



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATEMÁTICAS A.C.
MAESTRÍA EN MATEMÁTICAS APLICADAS

Modelación matemática del proceso de formación del silicio poroso

Tesis que para obtener el título de

Maestro en ciencias con especialidad en
Matemáticas Aplicadas

presenta

José Salvador Flores Hernández

Director de tesis:

Dra. Silvia Jerez Galiano

GUANAJUATO, GUANAJUATO. ENERO DE 2011.

Agradecimientos

de ambas figuras son obleas de silicio tipo n con un ataque electroquímico en una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 2.5 por ciento durante 75 minutos. Mientras la parte derecha de ambas figuras, en solución acuosa de ácido fluorhídrico al 10 por ciento durante 5 minutos.

Observemos que la porosidad varía con diferentes condiciones de anodización, es crucial en la deducción de nuestro modelo saber que factores experimentales son relevantes en el proceso.

Primeramente deseo agradecer a Dios, mi esposa y mi familia por todo el amor y apoyo brindado que imprimieron en mí, fuerza y decisión para seguir adelante y nunca desfallecer.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme proporcionado el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría en esta institución.

A mis profesores del CIMAT piezas claves en mi formación matemática especialmente a mi asesora la Dra. Silvia Jerez Galiano por haberme permitido trabajar con ella y al Dr. Francisco Javier Solís Lozano por alentarme en todo momento y confiar en mí.

A la Dra. Eugenia Matveyeva y la Dra. Ester Pastor del Centro de Tecnología de Nanofotónica de la Universidad Politécnica de Valencia, por facilitarnos información y datos experimentales del proceso de formación del silicio poroso.

A los Doctores Jesús Adrián Espinola Rocha y José Aarón Melo Banda por sus consejos y sus acertadas recomendaciones en mi trabajo de tesis.

Al maestro Rafael Díaz Guerra ya que que supo enseñarme no solo Matemáticas si no también el sentido de la responsabilidad, al Ingeniero José Alejandro González Adán mi mejor amigo que siempre ha estado conmigo incondicionalmente y a todos mis amigos de los cuales he aprendido mucho.

Índice general

Agradecimientos	III
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Antecedentes	2
1.3. Objetivo	3
1.4. Metodología	4
2. Obtención del modelo en una dimensión	7
2.1. Descripción del proceso	7
2.1.1. Definiciones	7
2.2. Proceso de obtención	9
2.2.1. Aspectos importantes en el proceso de fabricación del silicio poroso	10
2.3. Variables	14
2.3.1. Leyes físicas	15
2.4. Deducción del modelo	16
2.4.1. Concentración de silicio	16
2.4.2. Concentración de ácido fluorhídrico	17
2.4.3. Concentración de fluoruro de silicio	19
2.4.4. Concentración de huecos	20
2.5. Simplificaciones e hipótesis	24
2.6. Modelo unidimensional	26
2.6.1. Resumen de las variables del modelo	27
2.6.2. Porcentaje de porosidad en la oblea de silicio	28

3. Validación del modelo	31
3.1. Análisis	31
3.1.1. Estado estacionario	31
3.1.2. Variación en el tiempo de la concentración de ácido fluor- hídrico cuando la concentración de huecos llega a un estado estacionario	37
3.1.3. Solución tipo onda viajera	40
Conclusiones	47
A. Soluciones en series de potencias	49
B. Principio de superposición lineal	53
C. Conceptos básicos de la teoría de Sturm-Liouville	55

Índice de figuras

1.1. Tipos de poros: a) pequeños de poca profundidad, b) largos con poca profundidad, c) interconectados, d) poros cerrados dentro del substrato y e) poros abiertos que atraviesan el substrato.	2
2.1. Celda electrolítica	10
2.2. Poros en la superficie de la oblea del silicio.	13
2.3. Profundidad de los poros en la oblea de silicio.	14
2.4. Difusión de una sustancia	18
2.5. Migración de especies cargadas.	19
2.6. Distribución de las concentraciones de los portadores	23
2.7. Movilidad y difusión de huecos dependientes de la concentración del dopante.	27

Resumen

Recientemente, debido a sus propiedades físicas y electroquímicas, el silicio poroso es un nanomaterial biodegradable que está causando una auténtica revolución en el campo de la farmacocinética. Su biocompatibilidad depende de sus propiedades superficiales y de su morfología porosa. Actualmente el análisis y estudio de este material se realiza exclusivamente mediante experimentación en laboratorios, ya que el desarrollo de modelos matemáticos como herramientas de apoyo para el conocimiento y descripción del proceso es un trabajo que está iniciando.

Como una contribución en esta área, esta tesis presenta un modelo matemático no estacionario que describe el proceso de formación del silicio poroso teniendo en cuenta las características físicas y electroquímicas del fenómeno. Como base teórica del modelo se realiza un estudio analítico y cualitativo de la solución, así como una discusión de los resultados en base a las características reales del proceso.

CAPÍTULO 1

Introduccion

Debido a la gran versatilidad del silicio poroso en aplicaciones tecnológicas, biológicas, médicas, etc., un gran número de investigadores de distintas áreas de la ciencia están interesados en un mayor conocimiento de sus propiedades físico-químicas, así como en el proceso de obtención. En esta tesis realizamos una contribución en esta área de estudio proponiendo un modelo matemático de la formación de la estructura porosa del silicio.

1.1. Motivación

El silicio poroso es un material nanoestructurado de fácil y económica fabricación. Debido a sus nanoporos posee propiedades físicas y químicas muy diversas por lo cual es ampliamente utilizado para el desarrollo de dispositivos electrónicos en diferentes aplicaciones como: sensores de gas, biosensores para diagnosis médica, cristales fotónicos, células solares, filtros, microcavidades ópticas, implantes de hueso, retinas sintéticas, detonadores, etc.

El silicio poroso se obtiene por anodizado electroquímico de una oblea de silicio monocristalino, y básicamente lo que ocurre es que queda llena de agujeritos al ser atacado por un electrolito. Pero dependiendo de las condiciones experimentales como: cantidad de átomos de otro elemento en el material, densidad del material masivo, concentración del electrolito, densidad de corriente y temperatura, pueden obtenerse distintas escalas y características de la estructura porosa. Muchas de las capas porosas son de muy pocos micrometros y los poros están

generalmente posicionados uno al lado del otro y pueden estar conectados. La caracterización individual de los poros es realizada frecuentemente por técnicas como TEM (Transmission electronic microscopy) y SEM (Scanning electronic microscopy) para determinar la forma y el tamaño del poro [4].

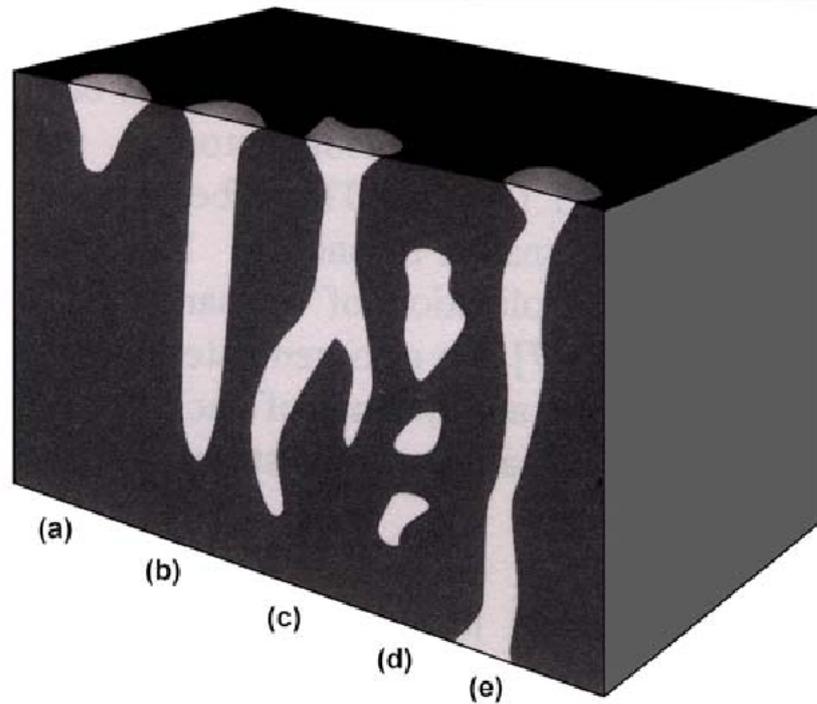


Figura 1.1: Tipos de poros: a) pequeños de poca profundidad, b) largos con poca profundidad, c) interconectados, d) poros cerrados dentro del sustrato y e) poros abiertos que atraviesan el sustrato.

La figura 1.1 muestra las diferentes formas y tamaños de los poros en el silicio después del proceso de anodización, la clasificación de los poros según su tamaño es: microporoso menor o igual a 2 nanómetros, mesoporoso entre 2 y 50 nanómetros y macroporoso mayor de 50 nanómetros.

1.2. Antecedentes

La incursión del silicio poroso en el campo de la ciencia y tecnología tiene un pasado muy reciente, ya que a pesar de que su descubrimiento fue en los años 50 por Arthur Uhlir [20], su relevancia no llegó hasta los años 90 de la mano de Leigh Canham [8]. Canham observó que el silicio poroso emitía luz visible a temperatura

ambiente y patentó un dispositivo relacionado con la gran superficie interior del silicio poroso, usándolo como dispensador de medicamentos para tratar el cáncer.

Desde entonces, a partir del estudio de sus propiedades físico-químicas se ha ido incrementando su aplicación en diversos campos. Actualmente es tan amplio el rango de aplicación del silicio poroso, que los trabajos que conllevan un mayor conocimiento y uso del material resultan de gran relevancia, por lo que en la última década, en el campo de la matemática han surgido diversos modelos con el fin de predecir el comportamiento de diferentes propiedades importantes del silicio poroso. Una de las propiedades más importantes es conocer el proceso de crecimiento de los poros, según su morfología, estructura y escala de los mismos.

Una de las primeras ideas se enfocó en describir la electroquímica del silicio mediante un modelo estocástico, Current burst model (CBM)[9]. Pero en los ajustes de los parámetros se pierde el sentido físico del proceso. Otros modelos que intentan explicar la nucleación del poro sobre las variables del proceso de anodización se enfocan en la química del proceso como es el caso del modelo de Parkhutik y Shershulsky [17]. Hay otros orientados al crecimiento de poro estacionario y consideran como factor determinante el transporte en la interfase semiconductor electrolito, como el modelo de Makushok [13] y el modelo de Rauscher [19]. Estos últimos sólo tienen en cuenta la física del proceso y no cuentan con los procesos químicos del mismo.

A pesar de los esfuerzos realizados por obtener un modelo que reproduzca de forma fiable el proceso de crecimiento de los poros, aún falta mucho trabajo por realizar en este campo.

