



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Modelado del cambio de la reflectancia, bajo la acción de
un pulso láser, de una lámina delgada de alúmina
con nanopartículas de bismuto**

Autor: Miguel Álvarez Sánchez

Tutor: Marco Antonio Gigosos Pérez

A Jan, por arriesgarse a que quemase sus fotodiodos (al final no lo hice). A todos los compañeros del LPG por acogerme.

A Marco, por soportarme con paciencia y enseñarme tanto.

A todos los que me soportan, me acogen, me enseñan y se arriesgan conmigo.

“No bebas ya agua sola. Para tus frecuentes indisposiciones, te recomiendo que tomes un poco de vino.”

Primera Epístola a Timoteo

Índice

1. Introducción experimental	11
1.1. Preparación de las muestras.....	11
1.2. Procedimiento de medida.....	15
1.3. Resultados obtenidos.....	19
2. Ecuaciones para el modelo	23
2.1. Descripción del sistema	23
2.2. Evolución de la temperatura.....	24
2.2.1. Absorción del pulso láser.....	24
2.2.2. Conducción térmica entre celdas.....	25
2.2.3. Cambio de temperatura de las celdas.....	27
3. Implementación computacional	29
3.1. Validez del método.....	29
3.2. Estructura del programa.....	33
3.3. Especificaciones para sustrato: FS.....	34
3.4. Especificaciones para sustrato: Si.....	36
4. Resultados	37
4.1. Resultados para sustrato: FS	37
4.2. Resultados para sustrato: Si.....	41
4.3. Propuestas de mejora	43
Apéndice 1: Propuesta de solución para tiempos largos	45
Apéndice 2: Datos experimentales para las simulaciones	51
5. Bibliografía	55

Resumen

Este trabajo nace del análisis de unas medidas realizadas durante el verano de 2018 en el Instituto de Óptica “Daza de Valdés” del CSIC, en Madrid. Estas medidas, realizadas por mí mismo bajo la tutela de **Dr. Jan Siegel**, investigador de dicho centro, consisten en el estudio de la evolución de la reflectancia de unas láminas tras la irradiación de éstas por un pulso láser.

Dichas muestras, preparadas en el propio centro a través de la técnica PLD (Pulsed Laser Deposition), están constituidas por una distribución de nanopartículas de bismuto, contenidas en una matriz de alúmina, sobre un sustrato que puede ser vidrio óptico o silicio cristalino; en forma de lámina delgada. El interés del estudio de estas muestras radica en que pueden fabricarse con propiedades ópticas “a la carta”, de tal forma que su respuesta pueda ser aprovechada en sistemas ópticos. Tiene especial interés el cambio transitorio en las propiedades ópticas inducido por la fusión de las nanopartículas.

Estos resultados fueron expuestos en el E-MRS Spring Meeting 2019 en Niza, en dos simposios.

En el presente trabajo, se estudia una simulación de este proceso a través de la resolución de la ecuación del calor en un sistema de celdas similar a las muestras del problema, con el objetivo de obtener información complementaria y analizar el alcance de los efectos de borde en este sistema.

Abstract

This study is designed to complement the analysis of some measurements made during the 2018 summer at the Optics Institute “Daza de Valdés” of the Spanish Research Council, located in Madrid. These experiments, made by me, and supervised by **Dr. Jan Siegel**, researcher of this Institute, consist on the study of the reflectance evolution of some special systems, after they are pumped by a laser pulse.

These systems, which are prepared also in the Institute using the PLD technique (Pulsed Laser Deposition), are a kind of thin film: a distribution of bismuth nanoparticles, contained in an aluminium oxide matrix, deposited over a substrate, which can be optical glass or crystalline silicon. The study of these films is interesting because they can be designed tuning their optical properties, which can be used in optical systems. It’s very remarkable the transitory changes of the optical properties induced by the nanoparticles’ fusion.

These results were exposed in two symposia during the E-MRS Spring Meeting 2019, at Nice.

On this work, we try to simulate this evolution by solving the heat equation in a system of cells that emulates the original thin films. Our objectives are to obtain complementary information and analyse how border effects affect this system.

1. Introducción experimental

En este apartado se resume el aspecto experimental de este trabajo, mostrando una descripción breve de la preparación de las muestras, el dispositivo y procedimiento de medida y los principales resultados obtenidos.

1.1. Preparación de las muestras

La fabricación de láminas superficiales y la implantación de nanopartículas en ellas no es un aspecto nuevo en la Física de Materiales. Diversas técnicas de crecimiento y depósito han hecho posible en las últimas décadas la fabricación de toda una gama de nuevos materiales cuyas propiedades vienen marcadas por ajustes de sus parámetros a escala nanométrica [1][2]. La modificación controlada de estos parámetros abre la puerta a la fabricación de sistemas con propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, etc. “a la carta”. En concreto, los sistemas de nanopartículas de ciertos compuestos y elementos muestran comportamientos distintos a los del propio material en estado masivo (“bulk”, en la jerga de esta rama).

En este trabajo se estudia un sistema de nanopartículas del bismuto (BiNPs). El bismuto por sí mismo presenta propiedades que lo distinguen notablemente del resto de elementos: es el elemento estable más pesado ($Z = 83$) de los que se conocen (su única desintegración conocida tiene un tiempo de vida media de un trillón de veces la edad del Universo), es junto al manganeso el peor de los conductores térmicos entre los metales, es el elemento natural más diamagnético que se conoce y, al igual que el agua, se expande al solidificar. Las nanopartículas de bismuto han demostrado ser útiles para diversas aplicaciones tales como el tratamiento de enfermedades [3], la nanocatálisis [4] o para ser usadas como combustible [5], entre otras.

Las muestras de este estudio fueron fabricadas por el Grupo de Procesado por Láser (LPG) del Instituto de Óptica “Daza de Valdés” del CSIC, en Madrid. Éstas consisten en una distribución de BiNPs contenidas en una matriz de alúmina en estado amorfo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), a su vez depositada sobre un sustrato, que puede ser: Silicio cristalino (Si) cortado en la dirección cristalográfica (1,0,0), Fused Silica (FS), que es un vidrio óptico cuya composición principal es SiO_2 ; o láminas de

carbón-mica. Este último sustrato se utiliza para labores de microscopía, los sustratos relevantes para este estudio son los dos primeros.

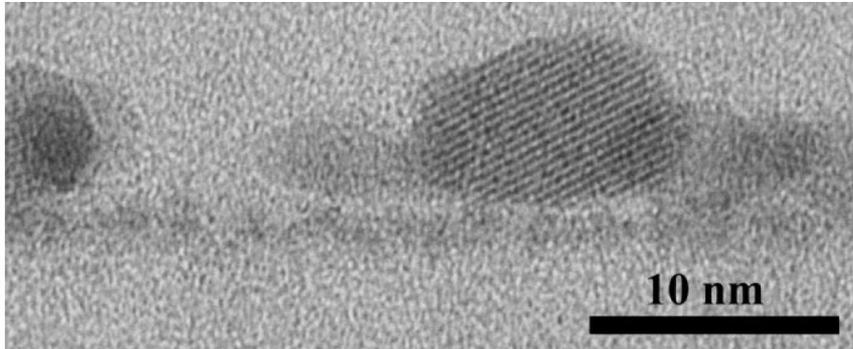


Figura 1. Sección transversal de un depósito de BiNPs obtenida por microscopía electrónica de alta resolución. Fotografía tomada de [7].

La técnica usada para la fabricación de estas muestras es el Depósito por Pulso Láser (PLD, por sus siglas en inglés). Básicamente, este método consiste en la colocación del sustrato de la muestra en una cámara de alto vacío en la que se introducen también los materiales a depositar, en estado masivo. Un pulso láser de alta energía produce ablación sobre un blanco (uno de los materiales a depositar), generando con ello una pluma de iones, electrones, pequeños “clusters”, etc. que atraviesan la cámara hasta implantarse en el sustrato, que está enfrenteado al blanco, a unos centímetros de distancia. Este proceso puede repetirse varias veces para obtener el resultado deseado. Alternando el blanco del pulso láser pueden construirse materiales por capas, tal y como se ha llevado a cabo en estas muestras. Detalles sobre esta técnica y sus resultados en la construcción de este tipo de láminas pueden consultarse en la bibliografía [6][7], cuya lectura se recomienda para comprender mejor esta técnica y cuyo contenido aquí se omite para evitar sobrecargar el texto.

En la figura 2 se resumen algunas propiedades de las nanopartículas en estos sistemas dependiendo del número de pulsos láser y, consecuentemente, de la cantidad de bismuto por área de la lámina.

Una serie de particulares propiedades termo-ópticas de las muestras así fabricadas han sido notificadas por algunos autores [8] (principalmente miembros del LPG), destacando entre todas ellas los ciclos de histéresis en la fusión-solidificación de las BiNPs en estas muestras, como se ve en la figura 3.

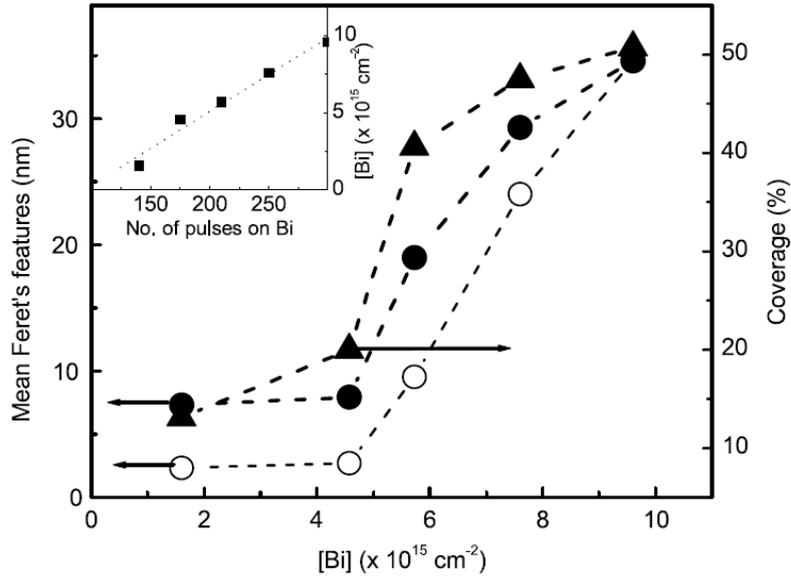


Figura 2. Los puntos rellenos corresponden al diámetro de Feret* medio de las nanopartículas, los puntos vacíos representan la desviación estándar del diámetro de Feret y los triángulos el recubrimiento de nanoestructuras de Bismuto como función de la densidad superficial de átomos de Bismuto por capa. La gráfica interior muestra la dependencia lineal de esta densidad con el número de pulsos láser. Gráfica tomada de [8].

La elección de la alúmina como matriz contenedora para las nanopartículas no es casual. Suele presentarse en la forma cristalina del corindón, aunque en este estudio se trabaja con su forma amorfa. Posee un alto punto de fusión (2323 K), es un buen aislante térmico y eléctrico, y es prácticamente transparente a las longitudes de onda visibles (su principal banda de absorción está en el infrarrojo cercano); lo que la hace ideal para los propósitos de este estudio. Además, los efectos de restricción que tiene sobre las BiNPs son los causantes de las variaciones en las temperaturas de los cambios de fase y los consecuentes ciclos de histéresis.

* Diámetro de Feret: Consiste en la distancia, medida a lo largo de una dirección concreta, entre dos planos paralelos entre sí, y perpendiculares a dicha dirección, que restringen al objeto que se mide. Es común su uso en la medida de tamaños de nanopartículas.

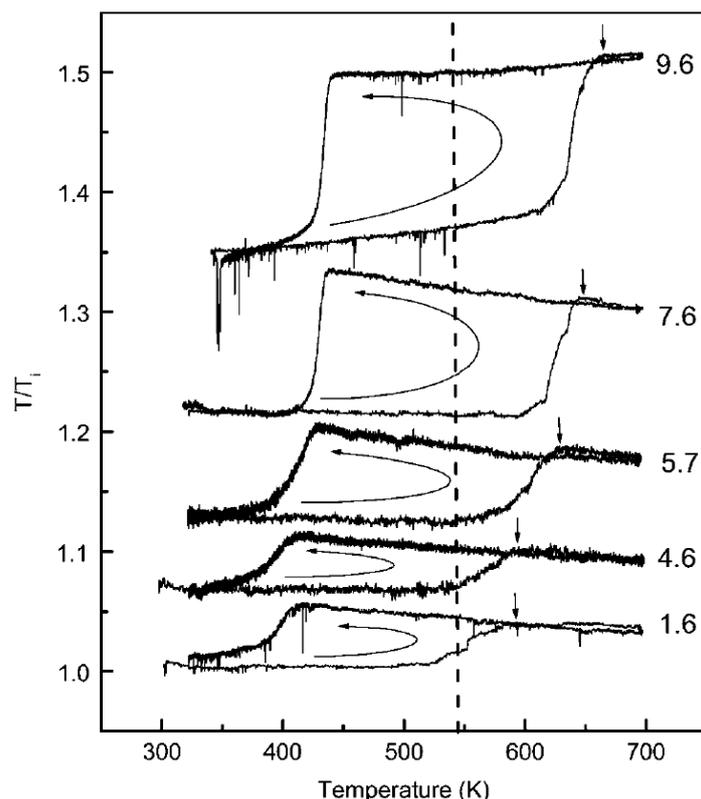


Figura 3. Transmisión óptica a 560 nm, normalizada a la transmisión de cada muestra a temperatura ambiente, como función de la temperatura. Las gráficas han sido desplazadas verticalmente por claridad y los números en su derecha indican el valor de $[\text{Bi}]/10^{15} \text{ cm}^{-2}$ de cada muestra. La línea a trazos vertical indica la temperatura de fusión del Bismuto masivo y las flechas interiores indican el sentido del ciclo de histéresis calentamiento-enfriamiento. Los cambios bruscos en la transmisión corresponden a cambios de fase de las nanopartículas. Gráfica tomada de [8].

