser Pharos. Il laser viene impiegato in prima (1030 nm) e seconda armonica (515 nm) con durata dell'impulso 280 fs. La topografia delle zone irradiate viene studiata mediante l'impiego di microscopia ottica e microscopia a forza atomica (AFM). Per le diverse lunghezze d'onda impiegate e per diversi regimi temporali di impulso vengono ricavate le fluenze di soglia che introducono differenze macroscopiche osservabili nel target. In figura 4.24 sono schematizzate le fluenze di soglia che identificano i diversi fenomeni del processo per un fascio Gaussiano che abbia

fluenza Φ_0 al centro dello spot e raggio dello spot pari a ω_0 . La prima soglia osservabile è la modificazione del colore della zona irraggiata (modificazione della riflettività) e viene fatta corrispondere ad un valore di fluenza $\Phi_{th,m}$ (figura 4.24a). Al crescere dell'energia dell'impulso si nota il progressivo distaccamento del layer dielettrico, prima con la formazione di un blister (figura 4.24b) e, per energie sufficienti, la totale delaminazione del layer (figura 4.24c). Tale fluenza di soglia viene identificata con $\Phi_{th,b}$. Incrementando ulteriormente l'energia utilizzata l'AFM identifica un progressivo danneggiamento del silicio mediante una misura RMS della ruvidità della superficie trattata. La fluenza di soglia di danno $\Phi_{th,d}$ viene identificata come limite superiore della fluenza per la quale la ruvidità RMS della superficie rimane sotto i 3 nm.

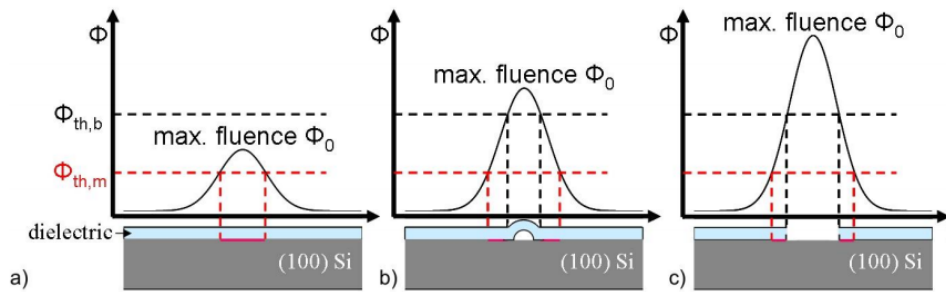


Figura 4.24: Fluenze di soglia nel processo di delaminazione selettivo.

Di seguito in figura 4.25 riportiamo i valori ricavati dallo studio per le fluenze di soglia nel processo di delaminazione

Table 1. Overview of Melting, Ablation and Damage Thresholds Obtained for Irradiation of Three Different Transparent Dielectrics with Different Laser Parameters

wave-length	dielectric layer	pulse duration	ω_0	$F_{th,b}$	$F_{th,m}$	$F_{th,d}$
[nm]		[fs]	[μm]	[mJ/cm ²]	[mJ/cm ²]	[mJ/cm ²]
400	Si _x N _y	50	33.8 ± 0.2	194 ± 7	65 ± 3	386 ± 30
400	SiO ₂	50	33.8 ± 0.2	159 ± 6	60 ± 2	317 ± 30
515	Si _x N _y	280	54.9 ± 0.4	313 ± 5	181 ± 3	475 ± 50
515	SiO ₂	280	54.8 ± 0.4	219 ± 4	137 ± 2	---
800	SiO ₂	50	42.0 ± 0.5	286 ± 2	188 ± 2	1245 ± 45
800	SiO ₂	700	42.2 ± 0.1	302 ± 7	238 ± 5	1180 ± 110
800	SiO ₂	1000	42.0 ± 0.3	320 ± 5	258 ± 3	1180 ± 110
800	SiO ₂	2000	42.1 ± 0.1	382 ± 6	321 ± 6	1180 ± 110
1030	SiO ₂	280	35.3 ± 0.1	325 ± 3	233 ± 4	950 ± 60
1030	Al ₂ O ₃	280	19.7 ± 1.1	357 ± 11	---	---

Figura 4.25: Tabella riassuntiva delle fluenze di soglia per la fusione, ablazione e danneggiamento in diverse condizioni di irraggiamento e per diversi layer dielettrici.

Come possiamo osservare, le fluenze di soglia di tale processo sono molto più basse delle fluenze impiegate per l'applicazione del modello CPPS per l'ablazione in regime di alta frequenza. Valutiamo ora se il modello è in grado di giustificare l'evaporazione di uno strato di pochi nanometri di silicio in questo regime. La simulazione viene eseguita utilizzando i parametri evidenziati in rosso in figura 4.25, ottenuti mediante laser *Spitfire* (Spectra Physics), ovvero una frequenza di picco $F_0 = 280 \text{ mJ/cm}^2$ e durata dell'impulso $\tau_{pulse} = 50 \text{ fs}$. In questo caso, visto che il modello a due temperature per la CPPS non è applicabile, impiegheremo un approccio semplificato al problema che includa solo il calcolo della evoluzione dei portatori liberi e della attenuazione dell'impulso nel mezzo. Per poter valutare con maggior precisione la deposizione dell'energia dell'impulso in prossimità della superficie del silicio il numero di punti sulla mesh è stato incrementato a 1000 corrispondente ad una spaziatura $h_{space} = 6 \text{ nm}$. Se conosciamo la frequenza Φ_h che ha interessato un certo spessore di materiale h , una stima della variazione di temperatura che subisce tale strato in assenza di transizioni di fase è:

$$\Delta T = \frac{\Phi_h}{C_s \rho_0 h'} \quad (4.1)$$

dove C_s è la capacità termica del silicio solido. Per mezzo della simulazione possiamo conoscere il valore di intensità istantanea all'interno del pezzo e come questa evolve nel tempo. Possiamo immaginare il materiale diviso in tante fette di spessore h_{space} ognuna delle quali riceve in ingresso una intensità istantanea che altro non è che il valore della intensità uscente dalla fetta che la precede. Per calcolare l'energia (per unità di superficie), e quindi la frequenza Φ_{h_{space}, z_0} , depositata all'interno della fetta di materiale di spessore h_{space} che si trova ad una profondità $z = z_0$, è sufficiente integrare nel tempo la differenza dei valori di intensità presenti in $z_0 + h_{space}$ e z_0 :

$$\Phi_{h_{space}, z_0} = \int_{-\infty}^{\infty} I(z_0 + h_{space}, t) - I(z_0, t) dt.$$

Per calcolare la densità di energia necessaria per portare a fusione l'intero strato di spessore h_{space} , conoscendo il calore latente di fusione L_f e la densità del silicio liquido ρ_l , basta calcolare:

$$\Phi_{melt} = L_f h_{space} \rho_l.$$

Poichè la densità di energia "utile" per portare ad ebollizione il silicio deve essere al netto del calore latente di fusione, la formula 4.1 viene modificata come

segue:

$$\Delta T = \frac{\Phi_{h_{space}, z_0} - \Phi_{melt}}{C_s \rho_0 h_{space}} = \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} I(z_0 + h_{space}, t) - I(z_0, t) dt \right] - L_f h_{space} \rho_l}{C_s \rho_0 h_{space}}. \quad (4.2)$$