1.3. Objetivo

La variabilidad de la estructura porosa caracteriza su aplicabilidad en las diferentes áreas. Actualmente, el tamaño de poro deseado se realiza en laboratorios a través de lo que se conoce como ensayo y error mediante ajuste de las variables y parámetros que intervienen en el proceso. En parte se debe, a que los modelos matemáticos actuales que intentan predecir el crecimiento del poro, se basan en la física o en la electroquímica del proceso, no en ambos sentidos, por lo que resultan en la mayoría de los casos modelos parciales.

La mayoría de los trabajos ofrecen un conocimiento empírico acerca del tamaño de los poros y su estructura como funciones de las variables experimentales. Muy frecuentemente los resultados de diferentes grupos de investigación no están de

acuerdo unos con otros. El número de trabajos que contribuyen con información de una naturaleza analítica (los más importantes parámetros que determinan la morfología del silicio poroso, comparación de resultados de diferentes trabajos, desarrollo de modelos para el crecimiento del poro, maneras para mejorar las propiedades del silicio poroso, etc.) es esencialmente bajo.

Con el objetivo futuro de llegar a un modelo matemático que sea una herramienta de apoyo para el conocimiento y descripción del proceso de formación del silicio poroso, en esta tesis se busca avanzar en el estudio de los modelos matemáticos diferenciales que predigan de una mejor forma la estructura porosa del silicio en espacio y tiempo, teniendo presente las propiedades fisico-químicas del proceso.

1.4. Metodología

Con el objetivo de darle al lector una idea general del desarrollo de esta tesis, presentamos un pequeño resumen de cada capítulo.

En este capítulo 1 se introdujeron las nociones básicas acerca del silicio poroso, así como sus antecedentes y modelos existentes. Además se da a conocer el objetivo de la tesis.

En el capítulo 2 se describe el proceso de obtención del silicio poroso, se definen las variables y los factores experimentales más importantes en el proceso. A partir de estos se obtiene un modelo unidimensional que nos permite calcular el porcentaje de porosidad en el silicio.

En el capítulo 3 se trabaja en la justificación del modelo analizando el estado estacionario del modelo, así como el estudio de los puntos de equilibrio del sistema, a través de esto se obtienen resultados que se contrastan con lo que sucede en la parte experimental.

También se dan las conclusiones del proyecto y se explica lo que se pretende hacer en un trabajo futuro.

Además, al final de este documento se anexan varios apéndices donde se exponen algunos conceptos básicos y necesarios para el desarrollo de esta tesis.

En este capítulo se indicaron los antecedentes y principales características del silicio poroso y su proceso de obtención, así como el objetivo de la tesis.

El siguiente capítulo tiene como finalidad deducir un modelo unidimensional del proceso de formación del silicio, definiendo los factores experimentales más importantes del proceso.

CAPÍTULO 2

Obtención del modelo en una dimensión

Los modelos matemáticos existentes para predecir el crecimiento del silicio poroso, se basan en la física o en la química del proceso, pero no en ambas. Por lo que no representan de manera eficiente el fenómeno.

Nuestro objetivo al hacer este modelo es tomar en cuenta ambos procesos (físico y químico), relevantes en la producción de silicio poroso.

En este capítulo deduciremos el modelo unidimensional del proceso de formación de silicio poroso.

2.1. Descripción del proceso

Antes de comenzar es necesario dar varias definiciones importantes en el proceso de obtención del silicio poroso.

2.1.1. Definiciones

- **Electrolito**

Sustancia que, cuando se disuelve en agua, produce una disolución capaz de conducir la electricidad.

- **Hueco**

Es el lugar que deja un electrón cuando deja la capa de valencia y se convierte en un electrón libre.

- **Portador de carga**

Es una partícula libre que porta carga eléctrica. En los semiconductores, los electrones y los huecos actúan como los portadores de carga.

- **Dopaje**

Es el proceso de agregar impurezas a un material con el fin de modificar sus propiedades.

- **Semiconductor**

Elementos que normalmente no conducen la electricidad pero que incrementan su conductividad cuando se les aumenta la temperatura o se les adiciona ciertas impurezas.

- **Semiconductor tipo n**

Semiconductor que se ha sido dopado, añadiendo una cierta cantidad de átomos de un material que aporta sus electrones a los átomos del semiconductor, con el fin de aumentar el número de portadores de carga, en este caso los electrones.

- **Semiconductor tipo p**

Semiconductor que fue dopado, agregando una cierta cantidad de átomos de un material que recibe los electrones más debilmente vinculados al semiconductor, con la finalidad de aumentar el número de portadores de carga, en este caso de huecos.

- **Anodización**

Proceso electrolítico usado para modificar la superficie de un material, y es llamada así porque el material es usado como ánodo.

- **Arrastre**

Movimiento de los portadores de carga en respuesta a un campo eléctrico.

- **Difusión**

Transferencia de masa debido a un gradiente de concentración, de una región de más concentración a una de menos concentración.

- **Electrólisis**

Proceso en el que se utiliza la energía eléctrica para que se lleve a cabo una reacción química no espontánea.

- **Migración**

Movimiento de especies cargadas, que ocurre en presencia de un gradiente de potencial.

- **Reacción irreversible**

Una reacción química es irreversible, si se lleva a cabo en un sólo sentido, es decir, que los reactivos generan productos, pero los productos no reaccionan para generar nuevamente a los reactivos.

- **Recombinación**

Este término se refiere a la acción de los electrones a ocupar los espacios de los huecos, por lo cual se pierden portadores de carga.

2.2. Proceso de obtención

- Primeramente se tiene una oblea (placa) de silicio cristalino a la cual se le han añadido cierta cantidad de impurezas.
- Esta oblea se coloca como el ánodo en una celda electrolítica, y como cátodo se coloca una placa de platino.
- Los electrodos (ánodo y cátodo) están sumergidos en una solución de ácido fluorhídrico en agua o etanol.
- Se aplica una corriente a través de la oblea de silicio durante un tiempo fijo.
- Finalmente, el silicio poroso se forma en cualquier superficie de la oblea de silicio en contacto con el ácido fluorhídrico

El proceso descrito, es mostrado en la figura 2.1, donde se observa la celda electrolítica con la oblea de silicio como ánodo, el platino (*Pt*) y el ácido fluorhídrico (*HF*) como electrolito, la letra *A* se refiere a la medición mediante un amperímetro.

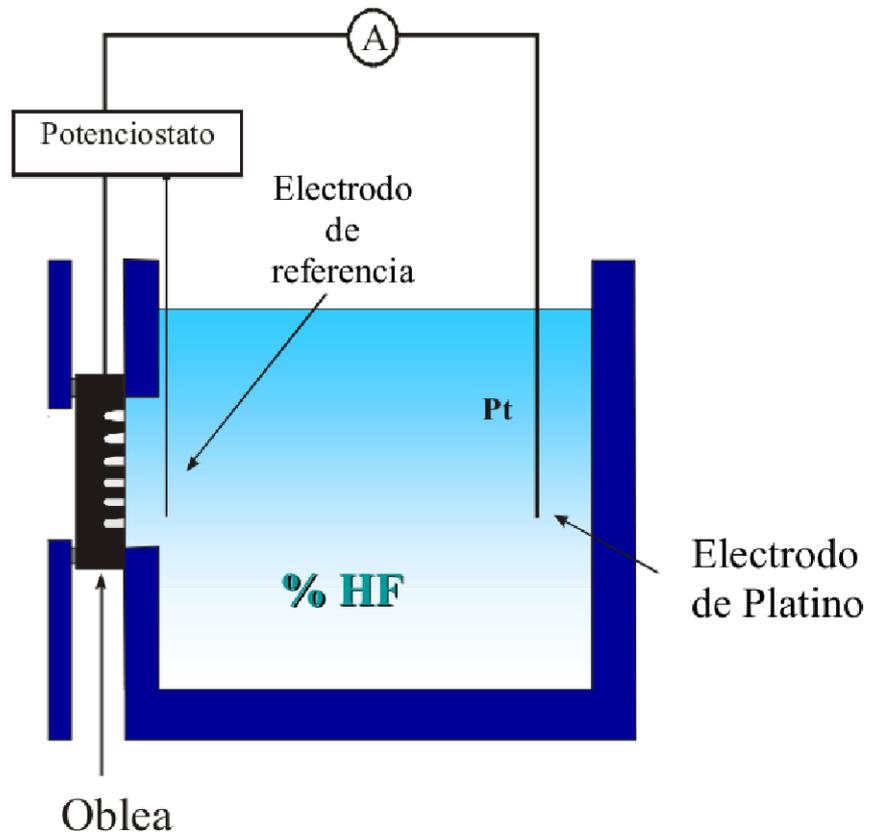


Figura 2.1: Celda electrolítica

2.2.1. Aspectos importantes en el proceso de fabricación del silicio poroso

Las condiciones de anodización son muy importantes para el proceso de formación de las capas porosas, en las cuales las más importantes son: composición de la solución, concentración de ácido fluorhídrico (HF), densidad de corriente y efectos de la iluminación.

Inicialmente la superficie del silicio está cubierta por una capa de dióxido de silicio (SiO_2) que se disuelve en ácido fluorhídrico (HF). Cuando se aplica el potencial anódico la superficie del silicio queda cargada positivamente y se oxida. Los aniones fluoruro del electrolito forman el anión complejo $[SiF_6]^{-2}$ que es soluble en agua.

El superíndice de la expresión $[SiF_6]^{-2}$, el número -2 indica la carga del ión,

el signo + nos dice que es un catión (ión con carga positiva) y el signo – un anión (ión con carga negativa).

El mecanismo de formación de los poros en el silicio aún no se conocen muy bien, no obstante ha sido ampliamente aceptado que se requieren huecos en la estructura de las bandas de energía para dicha formación.

El mecanismo a nivel molecular de disolución propuesto por Lehmann y Göselle ha sido el más aceptado [12]. Se basa en un esquema de oxidación a través de enlaces superficiales, con participación de electrones y huecos, lo que dirige la oxidación del silicio. Las distintas etapas de esta reacción serían:

1. Ataque de un ión de F^- al enlace $Si - H$ y captura de un hueco
2. Nuevo ataque de un ión F^- con inyección de electrones en el substrato produciéndose la molécula de H_2 y su evolución
3. Ataque del HF a un enlace de $Si - Si$, produciéndose moléculas de SiF_4 . Los átomos residuales tienen terminaciones $Si - H$
4. Finalmente, se produce la reacción de las moléculas de SiF_4 formando complejos de silicio solubles en agua

También Lehmann propuso en 1993 un mecanismo de formación de la estructura porosa basándose en los diagramas de bandas de energía y considerando como factor determinante el transporte de las cargas en la interfase silicio-ácido fluorhídrico [11].

La disolución del silicio en ácido fluorhídrico ocurrirá si los huecos (h^+) están presentes en la superficie. El agotamiento de los huecos solo ocurrirá si cualquier hueco que alcance la interfase es inmediatamente consumido en la reacción de disolución. Esto requiere que la reacción química no esté limitada por la transferencia de masa en el electrolito. Esta condición es cumplida si la densidad de corriente es menor al valor crítico J_{PS} .