Es importante remarcar el hecho de que las condiciones específicas de fabricación de la muestra, tales como energía del pulso láser, frecuencia de pulsos o condiciones de vacío de la cámara, entre otras, afectan significativamente al resultado obtenido. Por ejemplo, el aspecto que muestra la lámina construida por E. Haro-Poniatowski *et al.* [8] con 140 pulsos láser es radicalmente distinto al que se obtuvo con 150 pulsos láser en nuestro estudio (ver figura 4). Mientras que en aquella se observan nanopartículas de Bismuto aisladas, en ésta se ven estructuras con alto grado de coalescencia, que recuerdan más bien a las láminas construidas por E. Haro-Poniatowski *et al.* con 300 pulsos.

Importante: Todas las gráficas en las que al final se indica “Nuestro estudio. Autorizado por LPG” corresponden a medidas hechas por mí, para las que cuento

con la autorización de mi tutor de prácticas, Dr. Jan Siegel, de ser mostradas en este documento.

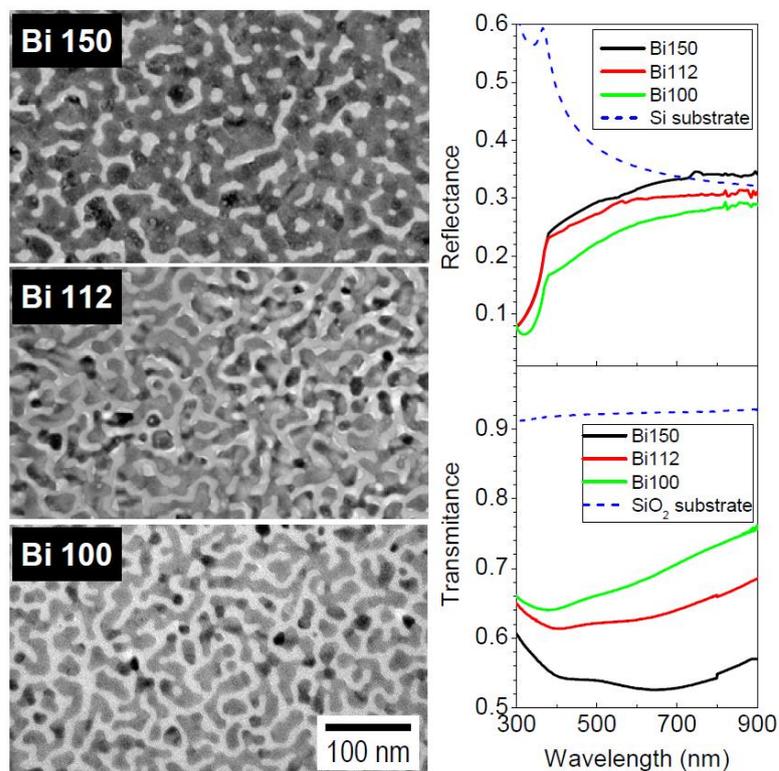


Figura 4. A la izquierda se muestran fotografías verticales de las muestras tomadas con microscopía electrónica (TEM). Los nombres de las muestras son Bi “Nº de pulsos”. A la derecha se muestran gráficas del estudio estático de reflectancia y transmitancia de las muestras en función de la longitud de onda. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

Como puede observarse, en nuestro estudio nos centramos en una serie de láminas en las que la coalescencia es fuerte. En concreto, la lámina que presenta un comportamiento de mayor interés es la muestra Bi150, con un recubrimiento de BiNPs en superficie aproximado del 60%.

1.2. Procedimiento de medida

El estudio realizado se centra en la evolución temporal del sistema tras la irradiación de un pulso láser, a través de la medida de la reflectancia de la muestra. El esquema del montaje de medida se muestra en la figura 5. En ella se muestran los dos haces láser usados para la medida y el conjunto de elementos ópticos que los regula y dirige. El haz rojo corresponde al láser de bombeo (pump),

que en la práctica son pulsos de 8 ns de luz de longitud de onda central 800 nm, polarización s y que salen del dispositivo láser con una frecuencia de 1 KHz, resultando en una potencia máxima de 590 mW. El perfil de intensidad del haz es aproximadamente gaussiano. Este haz se dirige a un obturador (shutter en la figura), sincronizado con el láser de bombeo, de tal forma que cuando el experimentador active dicho obturador, un solo pulso láser entre al sistema.

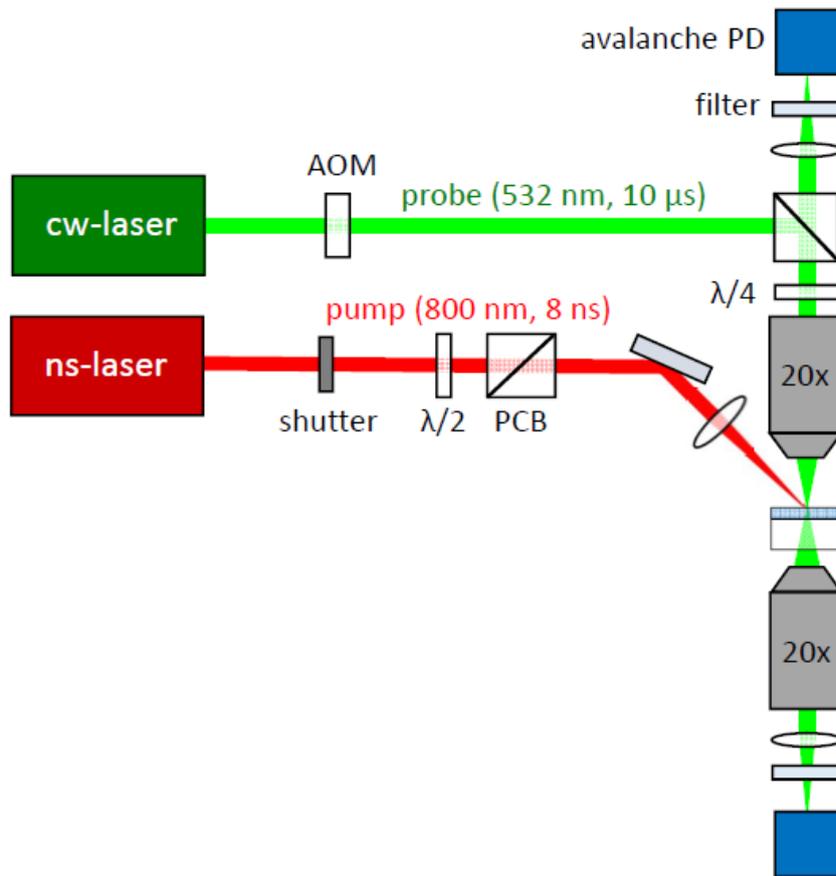


Figura 5. Esquema del montaje experimental. Cedido por LPG.

Este pulso se hace pasar por diversos elementos ópticos para atenuar su intensidad (no se muestran en la figura) y después por una lámina $\lambda/2$ que, junto con el divisor de haz siguiente (PCB: Polarizing Cube Beamsplitter) sirven para regular la intensidad final del haz que entra al sistema. Un último sistema de espejo y lente lo dirige y enfoca sobre la muestra, con un ángulo de incidencia de 52° sobre la normal. El rango de fluencias que al final se aplican sobre la muestra es de $30 - 150 \text{ mJ/cm}^2$ para las muestras con sustrato de FS y de $90 -$

700 mJ/cm² para las muestras con sustrato de Si. Estas diferencias se deben a que se necesita mucha más energía para inducir los cambios en las láminas con sustrato de Si, dado su carácter de buen conductor frente al carácter prácticamente aislante del vidrio FS (el Silicio disipa el calor con mucha más facilidad).

El punto en el que se encuentran el haz rojo y el verde es donde se sitúa la muestra a medir (esquemática en la figura como un sustrato y una lámina superficial). La parte inferior del esquema corresponde a la parte del montaje para medidas de transmisión óptica, que puede ser ignorada, aunque su funcionamiento es equivalente al de medidas en reflexión.

El haz verde corresponde al láser de muestreo (probe), de longitud de onda 532 nm, que se hace pasar por un modulador acusto-óptico (AOM) trabajando en primer orden de difracción, que genera pulsos de 25 μs de una potencia y sección mucho menores que las del láser de bombeo con el objetivo de registrar la dinámica del sistema sin afectarlo. Estos pulsos se hacen pasar por un PCB. El haz saliente (polarizado verticalmente) se dirige hacia la muestra, haciéndolo pasar antes por una lámina λ/4 y por un objetivo de microscopio (× 20) que lo enfoca sobre la muestra. El haz reflejado vuelve por el mismo camino (ya que incide normalmente), volviendo a pasar por el objetivo de microscopio y por la lámina λ/4. El doble paso por esta lámina rota el eje de polarización del haz de tal forma que queda ortogonal a dicho eje en la primera salida del PCB. Así, cuando el haz reflejado entra de nuevo al PCB, sigue su camino hasta el fotodiodo de efecto avalancha que registra su intensidad, no sin antes pasar por un sistema de lente y filtro que lo enfoca y bloquea la posible contribución del pulso de bombeo.

Para la monitorización de la transformación del sistema se mide la intensidad del haz de muestreo reflejado antes del pulso, sobre la zona de la lámina que se va a irradiar. Esta zona se coloca mediante un motor que mueve la muestra y una cámara que permite observarla a escala microscópica. Cuando se activa el obturador del láser de bombeo, un pulso de muestreo se envía y simultáneamente a la incidencia del pulso de bombeo en la muestra, se registra en el fotodiodo la evolución con el tiempo de la intensidad del haz de muestro reflejado. Calculando el cociente entre la señal recién obtenida y la medida antes del pulso de bombeo, se obtiene el cambio en la reflectancia de la muestra a 532 nm en función del tiempo, normalizado con la reflectancia de la muestra al inicio.

En resumen, este método no permite medir reflectancia absoluta en función del tiempo, sino cambios relativos en la misma frente a un valor inicial. Con datos de reflectancia obtenidos por elipsometría, se pueden calcular los cambios absolutos. Sin embargo, se pueden extraer conclusiones sobre la dinámica de las BiNPs sólo con los cambios relativos, sin necesidad de esta segunda fase de cálculo.

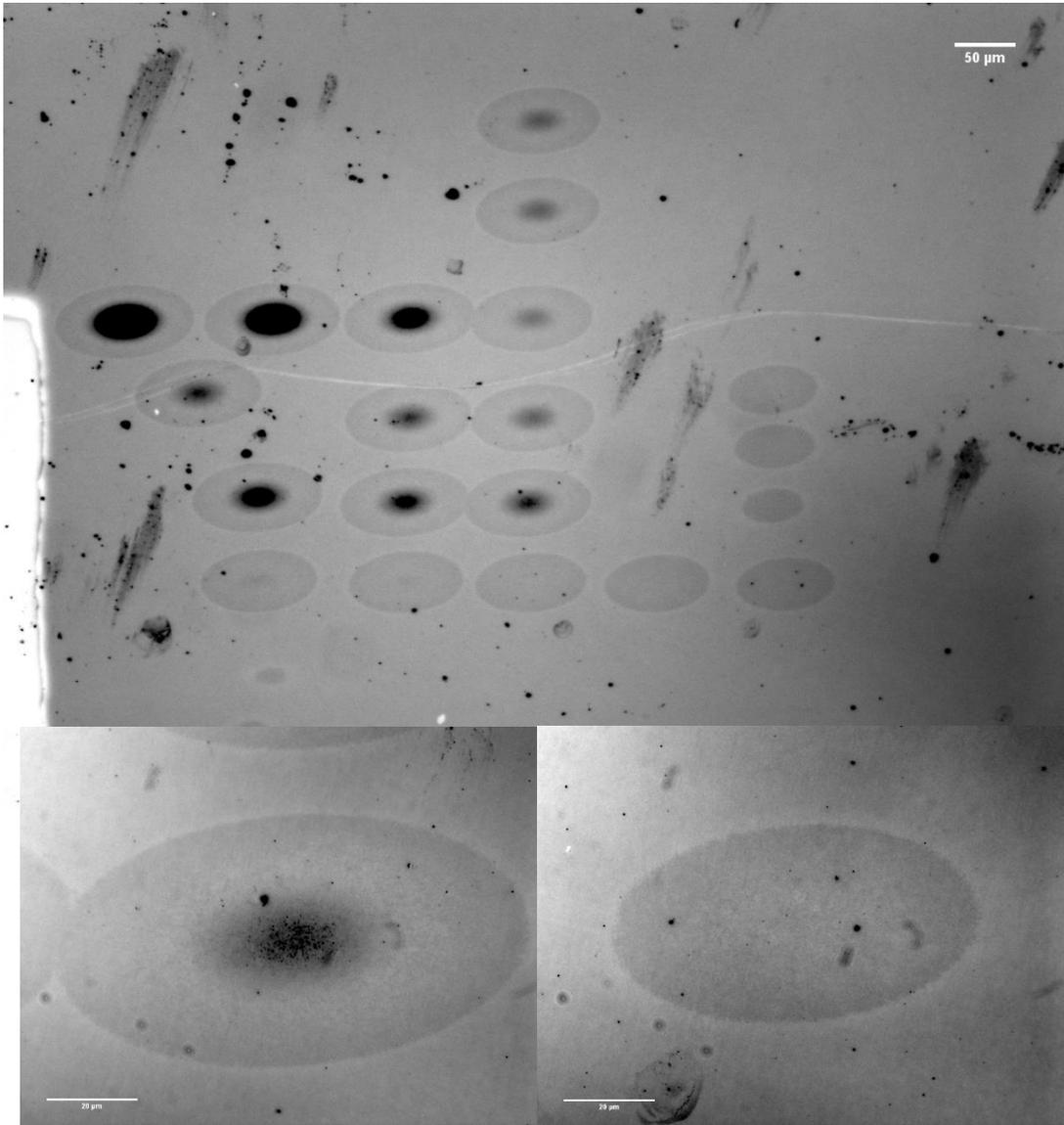


Figura 6. Imágenes obtenidas por microscopía de reflexión a 460 nm de la lámina Bi150(Si), tras el bombeo con pulsos de diferente energía. Se puede apreciar con claridad el perfil gaussiano elíptico del pulso de bombeo, especialmente en las zonas que han sufrido ablación. Los casos de interés de este estudio son aquellos que no sufren ablación. La imagen superior corresponde a una vista general de la muestra, la escala en la esquina derecha superior de la imagen indica 50 µm. La imagen inferior izquierda corresponde a un pulso de 482.5 mJ/cm², presentando ablación. La imagen inferior derecha corresponde a un pulso de 242.8 mJ/cm², sin ablación. La escala en la esquina izquierda inferior de estas dos las imágenes inferiores indica 20 µm. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

1.3. Resultados obtenidos

Las señales obtenidas presentan todas ellas mucho ruido de fondo, por lo que han sido suavizadas haciendo uso de programas externos, mediante algoritmos como la media con los primeros vecinos, o similares. Aun así, no se ha forzado a que las señales finales sean absolutamente suaves para no falsear las medidas y no perder resolución temporal.