La variazione di temperatura calcolata tramite l'equazione 4.2, ponendo $z_0 = 0$, fornisce $\Delta T = 3420$ K. Considerando una temperatura iniziale del campione pari a 300 K, la temperatura raggiunta eccede la temperatura di ebollizione del silicio $T_{vap} = 3540$ K. E' evidente quindi che in queste condizioni una parte dello strato superficiale di silicio inizia il processo di vaporizzazione che porta alla delaminazione dello strato dielettrico, come descritto in [20]. Le seguenti linee di codice in aggiunta al codice presente in appendice C, risolvono l'equazione 4.2 per il calcolo della variazione di temperatura del primo strato di silicio con spessore h_{space} irraggiato.

```

ρl = 2.57; (*density of liquid silicon [g/cm3]*)
Lf = 1410; (*heat of fusion [J/g]*)
F1 = Lf hspace ρl;
ΔT =  $\frac{1}{\text{HeatCapacity } \rho_0} * \frac{1}{h_{space}}$  (NIntegrate[
  ((intensity0[t] /. lines) - (intensity1[t] /. lines)), {t, 90 τpulse, 110 τpulse}] - F1)

```

4.6 Conclusioni

Come abbiamo visto in figura 4.20 e 4.21, la comparazione fra simulazione e dati sperimentali per l'ablazione di silicio e ossido di alluminio mostra che il modello descritto è ragionevolmente accurato nel descrivere l'ablazione in regime ultraveloce. Il modello risulta semplice da applicare e fornisce uno strumento utile per comprendere la dinamica del processo di ablazione e per ottimizzare micro-lavorazioni ultraveloci in molte situazioni pratiche. La precisione del modello è legata alla disponibilità di dati relativi ai tassi di fotoionizzazione in un materiale per la lunghezza d'onda di interesse o a grandezze fisiche quali temperatura e densità critica e tempo di rilassamento di Drude. Ad oggi non vi è ancora una letteratura sufficientemente vasta in materia per poter simulare gli effetti dell'ir-

raggiamento in qualunque condizione operativa. Tuttavia il modello cattura l'aspetto fondamentale dell'interazione ultraveloce ad alta fluenza: la formazione di un plasma superficiale. Questo domina il processo di assorbimento dell'energia del laser e, una volta raggiunte densità supercritiche, le caratteristiche particolari del materiale target diventano meno influenti. Laddove dati relativi ad un particolare materiale impiegato nei processi PV mancassero, ci aspettiamo che gli effettivi tassi di ablazione non differiscano qualitativamente dagli andamenti evidenziati in questa tesi. La possibilità di operare nei nostri laboratori con una sorgente ultraveloce per collezionare dati relativi all'ablazione dei materiali di interesse ci permetterà di accordare i dati fisici del modello agli andamenti riscontrati ed estendere così la capacità di simulazione in vista di applicazioni per nuovi processi di microlavorazione.

Appendice A

Modello di Drude

A.1 Assunzioni del modello

La teoria classica del comportamento degli elettroni nei metalli è stata sviluppata da Paul Drude agli inizi del '900 ed è utilizzata per descrivere gli aspetti fondamentali del comportamento metallico: conducibilità elettrica, conducibilità termica, riflessione di onde elettromagnetiche.

Il modello assume che gli elettroni delle shell più interne non possano contribuire in alcun modo alla conduzione, che quindi è affidata solo agli elettroni più esterni e meno legati. Di conseguenza gli elettroni effettivi di un materiale che vengono considerati nel modello sono i soli elettroni di conduzione. Per ricavare il modello vengono fatte le seguenti ipotesi fondamentali:

1. Le collisioni fra elettroni e fra elettroni e ioni sono eventi istantanei e incorrelati.
2. Ignoriamo tutti i potenziali nucleari o di altri elettroni e consideriamo solo i campi applicati esternamente. In assenza di campo elettrico esterno gli elettroni si muoveranno di moto uniforme fra le collisioni.
3. La probabilità che un elettrone abbia una collisione nell'intervallo di tempo dt è pari a dt/τ_d e τ_d non dipende dalla posizione o dalla quantità di moto dell'elettrone
4. Le collisioni "termalizzano" gli elettroni, ovvero dopo una collisione un elettrone ha la temperatura dell'ambiente.

A.2 Equazioni del moto

Innanzitutto si ricava come la quantità di moto media degli elettroni evolve nel tempo. Per fare questo abbiamo bisogno dell'equazione media del moto di un elettrone. Iniziamo considerando la quantità di moto media di un elettrone al tempo t , $\vec{p}(t)$, e calcoliamola al tempo $t + dt$. Se l'elettrone compisse una collisione avrebbe in media quantità di moto nulla ($\vec{p}_c(t + dt) = 0$) al tempo $t + dt$ e per la terza ipotesi fatta sopra questo evento ha probabilità $P_c = dt/\tau_d$. Da ciò segue che la probabilità che l'elettrone non compia collisioni nello stesso intervallo è pari a $P_{nc} = 1 - dt/\tau_d$. Se l'elettrone non avesse collisioni l'elettrone si sarebbe mosso normalmente in ragione delle forze esterne applicate e la sua quantità di moto si sarebbe scritta $\vec{p}_{nc}(t + dt) = \vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt$. La quantità di moto dell'elettrone al tempo $t + dt$ considerando le probabilità dei due casi si può scrivere:

$$\vec{p}(t + dt) = P_c \cdot \vec{p}_c(t + dt) + P_{nc} \cdot \vec{p}_{nc}(t + dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_d}\right) \left[\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt\right].$$

Da quest'ultima si ricava l'espressione dell'equazione del moto:

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = \frac{\vec{p}(t + dt) - \vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau_d} + \vec{F}(t). \quad (\text{A.1})$$

Consideriamo ora alcuni soluzioni di questa equazione differenziale:

- Se $\vec{F}(t) = 0$, la soluzione della equazione omogena risultante è $\vec{p}(t) = \vec{p}(0)e^{-t/\tau_d}$, ovvero se viene impartito una quantità di moto media agli elettroni questi in assenza di forze esterne ritorneranno nella condizione caotica di quantità di moto media nulla in un tempo caratteristico τ_d . Per questo motivo τ_d viene anche detto tempo di rilassamento degli elettroni.
- Per $\vec{F}(t) = \vec{F}$ costante, la soluzione è $\vec{p}(t) = \vec{p}(0)e^{-t/\tau_d} + \vec{F}\tau_d$.
- Per tempi lunghi $t \gg \tau_d$, esaurito il transitorio rimane solo il termine costante $\vec{p}(t) = \vec{F}\tau_d$.

A.3 Legge di Ohm

Riscriviamo la legge di Ohm in un modo che non dipenda dalla geometria:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E},$$

dove σ è la conducibilità del materiale e \vec{j} la densità di corrente, definita attraverso il numero di elettroni che passa nell'unità di tempo nell'unità di superficie $\vec{j} = 1/nev$. n è la densità di elettroni di conduzione, e la carica dell'elettrone e v la velocità di deriva media degli elettroni. Se applichiamo un campo elettrico \vec{E} , l'equazione (A.1) nell'ipotesi di tempi lunghi fornisce:

$$\vec{p}(t) = e\vec{E}\tau_d,$$

oppure, dividendo ambo i membri per la massa m dell'elettrone:

$$\vec{v}(t) = \frac{e\vec{E}\tau_d}{m}.$$

Sostituendo questa nell'espressione per la densità di corrente si ottiene:

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau_d}{m}\vec{E},$$

che è l'equazione di Ohm scritta sopra posto $\sigma = ne^2\tau_d/m$. Si noti che conoscendo la conducibilità di un materiale si può avere una stima del tempo di rilassamento, pur nei limiti delle ipotesi di questo modello approssimato.