J_{PS} es una función de la temperatura (T) y la concentración de HF y viene dada por

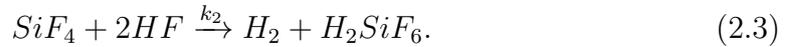
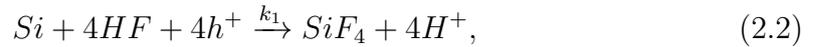
$$J_{PS} = Ae^{\frac{-E_a}{kT}} c^{3/2}, \quad (2.1)$$

donde J_{PS} está dado en (A/cm^2), c en ($wt\% HF$), T en Kelvins, $E_a = 0,345$ eV, $k = 8,6171 * 10^{-5} eV/K$ y $A = 3300 ([wt\%HF]^{2/3}) * A/cm^2$.

Varios de los factores más importantes en la fabricación del silicio poroso se muestran en la siguiente tabla, reflejando los efectos que se producen en la formación del silicio poroso cuando se aplican cambios en los parámetros de anodización [15].

Un aumento de	Porosidad	Rango de ataque de la superficie
Concentración HF	disminuye	disminuye
Densidad de corriente	aumenta	aumenta
Tiempo de anodización	aumenta	casi constante
Dopantes tipo n	aumenta	aumenta
Dopantes tipo p	disminuye	aumenta

Al hacer incidir la corriente a la oblea de silicio, dicha corriente induce a que se lleven a cabo varias reacciones químicas, donde el proceso químico se lleva a cabo en 2 etapas:



k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de las reacciones químicas expresadas en (2.2) y (2.3) respectivamente. Ambas reacciones son irreversibles, experimentalmente se sabe que la etapa dominante es la primera, debido a que es la reacción más lenta. Así que centraremos el trabajo de la parte química, en la primera reacción.

En las figuras 2.2 y 2.3, se observan muestras de silicio poroso, que fueron atacadas con distintas condiciones de anodización, la parte izquierda de ambas figuras son obleas de silicio tipo n con un ataque electroquímico en una solución acuosa de ácido fluorhídrico al 2.5 por ciento durante 75 minutos. Mientras la parte derecha de ambas figuras, en solución acuosa de ácido fluorhídrico al 10 por ciento durante 5 minutos.

Observemos que la porosidad varía con diferentes condiciones de anodización, es crucial en la deducción de nuestro modelo saber que factores experimentales son relevantes en el proceso.

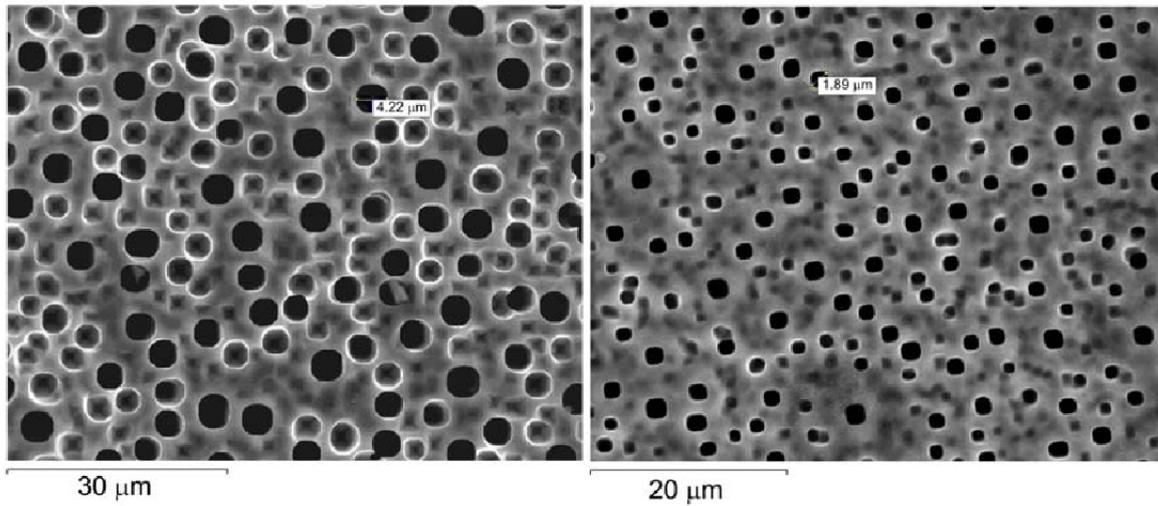


Figura 2.2: Poros en la superficie de la oblea del silicio.

Las condiciones de anodización más importantes para el proceso de formación del silicio poroso son: densidad de corriente, concentración del electrolito, tipo (p y n) y nivel de dopado y tiempo de ataque [14]. Consideraremos temperatura constante, dado que los datos experimentales se obtienen bajo esa condición.

Uniéndolo todo lo anterior, podemos definir las variables de nuestro modelo.

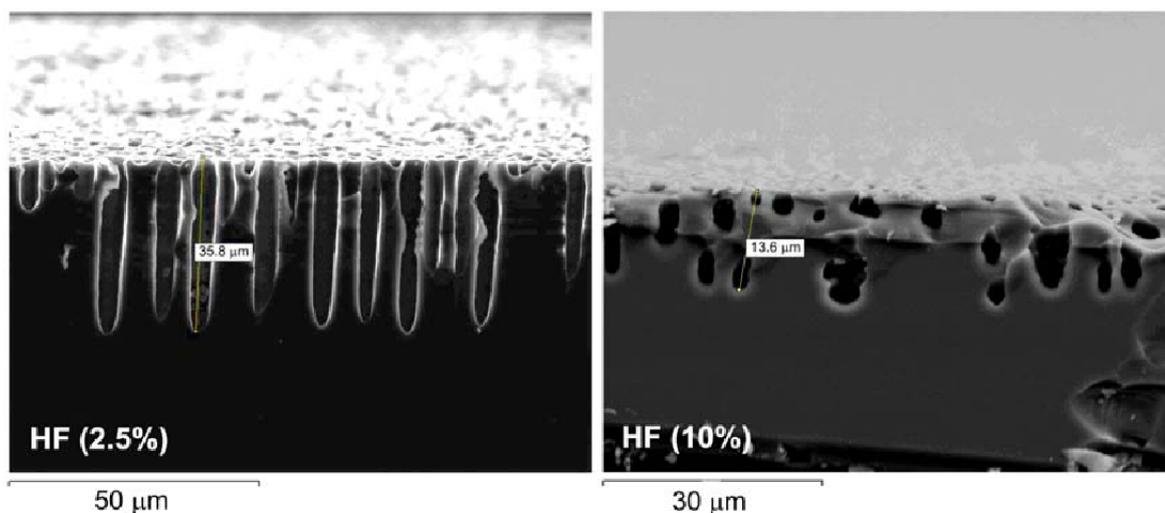


Figura 2.3: Profundidad de los poros en la oblea de silicio.

2.3. Variables

Dado que estaremos utilizando muchas constantes, es necesario definir sus unidades fundamentales, para ello denotemos

- L : Longitud.
- M : Masa.
- T : Temperatura.
- Θ : Tiempo.
- A : Intensidad de corriente eléctrica.
- mol : Cantidad de sustancia.

ahora sí estamos con las herramientas necesarias para definir las variables

- t : tiempo, Θ .
- x : posición, L .
- $X_1(x, t)$: Concentración del silicio, Si , $[mol]L^{-1}$.
- $X_2(x, t)$: Concentración del ácido fluorhídrico, HF , $[mol]L^{-1}$.
- $X_3(x, t)$: Concentración fluoruro de silicio, SiF_4 , $[mol]L^{-1}$.
- $H(x, t)$: Concentración de los huecos en la estructura del silicio, L^{-1} .

Condiciones experimentales

- $J(x)$: Densidad de corriente en la oblea de silicio, AL^{-1} .
- ρ : Resistividad de la oblea de silicio, $L^3MA^{-2}\Theta^{-3}$.
- T : Temperatura, T .

A lo largo de toda la tesis trabajaremos con el dominio espacial denotado por Ω y definido como

$$\Omega = \{x \in \mathbb{R} : 0 < x < l\} \quad (2.4)$$

donde l es la longitud de la oblea de silicio, el dominio espacio-temporal viene dado por $\Omega \times [0, t_1]$.

Con la finalidad de familiarizarnos con la física y la química del proceso, definiremos las leyes físicas a utilizar.

2.3.1. Leyes físicas

■ Ley de acción de masas

“La velocidad de reacción depende de la concentración de las especies reaccionantes”.

La ley de velocidad expresa la relación de la velocidad de una reacción con la constante de velocidad y la concentración de los reactivos elevados a una cierta potencia. Para la reacción general [2]



la ley de la velocidad tiene la forma

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -k[A]^m[B]^n, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k[A]^m[B]^n. \quad (2.7)$$

“Nótese que $A + C = \text{constante}$ “. m y n son números que se determinan experimentalmente, y especifican las relaciones entre las concentraciones de los reactivos A y B y la velocidad de la reacción.

Notemos que la ecuación (2.6) está indicando la velocidad con la cual se consume el reactivo A , mientras que la ecuación (2.7) indica la velocidad de formación del producto C .

El término k , conocido como constante de velocidad, es una constante de proporcionalidad entre la velocidad de la reacción y la concentración de los

reactivos, la constante de velocidad permanece igual mientras no cambie la temperatura.

■ Ley de Fick o de Difusión

En caso de existir diferencias de concentración de cualquier especie, el movimiento de las moléculas se llevará a cabo desde las regiones con mayor concentración hacia las regiones de menor concentración, es decir el flujo j de la sustancia irá en sentido opuesto del gradiente de concentración.

$$j = -D_C \frac{\partial[C]}{\partial x}, \quad (2.8)$$

donde D_C es el coeficiente de difusión y $[C]$ es la concentración de la sustancia C . Por la primera ley de Fick

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (2.9)$$

se sigue que

$$\frac{\partial[C]}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D_C \frac{\partial[C]}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_C \frac{\partial[C]}{\partial x} \right), \quad (2.10)$$

nos representa el cambio en la concentración de la sustancia a lo largo del tiempo y que es conocida como la segunda ley de Fick.

2.4. Deducción del modelo

2.4.1. Concentración de silicio

El cambio en la concentración del silicio, está dado por la ley de acción de masas (2.6), que reescribiendola para nuestra reacción (2.2)

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = -k X_1^m X_2^n, \quad (2.11)$$

el signo negativo indica que el silicio se está consumiendo; a k es la constante de velocidad de la reacción, m es el orden de la reacción respecto a X_1 y n es el orden de la reacción respecto X_2 . Los órdenes m y n no coinciden necesariamente con los coeficientes estequiométricos de la reacción y su determinación se efectúa de forma experimental.

2.4.2. Concentración de ácido fluorhídrico

En el cambio de la concentración del ácido fluorhídrico, los procesos que influyen son:

- **Ley de acción de masas**

Que representa la reacción entre la oblea de silicio y el ácido fluorhídrico

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n, \quad (2.12)$$

- **Difusión**

En nuestro modelo la difusión es considerada, ya que la concentración de ácido fluorhídrico no es posible mantenerla homogénea. La difusión viene gobernada por la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{HF} \frac{\partial X_2}{\partial x} \right). \quad (2.13)$$

donde D_{HF} representa el coeficiente de difusión del ácido fluorhídrico.