Las primeras figuras que se presentan se corresponden con láminas Bi150 con sustrato de Fused Silica (FS). En ellas puede observarse un cambio brusco en la reflectancia debido a la incidencia del pulso de bombeo y el consecuente calentamiento y fusión de las BiNPs. Su posterior enfriamiento se ve reflejado en la tendencia a la recuperación del nivel original de reflectancia, mostrando los casos de baja fluencia (más detalle en la figura 8) dos “plateaus” o zonas llanas durante el proceso. El primer “plateau” se asocia a una fase líquida de las BiNPs cerca de su solidificación, el segundo se corresponde con la fase sólida. Nótese que la dinámica del sistema es muy rápida ($2 \mu\text{s}$ en el caso de mayor duración, rosa).

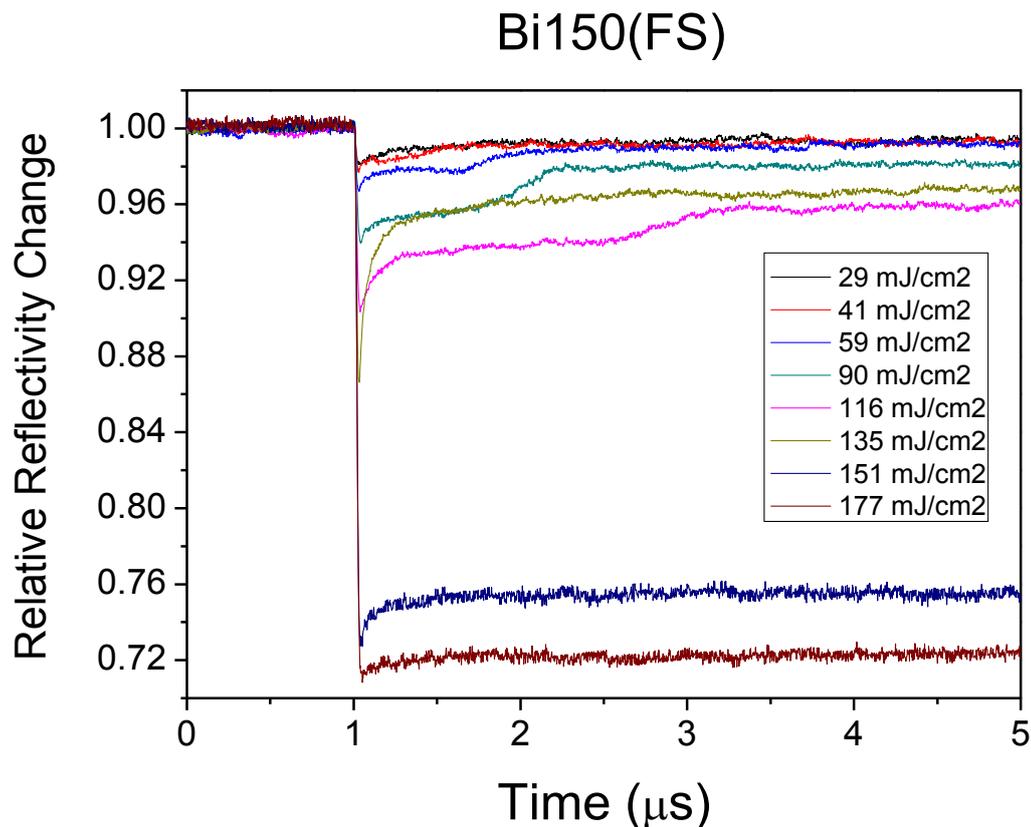


Figura 7. Se muestra la evolución del cambio relativo de la reflectancia en función del tiempo. Los dos casos de mayor fluencia se corresponden con una fuerte ablación de la zona de incidencia del láser y el caso de $135 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ se corresponde con una situación intermedia entre la no ablación y la ablación fuerte. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

Es interesante también fijarse en que nunca se recupera el nivel inicial de reflectancia, aunque sea por poco. Esto es indicativo de que estos procesos son irreversibles incluso a bajas fluencias (cambios en la disposición de las nanopartículas), hecho que también se pone de manifiesto en la figura 6 y en el análisis por microscopía electrónica de las muestras tras ser irradiadas.

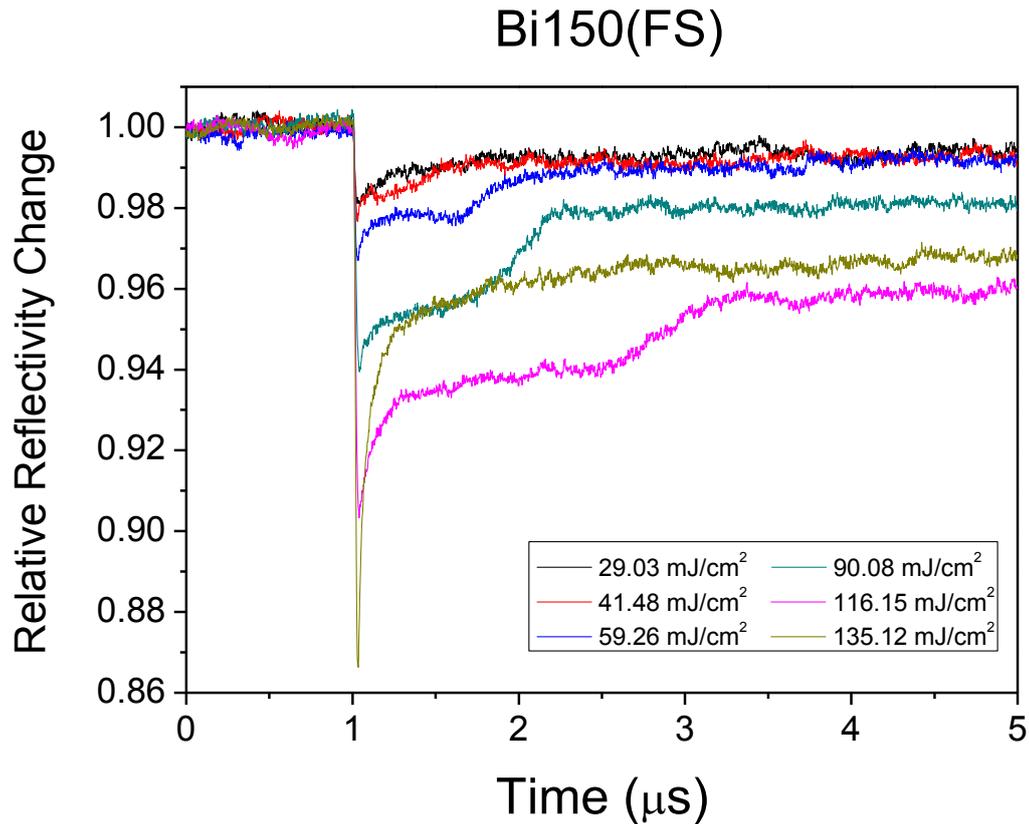


Figura 8. Detalle a bajas fluencias de la figura 7. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

Como es natural, los pulsos de mayor energía inducen cambios más fuertes en la reflectancia y llevan asociados tiempos más largos de solidificación. Como último hecho relevante, cabe destacar que el “primer plateau” también aparece en este tipo de análisis para Bismuto en estado masivo (bulk), pero con una duración mucho menor que en el caso de las láminas de este estudio, poniéndose de manifiesto el efecto que tiene la matriz contenedora de alúmina.

La figura 9 reúne estos tiempos de solidificación como función de la fluencia de los pulsos de bombeo, para muchas medidas de la lámina Bi150(FS) en diferentes tandas, mostrando los datos una clara tendencia con una ligera dispersión.

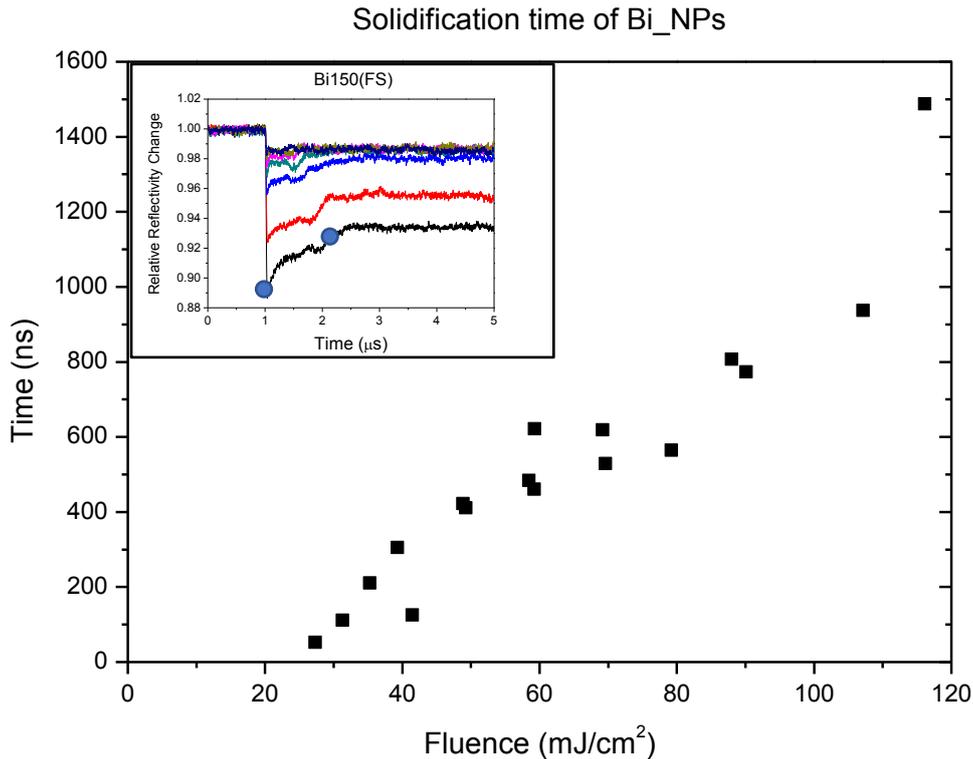


Figura 9. Tiempo de solidificación de las BiNPs en función de la fluencia del pulso de bombeo. La figura interna muestra el criterio seguido para el cálculo de dicho tiempo. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

Las siguientes figuras se corresponden con láminas Bi150 con sustrato de Silicio (Si). Como ya se hizo notar en el apartado anterior, la diferencia en el tipo de sustrato acarrea cambios importantes en los resultados obtenidos. La dinámica del sistema es, en general, similar a la de los casos anteriores.

Las particularidades que presentan este tipo de muestras son: necesidad de fluencias mucho más altas para inducir cambios, cambios relativos de reflectividad mayores, presencia del fenómeno “doble-plateau” en un mayor rango relativo de fluencias (sin que la ablación parcial de la muestra lo haga desaparecer), plateaus prácticamente llanos, aparición del primer plateau inmediatamente después de la irradiación y tiempos de solidificación más cortos.

La curva característica del tiempo de solidificación frente a la fluencia es similar a la del caso anterior, aunque presentando una ligera saturación a altas fluencias.