A.4 Conducibilità AC

Assumiamo ora un campo elettrico esterno variabile nel tempo con legge sinusoidale $\vec{E}(t) = \text{Re}[\vec{E}(\omega)e^{i\omega t}]$. L'equazione del moto (A.1) si scrive:

$$\frac{d\vec{p}(t)}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau_d} + e\vec{E}(t).$$

Passando alle \mathcal{F} -trasformate in entrambi i membri si ha:

$$i\omega\vec{P}(\omega) = -\frac{\vec{P}(\omega)}{\tau_d} + e\vec{E}(\omega),$$

che riordinata e divisa nuovamente per la massa dell'elettrone ad ambo i membri fornisce:

$$\vec{j}(\omega) = \frac{ne^2\tau_d}{m} \frac{\vec{E}(\omega)}{1 + i\omega\tau_d}. \quad (\text{A.2})$$

Questa è ancora la legge di Ohm considerando una conducibilità dipendente dalla frequenza $\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau_d}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau_d}$.

Sfruttiamo ora la legge di Ampere-Maxwell in un mezzo dielettrico lineare, isotropo, non dispersivo con permittività ϵ in regime sinusoidale con pulsazione ω :

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \epsilon \frac{d}{dt} \vec{E}.$$

Questa si può riscrivere facendo uso della (A.2) come

$$\nabla \times \vec{H} = \epsilon_{eff} \frac{d}{dt} \vec{E},$$

se poniamo

$$\epsilon_{eff} = \epsilon + \frac{\sigma(\omega)}{i\omega} = \epsilon - \frac{n}{n_{cr}} \left(\frac{1}{1 + i \frac{1}{\omega\tau_d}} \right),$$

ritrovando così la (2.2).

Appendice B

Equazione cinetica dei portatori

In questa appendice diamo una breve dimostrazione di come si possa studiare lo sviluppo della valanga elettronica basandosi su un'equazione cinetica che descriva la distribuzione degli elettroni. Per fare questo consideriamo innanzitutto una collezione di elettroni ognuno caratterizzato dal proprio valore di energia cinetica \mathcal{E} . Gli elettroni scambiano energia fra di loro attraverso urti e ne possono perdere o guadagnare attraverso l'accelerazione impartita da un campo elettrico esterno. Studiare come varia la distribuzione degli elettroni nel tempo in questo spazio consiste nello studiare la distribuzione $f(\mathcal{E}, t)$. Chiameremo $J(\mathcal{E}, t)$ la densità di elettroni che nell'unità di tempo attraversa nello spazio energia il valore di energia \mathcal{E} al tempo t e $S(\mathcal{E}, t)$ la densità di elettroni generata nell'unità di tempo con energia \mathcal{E} al tempo t . Il termine J rappresenta la corrente nello spazio dell'energia ed è associato a fenomeni di diffusione nello spazio dell'energia degli elettroni, riscaldamento Joule attraverso il campo esterno e perdita di energia per rilassamento con i fononi del cristallo. S rappresenta la somma dei termini sorgente e pozzi, che come vedremo si configurano come i contributi di ionizzazione da impatto e di ionizzazione multifotone. La variazione temporale della densità di elettroni $f(\mathcal{E}, t) d\mathcal{E}$ con energia cinetica compresa fra \mathcal{E} e $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$ al tempo t può essere scritta come:

$$\frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial t} d\mathcal{E} = J(\mathcal{E}, t) - J(\mathcal{E} + d\mathcal{E}, t) + S(\mathcal{E}, t) d\mathcal{E}, \quad (\text{B.1})$$

ovvero la variazione nella densità di elettroni nella fetta infinitesima di spazio dell'energia di spessore $d\mathcal{E}$ è la differenza fra quanti fluiscono nella fetta e quanti ne escono nell'unità di tempo, più la densità generata all'interno della fetta nell'unità di tempo. In figura B.1 vengono schematizzati i diversi contributi alla densità di elettroni.

Dividendo nella B.1 ambo i membri per $d\mathcal{E}$ si ottiene l'equazione di continuità:

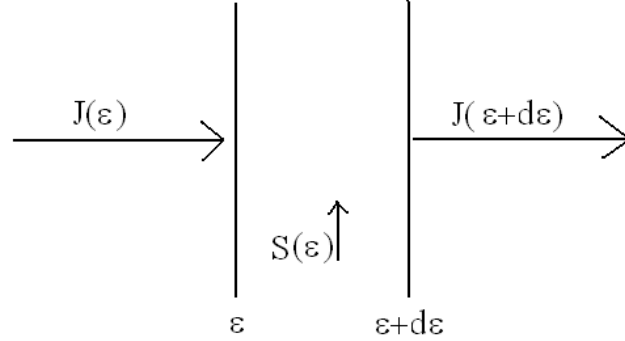


Figura B.1: Schema dei contributi alla distribuzione di densità di elettroni.

$$\frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(\mathcal{E}, t)}{\partial \mathcal{E}} = S(\mathcal{E}, t). \quad (\text{B.2})$$

Il termine J si scrive nel modo seguente:

$$J(\mathcal{E}, t) = V(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}, t) - D(\mathcal{E}) \frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial \mathcal{E}}, \quad (\text{B.3})$$

il primo termine a destra dell'uguale nella B.3 è la componente di deriva della corrente con coefficiente di deriva $V(\mathcal{E})$, mentre il secondo termine rappresenta la componente di diffusione della corrente con coefficiente di diffusione $D(\mathcal{E})$. L'analogia matematica con l'equazione di continuità unidimensionale nei semiconduttori è evidente. Sostituiamo l'espressione B.3 per $J(\mathcal{E}, t)$ nella B.2 ottenendo:

$$\frac{\partial n(\mathcal{E}, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left[V(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}, t) - D(\mathcal{E}) \frac{\partial f(\mathcal{E}, t)}{\partial \mathcal{E}} \right] = S(\mathcal{E}, t). \quad (\text{B.4})$$

L'equazione B.4 va sotto il nome di equazione di Fokker-Planck. Studiamo ora il coefficiente di deriva $V(\mathcal{E})$ (dimensionalmente rappresenta una potenza) e esprimiamolo come somma dei contributi di riscaldamento Joule $R_J(\mathcal{E}, t)$ e di perdita con il reticolo per mezzo del rilascio di un fonone con energia media U_{phon} in un processo di rilassamento con un tempo caratteristico $\gamma(\mathcal{E})$:

$$V(\mathcal{E}) = R_J(\mathcal{E}) - U_{phon} \gamma(\mathcal{E}). \quad (\text{B.5})$$