La figura 2.4 representa el proceso de difusión en el cual las moléculas de la especie A , en nuestro caso el ácido fluorhídrico, tienden a moverse debido a un gradiente de concentración, moviéndose siempre hacia regiones con menos concentración.

- **Migración**

Con el fin de explicar en que consiste el proceso de migración; en la figura 2.5 se muestra como las especies cargadas representadas como A^- , en nuestro caso son moléculas del ión fluoruro F^- , que se mueven debido a la acción de un campo eléctrico, hacia uno de los electrodos.

Durante el proceso de electrólisis el ácido fluorhídrico se ioniza en hidrógeno H^+ y fluoruro F^- , donde este último es atraído por el ánodo (oblea de silicio). Esto implica un transporte de masa debido a un gradiente de potencial y viene dado por la relación de Nernst-Einstein

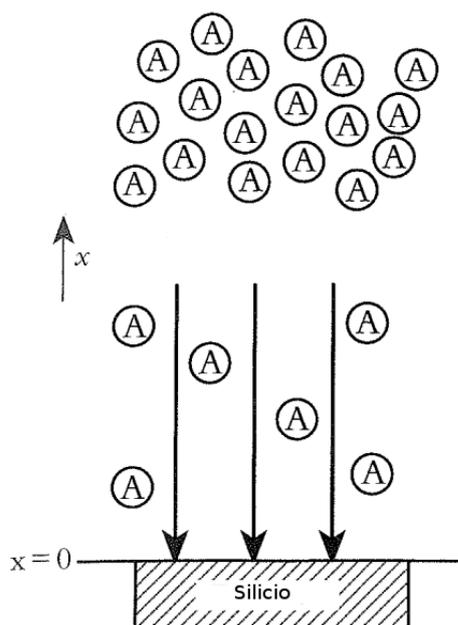


Figura 2.4: Difusión de una sustancia

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = \frac{zF}{RT} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{HF} X_2 \frac{\partial E}{\partial x} \right), \quad (2.14)$$

donde

- D_{HF} : Coeficiente de difusión del ácido fluorhídrico, $L^2\Theta^{-1}$.
- z : Carga del ión fluoruro F^- .
- F : Constante de Faraday, $A\Theta[mol]^{-1}$.
- R : Constante universal de los gases, $ML^2\Theta^{-2}T^{-1}[mol]^{-1}$.
- T : Temperatura en escalas absolutas, T .
- E : Potencial eléctrico, $ML^2A^{-1}\Theta^{-3}$.

con z , F , R y T constantes y D_{HF} , E dependientes de x .

Dado que el potencial eléctrico E se puede relacionar con la densidad de corriente J mediante

$$E = \rho \int J dx \quad (2.15)$$

donde ρ es la resistividad del silicio, sustituyendo (2.15) en (2.14) y teniendo en cuenta la reacción química (2.12) y los procesos de difusión (2.13) y migración (2.14), la variación temporal del ácido fluorhídrico viene determinada por la ecuación

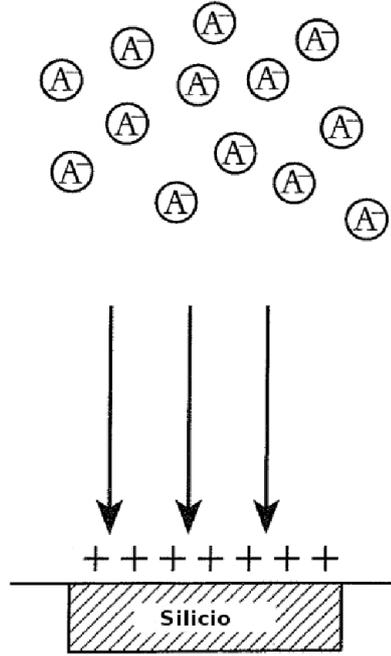


Figura 2.5: Migración de especies cargadas.

siguiente

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{HF} \frac{\partial X_2}{\partial x} \right) + \delta \frac{\partial}{\partial x} (D_{HF} J X_2), \quad (2.16)$$

donde $\delta = \frac{z\rho F}{RT} < 0$ ya que la carga (z) del ión fluoruro es negativa y la resistividad ρ es siempre positiva.

2.4.3. Concentración de fluoruro de silicio

Para el cambio en el tiempo de la concentración de fluoruro de silicio, sólo interviene la cinética del fenómeno, por lo que

$$\frac{\partial X_3}{\partial t} = kX_1^m X_2^n, \quad (2.17)$$

observemos que la velocidad de la reacción es positiva, indicando la formación de fluoruro de silicio. Notemos que de (2.11) y (2.17)

$$X_1 + X_3 = \text{constante}. \quad (2.18)$$

2.4.4. Concentración de huecos

Entre los factores más importantes en el cambio de la concentración de huecos destacan:

- **Generación y recombinación de los portadores de carga.**

Los portadores de carga dentro del semiconductor, se generan y recombinan (destruyen), así que definiremos el cambio en la concentración de huecos, en base a la generación y recombinación de los portadores. Definamos a U ($L^{-3}\Theta$) como la velocidad neta de recombinación y expresada como $U = R - G$; donde G ($L^{-3}\Theta$) es la velocidad de generación de portadores y R ($L^{-3}\Theta$) la velocidad de recombinación. Así el cambio en la concentración de los huecos viene dada por la siguiente expresión

$$\frac{dH}{dt} = G - R = -U, \quad (2.19)$$

la expresión que representa a U es particular al tipo de silicio con el cual se esté trabajando, es por eso que la definiremos más adelante.

- **Arrastre y difusión de los portadores de carga**

En los semiconductores existen dos tipos de transporte que producen corriente eléctrica: el arrastre y la difusión de los portadores de carga.

Corriente de arrastre

Las corrientes de arrastre vienen definidas como [5]

$$J_{aH} = q\mu_H H \xi, \quad (2.20)$$

$$J_{an} = q\mu_n n \xi, \quad (2.21)$$

donde J_{ap} es la corriente de arrastre de los huecos, y J_{an} la corriente de arrastre de los electrones, ambas positivas.

- q = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Coulombs, $A\Theta$.
 n : Concentración de electrones, L^{-3} .
 H : Concentración de huecos, L^{-3} .
 μ_n : Movilidad de los electrones, $A\Theta^2 M^{-1}$.
 μ_H : Movilidad de los huecos, $A\Theta^2 M^{-1}$.
 ξ : Intensidad del campo eléctrico, $ML^2\Theta^{-3}A^{-1}$.

con q , μ_n y μ_H constantes y ξ dependiente de la posición.

La densidad de corriente total de arrastre, viene dada por la suma de ambas corrientes,

$$J_a = J_{aH} + J_{an} = q(H\mu_H + n\mu_n)\xi = \sigma\xi, \quad (2.22)$$

donde σ representa la conductividad del silicio, de este modo $J = \sigma\xi$ por lo tanto

$$\xi = \frac{1}{\sigma}J = \rho J, \quad (2.23)$$

donde ρ es la resistividad del silicio (factor experimental) y J es la densidad de corriente total aplicada a la oblea de silicio.

Ahora definamos la corriente de arrastre de los huecos en términos de la corriente total, sustituyendo (2.23) en (2.20) obteniendo

$$J_{aH} = q\rho\mu_H JH. \quad (2.24)$$

Corriente de difusión

La corriente de difusión de los huecos, esta dada por [5]

$$J_{Hdif} = -qD_H \frac{\partial H}{\partial x}, \quad (2.25)$$

que sigue una ley tipo Fick.

Para determinar el cambio total de la concentración de los huecos considerando un volumen infinitesimal $V = S\Delta x$, donde S denota el área transversal del silicio, densidades de corrientes distintas en cada punto del volumen, es decir,

$$J_H(x) \neq J_H(x + \Delta x).$$

Primeramente analicemos el cambio en la concentración de huecos debido al arrastre y difusión de los portadores de carga.

Puesto que el arrastre y la difusión se producen gracias al campo eléctrico generado por la corriente aplicada a la oblea de silicio, obtenemos que

$$V \frac{\partial H(x, t)}{\partial t} = \frac{I_H(x) - I_H(x + \Delta x)}{q}, \quad (2.26)$$

dado que $V = S\Delta x$, resulta

$$\frac{\partial H(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{I_H(x) - I_H(x + \Delta x)}{S\Delta x}, \quad (2.27)$$

recordando que $J_H = \frac{I_H}{S}$, se tiene que

$$\frac{\partial H(x, t)}{\partial t} = \frac{1}{q} \frac{J_H(x) - J_H(x + \Delta x)}{\Delta x}. \quad (2.28)$$

Tomando el límite cuando Δx tiende a cero en ambos miembros de (2.28) obtenemos

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_H}{\partial x}. \quad (2.29)$$

Por otro lado, el cambio en la concentración de huecos debido a la generación y recombinación de portadores de carga viene dada por (2.19), de tal forma que

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -U. \quad (2.30)$$

Sumando las contribuciones del arrastre y difusión, así como las contribuciones de la generación y recombinación de portadores de carga, obtenemos

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{1}{q} \frac{\partial J_H}{\partial x} - U. \quad (2.31)$$

Dado que J_H es la suma de las corrientes de arrastre y difusión dadas por (2.24) y (2.25) respectivamente, obtenemos

$$J_H = q\mu_H \rho_H J - qD_H \frac{\partial H}{\partial x}. \quad (2.32)$$

Por lo tanto, sustituyendo (2.32) en (2.31) obtenemos la ecuación que determina la concentración de huecos

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_H \frac{\partial H}{\partial x} \right) - \rho\mu_H \frac{\partial}{\partial x} [J(x)H] - U. \quad (2.33)$$

La figura 2.6, muestra un semiconductor con volumen V y área transversal S , sujeto al flujo de corriente por unidad de área $J_H(x)$ y a los efectos de generación y

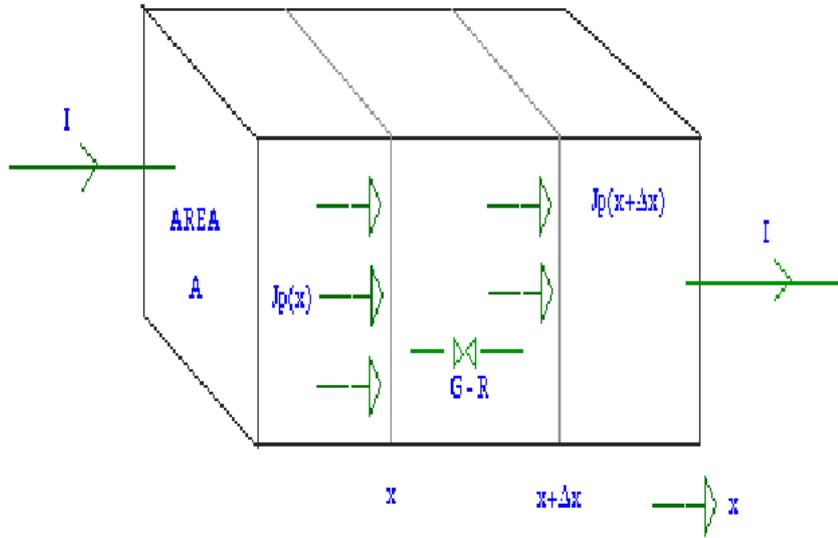


Figura 2.6: Distribución de las concentraciones de los portadores

recombinación de portadores de carga $G - R$.