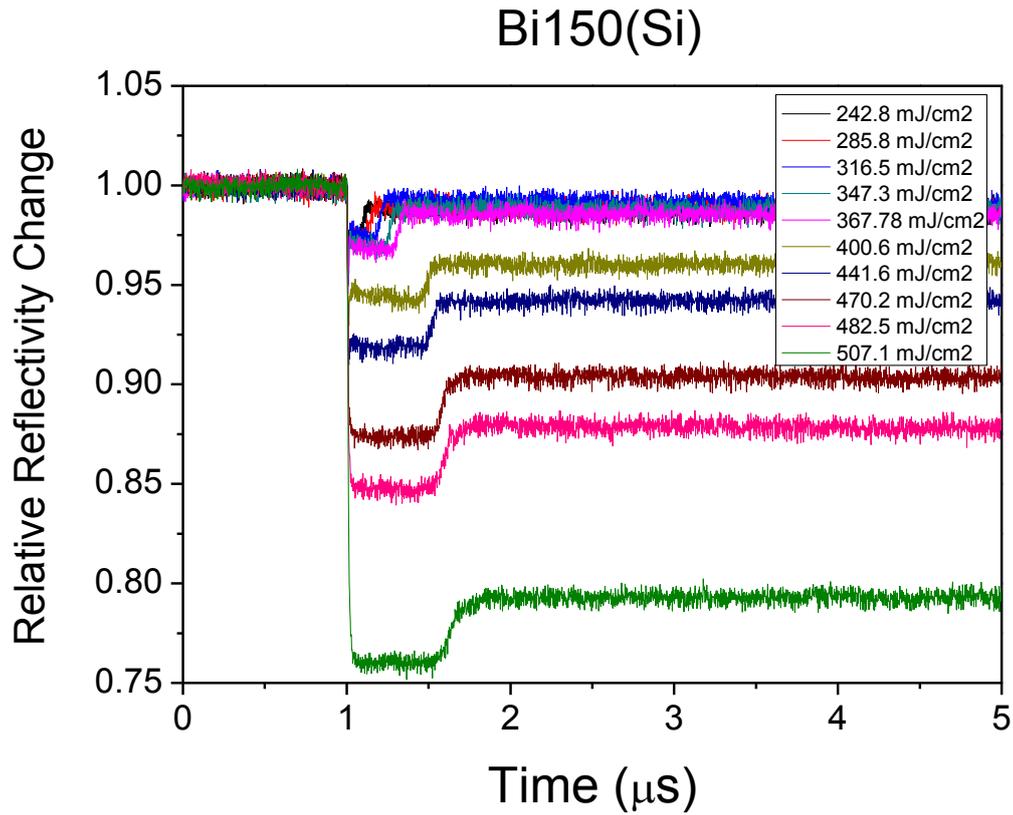


Figura 10. Evolución del cambio relativo de la reflectancia en función del tiempo para la muestra con sustrato de silicio. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

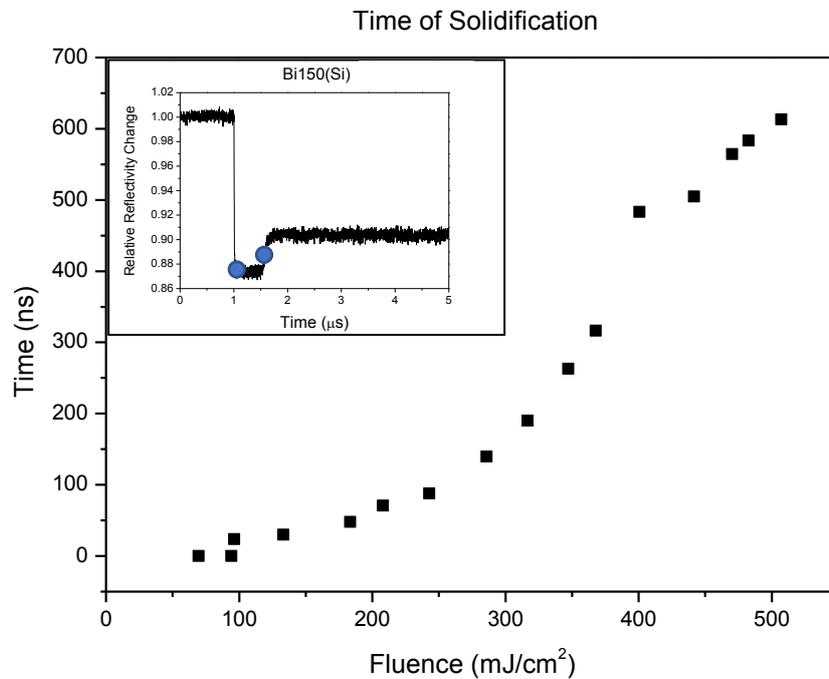


Figura 11. Tiempo de solidificación de las BiNPs en función de la fluencia del pulso de bombeo. Figura interna: Criterio para el cálculo. Nuestro estudio. Autorizado por LPG.

2. Ecuaciones para el modelo

En este apartado se muestra el modelo seguido para tratar de complementar los resultados obtenidos de forma experimental. Se ha optado por la resolución numérica del mismo, a través de cálculo computacional.

2.1. Descripción del sistema

Para modelar las láminas del estudio, se plantea que éstas son una caja de celdas cúbicas en forma de prisma de base cuadrada. Las celdas pueden ser de tipo: Aire, Alúmina, Bismuto o Sustrato. Esta clasificación impide la resolución de la ecuación de difusión de materia, que da cuenta del cambio en la disposición de las nanopartículas. Más adelante se explicará por qué se obvia esta resolución.

Las celdas se distribuyen según su tipo tratando de reproducir la estructura de las láminas, es decir, un gran número de celdas de Sustrato (Fused Silica FS o Silicio Si) formando muchas capas sobre las que se asienta la estructura de tipo “sándwich”: Alúmina (20 nm) – Bismuto (10 nm) – Alúmina (20 nm). En la capa de Bismuto, no todas las celdas son de este material, sino que puede haber celdas de Alúmina, para dar cuenta de que el Bismuto forma nanopartículas, no una capa en sí. El grosor relativo de las capas de Alúmina frente a las de Bismuto es 2 : 1. Por último, encima de la última capa de alúmina, se dispone una capa de Aire.

Este proceso abstracto de construcción de la lámina es equivalente al proceso físico real de su fabricación. Dado que la dirección de crecimiento de la lámina es una dirección privilegiada, se la denomina eje **Z**, asumiendo que la coordenada $z = 0$ es la interfaz Aire – Alúmina y tomando como sentido positivo del avance en este eje la profundización en la lámina. El número de celdas en las direcciones **X**, **Y** (el mismo) viene marcada por el número de celdas en la dirección **Z** que se le haya asignado a la capa de bismuto (determinado por el tamaño que se tome para el lado de la celda), de tal forma que el sistema en conjunto contenga las suficientes **BiNPs** como para que las de un extremo de la caja no tengan correlación con las del extremo opuesto.

El sistema de celdas impone una discretización espacial en la resolución de las ecuaciones asociadas a estos fenómenos, a la que se añadirá una discretización temporal para su solución computacional.

2.2. Evolución de la temperatura

En este apartado se construye la ecuación que rige la evolución térmica del sistema a tiempos cortos, es decir, en el límite en el que las derivadas de las magnitudes respecto al tiempo pueden sustituirse por el cociente de los incrementos de dichas magnitudes respecto a incrementos de tiempo Δt infinitesimalmente cortos.

2.2.1. Absorción del pulso láser

El agente que dispara la evolución del sistema es el pulso láser de bombeo. Para éste se supone un perfil espacial plano y temporal gaussiano; y su dirección de avance es en el sentido positivo del eje **Z**. Aunque el perfil espacial escogido parezca entrar en contradicción con el observado (más bien, preparado) experimentalmente, que es gaussiano, esta aproximación es válida. Esto es debido a que para cubrir un número suficiente de BiNPs, cuyo tamaño ronda los 10 nm, sería suficiente con escoger un sistema de celdas que tuviera en total 1 μm de lado en las direcciones **X**, **Y**. Como puede observarse en la figura 6, 1 μm representa una extensión muy pequeña en comparación con las típicas del pulso láser. Por último, dado que el láser de muestreo está centrado con el de bombeo, se puede asumir con bastante precisión que el pulso láser a la entrada de la lámina es plano y su potencia de pico es la máxima medida.

La elección del perfil gaussiano en el tiempo es debido a que es la forma que mejor se ajusta al perfil del pulso experimental. Este pulso se centra en torno al instante $t = 4 \text{ ns}$ de la simulación, para cubrir desde el instante inicial sus 8 ns de duración. La irradiancia (W/m^2) de este pulso se expresa entonces:

$$I(t) = I_{max} \exp \left[- \left(\frac{t - t_p}{t_p} \right)^2 \right] \quad t_p = 4 \text{ ns}$$

La Ley de Beer-Lambert-Bouguer establece que en un medio que absorbe radiación electromagnética, ésta es absorbida por dicho medio y su intensidad (eq. irradiancia) sigue rigiendo mediante la siguiente expresión:

$$I(x) = I(x_0) \exp[-\sigma(x - x_0)]$$

Donde σ es el coeficiente de absorción del medio.

La parte de la irradiancia que ha absorbido el medio, cuando la radiación ha penetrado hasta una distancia x es entonces:

$$I_{abs}(x) = I(x_0) (1 - \exp[-\sigma(x - x_0)])$$

Para ajustar estas expresiones al sistema de celdas, conviene reescribirlas asumiendo que el aire no absorbe energía del pulso láser y que cada celda, cuyo lado se denomina Δx , tiene un coeficiente de absorción σ_n . De esta forma, la irradiancia I_n que llega a la celda n -ésima a tiempo t es:

$$I_n(t) = I_{max} \exp \left[-\Delta x \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i \right] \exp \left[-\left(\frac{t - t_p}{t_p} \right)^2 \right]$$

Entonces la energía absorbida por la celda n -ésima en un transcurso de tiempo Δt a partir de un instante t es:

$$\Delta \varepsilon_{a,n}(t, \Delta t) = I_{abs,n}(t) (\Delta x)^2 \Delta t = I_n(t) (\Delta x)^2 \Delta t (1 - \exp[-\sigma_n \Delta x])$$

Se ha asumido implícitamente que, en cada instante de tiempo, la parte del pulso láser que ha llegado a la lámina la ha recorrido entera. Esto puede no ser cierto si el paso temporal Δt es demasiado pequeño (puede llegar a ser del orden del femtosegundo), pero este efecto se notaría en zonas muy profundas del sustrato, que no presentan ningún interés en esta descripción.

2.2.2. Conducción térmica entre celdas

Si entre dos celdas contiguas se establece una diferencia de temperatura, la Ley de Fourier establece que entre ellas dos el flujo de energía por unidad de área es proporcional a dicho gradiente térmico:

$$\dot{q} = k\bar{\nabla}T$$

Donde k es la conductividad térmica entre celdas.

En este sistema de celdas, la descripción vectorial puede sustituirse por {arriba, abajo, derecha, izquierda, delante, atrás}. Las celdas tendrán una celda vecina en cada una de esas 6 direcciones. Considerando que el lado de las celdas es Δx y la distancia entre los centros de dos celdas contiguas es esa misma cantidad, la ley de Fourier para dos celdas contiguas cualesquiera se reescribe como sigue:

$$\frac{\Delta\varepsilon_{k,n\rightarrow c}}{(\Delta x)^2\Delta t} = k_{n\rightarrow c} \frac{T_c - T_n}{\Delta x} \Rightarrow \Delta\varepsilon_{k,n\rightarrow c} = k_{n\rightarrow c} \Delta x \Delta t (T_c - T_n)$$

Donde $k_{n\rightarrow c}$ es la conductividad térmica entre la celda n y su contigua c .

Para calcular la energía ganada o perdida total por una celda debido a la conducción térmica en un transcurso de tiempo Δt , a partir de un instante t , basta con sumar las transferencias de energía de esa celda con sus 6 vecinas:

$$\Delta\varepsilon_{k,n}(t, \Delta t) = \sum_c k_{n\rightarrow c} \Delta x \Delta t (T_c(t) - T_n(t))$$

Sin embargo, queda por saber qué expresión tiene la conductividad térmica entre dos celdas contiguas de distinto material. Para averiguarlo, es razonable plantear un símil con la resistencia en serie en el caso de conducción eléctrica. La conductividad térmica k puede entenderse como el inverso de una resistencia térmica por unidad de longitud, R_k . La distancia total “que recorre el flujo de energía” es Δx , la distancia entre centros de las celdas. Y la distancia que recorre en cada celda es la mitad de ese valor. Dado que las dos resistencias están en serie, finalmente se obtiene:

$$R_{n\rightarrow c} \Delta x = R_n \frac{\Delta x}{2} + R_c \frac{\Delta x}{2} \Rightarrow \frac{1}{k_{n\rightarrow c}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{k_n} + \frac{1}{k_c} \right)$$

$$k_{n\rightarrow c} = \frac{2k_n k_c}{k_n + k_c}$$

Si las dos celdas son del mismo material, se recupera el resultado normal para un medio homogéneo.

2.2.3. Cambio de temperatura de las celdas

La energía total ganada o perdida en una celda mediante la absorción de energía del pulso láser y la conducción térmica, resulta en un cambio de la temperatura de dicha celda. Éste se calcula haciendo uso de la definición del calor específico de un medio en un proceso cualquiera:

$$C = \frac{1}{\rho} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

Donde ρ es la densidad del medio y Q el flujo de energía volumétrico transferido en ese proceso. En este modelo, se asume que en cada transcurso de tiempo Δt la temperatura de todas las celdas cambia lo suficientemente poco para estar en la situación que impone el límite $\Delta T \rightarrow 0$.

Para obtener la ecuación final que rige la evolución de la temperatura de las celdas, primero se invierte la relación anterior:

$$\Delta T(t, \Delta t) = T(t + \Delta t) - T(t) = \frac{\Delta Q(t, \Delta t)}{\rho C}$$

Y se iguala ΔQ a la suma de los flujos volumétricos de energía inducidos por la absorción de energía del pulso láser y la conducción térmica: $(\Delta \varepsilon_{a,n} + \Delta \varepsilon_{k,n})/(\Delta x)^3$ con lo que se obtiene la expresión final para el cambio en temperatura de la celda n -ésima en un transcurso de tiempo Δt , a partir de un instante t :

$$T_n(t + \Delta t) = T_n(t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \sum_c \left[\frac{k_{n \rightarrow c}}{\rho_n C_n} (T_c(t) - T_n(t)) \right] + \frac{\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - \exp[-\sigma_n \Delta x]}{\rho_n C_n} I_n(t)$$

Que es la forma discretizada de la ecuación del calor con una fuente de energía externa (el láser):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T + \frac{\dot{Q}}{\rho C}$$

El lector puede pensar que se podría haber deducido la ecuación para cada celda partiendo de la expresión anterior y discretizándola, y no le falta razón. Sin embargo, se ha optado por este enfoque inductivo para obtener la expresión para la difusividad de la cada celda con su contigua $\alpha_{n \rightarrow c} = k_{n \rightarrow c} / \rho_n C_n$ y para una mayor claridad y comprensión de lo que se está llevando a cabo.

Es importante destacar que hasta ahora no se ha puesto de manifiesto la dependencia de las magnitudes k , ρ y C con la temperatura, dependencia que se considera en el cálculo, pero que se asume inexistente (magnitudes constantes) para los incrementos de tiempo considerados.

También es importante señalar que en este estudio se ha optado finalmente por resolver el problema en una sola dimensión, en Z , la dirección privilegiada del sistema. Esto es debido, principalmente, al coste computacional (tiempo de cálculo) de resolver el problema en dimensiones mayores. Una simulación en tres dimensiones, con condiciones de contorno cíclicas en las direcciones X e Y , para analizar los efectos de la distribución aleatoria de BiNPs; dio, en los instantes de tiempo iniciales (como ya se ha señalado, llevar a cabo esta simulación completa requiere de mucho tiempo de cálculo) resultados cualitativamente similares a los obtenidos para la simulación en una dimensión. Un estudio completo y detallado podría requerir del cálculo 3D pero, para esta primera aproximación, los resultados en 1D son suficientes.