Analizziamo ora nel dettaglio come il campo elettrico \bar{E} fornisce energia all'elettrone nel cristallo. Supponiamo che \bar{E} sia parallelo all'asse z e chiameremo k_z la componente lungo z del vettore d'onda dell'elettrone \bar{k} . Utilizzando il teorema dell'impulso e facendo uso dell'espressione $p_z = \hbar k_z$ per la quantità di moto p_z dell'elettrone nella direzione z si può scrivere:

$$\hbar \left(\frac{dk_z}{dt} + \gamma_k k_z \right) = e E_{pk}(t) \exp(i\omega t), \quad (\text{B.6})$$

dove $\gamma_m(\mathcal{E}) = 1/\tau_m(\mathcal{E})$ è la frequenza di rilassamento della quantità di moto, $E_{pk}(t)$ l'ampiezza dell'oscillazione del campo elettrico del laser con pulsazione ω . La soluzione stazionaria dell'equazione differenziale B.6 risulta:

$$k_z = \frac{e\tau_m(\mathcal{E})}{\hbar(1+i\omega\tau_m(\mathcal{E}))} E_{pk}(t) \exp(i\omega t). \quad (\text{B.7})$$

Definiamo $\bar{J} = e\bar{v}$ dove la componente v_z della velocità \bar{v} corrisponde a $\hbar k_z/m^*$, con m^* massa efficace dell'elettrone. Possiamo ora esprimere la potenza assorbita dal campo elettrico:

$$R_J = \frac{1}{2} \text{Re}[\bar{J} \cdot \bar{E}^*] = \frac{1}{2} \hbar e \text{Re} \left[k_z \frac{\bar{E}^*}{m^*} \right]. \quad (\text{B.8})$$

Sostituendo la B.7 nella B.8 si ottiene:

$$R_J = \frac{1}{2} \sigma(\mathcal{E}) E_{pk}^2,$$

dove σ è la conducibilità dell'elettrone e vale $\sigma(\mathcal{E}) = \frac{e^2 \tau_k(\mathcal{E})}{m^*(1+\omega^2 \tau_k^2(\mathcal{E}))}$. Se E è il valore RMS del campo elettrico cosicché $E_{pk}^2(t) = 2E^2(t)$, mediando su tutta la distribuzione delle velocità degli elettroni si ha infine:

$$R_J = \frac{1}{3} \sigma E^2(t).$$

Il coefficiente di deriva $V(\mathcal{E})$ può quindi essere riscritto come:

$$V(\mathcal{E}) = \frac{1}{3} \sigma(\mathcal{E}) E^2(t) - U_{phon} \gamma(\mathcal{E}).$$

Anche il coefficiente di diffusione dipende dall'energia, dall'intensità del laser e dalla conducibilità dell'elettrone secondo:

$$D(\mathcal{E}) = \frac{2}{3} \sigma(\mathcal{E}) \mathcal{E} E^2(t).$$

L'ultimo termine $S(\mathcal{E}, t)$ nella B.4 comprende le sorgenti e i pozzi di elettroni:

$$S(\mathcal{E}, t) = R_{imp}(\mathcal{E}, t) + R_{pi}(\mathcal{E}, t).$$

R_{pi} è il tasso di ionizzazione multifotone mentre R_{imp} è il tasso di ionizzazione da impatto. Nell'ipotesi che nelle collisioni gli elettroni si dividano equamente l'energia cinetica in eccesso si può scrivere:

$$R_{imp}(\mathcal{E}, t) = -\alpha_f(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) + 2\alpha_f(2\mathcal{E} + \mathcal{E}_{gap}) f(2\mathcal{E} + \mathcal{E}_{gap}), \quad (\text{B.9})$$

dove α_f è il coefficiente di ionizzazione da impatto. L'equazione B.9 traduce il fatto che, per una data energia \mathcal{E} , gli elettroni "spariscono" con un tasso $\alpha_f(\mathcal{E}) f(\mathcal{E})$, mentre vengono "generati" con un tasso $2\alpha_f(2\mathcal{E} + \mathcal{E}_{gap}) f(2\mathcal{E} + \mathcal{E}_{gap})$, ovvero sono solo gli elettroni con energia $2\mathcal{E} + \mathcal{E}_{gap}$ che per impatto generano una coppia di elettroni con energia \mathcal{E} .

Poichè quando l'energia cinetica in eccesso supera l'energia di bandgap il termine R_{imp} cresce molto velocemente, esso può essere rimpiazzato dalle condizioni al contorno:

$$f(\mathcal{E}_{gap}, t) = 0J(0, t) = 2J(\mathcal{E}_{gap}, t),$$

che vanno sotto il nome di condizioni di *flux-doubling*. Queste condizioni implicano che ogni elettrone che raggiunga l'energia di bandgap generi un secondo elettrone portando ad avere due elettroni con energia nulla. Il modello di flux-doubling permette di ricavare una soluzione analitica della B.4, nell'ipotesi $S(\mathcal{E}, t) = 0$. Questa formulazione infatti diventa vantaggiosa se ipotizziamo una crescita esponenziale della distribuzione degli elettroni, ovvero $f(\mathcal{E}, t) = g(\mathcal{E}) \exp(\beta t)$, e ci permette di ottenere un'espressione per β . Con questa assunzione la B.2 diventa un'equazione agli autovalori¹:

$$\frac{\partial J(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} = -\beta g(\mathcal{E}). \quad (\text{B.10})$$

Derivando la precedente equazione rispetto a \mathcal{E} si ottiene:

$$D(\mathcal{E}) \frac{\partial^2 J}{\partial \mathcal{E}^2} - V(\mathcal{E}) \frac{\partial J}{\partial \mathcal{E}} = \beta J, \quad (\text{B.11})$$

con le condizioni al contorno

¹Cercare soluzioni del tipo $f(\mathcal{E}, t) = g(\mathcal{E}) \exp(\beta t)$ corrisponde ad impiegare il metodo di separazione delle variabili. Nel lavoro di Stuart et al. [5] viene dimostrato che la soluzione analitica ricavata con questo metodo corrisponde a quella numerica dell'equazione di Fokker-Planck, giustificando l'ipotesi di crescita esponenziale della distribuzione di elettroni.

$$J(0) = 2J(\mathcal{E}_{gap}) \quad (\text{B.12})$$

e

$$\left. \frac{\partial J}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_{gap}} = 0. \quad (\text{B.13})$$

Durante l'impulso, per alte intensità del laser le perdite verso il cristallo sono trascurabili e vale $V(\mathcal{E})/D(\mathcal{E}) = 1/(2\mathcal{E})$. Sotto questa ipotesi l'equazione B.11 si riscrive:

$$\frac{\partial^2 J}{\partial \mathcal{E}^2} - \frac{1}{2\mathcal{E}} \frac{\partial J}{\partial \mathcal{E}} = \frac{\beta J}{D(\mathcal{E})}. \quad (\text{B.14})$$

Moltiplicando l'equazione B.14 per \mathcal{E} e integrando ambo i membri da 0 a \mathcal{E}_{gap} si ha:

$$\int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{\partial^2 J}{\partial \mathcal{E}^2} \mathcal{E} \, d\mathcal{E} - \frac{1}{2} \int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{\partial J}{\partial \mathcal{E}} \, d\mathcal{E} = \int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{\beta J}{D(\mathcal{E})} \mathcal{E} \, d\mathcal{E}. \quad (\text{B.15})$$