A continuación determinaremos U en función del tipo de silicio que se esté procesando. Trataremos primeramente el silicio tipo n y posteriormente el tipo p.

Silicio tipo n

El silicio tipo n tiene abundancia de electrones debido a que se le agregó una impureza donadora de electrones. Y esto lo representamos definiendo U de la siguiente forma [5]

$$U = \frac{H - H_0}{\tau_p}, \quad \text{con} \quad H_0 = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (2.34)$$

donde

- H_0 : Concentración de huecos en el silicio dopado, L^{-3} .
- n_i : Concentración de los portadores de carga en el silicio puro, L^{-3} .
- N_d : Concentración de la impureza donadora, L^{-3} .
- τ_p : Tiempo de vida de los huecos hasta recombinarse, Θ .

con H_0 , n_i , N_d y τ_p constantes.

Sustituyendo (2.34) en (2.33), la concentración de huecos es

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{H_0 - H}{\tau_H} - \rho\mu_H \frac{\partial}{\partial x} [J(x)H] + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_H \frac{\partial H}{\partial x} \right). \quad (2.35)$$

Silicio tipo p

El silicio tipo p tiene abundancia de huecos debido a que se le añadió átomos de impurezas aceptoras de los electrones del silicio. En este caso U viene dado por [5]

$$U = \frac{n - n_0}{\tau_n}, \quad \text{con} \quad n_0 = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (2.36)$$

donde

- n_0 : Concentración de electrones en el silicio dopado, L^{-3} .
- n_i : Concentración de los portadores de carga en el silicio puro, L^{-3} .
- N_a : Concentración de la impureza aceptora, L^{-3} .
- τ_n : Tiempo de vida de los electrones hasta recombinarse, Θ .

con n_0 , n_i , N_a y τ_n constantes.

De igual forma que antes, sustituimos (2.36) en (2.33), obteniendo la ecuación de huecos

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{n_0 - n}{\tau_n} - \rho\mu_H \frac{\partial}{\partial x} [J(x)H] + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_H \frac{\partial H}{\partial x} \right). \quad (2.37)$$

2.5. Simplificaciones e hipótesis

■ Reducción del número de ecuaciones

Con la finalidad de simplificar el número de ecuaciones y variables en nuestro modelo habíamos notado que de (2.11) y (2.17), resulta

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} + \frac{\partial X_3}{\partial t} = 0, \quad (2.38)$$

lo cual implica que

$$X_1(x) + X_3(x) = cte, \quad (2.39)$$

como la suma es constante en el tiempo y la concentración inicial del fluoruro de silicio es cero, tenemos que

$$X_1^0 + X_3^0 = X_1^0 = cte. \quad (2.40)$$

De tal forma que

$$X_3(x, t) = X_1^0 - X_1(x, t). \quad (2.41)$$

Esto resulta completamente correcto, ya que la cantidad que se produce de fluoruro de silicio (X_3) es la cantidad consumida de silicio (X_1).

■ El ácido fluorhídrico cubre una cierta cantidad de huecos

Experimentalmente se conoce que el ácido fluorhídrico cubre una cierta cantidad de huecos, esto implica que a mayor número de huecos, el ácido fluorhídrico (X_2) se difunde con mayor rapidez. Esto lo representamos considerando al coeficiente de difusión del ácido fluorhídrico como función de la concentración de huecos, es decir,

$$D_{HF}(x) = \alpha H(x), \quad (2.42)$$

con $\alpha > 0$, por consiguiente sustituyendo (2.42) en (2.16) obtenemos que la concentración de X_2 es

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n + \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left(H \frac{\partial X_2}{\partial x} \right) + \alpha \delta \frac{\partial}{\partial x} (JH X_2). \quad (2.43)$$

■ Constante de difusión dependiente de la concentración de ácido fluorhídrico

Observemos que la constante de difusión de los huecos puede ser constante o puede ser considerada una función del ácido fluorhídrico, esto ya que experimentalmente se conoce que el ácido fluorhídrico tiende a cubrir huecos lo que dificulta la difusión de estos. A medida que la concentración de ácido fluorhídrico disminuye permite que los huecos se difundan como naturalmente lo hacen.

Como una contribución propia al modelo, lo anterior lo representamos mediante la ecuación

$$D_H(X_2) = \frac{D_H}{1 + X_2}, \quad (2.44)$$

notemos que cuando X_2 tiende a cero recuperamos el caso constante.

2.6. Modelo unidimensional

Considerando todo lo expuesto se llega los siguientes dos modelos

Silicio tipo n

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n + \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left(H \frac{\partial X_2}{\partial x} \right) + \alpha \delta \frac{\partial}{\partial x} \left(J H X_2 \right) \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{H_0 - H}{\tau_H} - \rho \mu_H \frac{\partial}{\partial x} [J(x)H] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_H}{1 + X_2} \frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (2.47)$$

Silicio tipo p

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n \quad (2.48)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n + \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left(H \frac{\partial X_2}{\partial x} \right) + \alpha \delta \frac{\partial}{\partial x} \left(J H X_2 \right) \quad (2.49)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \frac{n_0 - n}{\tau_n} - \rho \mu_H \frac{\partial}{\partial x} [J(x)H] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_H}{1 + X_2} \frac{\partial H}{\partial x} \right) \quad (2.50)$$

Es importante hacer notar que estamos tomando en cuenta tanto la reacción química como la parte eléctrica debida a la electrólisis y al carácter electrónico del silicio como semiconductor.

2.6.1. Resumen de las variables del modelo

Para tener un recuento de las variables, los factores experimentales y las constantes, tenemos

Variables dependientes : $X_1(x, t)$, $X_2(x, t)$ y $H(x, t)$.

Número de ecuaciones : 3

Factores experimentales : $J(x)$, ρ , T .

Constantes

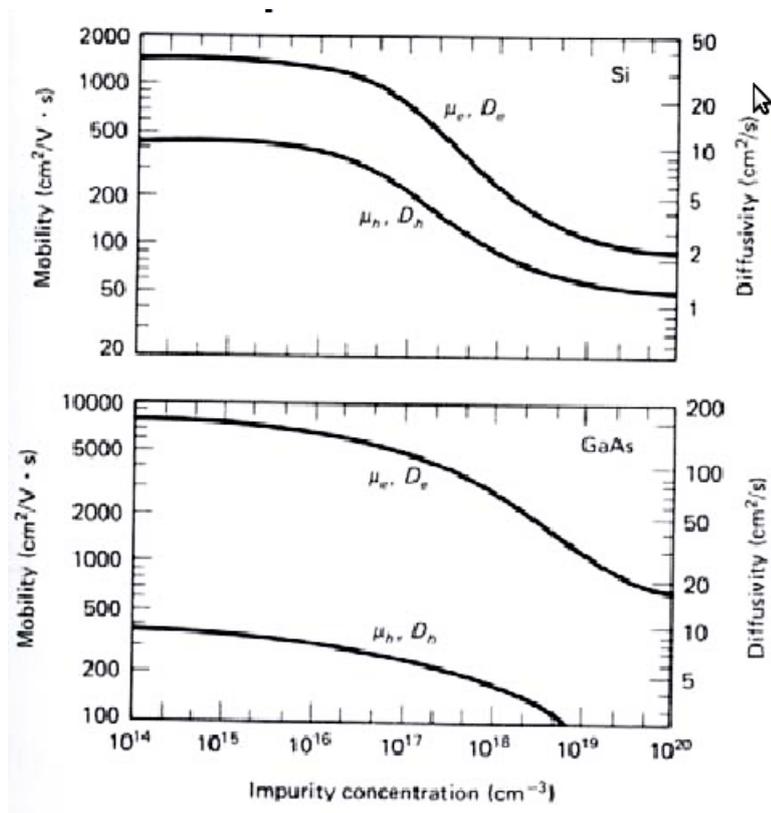


Figura 2.7: Movilidad y difusión de huecos dependientes de la concentración del dopante.

La figura 2.7 muestra una gráfica que nos permite determinar la movilidad y la constante de difusión de huecos y electrones dependiendo de la concentración del dopante.

Los valores de k , m y n se encuentran de forma experimental, o teniendo datos

de las concentraciones de x_1 y x_2 a diferentes tiempos, y aplicar los métodos conocidos para determinarlos [2].

$$\begin{aligned}\mu_H &= 0.05 \text{ As}^2/\text{kg.} \\ D_H &= 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{seg.} \\ n_i &= 1,5 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}. \\ \tau_H &= 10^{-3} \text{ seg.} \\ \tau_n &= 10^{-3} \text{ seg.}\end{aligned}$$

Estos valores son dados a una temperatura de 300 K. Las densidades típicas de impurezas N_d y N_a varían entre 10^{13} átomos/cm³ y 10^{16} átomos/cm³. Recordemos que $n_0 = \frac{n_i^2}{N_d}$ y $H_0 = \frac{n_i^2}{N_a}$.

Ya que $\delta = \frac{z\rho F}{RT}$, tenemos

$$\begin{aligned}F &= 96485 \text{ A} \cdot \text{s/mol}, \\ R &= 8,31451 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2[\text{mol}]K\end{aligned}$$

2.6.2. Porcentaje de porosidad en la oblea de silicio

Una característica importante en la obtención del silicio poroso es determinar el porcentaje de porosidad total de la oblea. Por lo que para obtenerlo tomamos en cuenta, el silicio consumido en la reacción química (2.11), pero además la concentración de los huecos generados que determina (2.35). De esta manera la porosidad final del silicio es

$$\text{Porcentaje de porosidad} = \frac{m_i - m_f + m_e}{m_i} * 100 \quad (2.51)$$

donde

- m_i : Masa inicial de la oblea de silicio, M .
- m_f : Masa final de la oblea de silicio, M .
- m_e : Masa consumida, debido al comportamiento electrónico del silicio, M .

donde m_f y m_e vienen dados por

$$m_e = \frac{V(P.M.)}{NA} \int_{\Omega} H(x, t) dx$$

$$m_f = V(P.M.) \int_{\Omega} X_1(x, t) dx$$

donde

$$\begin{aligned} X_1(x, t) & : \text{Concentración de silicio, } [mol]L^{-3}. \\ H(x, t) & : \text{Concentración de huecos, } L^{-3}. \\ V & : \text{Volumen de la oblea de silicio, } L^3. \\ P.M. & : 28,08 \frac{g}{mol}. \\ NA & : 6,023 \cdot 10^{23} \frac{electrones}{mol}. \end{aligned}$$

Este capítulo nos permitió obtener un modelo en una dimensión para el silicio tipo n y para el tipo p, se obtuvo además una expresión del porcentaje de porosidad del silicio en términos de las variables del proceso.