Por las mismas razones de coste de cálculo se obvia la resolución de la ecuación de difusión de materia. Además, incluir esta posibilidad complicaría mucho el diseño del programa. La difusión podría presentar bastante interés en la resolución del caso 3D, ya que daría cuenta del cambio en la disposición de las nanopartículas.

3. Implementación computacional

En este apartado se expone el procedimiento seguido para construir un programa eficiente en lenguaje C++ que permita realizar este cálculo. Las razones por las que se ha elegido este lenguaje de programación son, principalmente, la versatilidad en el uso de punteros y la posibilidad de la creación de clases y estructuras (característica no presente en Fortran, por ejemplo).

3.1. Validez del método

Antes de aplicar las ecuaciones para empezar a calcular, es importante realizar comprobaciones sean para asegurar que el método converge, y que lo hace al resultado correcto.

En problemas de diferencias finitas como el que se está llevando a cabo, es crucial cumplir los criterios de estabilidad que surgen del análisis de las ecuaciones. De hecho, en nuestro estudio, los primeros cálculos fueron llevados a cabo sin tener en cuenta dichos criterios y en ellos aparecieron pequeñas fluctuaciones en la temperatura (incluso por debajo de 300 K, que es la temperatura que se fija como la del ambiente) que en cada paso temporal se amplificaban llegando incluso a saturar la máquina de cálculo tras varios pasos temporales. El criterio de estabilidad para la ecuación del calor es el siguiente [9]:

$$\frac{2\alpha\Delta t}{(\Delta x)^2} < 1$$

En nuestro programa, este criterio se traduce en que, una vez fijado el tamaño de las celdas Δx , el paso temporal Δt no será una cantidad prefijada, sino que, en cada instante t , surge de la aplicación de la anterior ecuación. Para ello se busca cuál de todos los parámetros $\alpha_{n \rightarrow c} = k_{n \rightarrow c} / \rho_n C_n$ del sistema de celdas es el mayor (para asegurar la estabilidad en todo el sistema) y con él se calcula:

$$\Delta t = \frac{(\Delta x)^2}{2} \frac{0.1}{\max\{\alpha_{n \rightarrow c}\}}$$

De esta forma se asegura la evolución estable del sistema.

Una comprobación de que el programa es correcto es comparar los resultados que proporciona en situaciones resolubles analíticamente. El caso escogido es el de dos medios semi-infinitos distintos en contacto. Para ello, se construye un programa similar al principal, en el que se resuelve únicamente la ecuación de conducción del calor (no se aporta energía con el láser) en un sistema que consiste en un gran número de celdas de un tipo (por ejemplo, Alúmina), seguidas del mismo número de celdas de otro tipo (por ejemplo, Fused Silica), cuya condición inicial es que las de un tipo están todas a temperatura T_1 y las del otro tipo están todas a T_2 .

La solución analítica para esta situación es sencilla. Partiendo de la ecuación del calor homogénea con una sola dimensión espacial:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Aplicando el intuitivo cambio de variable $\eta = x/\sqrt{t}$, se transforma en la siguiente:

$$-\frac{\eta}{2\alpha} \frac{dT}{d\eta} = \frac{d^2T}{d\eta^2}$$

Cuya solución, sencilla de encontrar, y tras deshacer el cambio de variable, es la siguiente, donde A y B son constantes a determinar:

$$T(x, t) = A + B \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha t}}\right)$$

Esta solución es válida para ambos medios, y para determinar las dos constantes en cada uno de ellos, primero se aplican las dos condiciones iniciales ya citadas. Es decir, el escalón térmico entre los dos medios: $T_1(x, 0) = T_1^0$, $T_2(x, 0) = T_2^0$.

$$T_1(x, 0) = A_1 + B_1 = T_1^0 \quad T_2(x, 0) = A_2 + B_2 = T_2^0$$

Otra condición es asumir que, exceptuando el instante inicial (en el que, por cierto, la velocidad de transferencia es infinita dada la discontinuidad en la función temperatura, y esto es una de las particularidades de la ecuación del calor que nos ha dado algunos problemas durante el proceso), el punto de contacto entre los dos medios, que se toma $x = 0$ ($x < 0 \rightarrow$ medio 1, $x > 0 \rightarrow$ medio 2) está a una temperatura fija T_0 , que será la temperatura a la que se equilibre todo el sistema ($t \rightarrow \infty$).

$$T_1(0, t) = A_1 = T_0 \quad T_2(0, t) = A_2 = T_0$$

$$T_1(x, t) = T_0 + (T_1^0 - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{\sqrt{4\alpha_1 t}}\right) \quad T_2(x, t) = T_0 + (T_2^0 - T_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4\alpha_2 t}}\right)$$

Para calcular esta temperatura T_0 en el contacto $x = 0$, se utiliza como última condición de contorno que se verifique la Ley de Fourier en el mismo, es decir, que el flujo de calor que el primer medio envía/recibe del segundo sea el que recibe/envía el segundo:

$$k_1 \frac{\partial T_1}{\partial x}(x = 0, t) = k_2 \frac{\partial T_2}{\partial x}(x = 0, t) \quad \Rightarrow \quad -\frac{k_1}{\sqrt{\alpha_1}} (T_1^0 - T_0) = \frac{k_2}{\sqrt{\alpha_2}} (T_2^0 - T_0)$$

$$T_0 = \frac{T_1^0 \sqrt{k_1 \rho_1 C_1} + T_2^0 \sqrt{k_2 \rho_2 C_2}}{\sqrt{k_1 \rho_1 C_1} + \sqrt{k_2 \rho_2 C_2}}$$

Se representaron de forma conjunta esta solución analítica y la solución que da el cálculo numérico, tomando: Alúmina como medio 1, Fused Silica como medio 2, $T_1^0 = 300$ K y $T_2^0 = 400$ K. La diferencia entre ambas soluciones es inapreciable a primera vista, encontrándose discrepancias entre las dos de algunas centésima de K, precisión más que suficiente para nuestro propósito.

Esta comparación dota de calidad al método y también permite ir conociendo sus limitaciones. Con la confianza de estos resultados, se procedió a utilizar el programa principal para el uso para el que había sido diseñado.

Esta similitud entre los resultados de la simulación y la solución analítica nos llevó durante algún tiempo a cambiar la filosofía del programa, tratando de resolverlo analíticamente o por el método de elementos finitos.

La solución analítica de la ecuación del calor con un aporte de energía del pulso láser, para un medio homogéneo, viene dada por la solución de:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{E_{max}}{\rho C} \exp \left[- \left(\frac{t - t_p}{t_p} \right)^2 \right] \exp[-\sigma x]$$

Siendo E_{max} la densidad de energía del pulso láser y $t_p = 4$ ns. Aunque la solución homogénea de la ecuación se conoce bien, la búsqueda de soluciones particulares resultó infructífera debido a la forma complicada de la parte no homogénea de la ecuación. Por tanto, se abandonó esta forma de proceder.

Para la tentativa de solución siguiendo el método de elementos finitos, se estudió cómo interaccionan dos medios a tiempos largos, en los que la aproximación de dependencia lineal del tiempo que se supone para el cambio en temperatura pierde sentido. Con la solución analítica encontrada, se extendió su aplicación a cada frontera de la celda. La ventaja de este procedimiento frente al expuesto en el apartado 2, es que permitiría el uso de un paso temporal más grueso, abaratando el coste computacional del cálculo. Sin embargo, al ejecutarlo, se comprobó que no daba resultados iguales si se cambiaba el número de celdas, variando su tamaño consecuentemente para que la longitud del sistema permaneciera invariante. Se abandonó esta forma de proceder, dado que una posible convergencia probablemente requeriría de un número enorme de celdas, y eso dejaría de ser práctico ya que el objetivo era reducir el tiempo de cálculo. Además, en las pruebas que se llevaron a cabo, todavía no se había logrado la convergencia cuando las celdas empezaban a ser tan pequeñas que casi no cabían

átomos en ellas, empezando a resultar absurdo hablar de densidad o calor específico de las celdas. Dado que se trata de un método fallido, su derivación se adjunta en el apéndice 1, por si el lector lo encuentra de interés.

3.2. Estructura del programa

Esta sección se incluye por si el lector encuentra interesantes los aspectos relativos al diseño del programa. Dado que no constituye una parte esencial de la comprensión del trabajo, puede omitirse.

Un esquema breve de la redacción del programa es el que se muestra a continuación:

- Declaraciones previas
 - o Datos de los parámetros necesarios (conductividad, calor específico, densidad, coeficiente de absorción de la radiación), en función de la temperatura, según el tipo de celda.
 - o Datos de entrada al programa (permite modificación para incluirlos al programa mediante un fichero externo): Irradiancia del láser, números de celdas en cada capa, lado de las celdas, etc.

 - o Rutinas de escalado de las magnitudes iniciales para ajustarlas a las necesidades del programa.
 - o Rutinas de interpolación para los parámetros de entrada.

 - o Declaración de la clase “Celda”, contiene datos referidos a cada celda (temperatura, energía almacenada en un paso temporal, etc.) y rutinas propias.
 - o Declaración de la clase “Lámina”, contiene datos referidos al sistema completo (números de celdas, punteros a cada una de ellas, etc.) y rutinas propias.

 - o Rutinas de la clase “Celda”: Asociar magnitudes a una celda en función de su tipo y temperatura, modificar su temperatura con la energía que transfiere en un paso temporal.

- Rutinas de la clase “Lámina”: Creador del sistema y sus celdas, propagar el láser en el sistema, propagar el calor por conducción entre celdas, calcular el paso de tiempo que garantiza la estabilidad.
 - Rutinas que construyen las representaciones gráficas de los datos y las presentan y/o almacenan.
- Programa principal
- Lee los datos de entrada y re-escala las magnitudes.
 - Construye la “Lámina”, el sistema de trabajo.
 - Prepara el programa de representación gráfica.
 - Bucle temporal de evolución del sistema (hasta el tiempo que se haya fijado):
 - Propaga el láser en el sistema.
 - Calcula el paso temporal que garantiza la estabilidad.
 - Calcula el calor transferido por conducción y modifica la temperatura de las celdas.
 - Construye gráficas cada cierto intervalo de tiempo que permita observar la evolución del sistema con suficiente finura (no en cada ejecución, para abaratar los costes de tiempo de cálculo).

Fin del programa.

3.3. Especificaciones para sustrato: FS

Para la simulación con sustrato de FS se utilizan como datos de entrada:

- Tamaño de las celdas: **0.2 nm**
- Número de celdas en cada capa de alúmina: **100**
- Número de celdas en la capa de bismuto: **50**
- Número de celdas en la capa de sustrato: **100**
- Irradiancia máxima del pulso láser: **$2.5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$**
- Temperatura del aire (ambiente): **300 K**

Para replicar el gran tamaño del sustrato se ha optado por amplificar el tamaño de las celdas según se va profundizando en él. Es decir, que el tamaño de la

simulación se busca una descripción de tipo cualitativo, ya que la misma concepción del método usado (celdas de volumen y cantidad de materia constantes) se aleja de la búsqueda de resultados numéricos exactos.

Para los valores del calor específico, aunque durante el proceso el volumen de las celdas se mantiene constante, se ha optado por manejar los datos del calor específico a presión constante, buscando simplemente una aproximación al orden de magnitud de éste. Con la misma libertad se ha calculado la absorbancia σ para estimar su orden de magnitud, haciendo uso de la fórmula para gases:

$$\sigma = \frac{4\pi\hat{k}}{\lambda}$$

Siendo \hat{k} la parte imaginaria del índice de refracción y λ la longitud de onda del láser de bombeo, que durante todo el trabajo se asume que es **800 nm**.

Sin duda, las aproximaciones a estas dos magnitudes son las más burdas de todo el problema y de las más difíciles de corregir (ver apéndice 2).

3.4. Especificaciones para sustrato: Si

Para la simulación con sustrato de Si se utilizan como datos de entrada:

- Tamaño de las celdas: **0.2 nm**
- Número de celdas en cada capa de alúmina: **100**
- Número de celdas en la capa de bismuto: **50**
- Número de celdas en la capa de sustrato: **100**
- Irradiancia máxima del pulso láser: **$5 \cdot 10^{11}$ W/m²**
- Temperatura del aire (ambiente): **300 K**

La forma de proceder para construir el sistema y calcular los parámetros necesarios es idéntica al caso anterior.

La irradiancia utilizada en este caso es superior dado que, como se vio en el apartado 1.3, se necesita un mayor aporte de energía para inducir cambios con este sustrato.

4. Resultados

En este apartado se exponen y comentan los resultados obtenidos más relevantes y las propuestas de mejora del modelo.

4.1. Resultados para sustrato: FS

En las gráficas de las figuras 14 y 15, se muestran distintos instantes de la simulación con el sustrato de Fused Silica, con una irradiancia máxima del láser de $2.5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$.

Estas gráficas (las de las figuras 14 y 15) y todas las siguientes presentan en el eje vertical la temperatura de cada celda y en el eje horizontal el número de celdas. De 0 a 100 representan la capa de alúmina en contacto con el aire, de 100 a 150 representan la capa de bismuto, de 150 a 250 las celdas de alúmina de la capa en contacto con el sustrato y de 250 a 350 las celdas del sustrato.