Integrando per parti il primo termine a sinistra nella B.15 e applicando le condizioni al contorno B.12 e B.13 si ottiene:

$$\frac{3}{2}J(\mathcal{E}_{gap}) = \int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{\beta J}{D(\mathcal{E})} \mathcal{E} \, d\mathcal{E},$$

ovvero

$$J(\mathcal{E}_{gap}) = \frac{\beta}{E^2} \int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{J}{\sigma(\mathcal{E})} \, d\mathcal{E}.$$

Dall'equazione B.10 si evince che J è una funzione monotonamente decrescente dell'energia e dalla B.12 che assume valori compresi fra $J(\mathcal{E}_{gap})$ e $2J(\mathcal{E}_{gap})$. Dato che $\sigma(\mathcal{E})$ è a valori positivi possiamo concludere:

$$\frac{E^2}{\int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{1}{\sigma(\mathcal{E})} \, d\mathcal{E}} < \beta < \frac{2E^2}{\int_0^{\mathcal{E}_{gap}} \frac{1}{\sigma(\mathcal{E})} \, d\mathcal{E}},$$

o equivalentemente

$$\beta = \frac{pE^2}{\varepsilon_{gap} \int_0^E \frac{1}{\sigma(\mathcal{E})} d\mathcal{E}} = \alpha I,$$

dove p è un valore compreso fra 1/2 e 1. Questo conclude che il parametro di impatto è proporzionale all'intensità I del laser.

Appendice C

Listato del codice Mathematica

C.1 Codice per il calcolo dell'ablazione del silicio

Riportiamo di seguito il listato del notebook Mathematica per il calcolo del modello di ablazione del silicio e per la produzione dei principali grafici delle variabili dipendenti del problema.

Beam Properties

```
w0 = 50 × 10-4; (*waist size [centimeters]*)
τpulse = 100 × 10-15; (*pulse duration FWHM [seconds]*)
Epulse = 1 × 10-3; (*pulse energy [joule]*)
P0 = Epulse / (NIntegrate[Sech[(t) / (τpulse / 1.76)]2, {t, -200 τpulse, 200 τpulse}] );
(*pulse peak power [watt]*)
I0 = P0 / (π * w02); (*pulse peak intensity [watt/centimeter2]*)
F0 = N[Epulse / (π * w02)] (*pulse peak fluence [joule/centimeter2]*)
λ = 800 × 10-7; (*laser wavelength [centimeters]*)
c0 = 3 × 1010; (*speed of light in vacuum [centimeters]*)
ν = c0 / λ; (*laser central frequency*)
k0 =  $\frac{2 \pi \nu}{c_0}$ ; (*laser wavenumber*)
ω = 2 π ν;
laserintensity[r_, t_] := Piecewise[
  {
    {I0 Sech[(t - 100 τpulse) / (τpulse / 1.76)]2 * Exp[ $\frac{-2 r^2}{w_0^2}$ ], Abs[t - 100 τpulse] < 100 τpulse},
    {0, Abs[t - 100 τpulse] ≥ 100 τpulse}
  }
];
(*beam intensity expression*)
Plot[laserintensity[0, t], {t, 95 τpulse, 105 τpulse}, PlotRange → All,
  PlotLabel → "Pulse intensity temporal profile [W/cm2]"
ParametricPlot3D[{r Cos[u], r Sin[u], Evaluate[laserintensity[r, 100 τpulse]]},
  {u, 0, 2 π}, {r, 0, 3 * w0}, BoxRatios → {1, 1, 1}, Mesh → 30, PlotRange → All,
  PlotLabel → "Pulse intensity spatial profile [W/cm2]"
```

Definition of the problem

Semiconductor Ablation

Silicon optical and physical properties

```
σ1 = 1021; (*single photon ionization cross section*)
σ2 = 10 * 10-9; (*double photon ionization cross section*)
Eg = 1.12; (*silicon bandgap eV*)
Egj = 1.76239411 × 10-19; (*silicon bandgap J*)
Kb = 8.617 × 10-5; (*Boltzmann constant eV/K*)
Kb2 = 1.38 × 10-23; (*Boltzmann constant J/K*)
Tamb = 300; (*room temperature K*)
δ[T_] := 3.6 * 1010 Exp[-1.5 Eg / (Kb T)]; (*impact ionization coefficient*)
initialelectrons = 1.45 * 1010; (*initial free carriers density*)
Ntot = 5 * 1022; (*atomic number density*)
h = 6.62607 * 10-34; (*Planck constant*)
C0 = 3.8 × 10-31 (*Auger recombination constant*);
```

```

τ0 = 6 × 10-12 (*Auger recombination time constant*);
εg = 13.46 + i 0.048; (*complex dielectric constant of unexcited material*)
ε0 = 8.8541 × 10-18; (*vacuum permittivity F/cm*)
me = 9.109 × 10-31; (*electron mass*)
qe = 1.6 × 10-19; (*electron charge*)
τd = 1 × 10-15; (*drude damping time*)
nvalence = 2 × 1023; (*valence band electron density, unexcited*)
nsi = 3.49713; (*refraction index Silicon*)
L = 0.0006; (*piece length cm*)
Tcritical = 7925; (*critical temperature*)
ρc = 0.76; (*critical density [g/cm3]**)
ρ0 = 2.329; (*room temperature density [g/cm3]**)

Tsep = Tcritical  $\left(\frac{\rho_0}{\rho_c}\right)^{2/3}$ ; (*separation temperature [K]**)

Ce[nel_] :=  $\frac{3}{2}$  Kb2 nel; (*electron gas heat capacity*)
Cl = 3 Kb2 Ntot; (*lattice heat capacity*)
ncr = ncr = ε0 ω2 me / qe2;
τr[nel_] := 240 × 10-15 (1 + (nel / ncr)2); (*electron-lattice relaxation time*)
G[nel_] := Ce[nel] / τr[nel]; (*electron-lattice thermal coupling constant*)
μe = 1400; (*electron mobility*)
Ke[nel_, Te_] := (2 Kb22 μe nel * Te) / qe; (*electron gas thermal conductivity*)

ComplexDielectricConstant[x_] := εg -  $\left(\frac{x}{n_{cr}}\right) \frac{1}{1 + i 1 / (\omega \tau_d)}$ ;

Absorption[x_] :=  $\frac{4 \pi}{\lambda}$  Im[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]];
(*absorption coefficient*)
Transmission[x_] := (4 Re[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]) /
((1 + Re[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]])]2 +
Im[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]]2)

LogLinearPlot[Transmission[x], {x, initialelectrons, Ntot},
  AxesLabel → {"ne"}, PlotRange → All, PlotLabel → "Transmission coefficient "]
LogLogPlot[G[x], {x, 1018, Ntot}, PlotRange → All,
  AxesLabel → {"ne", "G(ne)"}, PlotStyle → Thick]
LogLinearPlot[τr[x], {x, initialelectrons, Ntot}, PlotRange → All,
  AxesLabel → {"ne", "τr(ne)"}, PlotStyle → Thick]
LogLogPlot[δ[x], {x, Tamb, Tsep}, PlotRange → Full, AxesLabel → {"Te"},
  PlotLabel → "Avalanche electronic multiplication coefficient "]
LogLinearPlot[Absorption[x], {x, initialelectrons, Ntot}, PlotRange → All,
  AxesLabel → {"ne [cm-3]", "[cm-1]"}, PlotStyle → Thick,
  PlotLabel → "Absorption coefficient coefficient αfca "]