En el capítulo 3 analizaremos el modelo del silicio tipo n, buscando justificar el modelo obtenido mediante un análisis cualitativo y asintótico.

CAPÍTULO 3

Validación del modelo

El objetivo de este capítulo es justificar en cierto modo el modelo propuesto. El trabajo se ha centrado en la obtención de la solución analítica y debido a la dificultad que esto implica, abordaremos solo algunos casos importantes en el análisis cualitativo, como lo son:

- Estado estacionario.
- La variación en el tiempo de la concentración de ácido fluorhídrico, cuando la concentración de huecos llega a un estado estacionario.
- Soluciones tipo onda viajera.

3.1. Análisis

Iniciamos nuestro estudio con el silicio tipo n y supondremos que el coeficiente de difusión de huecos es constante.

3.1.1. Estado estacionario

Cuando una ecuación o sistema diferencial está en estado estacionario implica que las soluciones no varían con el tiempo, por lo que de (2.45), (3.22) y (2.47) resulta el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\frac{d}{dx} \left(H(x) \frac{dX_2}{dx} \right) + \delta \frac{d}{dx} [JH(x)X_2] = 0, \quad (3.1)$$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{D_H}{1 + X_2} \frac{dH}{dx} \right) - \alpha_1 J(x) \frac{dH}{dx} - \left[\alpha_1 J'(x) + \alpha_2 \right] H = -\alpha_2 H_0, \quad (3.2)$$

donde $\alpha_1 = \rho\mu_H > 0$ y $\alpha_2 = \frac{1}{\tau_H} > 0$.

Concentración de huecos

La densidad de corriente $J(x)$ es un parámetro experimental muy importante en el proceso de obtención, con el objetivo de estudiar el comportamiento del proceso se estudiarán los casos: constante, lineal y cuadrático, para representar formalmente lo anterior tenemos el siguiente teorema.

Teorema 3.1.1. *Sea H una función analítica en el intervalo de definición Ω . Entonces la ecuación (3.2) con condiciones de frontera $H(0) = H_0$ y $H(l) = \gamma$, $\gamma > KH_0 > 0$ para un cierto $K > 0$, y $J(x) = A$, $J(x) = Ax + B$ y $J(x) = Ax^2 + Bx + C$ con A , B y C constantes positivas, verifica que la solución $H(x)$ de (3.2) es una función positiva y creciente en Ω .*

Demostración:

$J(x)$ constante

Partiendo del hecho que la densidad de corriente es constante, la ecuación (3.2) queda expresada como

$$D_H \frac{d^2 H}{dx^2} - \alpha_1 A \frac{dH}{dx} - \alpha_2 H = -\alpha_2 H_0, \quad (3.3)$$

la solución a la ecuación (3.3) fue encontrada por el método de coeficientes indeterminados [21], de tal forma que la solución general de $H(x)$, viene dada por

$$H(x) = \frac{\gamma - H_0}{e^{m_1 l} - e^{m_2 l}} (e^{m_1 x} - e^{m_2 x}) + H_0. \quad (3.4)$$

Si denotamos a $H^*(x)$ como $H^*(x) = e^{m_1 x} - e^{m_2 x}$, puede expresarse $H(x)$ como

$$H(x) = \frac{\gamma - H_0}{H^*(l)} H^*(x) + H_0 \quad (3.5)$$

donde $m_1 = \frac{\alpha_1 A + \sqrt{(\alpha_1 A)^2 + 4\alpha_2 D_H}}{2D_H}$ y $m_2 = \frac{\alpha_1 A - \sqrt{(\alpha_1 A)^2 + 4\alpha_2 D_H}}{2D_H}$.

Dado que $m_1 > 0$ y $m_2 < 0$ entonces $H(x) > 0$ para todo $x \in \Omega$ y la función $H'(x)$ expresada como

$$H'(x) = \frac{\gamma - H_0}{e^{m_1 l} - e^{m_2 l}} \left(m_1 e^{m_1 x} - m_2 e^{m_2 x} \right), \quad (3.6)$$

es siempre positiva $\forall x \in \Omega$.

$J(x)$ lineal

Tomando la densidad de corriente como una función lineal, entonces la ecuación (3.2) se escribe como

$$D_H \frac{d^2 H}{dx^2} - \alpha_1 (Ax + B) \frac{dH}{dx} - (\alpha_1 A + \alpha_2) H = -\alpha_2 H_0. \quad (3.7)$$

La solución general de la ecuación (3.7) viene dada por $H(x) = H_p(x) + H_h(x)$, donde $H_h(x)$ representa la solución homogénea y $H_p(x)$ la solución particular. Ya que el término del segundo miembro de la ecuación es constante, al aplicar el método de coeficientes indeterminados encontramos que la solución particular es

$$H_p(x) = \frac{\alpha_2 H_0}{\alpha_1 A + \alpha_2} \quad (3.8)$$

Dado que se tienen coeficientes variables en (3.7), la solución homogénea será encontrada al aplicar el método de series de potencias (ver apéndice A), a la ecuación

$$D_H \frac{d^2 H}{dx^2} - \alpha_1 (Ax + B) \frac{dH}{dx} - (\alpha_1 A + \alpha_2) H = 0, \quad (3.9)$$

cabe hacer mención que podemos utilizar este método ya que los coeficientes de la ecuación (3.9) son funciones analíticas en toda la recta real, por lo tanto podemos proponer la solución homogénea de (3.7) como

$$H_h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n, \quad (3.10)$$

con toda la recta real como intervalo de convergencia de la serie.

De sustituir (3.10) en (3.9), resultan las ecuaciones

$$2D_H a_2 - B\alpha_1 a_1 - (\alpha_1 A + \alpha_2) a_0 = 0, \quad (3.11)$$

$$6D_H a_3 - 2B\alpha_1 a_2 - (2\alpha_1 A + \alpha_2) a_1 = 0, \quad (3.12)$$

y la ecuación de recurrencia, para $n \geq 2$

$$a_{n+2} = \frac{B\alpha_1(n+1)!a_{n+1} + [\alpha_1A(n+1)! + \alpha_2n!]a_n}{D_H(n+2)!}. \quad (3.13)$$

De despejar a_2 y a_3 de (3.11) y (3.12) respectivamente, se obtiene

$$a_2 = \frac{\alpha_1B}{2D_H}a_1 + \frac{\alpha_1A + \alpha_2}{2D_H}a_0, \quad (3.14)$$

$$a_3 = \frac{\alpha_1^2B^2 + 2\alpha_1AD_H + \alpha_2D_H}{6D_H^2}a_1 + \frac{\alpha_1^2AB + \alpha_1\alpha_2B}{6D_H}a_0, \quad (3.15)$$

lo que implica que los a_n siempre pueden expresarse en términos de a_0 y a_1 , por lo tanto $H_h(x)$ puede escribirse como

$$H_h(x) = a_0H_1(x) + a_1H_2(x), \quad (3.16)$$

donde

$$H_1(x) = 1 + \frac{\alpha_1A + \alpha_2}{2D_H}x^2 + \frac{\alpha_1^2AB + \alpha_1\alpha_2B}{6D_H}x^3 + \dots,$$

$$H_2(x) = x + \frac{\alpha_1B}{2D_H}x^2 + \frac{\alpha_1^2B^2 + 2\alpha_1AD_H + \alpha_2D_H}{6D_H^2}x^3 + \dots,$$

son soluciones linealmente independientes de (3.9). De (3.13) se tiene que los coeficientes que definen a H_1 y H_2 son positivos, lo cual implica que $H_1(x)$ y $H_2(x)$ son positivas y crecientes para todo $x \in [0, l]$.

Entonces la solución general de (3.7) es

$$H(x) = H_0 + a_0H_1(x) + a_1H_2(x), \quad (3.17)$$

aplicando que $H(0) = H_0$ a (3.17) obtenemos

$$H_0 = \frac{\alpha_2H_0}{\alpha_1A + \alpha_2} + a_0, \quad (3.18)$$

lo cual implica que

$$a_0 = \frac{\alpha_1AH_0}{\alpha_1A + \alpha_2} > 0. \quad (3.19)$$

De la condición de frontera $H(l) = \gamma$ resulta

$$a_1 = \frac{\alpha_2(\gamma - H_0) + \alpha_1A[\gamma - H_0H_1(l)]}{H_2(l)(\alpha_1A + \alpha_2)} \quad (3.20)$$

positiva haciendo $K = H(l) > 0$.

Por lo tanto

$$H(x) = \frac{\alpha_2 H_0}{\alpha_1 A + \alpha_2} + \frac{\alpha_1 A H_0}{\alpha_1 A + \alpha_2} H_1(x) + \frac{\alpha_2(\gamma - H_0) + \alpha_1 A[\gamma - H_0 H_1(l)]}{H_2(l)(\alpha_1 A + \alpha_2)} H_2(x) \quad (3.21)$$

es positiva y creciente para $x \in [0, l]$.

$J(x)$ **cuadrática**

Considerando la densidad de corriente como una función cuadrática, la ecuación (3.2) puede ser escrita como

$$D_H \frac{d^2 H}{dx^2} - \alpha_1 (Ax^2 + Bx + C) \frac{dH}{dx} - [\alpha_1 (2Ax + B) + \alpha_2] H = -\alpha_2 H_0. \quad (3.22)$$

La solución a esta ecuación la obtendremos aplicando el método de series de potencias a (3.22), notemos que los coeficientes de (3.22) son funciones analíticas en toda la recta real, esto nos permite centrar nuestra serie de potencias en $x = 0$ y expresarla como

$$H_h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n, \quad (3.23)$$

donde el intervalo de convergencia de la serie es toda la recta real.

Sustituyendo (3.23) en (3.22) obtenemos las siguientes ecuaciones

$$2D_H a_2 - C\alpha_1 a_1 - (\alpha_1 B + \alpha_2) a_0 = -\alpha_2 H_0, \quad (3.24)$$

$$6D_H a_3 - 2C\alpha_1 a_2 - (2\alpha_1 B + \alpha_2) a_1 - 2\alpha_1 A a_0 = 0, \quad (3.25)$$

además de la ecuación de recurrencia, para $n \geq 2$

$$a_{n+2} = \frac{C\alpha_1(n+1)!a_{n+1} + [\alpha_1 B(n+1)! + \alpha_2 n!]a_n + \alpha_1 A(n+1)!a_{n-1}}{D_H(n+2)!} \quad (3.26)$$

Despejando a_2 y a_3 de (3.24) y (3.25) obtenemos

$$a_2 = \frac{C\alpha_1}{2D_H} a_1 + \frac{\alpha_1 B + \alpha_2}{2D_H} a_0 - \frac{\alpha_2 H_0}{2D_H} \quad (3.27)$$

$$a_3 = \frac{\alpha_1^2 C^2 + D_H(2\alpha_1 B + \alpha_2)}{6D_H^2} a_1 + \frac{2\alpha_1 A D_H + \alpha_1 C(\alpha_1 B + \alpha_2)}{6D_H^2} a_0 - \frac{\alpha_1 \alpha_2 C H_0}{6D_H^2} \quad (3.28)$$

nótese que todos los a_n siempre pueden expresarse en términos de a_0 y a_1 , además de que los términos que no dependen de a_0 y a_1 proporcionan una expresión de la solución particular $H_p(x)$, de este modo podemos expresar $H(x)$ como

$$H(x) = H_p(x) + a_0 H_1(x) + a_1 H_2(x) \quad (3.29)$$

donde

$$H_p(x) = -\frac{\alpha_2 H_0}{2D_H} x^2 - \frac{C\alpha_1 \alpha_2 H_0}{6D_H^2} x^3 - \dots \quad (3.30)$$

Observemos que $H_p(x)$ es una función negativa para todo $x \in [0, l]$

$$H_1(x) = 1 + \frac{\alpha_1 B + \alpha_2}{2D_H} x^2 + \frac{2\alpha_1 A D_H + C\alpha_1(\alpha_1 B + \alpha_2)}{6D_H^2} x^3 + \dots, \quad (3.31)$$

$$H_2(x) = x + \frac{C\alpha_1}{2D_H} x^2 + \frac{C^2\alpha_1^2 + D_H(2\alpha_1 B + \alpha_2)}{6D_H^2} x^3 + \dots, \quad (3.32)$$

cabe mencionar que $H_1(x)$ y $H_2(x)$ son positivas para todo $x \in [0, l]$.