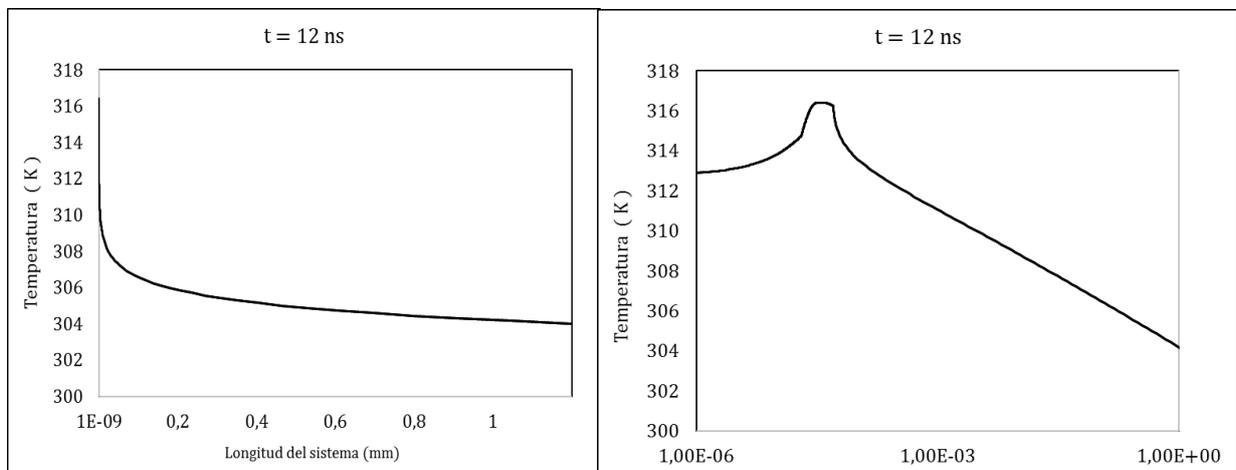


Figura 13. Izquierda: Gráfica del instante $t = 12 \text{ ns}$ en escala real del sistema. Derecha: Gráfica del instante $t = 12 \text{ ns}$ en escala logarítmica de base 1.145.

De 0 a 250, las celdas escalan linealmente con la longitud real del sistema. Representan los 50 nm de la capa superficial de la lámina. De 250 a 350, las celdas escalan con la longitud real de forma logarítmica, en base el factor de amplificación ($f = 1.145$), representando 1.2 mm. Es importante tener este hecho

en cuenta ya que, en esta zona, los gradientes de temperatura que se representan como lineales (por ejemplo) en realidad corresponden a un decaimiento potencial. Se ha optado por esta representación para tener una visión global del sistema.

Para ilustrar mejor todo esto, y dar una idea de las escalas del problema, en la figura 13 se muestra una gráfica ($t = 12 \text{ ns}$) con el eje X escalado en la longitud real del problema y la misma, pero en escala logarítmica. En la escala real queda patente que la enorme diferencia de longitudes entre la distribución superficial (50 nm) y el sustrato ($\sim 1.2 \text{ mm}$)

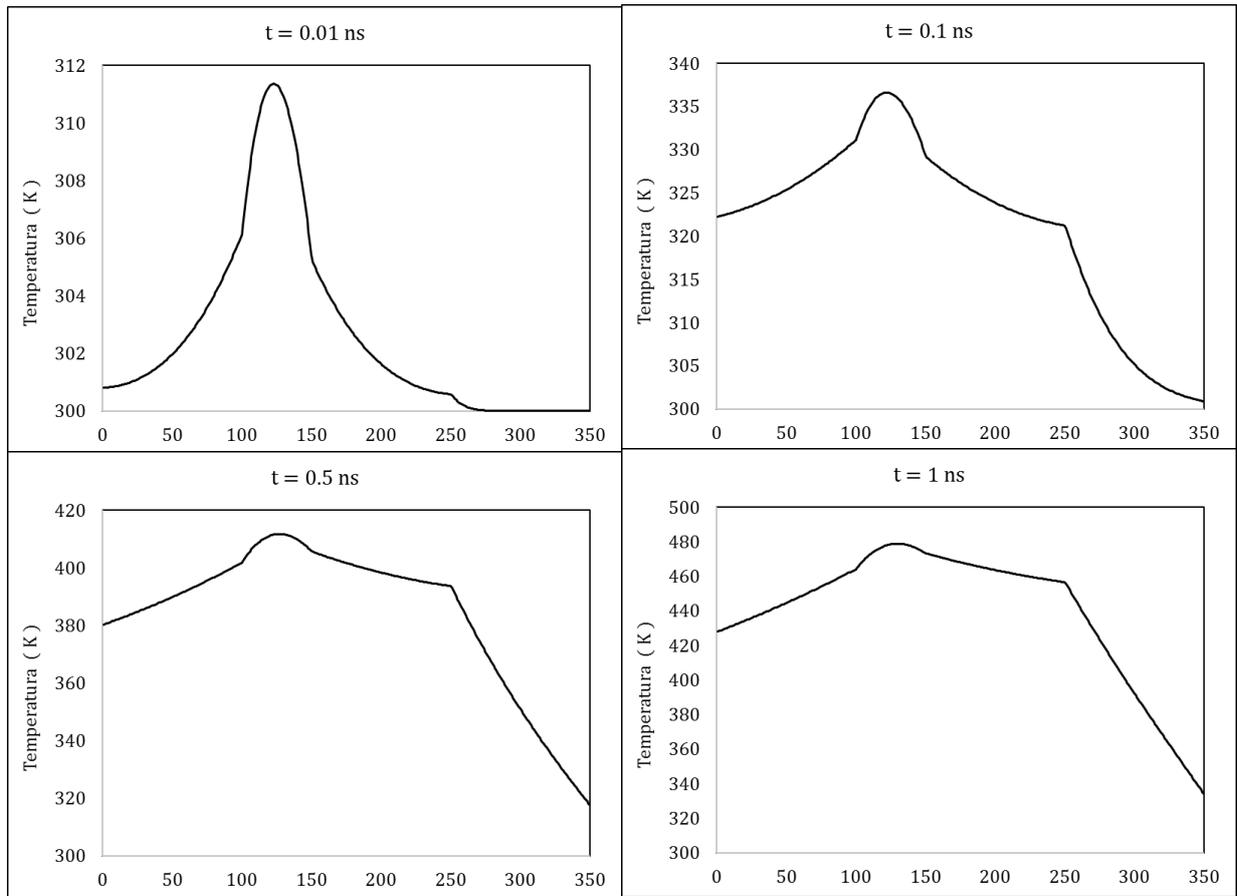


Figura 14. Evolución de la temperatura en los primeros instantes de la simulación. Sustrato: Fused Silica.

Se recuerda que la temperatura de cambio de fase del bismuto es 544 K .

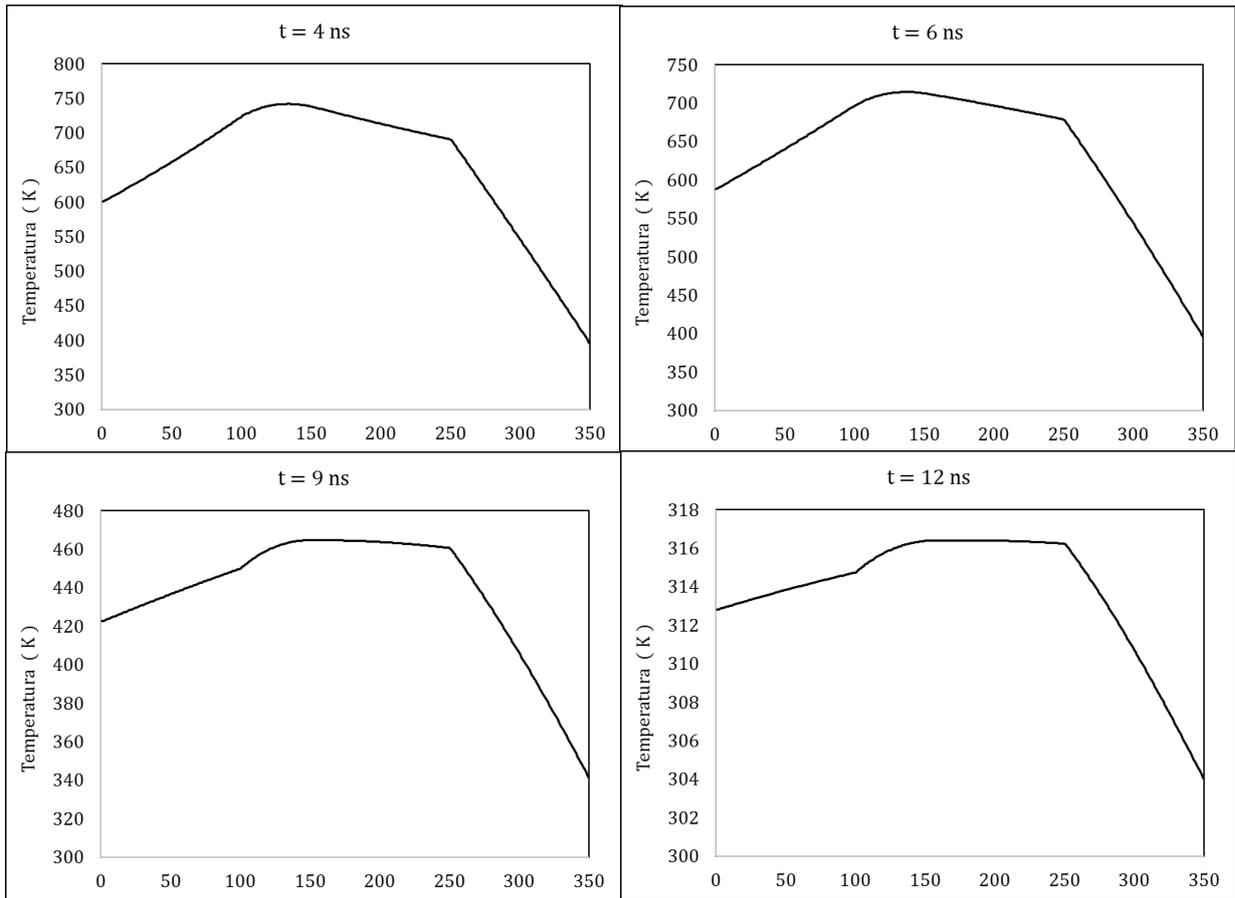


Figura 15. Evolución de la temperatura en el momento de máxima intensidad del láser (4 ns) y durante la relajación del sistema. Sustrato: Fused Silica.

Se puede observar cómo en los primeros instantes de la simulación, el láser calienta mucho el bismuto y éste comienza a propagar a su alrededor. Según avanza el tiempo, el pico de temperatura en el bismuto va siendo cada vez menos acentuado respecto a la temperatura a su alrededor, mientras se va formando una meseta en la capa de alúmina interior y el sustrato va almacenando mucha energía.

A los 4 ns, el pico de temperatura en el bismuto prácticamente no se nota respecto a sus vecinos. Hecho notable, pues el momento de máxima intensidad del pulso láser. Cuando pasa este máximo, a pesar de que el láser sigue aportando energía, no es capaz de suplir las pérdidas por conducción y el material en conjunto comienza a enfriarse.

Las fases finales de la dinámica del sistema se caracterizan por el desalojo de la energía acumulada en el sustrato, reproduciéndose el mismo perfil de temperaturas, pero con distintos valores, durante la relajación.

Resulta sorprendente el hecho de que en esta simulación la relajación del sistema es muchísimo más rápida que la medida experimentalmente. Siendo honestos, esto se ha de reconocer como un fallo enorme del modelo. Las vías que se proponen para solventarlo, pero que no se han llevado a cabo por escasez de tiempo, son: Implementar correctamente el ciclo de histéresis de fusión-solidificación de las **BiNPs**, considerar la posibilidad de que el aire en contacto con la lámina cambie su temperatura y revisar los valores de la conductividad térmica de estos materiales en estas condiciones (tiempos muy cortos y tamaños muy pequeños). También cabe considerar un posible retraso del inicio de la conducción térmica (dado que no deja de ser un proceso aleatorio microscópico) respecto a la dinámica del pulso láser, ya que comparar la velocidad del proceso de conducción térmica con la velocidad de la luz (que de forma implícita se ha hecho en el modelo suponiendo que la conducción empieza ya en el primer instante de impacto del láser y tratando los procesos de forma equitativa en la ejecución del cálculo) no parece tener mucho sentido físico. Estas propuestas y otras se explican con más detalle en la sección 4.3.

Una comprobación que se ha hecho es que las temperaturas máximas que alcanza el bismuto son muy sensibles a cambios pequeños (sin cambiar en el orden de magnitud) de los valores de la irradiancia, hecho que se refleja en la fuerte dependencia del tiempo de solidificación experimental con la fluencia (magnitud equivalente a la irradiancia), que se mostró en la figura 9.

4.2. Resultados para sustrato: Si

En las gráficas de las figuras 16 y 17, se muestran distintos instantes de la simulación con el sustrato de silicio cristalino, con una irradiancia máxima del láser de $5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$.

La forma de leer el eje horizontal es idéntica al caso anterior.