```

Equation system definition

```

points = 300; hspace = 1 / points;
grid = LRange[0, 1, hspace];
Ne[t_] = Table[nei[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
Intensity[t_] = Table[intensityi[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
initc1 = Thread[Ne[0] == Table[1.45 × 1010, {Length[grid]}]];
initc2 = Thread[Intensity[0] == Table[0, {Length[grid]}]];
Tl[t_] = Table[tli[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
Te[t_] = Table[tei[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
U[t_] = Join[Ne[t], Intensity[t], Tl[t], Te[t]];
initc3 = Thread[Tl[0] == Table[Tamb, {Length[grid]}]];
initc4 = Thread[Te[0] == Table[Tamb, {Length[grid]}]];
initc = Join[initc1, initc2, initc3, initc4];

eqns1 =
  Thread[D[Ne[t], t] == ((σ1 + 0.5 * σ2 * Intensity[t]) (Intensity[t] / (h ν)) + δ[Te[t]] Ne[t])
    
$$\frac{N_{tot} - Ne[t]}{N_{tot}} - \frac{Ne[t]}{\tau_0 + 1 / (C_0 Ne[t]^2)}];$$

eqns2 = Thread[- ((σ1 + σ2 * Intensity[t])  $\frac{N_{tot} - Ne[t]}{N_{tot}}$  + Absorption[Ne[t]]) *
  Intensity[t] ==
  NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1], grid,
  Intensity[t], "DifferenceOrder" → 4]];
eqns2[[1]] = intensity0[t] == laserintensity[0, t] * (Transmission[ne0[t]]);
bc1 = First[NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[
  Derivative[1], grid, Te[t], "DifferenceOrder" → 4]] == 0;
bcprime1 = D[bc1, t];
eqns3 =
  Thread[D[Ce[Ne[t]] * Te[t], t] == NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Ke[Ne[t], Te[t]] * NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Te[t], "DifferenceOrder" → 4], "DifferenceOrder" → 4] -
  G[Ne[t]] * (Te[t] - Tl[t]) - NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Evaluate[Intensity[t]], "DifferenceOrder" → 4] - Egj * Evaluate[D[Ne[t], t]]];
eqns3[[1]] = bcprime1;
eqns4 = Thread[C1 D[Tl[t], t] == G[Ne[t]] * (Te[t] - Tl[t])];
bc2 = First[NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[
  Derivative[1], grid, Tl[t], "DifferenceOrder" → 4]] == 0;
bcprime2 = D[bc2, t];
eqns4[[1]] = bcprime2;
eqns = Join[eqns1, eqns2, eqns3, eqns4];

```

Solving

```
lines =
  NDSolve[{eqns, initc}, U[t], {t, 0, 300  $\tau_{\text{pulse}}$ }, MaxSteps  $\rightarrow$  Infinity, MaxStepSize  $\rightarrow$   $10^{-13}$ ];
```

Ablation depth calculation

```
tabella[t_] = Table[First[tli[t] /. lines], {i, 0, Length[grid] - 1}];
tab = tabella[300  $\tau_{\text{pulse}}$ ];
counter = points;
While[tab[[counter]] < Tsep, counter--];
Print["Ablation depth: ",  $10^7$  N[L * hspace * (counter)], " nm @ Fluence: ", F0, " J/cm2"];
```

Plots

```
nesol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, (First[nei[t] /. lines])}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[nesol[i  $\tau_{\text{pulse}}$ ], PlotRange  $\rightarrow$  {All, {0, Ntot}}, Joined  $\rightarrow$  True,
  PlotLabel  $\rightarrow$  "Free Electrons Density [cm-3]", {i, 99, 101, 0.5}];
ListAnimate[
  plots]
intsol[t_] :=
  Evaluate[Table[{L i hspace, First[intensityi[t] /. lines]}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[intsol[i  $\tau_{\text{pulse}}$ ], PlotRange  $\rightarrow$  {All, All}, Joined  $\rightarrow$  True,
  PlotLabel  $\rightarrow$  "Normalized Intensity Profile", {i, 90, 110, 0.25}];
ListAnimate[
  plots]
tlsol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, First[tli[t] /. lines]}, {i, 0, Length[grid]}]];
plots = Table[ListPlot[tlsol[i  $\tau_{\text{pulse}}$ ], PlotRange  $\rightarrow$  {All, {0, Tsep}},
  ClippingStyle  $\rightarrow$  {Filling  $\rightarrow$  Bottom, FillingStyle  $\rightarrow$  Red}, Joined  $\rightarrow$  True,
  PlotLabel  $\rightarrow$  "Lattice Temperature [K]", {i, 0, 300, 1}];
ListAnimate[
  plots]
tesol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, (First[tei[t] /. lines])}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[tesol[i  $\tau_{\text{pulse}}$ ], PlotRange  $\rightarrow$  {All, {0, 100000}},
  Joined  $\rightarrow$  True, PlotLabel  $\rightarrow$  "Electrons Temperature [K]", {i, 0, 300, 1}];
ListAnimate[
  plots]
```

C.2 Codice per il calcolo dell'ablazione dell'ossido di alluminio

Riportiamo di seguito il listato del notebook Mathematica per il calcolo del modello di ablazione dell'ossido di alluminio e per la produzione dei principali grafici delle variabili dipendenti del problema.

Beam Properties

```
w0 = 50 × 10-4; (*waist size [centimeters]*)
τpulse = 100 × 10-15; (*pulse duration FWHM [seconds]*)
Epulse = 1 × 10-3; (*pulse energy [joule]*)
P0 = Epulse / (NIntegrate[Sech[(t) / (τpulse / 1.76)]2, {t, -200 τpulse, 200 τpulse}] );
(*pulse peak power [watt]*)
I0 = P0 / (π * w02); (*pulse peak intensity [watt/centimeter2]*
F0 = N[Epulse / (π * w02)] (*pulse peak fluence [joule/centimeter2]*
λ = 800 × 10-7; (*laser wavelength [centimeters]*)
c0 = 3 × 1010; (*speed of light in vacuum [centimeters]*
ν = c0 / λ; (*laser central frequency*)
k0 =  $\frac{2 \pi \nu}{c_0}$ ; (*laser wavenumber*)
ω = 2 π ν;
laserintensity[r_, t_] := Piecewise[
  { {I0 Sech[(t - 100 τpulse) / (τpulse / 1.76)]2 * Exp[ $\frac{-2 r^2}{w_0^2}$ ], Abs[t - 100 τpulse] < 100 τpulse },
    {0, Abs[t - 100 τpulse] ≥ 100 τpulse } }];
(*beam intensity expression*)
Plot[laserintensity[0, t], {t, 95 τpulse, 105 τpulse}, PlotRange → All,
  PlotLabel → "Pulse intensity temporal profile [W/cm2]"
ParametricPlot3D[{r Cos[u], r Sin[u], Evaluate[laserintensity[r, 100 τpulse]]},
  {u, 0, 2 π}, {r, 0, 3 * w0}, BoxRatios → {1, 1, 1}, Mesh → 30, PlotRange → All,
  PlotLabel → "Pulse intensity spatial profile [W/cm2]"
```