Aplicando la condición $H(0) = H_0$, deducimos que $a_0 = H_0$, de la condición $H(l) = \gamma$ obtenemos

$$a_1 = \frac{\gamma - H_p(l) - H_0 H_1(l)}{H_2(l)}. \quad (3.33)$$

Para determinar el signo de a_1 , tenemos que

$$\gamma - H_p(l) - H_0 H_1(l) = \gamma - H_0 \left[1 + \frac{\alpha_1 B}{2D_H} l^2 + \frac{2\alpha_1 A D_H + C\alpha_1^2 B}{6D_H^2} l^3 + \dots \right] \quad (3.34)$$

De esta forma a_1 es positivo dado que $\gamma - H_p(l) - H_0 H_1(l) = \gamma - K H_0 > 0$ ya que

$$K = 1 + \frac{\alpha_1 B}{2D_H} l^2 + \frac{2\alpha_1 A D_H + C\alpha_1^2 B}{6D_H^2} l^3 + \dots. \quad (3.35)$$

Por lo tanto la ecuación

$$H(x) = H_p(x) + a_0 H_1(x) + a_1 H_2(x), \quad (3.36)$$

es creciente para $x \in [0, l]$ y por tanto es positiva ya que $H(0) = H_0 > 0$ ■.

Discusión 3.1.1. *Con lo demostrado en esta sección se concluye que la concentración de huecos comparte la misma monotonía con respecto a la densidad de corriente, lo cual se observa en los datos experimentales, es decir la concentración de huecos aumenta cuando la densidad de corriente aumenta y disminuye cuando la densidad de corriente disminuye[15].*

3.1.2. Variación en el tiempo de la concentración de ácido fluorhídrico cuando la concentración de huecos llega a un estado estacionario

El motivo de este estudio es observar que ocurre con el ácido fluorhídrico cuando la concentración de huecos llega a un equilibrio.

Consideremos inicialmente el siguiente sistema de ecuaciones

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n,$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = -kX_1^m X_2^n + \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left[H(x) \frac{\partial X_2}{\partial x} \right] + \alpha \delta \frac{\partial}{\partial x} \left[JH(x) X_2 \right],$$

donde $H(x)$ es la obtenida en la subsección 3.1.1, el sistema anterior puede ser expresado como

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = G(X_1, X_2), \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = LX_2 + G(X_1, X_2), \quad (3.38)$$

donde $G(X_1, X_2) = -kX_1^m X_2^n$ y el operador L aplicado a X_2 es

$$LX_2 = \alpha H(x) \frac{\partial^2 X_2}{\partial x^2} + \alpha \{ H'(x) + \delta [H(x)J(x)] \} \frac{\partial X_2}{\partial x} + \alpha \delta [H(x)J(x)]' X_2. \quad (3.39)$$

Para representar un resultado importante del modelo enunciaremos el siguiente teorema.

Teorema 3.1.2. *Dada la ecuación*

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = LX_2 + G(X_1, X_2), \quad (3.40)$$

bajo las condiciones de frontera $X_2(0, t) = 0$ y $X_2(l, t) = 0$ y con condición inicial $X_2(x, 0) = X_2^0(x)$. Si $H(x)$ es una función analítica positiva y creciente, entonces

$$\lim_{t \rightarrow \infty} X_2(x, t) = 0. \quad (3.41)$$

Demostración

Aplicando el método de separación de variables a la ecuación (3.40) con $G(X_1, X_2) = 0$, resulta

$$\frac{d\psi}{dt} = -\lambda\psi, t > 0, \quad (3.42)$$

$$L\phi = -\lambda\phi, 0 \leq x \leq l, \quad (3.43)$$

donde λ es una constante y $X_2(x, t) = \psi(t)\phi(x) \neq 0$.

Las condiciones de frontera asociadas a $\phi(x)$ son $\phi(0) = 0$ y $\phi(l) = 0$. La ecuación (3.43) y las condiciones anteriores, conforman un problema regular de Sturm-Liouville, el cual puede ser resuelto encontrando los valores propios λ_n y las funciones propias ortonormales $\phi_n(x)$ de L .

Tomemos una base ortonormal $\{\phi_n\}$, formada por las funciones propias del operador L y usando el principio de superposición, véase apéndice B, podemos escribir la solución de (3.40) en la forma

$$X_2(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(t)\phi_n(x), \quad (3.44)$$

donde $\psi_n(t)$ será posteriormente determinada.

Considerando ahora el término $G(X_1, X_2)$ como una función de (x, t) lo reescribimos en función de la base ortonormal

$$G(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} g_n(t)\phi_n(x), \quad (3.45)$$

donde los coeficientes generalizados de Fourier $g_n(t)$ de $G(x, t)$ estan dados por

$$g_n(t) = \int_0^l G(x, t)\phi_n(x), \quad (3.46)$$

sustituyendo (3.44) y (3.46) en (3.40) obtenemos

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \psi'_n(t)\phi_n(x) &= L\left[\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(t)\phi_n(x)\right] + \sum_{n=1}^{\infty} g_n(t)\phi_n(x) \\ &= -\sum_{n=1}^{\infty} \psi_n(t)\lambda_n\phi_n(x) + \sum_{n=1}^{\infty} g_n\phi_n(x) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} [-\lambda_n\psi_n(t) + g_n(t)]\phi_n(x), \end{aligned}$$

por lo tanto

$$\sum_n [\psi'_n(t) + \lambda_n\psi_n(t) - g_n(t)]\phi_n(x) = 0, \quad (3.47)$$

$\phi_n(x)$ no puede ser cero, puesto que es una función propia, por lo tanto llegamos a la ecuación diferencial ordinaria

$$\psi'_n(t) + \lambda_n \psi_n(t) = g_n(t), \quad (3.48)$$

lo que nos lleva a

$$X_2(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\psi_n(0) e^{-\lambda_n t} + \int g_n(\xi) e^{-\lambda_n(t-\xi)} d\xi \right] \phi_n(x). \quad (3.49)$$

Ahora analizamos el signo de los valores propios de L , mediante $L\phi = -\lambda\phi$ por lo que

$$\alpha H(x) \frac{d^2\phi}{dx^2} + \alpha \left\{ H'(x) + \delta [H(x)J(x)] \right\} \frac{d\phi}{dx} + (\alpha \delta [H(x)J(x)]' + \lambda) \phi = 0, \quad (3.50)$$

que al expresarla en su forma autoadjunta, ver apéndice C, tenemos

$$\frac{d}{dx} \left(s(x) \frac{d\phi}{dx} \right) + (\lambda p(x) + q(x)) \phi = 0, \quad (3.51)$$

donde las funciones s, p y q son

$$s(x) = H(x) \exp \left[\delta \int_{\Omega} J(x) dx \right] > 0,$$

$$p(x) = \frac{1}{\alpha} \exp \left[\delta \int_{\Omega} J(x) dx \right] > 0,$$

$$q(x) = \delta [J(x)H(x)]' \exp \left[\delta \int_{\Omega} J(x) dx \right] < 0,$$

recordemos que $H(x)$ es una función positiva y creciente en $x \in [0, l]$, para $J(x)$ una función constante, lineal ó cuadrática, por lo tanto s, p y q son continuas y además $s, p > 0$ y $q < 0$, es posible demostrar que los valores propios del operador L , son no negativos, ya que el cociente de Rayleigh, definido como

$$\lambda = \frac{-s(x)\phi(x) \frac{d\phi}{dx} \Big|_0^l + \int_0^l \left[s(x) \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 - q(x) \phi^2(x) \right] dx}{\int_0^l \phi^2(x) p(x) dx}, \quad (3.52)$$

verifica que $-s(x) \frac{d\phi}{dx} \Big|_0^l \geq 0$ y $q(x) \leq 0$ en todo $x \in [0, l]$. Esto se sigue de $q \leq 0$, $\phi(0) = \phi(l) = 0$.

Como $\lambda_n \geq 0$, de la definición de (3.49), se sigue que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} X_2(x, t) = 0 \blacksquare. \quad (3.53)$$

Discusión 3.1.2. *Este último resultado nos lleva a la conclusión de que el ácido fluorhídrico tenderá a desaparecer en un tiempo suficientemente grande, resultado totalmente apegado a lo que sucedería experimentalmente si se deja el proceso de anodización un tiempo infinito.*

3.1.3. Solución tipo onda viajera

En este caso tomaremos en cuenta que las variables X_1 , X_2 y H , son funciones dependientes del espacio y del tiempo. En esta sección analizaremos condiciones sobre las constantes estequiométricas m y n para que los puntos de equilibrio del modelo para el silicio tipo n sean físicamente admisibles.

Antes de comenzar con dicho análisis, tomemos en cuenta lo siguiente.

Para una reacción química general [2], expresada por



la velocidad de la reacción está dada por

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t} \quad (3.55)$$

aplicando esto a la reacción (2.2), obtenemos

$$\frac{\Delta X_1}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta X_2}{\Delta t} \quad (3.56)$$

para un mismo Δt , se tiene que

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{1}{4} X_2 + \omega \\ X_2 &= 4X_1 + \varepsilon \end{aligned}$$

donde $\omega = X_1^0 - \frac{1}{4} X_2^0$, y $\varepsilon = X_2^0 - 4X_1^0$.

Mediante esta deducción, es posible expresar el modelo de manera desacoplada como sigue

$$\frac{\partial X_1}{\partial t} = f(X_1) \quad (3.57)$$

$$\frac{\partial X_2}{\partial t} = g(X_2) + \alpha \frac{\partial}{\partial x} \left[H(x, t) \frac{\partial X_2}{\partial x} \right] + \alpha \delta \frac{\partial}{\partial x} \left[H(x, t) J(x) X_2 \right], \quad (3.58)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \alpha_2 (H_0 - H) - \alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} \left[J(x) H \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D_H}{1 + X_2} \frac{\partial H}{\partial x} \right), \quad (3.59)$$

donde $f(X_1) = -4^n k X_1^m (X_1 - \omega)^n$ y $g(X_2) = -k \left(\frac{1}{4} X_2 + \omega \right)^m X_2^n$.