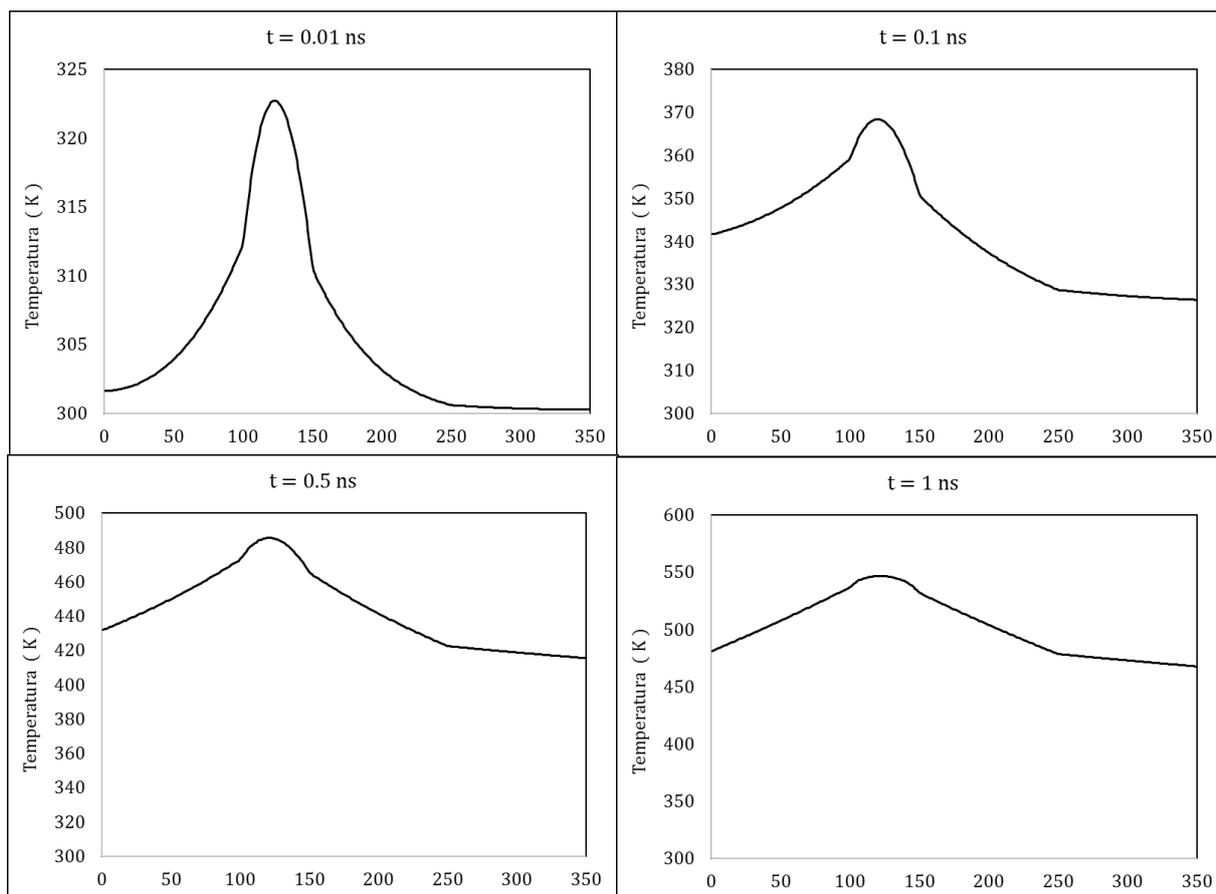


Figura 16. Evolución de la temperatura en los primeros instantes de la simulación. Sustrato: silicio cristalino.

A simple vista puede observarse que la dinámica en los primeros instantes de tiempo, la dinámica del sistema es similar al caso con sustrato de Fused Silica. Sin embargo, se pueden destacar dos diferencias para este sustrato: Una es que, a pesar de haber aplicado el doble de irradiancia, la temperatura máxima en cada instante temporal no es, por mucho, el doble. Esto es claro efecto de la alta conductividad térmica del silicio comparado con Fused Silica, es decir, el silicio

evacúa mucho mejor el exceso de energía acumulado en el bismuto. Esta alta conductividad, sumado a que el silicio absorbe energía del láser (al contrario que el Fused Silica), deriva en la segunda diferencia, que es el decaimiento suave de la temperatura en el sustrato, comparado con el caso anterior.

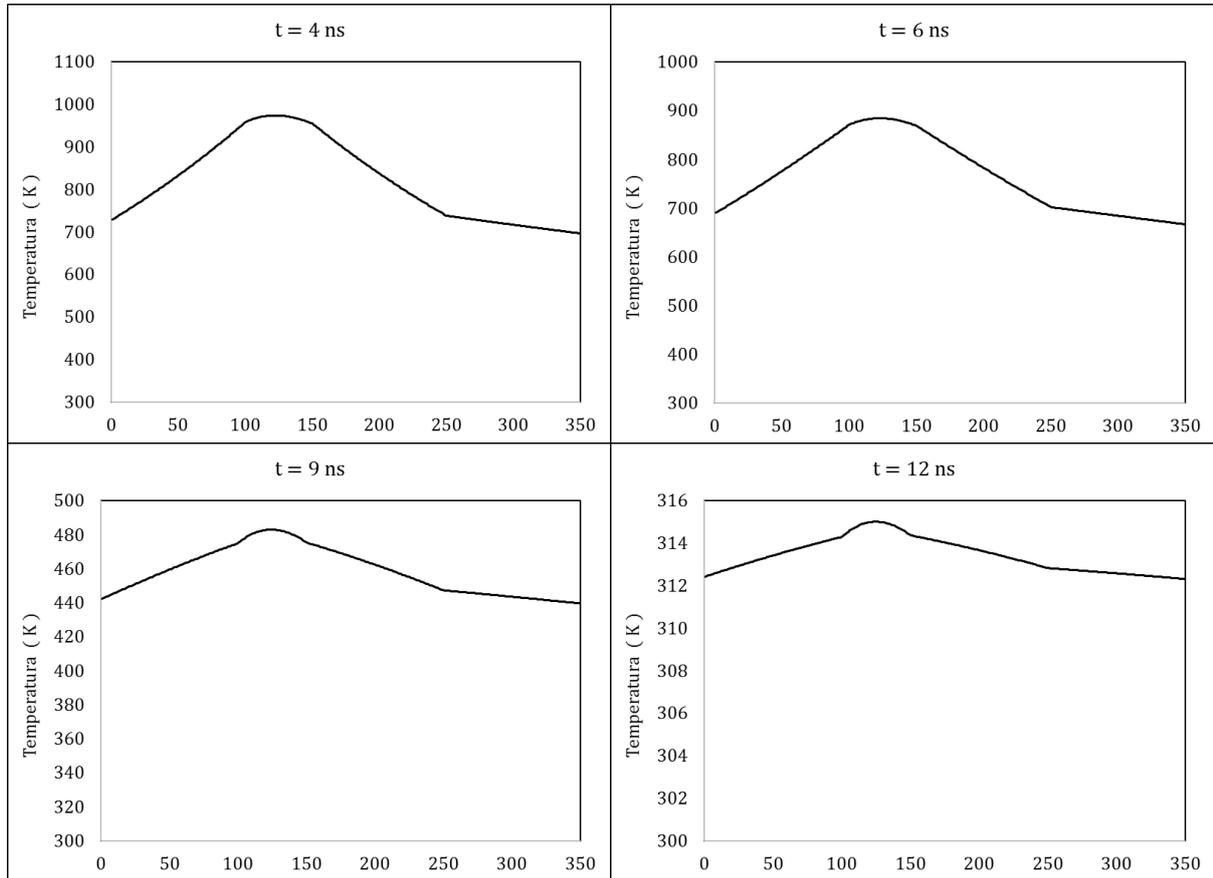


Figura 17. Evolución de la temperatura en el momento de máxima intensidad del láser (4 ns) y durante la relajación del sistema. Sustrato: silicio cristalino.

Una vez pasada la fusión ($t = 1 \text{ ns}$), el hecho de que la irradiancia sea mucho mayor en este caso se manifiesta en un pico de temperatura enorme, durante el máximo del pulso láser ($t = 4 \text{ ns}$), en comparación con el sustrato de Fused Silica. Parece aquí reproducirse uno de los aspectos experimentales de las láminas con sustrato de silicio: Se precisa de mayor aporte de energía para inducir cambios en estas láminas, pero dichos cambios son mayores.

De nuevo se reproduce en la relajación del sistema un perfil de temperaturas que va suavizándose con el paso del tiempo. También aquí se encuentra (no se muestra) una fuerte dependencia de la temperatura máxima alcanzada con pequeñas variaciones de la irradiancia de entrada.

Un último hecho remarcable es que, a pesar de lo desviados de la observación experimental que están los tiempos de solidificación, para el mismo transcurso de tiempo ($t = 12$ ns) la parte superficial de la lámina con sustrato de silicio resulta estar a menor temperatura media que la misma parte en la lámina con el otro sustrato, a pesar de haber recibido el doble de energía. Hecho que puede ser relacionado con la observación experimental de que, aun para fluencias mayores, los tiempos de solidificación con el sustrato de silicio son más pequeños que aquellos con sustrato de Fused Silica.

4.3. Propuestas de mejora

Queda patente que el aspecto que peor se reproduce en estas simulaciones es el tiempo de solidificación de las BiNPs. La primera modificación que ayudaría a cambiar esto, probablemente sea permitir que el aire cambie de temperatura, es decir, que no esté fijo a 300 K. Esto se podría conseguir incluyéndolo como otro tipo de celda del sistema, replicando una gran longitud de aire con algún factor de escalado, como se ha hecho con el sustrato. La primera aproximación de tratarlo como una mera condición de contorno fija, que al principio se asumió dado su carácter de mal conductor y asumiendo que la convección reemplazaba el aire caliente por aire a 300 K, parece fallar.

Otro factor que podría ayudar a mejorar considerablemente los resultados es la inclusión del ciclo de histéresis de las BiNPs. Este ciclo se debe al rápido enfriamiento de las nanopartículas, quedando éstas en una fase metaestable líquida por debajo de la temperatura de fusión. Para poder estudiar este fenómeno, se requeriría de un estudio a escala microscópica de estas nanopartículas y así estimar los tiempos de relajación de este proceso, que dependen esencialmente de la velocidad de nucleación del bismuto líquido.

Una vez estudiados dichos tiempos, podría intentarse una implementación computacional del proceso de histéresis, introduciendo en el conjunto de variables de las celdas de bismuto un reloj que calculase el tiempo que estas celdas llevan

en estado líquido desde que, al enfriarse, pasan por debajo de la temperatura típica de cambio de fase. La diferencia de la temperatura respecto a la de cambio de fase marcaría el ritmo de avance de dicho reloj, siendo más rápido este ritmo cuanto mayor sea la diferencia respecto a la temperatura crítica. Cuando este reloj llegase al tiempo de relajación, la celda pasaría a estar en estado sólido.

Por supuesto, las otras dos mejoras más obvias son llevar la simulación a un sistema 3D para poder analizar los efectos de la distribución de las BiNPs en el plano XY e incluir la posibilidad de la difusión de materia que da cuenta en los cambios de dicha distribución. Para estos casos en los que el número de celdas del sistema aumenta enormemente, puede resultar interesante paralelizar el cálculo para agilizar el proceso de computación, ya que el programa actual está escrito en forma secuencial.

Correcciones de segundo orden para este modelo serían: incluir la posibilidad de ablación de material cuando la intensidad del láser incidente es muy alta o el uso de valores de magnitudes de entrada (densidad, calor específico, conductividad térmica y absorbancia) más precisos y/o acordes con la realidad del proceso que se está llevando a cabo.

Apéndice 1: Propuesta de solución para tiempos largos

En este apéndice se muestra una propuesta fallida para mejorar el método, pero cuya derivación puede resultar de interés.

La expresión para la evolución de la temperatura del apartado 2 se ha obtenido asumiendo que la dinámica del sistema es tan lenta que puede asumirse lineal con el tiempo. Esta condición obliga, a la hora de la simulación, al uso de incrementos de tiempo muy finos (del orden del femtosegundo) si se quiere obtener suficiente precisión en el cálculo y evitar errores numéricos que pueden llegar a ser catastróficos.

Se ha tratado de remodelar la conducción entre celdas para incrementos de tiempo largos, pero dentro del límite en el que las magnitudes k , ρ y C no cambien considerablemente debido al cambio en temperatura ocasionado, lo cual no es un gran problema si se tiene en cuenta que las funciones (cuya variable independiente es la temperatura de la celda) se construyen por interpolación lineal de datos experimentales, cuyo cambio típico en un rango de 100 K no es muy notable.

Este “remodelado” afecta sólo a la conducción de las celdas, no a su absorción de energía del pulso láser, que para el nuevo incremento de tiempo a usar (del orden de la décima de nanosegundo) se sigue considerando de carácter lineal con el tiempo, ya que con este nuevo incremento se puede seguir reproduciendo de forma suficientemente suave el perfil gaussiano del pulso.

Para obtener las nuevas expresiones, se parte del cambio en temperaturas a tiempos cortos de dos celdas contiguas 1 y 2 debido a la conducción térmica entre ambas. Fijándose el apartado 2, se puede ver fácilmente que es:

$$T_1(t + \Delta t) = T_1(t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \frac{k_{1 \rightarrow 2}}{\rho_1 C_1} (T_2(t) - T_1(t))$$
$$T_2(t + \Delta t) = T_2(t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \frac{k_{2 \rightarrow 1}}{\rho_2 C_2} (T_1(t) - T_2(t))$$

Sabiendo que $k_{1 \rightarrow 2} = k_{2 \rightarrow 1}$, puede definirse un coeficiente $\beta_i = k_{1 \rightarrow 2} / \rho_i C_i (\Delta x)^2$ y reescribir las ecuaciones de forma matricial:

$$\begin{pmatrix} T_1(t + \Delta t) \\ T_2(t + \Delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \beta_1 \Delta t & \beta_1 \Delta t \\ \beta_2 \Delta t & 1 - \beta_2 \Delta t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_1(t) \\ T_2(t) \end{pmatrix} = \left[\mathbb{I} - \Delta t \begin{pmatrix} \beta_1 & -\beta_1 \\ -\beta_2 & \beta_2 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} T_1(t) \\ T_2(t) \end{pmatrix}$$

La matriz de coeficientes así construida puede considerarse como un “operador evolución térmica” diferencial, de forma que la descripción de la evolución del sistema en un transcurso de tiempo grande Δt , es equivalente a aplicar dicho operador n veces para incrementos de tiempo $\Delta t/n$ suficientemente pequeños tales que la aproximación lineal sea válida. Si dicho número n se hace tender a infinito, se tiene:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[\mathbb{I} - \frac{\Delta t}{n} \begin{pmatrix} \beta_1 & -\beta_1 \\ -\beta_2 & \beta_2 \end{pmatrix} \right]^n = \exp \left[-\Delta t \begin{pmatrix} \beta_1 & -\beta_1 \\ -\beta_2 & \beta_2 \end{pmatrix} \right]$$

Para construir este operador evolución, ahora válido para incrementos de tiempo Δt tan grandes como la aproximación de coeficientes β_i constantes permita (ya no se trabaja dentro de la aproximación lineal), se necesita encontrar los autovalores de la matriz que se quiere exponenciar:

$$M = \begin{pmatrix} \beta_1 & -\beta_1 \\ -\beta_2 & \beta_2 \end{pmatrix} \quad \det(M - \lambda \mathbb{I}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_1 = 0 \quad \lambda_2 = \beta_1 + \beta_2$$

Estos autovalores tienen un significado físico claro: El autovalor $\lambda_1 = 0$ corresponde a la situación en la que las temperaturas T_1 y T_2 son iguales (equilibrio) y el autovalor $\lambda_2 = \beta_1 + \beta_2$ es el asociado a la evolución del sistema debida a una diferencia en las temperaturas.