Definition of the problem

Dielectric Ablation

Aluminum Oxide optical and physical properties

```
α = 6; (*avalanche coefficient J/cm2*)
σ6 = 8 * 1021; (*multiphoton ionization cross section*)
Navogadro = 6.022 × 1023;
MolarMass = 101.96;
Eg = 9; (*aluminum oxide bandgap eV*)
Eg = 1.44 × 10-18; (*aluminum oxide bandgap J*)
Kb = 8.617 × 10-5; (*Boltzmann constant eV/K*)
Kb2 = 1.38 × 10-23; (*Boltzmann constant J/K*)
Tamb = 300; (*room temperature K*)
initialelectrons = 108; (*initial free carriers density*)
h = 6.62607 * 10-34; (*Planck constant*)
```

```

n_index = 1.76; (*refractive index 800 nm*)
ε_g = 3.098; (*dielectric constant of unexcited material*)
ε_0 = 8.8541 × 10-18; (*vacuum permittivity*)
m_e = 9.109 × 10-31; (*electron mass*)
q_e = 1.6 × 10-19; (*electron charge*)
ν_p[nel_] := Sqrt[(ne * q_e2) / (m_e ε_0)]; (*plasma frequency*)
τ_d = 0.5 × 10-15;
L = 0.0006; (*piece length cm*)
C_e[nel_] :=  $\frac{3}{2}$  K_b2 nel; (*electron gas heat capacity*)
C_l = 3 K_b2 Ntot; (*lattice heat capacity*)
n_cr = ε_0 ω2 m_e / q_e2;
τ_x = 10-12; (*electron-lattice relaxation time*)
G[nel_] := C_e[nel] / τ_x; (*electron-lattice thermal coupling constant*)
μ_e = 0.3; (*electron mobility*)
K_e[nel_, Te_] := (2 K_b22 μ_e nel * Te) / q_e; (*electron gas thermal conductivity*)
ComplexDielectricConstant[x_] := ε_g -  $\left(\frac{x}{n_{cr}}\right) \frac{1}{1 + i 1 / (\omega \tau_d)}$ ;
Absorption[x_] :=  $\frac{4 \pi}{\lambda}$  Im[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]];
(*absorption coefficient*)

RefractiveIndex[x_] := Re[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]];
Transmission[x_] := (4 Re[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]]) /
  ((1 + Re[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]])2 +
  Im[Sqrt[ComplexDielectricConstant[x]]]2)
T_critical = 4950; (*critical temperature*)
ρ_c = 0.89; (*critical density [g/cm3]*
ρ_0 = 4; (*room temperature density [g/cm3]*
T_sep = T_critical  $\left(\frac{\rho_0}{\rho_c}\right)^{2/3}$ ; (*separation temperature [K]*)
Ntot =  $\frac{\rho_0}{\text{MolarMass} / \text{Navogadro}}$ ; (*molecular number density*)

Plot[RefractiveIndex[x], {x, initialelectrons, Ntot}, AxesLabel → {"n_e"},
  PlotLabel → "Refractive index", PlotRange → {Full, {0, 4}}, PlotStyle → Thick]
LogLinearPlot[Transmission[x], {x, initialelectrons, Ntot}, AxesLabel → {"n_e"},
  PlotLabel → "Transmission coefficient", PlotRange → {All, {0, 1}}, PlotStyle → Thick]
LogLogPlot[G[x], {x, initialelectrons, Ntot}, PlotRange → Full, AxesLabel → {"n_e"},
  PlotLabel → "Lattice-Electron thermal coupling constant [W cm-3 K-1]",
  PlotStyle → Thick]
LogLinearPlot[Absorption[x], {x, 1016, Ntot}, PlotRange → All,
  AxesLabel → {"n_e [cm-3]", "Absorption coefficient [cm-1]"}, PlotStyle → Thick]

```

Equation system definition


```

points = 300; hspace = 1 / points;
grid = LRange[0, 1, hspace];
Ne[t_] = Table[nei[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
Intensity[t_] = Table[intensityi[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
initc1 = Thread[Ne[0] == Table[105, {Length[grid]}]];
initc2 = Thread[Intensity[0] == Table[0, {Length[grid]}]];
Tl[t_] = Table[tli[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
Te[t_] = Table[tei[t], {i, 0, Length[grid] - 1}];
U[t_] = Join[Ne[t], Intensity[t], Te[t], Tl[t]];
initc3 = Thread[Tl[0] == Table[Tamb, {Length[grid]}]];
initc4 = Thread[Te[0] == Table[Tamb, {Length[grid]}]];
initc = Join[initc1, initc2, initc3, initc4];

eqns1 = Thread[
  D[Ne[t], t] == (σ6 (10-12 Intensity[t])6 + α Intensity[t] * Ne[t])  $\frac{N_{tot} - Ne[t]}{N_{tot}} - \frac{Ne[t]}{\tau_r}$ ];

eqns2 = Thread[
  (σ6 (10-12 Intensity[t])6 h ν  $\frac{N_{tot} - Ne[t]}{N_{tot}}$  +
  Absorption[Ne[t]] * Intensity[t]) ==
  -NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1], grid,
  Intensity[t], "DifferenceOrder" → 4];

eqns2[[1]] = intensity0[t] == laserintensity[0, t] Transmission[ne0[t]];
bc1 = First[NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[
  Derivative[1], grid, Te[t], "DifferenceOrder" → 4]] == 0;
bcprime1 = D[bc1, t];
eqns3 =
  Thread[D[Ce[Ne[t]] * Te[t], t] == NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Ke[Ne[t], Te[t]] * NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Te[t], "DifferenceOrder" → 4], "DifferenceOrder" → 4] -
  G[Ne[t]] * (Te[t] - Tl[t]) - NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[Derivative[1],
  grid, Evaluate[Intensity[t]], "DifferenceOrder" → 4] - Egj * Evaluate[D[Ne[t], t]]];
eqns3[[1]] = bcprime1;
eqns4 = Thread[C1 D[Tl[t], t] == G[Ne[t]] * (Te[t] - Tl[t])];
bc2 = First[NDSolve`FiniteDifferenceDerivative[
  Derivative[1], grid, Tl[t], "DifferenceOrder" → 4]] == 0;
bcprime2 = D[bc2, t];
eqns4[[1]] = bcprime2;
eqns = Join[eqns1, eqns2, eqns3, eqns4];

```

Solving

```

lines =
  NDSolve[{eqns, initc}, U[t], {t, 0, 300 τpulse}, MaxSteps → Infinity, MaxStepSize → 10-13];

```

Ablation depth calculation

```

tabella[t_] = Table[First[tli[t] /. lines], {i, 0, Length[grid] - 1}];
tab = tabella[300 τpulse];
counter = points;
While[tab[[counter]] < Tsep, counter--];
Print["Ablation depth: ", 107 N[L * hspace * (counter)], " nm @ Fluence: ", F0, " J/cm2"];