Se construyen ahora los proyectores P_i de los subespacios asociados a cada autovalor:

$$\begin{aligned} M &= \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 & P_1 + P_2 &= \mathbb{I} & P_i^2 &= P_i \\ \lambda_1 &= 0 & \Rightarrow & P_2 &= \frac{1}{\lambda_2} M \end{aligned}$$

$$M = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 = \lambda_1 (\mathbb{I} - P_2) + \lambda_2 P_2 = \lambda_1 \mathbb{I} + \lambda_2 P_2 - \lambda_1 P_2$$

Finalmente, para exponenciar la matriz:

$$\begin{aligned} \exp(-\Delta t \cdot M) &= \exp(-\lambda_1 \Delta t \cdot \mathbb{I}) + \exp(-\lambda_2 \Delta t \cdot P_2) - \exp(\lambda_1 \Delta t \cdot P_2) = \\ &= \exp(-\lambda_1 \Delta t) \mathbb{I} + \exp(-\lambda_2 \Delta t) P_2 - \exp(\lambda_1 \Delta t) P_2 = \mathbb{I} + (\exp[-(\beta_1 + \beta_2) \Delta t] - \mathbb{I}) \frac{M}{\lambda_2} \end{aligned}$$

De esta forma se tienen las ecuaciones que permiten calcular las temperaturas de dos celdas contiguas tras un transcurso largo de tiempo Δt :

$$\begin{aligned} T_1(t + \Delta t) &= T_1(t) + \frac{1 - \exp[-(\beta_1 + \beta_2) \Delta t]}{1 + \beta_2/\beta_1} (T_2(t) - T_1(t)) \\ T_2(t + \Delta t) &= T_2(t) - \frac{1 - \exp[-(\beta_1 + \beta_2) \Delta t]}{1 + \beta_1/\beta_2} (T_2(t) - T_1(t)) \end{aligned}$$

El significado físico de estas ecuaciones es claro: Para tiempos cortos, se recupera la expresión de la que se ha partido (lineal con el tiempo) y, para tiempos infinitamente largos, se tiene que:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} T_1(t + \Delta t) &= T_1(t) + \frac{\beta_1}{\beta_1 + \beta_2} (T_2(t) - T_1(t)) \\ \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} T_2(t + \Delta t) &= T_2(t) - \frac{\beta_2}{\beta_1 + \beta_2} (T_2(t) - T_1(t)) \\ \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} (T_2(t + \Delta t) - T_1(t + \Delta t)) &= 0 \end{aligned}$$

Como era de esperar, las temperaturas de las celdas tienden a ser iguales. Además, si las dos celdas son del mismo material $\beta_1 = \beta_2$:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} T_1(t + \Delta t) = \frac{T_1(t) + T_2(t)}{2}$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} T_2(t + \Delta t) = \frac{T_1(t) + T_2(t)}{2}$$

Resultado que tampoco extraña, la temperatura final de las celdas es la media de las temperaturas iniciales de cada una.

Puede comprobarse fácilmente que estas nuevas expresiones garantizan, al igual que en el caso de tiempos cortos, la conservación de la energía. Es decir, que la energía que una celda cede a su vecina es la misma que ésta recibe de aquella.

$$\Delta E_i(t, \Delta t) = \rho_i C_i (\Delta x)^3 (T_i(t + \Delta t) - T_i(t))$$

$$\Delta E_1(t, \Delta t) = -\Delta E_2(t, \Delta t) \Leftrightarrow \frac{\rho_1 C_1}{1 + \beta_2/\beta_1} = \frac{\rho_2 C_2}{1 + \beta_1/\beta_2}$$

Recordando la definición del coeficiente $\beta_i = k_{1 \rightarrow 2} / \rho_i C_i (\Delta x)^2$ y que $k_{1 \rightarrow 2} = k_{2 \rightarrow 1}$, la última igualdad se demuestra de forma trivial.

La conservación de la energía en este proceso a dos celdas permite extender esta descripción de la evolución de la temperatura a todas las vecinas de una celda dada. En una iteración del cálculo, es decir, tras un transcurso de tiempo Δt la celda recibirá energía del pulso láser (si no se ha extinguido ya) y la ganará/perderá por conducción térmica. El balance de energías total en una celda es el que da el cambio de temperatura en la misma. Reuniendo todas estas condiciones, se puede escribir la forma definitiva de la ecuación a resolver:

$$T_n(t + \Delta t) = T_n(t) + \sum_c \left[\frac{1 - \exp[-(\beta_c + \beta_n)\Delta t]}{1 + \beta_c/\beta_n} (T_c(t) - T_n(t)) \right]$$

$$+ \frac{\Delta t}{\Delta x} \frac{1 - \exp[-\sigma_n \Delta x]}{\rho_n C_n} I_n(t)$$

De nuevo, se recalca que esta descripción no proporciona resultados correctos. La razón principal del fallo de este método es que, aunque se han corregido las ecuaciones en el sentido del tiempo, no se ha hecho la misma consideración en el

sentido espacial. La forma correcta de abordar el problema conllevaría incluir la interacción de todas las celdas con sus vecinas, lo cual cambiaría el tamaño de la matriz de coeficientes de 2×2 a $2N \times 2N$ siendo N el número de celdas del sistema, resultando en que sea prácticamente imposible de resolver de forma analítica el problema. De hecho, se puede comprobar que la solución para un medio (T_1) que interacciona con otros dos (T_2 y T_3), que no interaccionan entre sí, no es igual a la suma de las soluciones de las interacciones por separado de T_1 con cada uno de ellos.

Además, la dependencia cuadrática con el espacio complicaría enormemente ($\beta_i = k_{1 \rightarrow 2} / \rho_i C_i (\Delta x)^2$) la búsqueda de un operador diferencial.

Apéndice 2: Datos experimentales para las simulaciones

- Densidad ρ (kg/m³)

Para la densidad del bismuto en sus fases sólida y líquida, se utilizan las siguientes fórmulas, en función de la temperatura que ajustan a los datos experimentales [10]:

$$\rho_{sólido}(T) = 9910.3 - 0.3599 \cdot T \quad \rho_{líquido}(T) = 10695.8 - 1.1868 \cdot T$$

Siendo la temperatura de cambio de fase 544 K.

Para la alúmina, se suelen tomar los datos del zafiro [11], ya que aquélla es el componente principal de éste. Posee una dependencia casi nula de la densidad con la temperatura. Por ello, en esta simulación, se fija en su valor medio 3980 kg/m³.

Los valores de la densidad para el vidrio Fused Silica, en función de la temperatura, se toman como una tabla de datos de la bibliografía [12], siendo su valor aproximado 2200 kg/m³. De la misma forma, se toman los datos para el silicio cristalino, siendo su valor medio 2310 kg/m³.

Para el aire, cuya temperatura en la simulación se fija en cualquier instante a 300 K, se toma el valor típico 1.2 kg/m³.

- Conductividad térmica k (W / m · K)

Para la conductividad térmica del bismuto en su fase líquida, se utiliza la siguiente fórmula de ajuste a los datos experimentales [13]:

$$k(T) = 7.34 + 9.5 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

Para el bismuto en su fase sólida, sólo se ha encontrado el valor típico 8.2 W/m K.

Para la alúmina, se toman datos de la bibliografía del zafiro [11], y con ellos un muy buen ajuste de tipo potencial a los datos proporciona:

$$k(T) = 2.045 \cdot 10^4 \cdot T^{-1.135}$$

Los valores para Fused Silica (1.4 W/m K a 300 K y ligeramente creciente con la temperatura) y para el silicio (119 W/m K a 300 K y fuertemente decreciente con la temperatura) se toman como tabla de datos de la bibliografía [12], en función de la temperatura.

Para el aire, se toma el valor típico 0.0262 W/m K a 300 K .

- Calor específico C (J / kg · K)

Para el calor específico se han tomado los valores del calor específico a presión constante, que son los más sencillos de encontrar en la bibliografía (a veces, incluso los únicos). Por ello se han escogido, a pesar de que el proceso real puede estar muy lejos de ser a presión constante. De todas formas, lo que se busca es aproximadamente el orden de magnitud del mismo y su dependencia con la temperatura.

Para el bismuto, los datos se han tomado como tablas de la bibliografía [14]. En estado sólido presenta una tendencia creciente con la temperatura de forma lineal y en estado líquido una tendencia decreciente también aproximadamente lineal. A la temperatura de fusión, el calor específico presenta una transición de tipo λ . Para mayor claridad, se recomienda ver la figura 2 del artículo del que se ha tomado. Para reproducir dicha divergencia, a la temperatura de fusión se ha tomado un valor del calor específico dos órdenes de magnitud superior a los valores antes y después de la fusión, tratando de reproducir el calor latente de este proceso ~ 54 kJ/kg.

El uso de la curva de calor específico del bismuto en estado masivo impide reproducir los procesos de histéresis en fusión-solidificación que se mostraron en el apartado 1. Consideramos la opción de introducir una curva para el calentamiento y otra para el enfriamiento que tuvieran las divergencias del cambio de fase en las temperaturas que da el ciclo de histéresis. Sin embargo, esta forma de proceder nos pareció poco fiable y de escaso valor científico. Detalles relativos al ciclo de histéresis se han explicado en la sección 4.3.

Para la alúmina, se utiliza la siguiente fórmula de ajuste a los datos experimentales [11]:

$$(1.08 \cdot 10^4 + 1.808 \cdot T - 3.143 \cdot 10^8 \cdot T^{-2})$$

De nuevo, los valores para Fused Silica (704 J/kg · K a 300 K y creciente con la temperatura) y para el silicio (839 J/kg · K a 300 K y ligeramente decreciente con la temperatura) se toman como tabla de datos de la bibliografía [12].

Para el aire, se toma el valor típico $1.012 \cdot 10^{-3}$ J/kg · K a 300 K .

- Absorbancia σ (m^{-1})

Como ya se notificó en la sección 3.3, esta magnitud es junto con el calor específico, la que menor precisión tiene.

Aire, alúmina y Fused Silica se consideran transparentes a la radiación de longitud de onda $\lambda = 800$ nm, que es la del pulso de bombeo y por tanto su absorbancia se considera nula. Esta aproximación esta apoyada en la experiencia y en el hecho de que bismuto y silicio son enormemente opacos a esta radiación en comparación con los materiales anteriores.

La estimación para esta magnitud, siguiendo la aproximación de gas de átomos da:

Para el bismuto, cuya parte imaginaria del índice de refracción es 3.7883 a 800 nm, dato tomado de una base de datos digital [15], un valor aproximado de $6 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Para el silicio, cuya parte imaginaria del índice de refracción es 0.00654 a 800 nm, dato tomado de una base de datos digital [15], un valor aproximado de 10^5 m^{-1} .

5. Bibliografía

- [1] J. C. G. de Sande, T. Missana & C. N. Afonso «Optical properties of pulsed laser deposited bismuth films» *Journal of Applied Physics* **80**, 7023 (1996)
- [2] M. Łaczka, L. Stoch & J. Górecki «Bismuth-containing glasses as materials for optoelectronics» *Journal of Alloys and Compounds* **186**, 279-291 (1992)
- [3] R. Hernandez-Delgado, D. Velasco-Arias, D. Diaz, K. Arevalo-Niño, M. Garza-Enriquez, M.A. De la Garza-Ramos & C. Cabral-Romero «Zerovalent bismuth nanoparticles inhibit *Streptococcus mutans* growth and formation of biofilm» *International Journal of Nanomedicine* (2012)
- [4] Z. Li, A. Kornowski, A. Myalitsin & A. Mews «Formation and Function of Bismuth Nanocatalysts for the Solution-Liquid-Solid Synthesis of CdSe Nanowires» *small* 2008, **4**, No. 10, 1968-1702 (2008)
- [5] K. S. Martirosyan, L. Wang, A. Vicent & D. Luss «Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use» *Nanotechnology* **20** 405609 (2009)
- [6] A. Suárez-García, J-P. Barnes, R. Serna, A. K. Petford-Long, C. N. Alfonso & D. Hole «The shallow implantation of bismuth during the growth of bismuth nanocrystals in Al₂O₃ by pulsed laser deposition» *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **780** (2003)
- [7] J-P. Barnes, A. K. Petford-Long, A. Suárez-García & R. Serna «Evidence for shallow implantation during the growth of bismuth nanocrystals by pulsed laser deposition» *Journal of Applied Physics* Vol. **93**, 10 (2003)
- [8] E. Haro-Poniatowski, R. Serna, M. Jiménez de Castro, A. Suárez-García, C. N. Alfonso & I. Vickridge «Size-dependent thermo-optical properties of embedded Bi nanostructures» *Nanotechnology* **19** 485708 (2008)
- [9] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling & B. P. Flannery «Numerical Recipes in C. The art of Scientific Computing» *Cambridge University Press* 2nd ed. (1992): pag. 847 eq. 19.2.6

- [10] S. V. Stankus, R. A. Khairulin, A. G. Mozgovoi, V. V. Roshcupkin & M. A. Pokrasin «An Experimental Investigation of the Density of Bismuth in the Condensed State in a Wide Temperature Range» *High Temperature* **43** 3 (2005)
- [11] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov & V. Pishchik «Sapphire: Material, Manufacturing, Applications» *Springer Science* (2009)
- [12] W. M. Haynes, D. R. Lide & T. J. Bruno «CRC Handbook of Chemistry and Physics» *CRC Press* 97th Edition (2016-2017)
- [13] V. Sobolev «Database of thermophysical properties of liquid metal coolants for GEN-IV» *SCK · CEN-BLG-1069* (2011)
- [14] L. G. Carpenter & T. F. Harle «The Atomic Heat of Bismuth at Higher Temperatures» *University College, Southampton* (1931)
- [15] <https://refractiveindex.info>