```

Plots

```

In[107]:= nesol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, (First[nei[t] /. lines])}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[nesol[i τpulse], PlotRange → {0, Ntot}, Joined → True,
  PlotLabel → "Free Electrons Density [cm-3]", {i, 99, 110, 0.1}];
ListAnimate[
  plots]
intsol[t_] :=
  Evaluate[Table[{L i hspace, First[intensityi[t] /. lines] / I0}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[intsol[i τpulse], PlotRange → {{0, L}, All}, Joined → True,
  PlotLabel → "Normalized Intensity Profile", {i, 95, 105, 0.1}];
ListAnimate[
  plots]
tlsol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, First[tli[t] /. lines]}, {i, 0, Length[grid]}]];
plots = Table[ListPlot[tlsol[i τpulse], PlotRange → {{0, 0.0001}, All},
  Joined → True, PlotLabel → "Lattice Temperature [K]", {i, 95, 300, 1}];
ListAnimate[
  plots]
In[83]:= tesol[t_] := Evaluate[Table[{L i hspace, (First[tei[t] /. lines])}, {i, 0, Length[grid]}]]
plots = Table[ListPlot[tesol[i τpulse], PlotRange → {{0, L}, All},
  Joined → True, PlotLabel → "Electrons Temperature [K]", {i, 1, 300, 1}];
ListAnimate[
  plots]

```

Ringraziamenti

Desidero innanzitutto ringraziare il Prof. Paolo Villoresi, mio relatore, per avermi dato un tema di studio così interessante e ambizioso, nonché per le opportunità e la fiducia dimostratomi fin dall'inizio del mio percorso di tesi. Un ringraziamento particolare va al Prof. Francesco Fassò per aver fornito un interessante punto di vista sul sistema di equazioni differenziali e su alcuni "capricci" di Mathematica. Ringrazio sentitamente anche il Dott. Giuseppe Vallone per l'attenzione e curiosità dimostrata durante le discussioni circa il mio lavoro e per i consigli fornitomi per l'impostazione del problema.

Un grazie in particolare a Stefano Buratin per avermi seguito fin dai primi passi durante la mia tesi e per avermi aiutato con tutti i problemi che incontravo con costante pazienza e cortesia, non avrei potuto chiedere miglior mentore. Un ringraziamento speciale va a tutti gli amici e colleghi del Luxor e a tutte le persone che in un modo o nell'altro sono venuti a contatto con questo lavoro e hanno sopportato le mie domande, Francesca Gerlin, Davide Marangon per il prezioso aiuto sull'interazione fra Mathematica e \LaTeX , Paola Zuppella per le discussioni sulle proprietà ottiche dei materiali.

Un ringraziamento al mio compagno ingegnere Stefano, che ha condiviso con me gioie e dolori dell'ultimo periodo del nostro corso di studi e con il quale ho davvero apprezzato il lavoro di squadra.

Infine un grazie doveroso alla mia famiglia, per non avermi mai fatto mancare nulla e per avermi dato fiducia nei momenti più difficili, con affetto

Alberto Gurizzan
Padova, 12 Marzo 2012

Bibliografia

- [1] X. Liu, D. Du, and G. Mourou. *Laser Ablation and Micromachining with Ultrashort Laser Pulse*. IEEE J. Quantum. Electron. 33, 1706 (1997).
- [2] E. Steiger, M. Scharnagl, M. Kemnitzer. *Micro-processing and structuring of Si and CIS thin-film solar cells with an ultrafast picosecond laser*, (2009).
- [3] L.V. Keldysh. Sov. Phys. JETP 20, 1307 (1965).
- [4] S.S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R.E. Russo, G. Petite, P. Martin. *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectric*. Appl. Phys. A 79, 1695–1709 (2004).
- [5] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. *Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectric*. Phys. Rev. B 53, 1749 (1996).
- [6] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry. *Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses*. Phys. Rev. Lett. 74, 2248–2251 (1995).
- [7] M. Dressel, G. Grüner. *Electrodynamics of solids*. Cambridge University Press, 2002.
- [8] N.M. Bulgakova, R. Stoian, A. Rosenfeld, I.V. Hertel, W. Marine, E.E.B. Campbell. *A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion*. Appl. Phys. A 81, 345–356 (2005).
- [9] Benxin Wu, Yung C. Shin. *A simplified predictive model for high-fluence ultrashort pulsed laser ablation of semiconductors and dielectrics*. Applied Surface Science 255, 4996–5002 (2009).
- [10] J. Bok, M. Combescot. Phys. Rev. Lett. 47, 1564 (1981).

- [11] F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville, O. Barthélemy, M. Chaker, B. Le Droff, J. Margot, M. Sabsabi. *Critical-Point Phase Separation in Laser Ablation of Conductor*. Phys. Rev. Lett. 86, 2573–2576 (2001).
- [12] Danny Perez, Laurent J. Lewis. *Ablation of solids under femtosecond laser pulses*. Phys. Rev. Lett. 89, 255504 (2002).
- [13] T. Sjodin, H. Petek, H-L. Dai. *Ultrafast Carrier Dynamics in Silicon: A Two-Color Transient Reflection Grating Study on a (111) Surface*. Phys. Rev. Lett. 81, 5664 (1998)
- [14] H. Tamura, T. Kohama, K. Kondo, M. Yoshida. *Femtosecond-laser-induced spallation in aluminum*. J. Appl. Phys. 89, 3520 (2001).
- [15] P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier. *Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation*. Phys. Rev. Lett. 91, 225502 (2003).
- [16] M. Meunier, B. Fissette, A. Houle, A.V. Kabashin, S.V. Broude, P. Miller. *Processing of metals and semiconductors by a femtosecond laser-based microfabrication system*. SPIE 64978-32 (2003).
- [17] S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin, F. Quere. *Femtosecond laser ablation of transparent dielectrics: measurement and modelisation of crater profiles*. Applied Surface Science 186 (2002).
- [18] X.C. Wang, G.C. Lim, H.Y. Zheng, F.L. Ng, W. Liu, S.J. Chua. *Femtosecond pulse laser ablation of sapphire in ambient air*. Applied Surface Science 228 (2004).
- [19] R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young, and G. B. Zimmerman. *A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter*. Phys. Fluids 31, 3059 (1988).
- [20] T. Rublack and G. Seifert. *Femtosecond laser delamination of thin transparent layers from semiconducting substrates*. Optical Materials Express, Vol. 1, Issue 4, pp. 543-550 (2011)
- [21] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde. *Generation of dense electron-hole plasmas in silicon*. Phys. Rev. B 61, 2643–2650 (2000).
- [22] A. D. Bristow, N. Rotenberg, H. M. van Driel. *Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm*. Appl. Phys. Lett. 90, 191104 (2007).

- [23] M. A. Green, M. J. Keevers. *Optical properties of intrinsic silicon at 300 K*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 3, issue 3, pp. 189 - 192, 1995.
- [24] L. Ward. *The Optical constants of bulk materials and films*. Institute of Physics Publishing, Bristol 1994.
- [25] David J. Hwang, Costas P. Grigoropoulos, Tae Y. Choi. *Efficiency of silicon micromachining by femtosecond laser pulses in ambient air*. Appl. Phys. 99, 083101 (2006).
- [26] K. Neckermann et al. *Local Structuring of Dielectric Layers on Silicon for Improved Solar Cell Metallisation*. 22nd EPSEC, September 3-7, 2007, Milano.
- [27] T. Brabec. *Strong field laser physics*. Springer 2009.
- [28] M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh, Jr., D. F. King. *Theory of electron-avalanche breakdown in solids*. Phys. Rev. B 24, 3519–3536 (1981).
- [29] D. Arnold, E. Cartier, D. J. DiMaria. *Acoustic-phonon runaway and impact ionization by hot electrons in silicon dioxide*. Phys. Rev. B 45, 1477–1480 (1992).