Consideremos una solución tipo onda viajera del sistema (3.58)-(3.59), de modo que para X_2 y H se tiene

$$X_2(x, t) = X_2(x - ct) = \bar{X}_2(\xi), \quad (3.60)$$

$$H(x, t) = H(x - ct) = \bar{H}(\xi), \quad (3.61)$$

donde c denota la velocidad de la onda.

Sustituyendo (3.60) y (3.61) a las ecuaciones (3.58) y (3.59), obtenemos

$$-c \bar{X}_2' = -k \left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^n + \alpha \left[\bar{H}' \bar{X}_2' + \bar{H} \bar{X}_2'' \right] + \alpha \delta \left[(\bar{H} J)' \bar{X}_2 + \bar{H} J \bar{X}_2' \right],$$

$$-c \bar{H}' = \alpha_2 H_0 - \alpha_2 \bar{H} - \alpha_1 \left[J \bar{H}' + J' \bar{H} \right] + \frac{D_H}{1 + \bar{X}_2} \bar{H}'' - \frac{D_H}{(1 + \bar{X}_2)^2} \bar{X}_2' \bar{H}',$$

J y J' están definidos en un punto x_0 , donde $x_0 \in \Omega$.

Haciendo $\bar{X}_2' = U$ y $\bar{H}' = V$, obtenemos el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$\begin{aligned}\bar{X}'_2 &= U, \\ U' &= \frac{1}{\alpha\bar{H}} \left\{ -cU + k \left(\frac{1}{4}\bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^n - \alpha UV - \alpha\delta \left[(JV + \bar{H}J')\bar{X}_2 + \bar{H}JU \right] \right\}, \\ \bar{H}' &= V,\end{aligned}\tag{3.62}$$

$$V' = \frac{1 + \bar{X}_2}{D_H} \left[-cV + \alpha_2\bar{H} - \alpha_2H_0 + \alpha_1 \left(J'\bar{H} + JV \right) + \frac{D_H}{(1 + \bar{X}_2)^2} UV \right].$$

Para encontrar los puntos de equilibrio del sistema (3.62) hacemos $\bar{X}'_2(\xi)$, $U'(\xi)$, $\bar{H}'(\xi)$ y $V'(\xi)$ iguales a cero.

De esta forma deducimos que U y V deben ser cero, por lo que el problema de encontrar los puntos de equilibrio del sistema (3.62) se reduce a resolver el sistema de ecuaciones algebraicas que representa hacer U' y V' iguales a cero

$$\frac{1}{\alpha\bar{H}} \left[k \left(\frac{1}{4}\bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^n - \alpha\delta J'\bar{H}\bar{X}_2 \right] = 0,\tag{3.63}$$

$$\frac{1 + \bar{X}_2}{D_H} \left[\alpha_2\bar{H} - \alpha_2H_0 + \alpha_1 J'\bar{H} \right] = 0.\tag{3.64}$$

Para que encontrar la solución de (3.64) es necesario que

$$\alpha_2\bar{H} - \alpha_2H_0 + \alpha_1 J'H = 0,\tag{3.65}$$

ya que la otra posibilidad implica que $X_2 = -1$ lo cual no es físicamente posible, dado que X_2 es la concentración del ácido fluorhídrico. Por lo tanto, resolviendo (3.65) para \bar{H} tenemos

$$\eta = \frac{\alpha_2H_0}{\alpha_1 J'(x_0) + \alpha_2},\tag{3.66}$$

donde η representa el punto de equilibrio para \bar{H} .

Sustituyendo η en (3.63) deducimos que

$$k \left(\frac{1}{4}\bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^n - \alpha\delta J'\eta\bar{X}_2 = 0,\tag{3.67}$$

que depende de los factores cinéticos k , m y n .

La ecuación (3.67) puede escribirse como

$$\bar{X}_2 \left[k \left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^{n-1} - \alpha \delta J' \eta \right] = 0, \quad (3.68)$$

de esta forma una de las soluciones es $\bar{X}_2 = 0$, las demás soluciones se obtienen de

$$k \left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 + \omega \right)^m \bar{X}_2^{n-1} - \alpha \delta J' \eta = 0. \quad (3.69)$$

La ecuación (3.69) es una ecuación algebraica de orden $m + n - 1$ si $m, n \in \mathbb{N}$.

Es importante hacer notar que las soluciones de (3.69) dependen además de ω , para analizar correctamente (3.69) consideremos los siguientes casos

- $\omega < 0$.

Puesto que $\omega = X_1^0 - \frac{1}{4} X_2^0$ el hecho que ω sea menor que cero implica que $4X_1^0 < X_2^0$, y esto ocurre si la concentración inicial de ácido fluorhídrico es mayor que cuatro veces la concentración inicial de silicio.

Primeramente notemos que

$$\left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 + \omega \right)^m = \sum_{i=0}^m \binom{m}{i} \left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 \right)^{m-i} \omega^i, \quad (3.70)$$

implica que cuando i es par ω^i es positivo y cuando i es impar ω^i es negativo, generando alternancia en los signos de los coeficientes de (3.69).

La regla de los signos de Descartes indica que el número de soluciones positivas de una ecuación algebraica es igual al número de cambios de signo en los coeficientes de la ecuación, nos permite asegurar que (3.69) tiene varias soluciones positivas (el número de soluciones depende de m y n).

Por otro lado si m y n son fraccionarios y del mismo denominador, es decir, $m = \frac{r}{v}$ y $n = \frac{s}{v}$, obtenemos que (3.69) puede escribirse como

$$\left(\frac{1}{4} \bar{X}_2 + \omega \right)^r - \left(\frac{\alpha \delta J' \eta}{k} \right)^v \bar{X}_2^{v-s} = 0, \quad (3.71)$$

dado que $r, s, v \in \mathbb{N}$, esto nos conduce a lo deducido anteriormente, es decir, también existirán soluciones positivas que nuevamente depende de m y n .

- $\omega = 0$

Este caso sucede cuando en el proceso de anodización la concentración inicial de ácido fluorhídrico es cuatro veces la concentración inicial de silicio.

Para este caso (3.69) se reescribe como

$$k\left(\frac{1}{4}\bar{X}_2\right)^m \bar{X}_2^{n-1} - \alpha\delta J'\eta = 0, \quad (3.72)$$

resolviendo para \bar{X}_2 obtenemos

$$\bar{X}_2 = \left(\frac{4^m \alpha \delta J' \eta}{k}\right)^{\frac{1}{m+n-1}}, \quad (3.73)$$

si $m+n \neq 1$, notemos que $\frac{4^m \alpha \delta J' \eta}{k} < 0$ ya que $\delta < 0$, esta condición nos lleva a soluciones físicamente inadmisibles si $m, n \in \mathbb{N}$, ya que si $m+n-1$ es impar \bar{X}_2 es negativo, y si $m+n-1$ es par \bar{X}_2 es imaginario. Esto implica que m y n no son ambos naturales.

Si m y n fueran fraccionarios, es decir, $m = \frac{r}{v}$ y $n = \frac{s}{w}$, obtenemos que (3.73) queda reescrita como

$$\bar{X}_2 = \left(\frac{4^m \alpha \delta J' \eta}{k}\right)^{\frac{vw}{rw+vs-vw}}, \quad (3.74)$$

para que la solución sea positiva $rw+vs-vw$ debe ser impar, para evitar soluciones imaginarias y vw debe ser par para evitar que la solución sea negativa, cumpliéndose estas restricciones sobre r, s, v y w la ecuación (3.69) tendrá soluciones positivas.

- $\omega > 0$

Que ω sea mayor que cero implica que en el tiempo $t = 0$ se tiene que la concentración de ácido fluorhídrico es menor que cuatro veces la concentración de silicio.

Si $\omega > 0$ y $m, n \in \mathbb{N}$ obtenemos que (3.69) es una ecuación algebraica de orden $m+n-1$ con todos los coeficientes positivos, implicando que no existan soluciones reales positivas ya que no hay cambios de signo en los coeficientes de la ecuación.

Vamos a considerar que $m \ll 1$, es decir, suficientemente pequeño de modo que podemos incluir el término $\left(\frac{1}{4}\bar{X}_2 + \omega\right)^m$ en la constante de velocidad k obteniendo

$$k\bar{X}_2^{n-1} - \alpha\delta J'\eta = 0, \quad (3.75)$$

si $n \neq 1$, por lo tanto resolviendo para \bar{X}_2 se tiene

$$\bar{X}_2 = \left(\frac{\alpha\delta J'\eta}{k}\right)^{\frac{1}{n-1}}, \quad (3.76)$$

tomando n fraccionario de la forma $n = \frac{s}{v}$ para evitar soluciones negativas o imaginarias, (3.76) se reescribe como

$$\bar{X}_2 = \frac{1}{\frac{(\frac{\alpha\delta J'\eta}{k})^{\frac{1}{v-s}}}{v}}, \quad (3.77)$$

por lo tanto \bar{X}_2 es positivo si v es par y $v - s$ es impar.

En resumen existe el punto de equilibrio

$$(\bar{X}_2, \bar{H}, U, V) = (0, \eta, 0, 0), \quad (3.78)$$

y varios puntos de equilibrio de la forma

$$(\bar{X}_2, \bar{H}, U, V) = (\vartheta, \eta, 0, 0), \quad (3.79)$$

donde ϑ es una solución real positiva para \bar{X}_2 de (3.69), que depende fuertemente de los valores m , n y ω .

Para facilitar el entendimiento del análisis realizado, veamos las condiciones en términos de m , n y ω para que ϑ sea real y positiva.

- Si $\omega < 0$ entonces $m, n \in \mathbb{R}^+$.
- Si $\omega = 0$ entonces $0 < m, n < 1$.
- Si $\omega > 0$ entonces $m \ll 1$ y $0 < n < 1$.

Discusión 3.1.3. *Esto nos lleva a una deducción muy importante, ya que no ha sido posible encontrar la cinética de la reacción (2.2), este análisis nos permite decir que m y n toman valores entre cero y uno, ya que con esta condición se asegura que ϑ sea real y positiva, independientemente de ω .*

La estabilidad de los puntos de equilibrio encontrados, es un trabajo a futuro.

Este capítulo nos permitió llegar a conclusiones importantes acerca del modelo, estas nos permiten darnos cuenta de la veracidad del modelo propuesto. Así como dar un rango de valores para m y n .

A continuación se expondrán las conclusiones finales de la tesis.

Conclusiones y trabajo a futuro

Para concluir se dará un resumen de los aspectos a destacar en esta tesis.

El modelo de la formación porosa del silicio fue propuesto tomando en cuenta:

- La cinética de las reacciones llevadas a cabo durante la anodización.
- Los efectos de la estructura interna del silicio como semiconductor como es el caso del arrastre, difusión, generación y recombinación de los electrones y los huecos.
- Los efectos de difusión y migración del ácido fluorhídrico

El modelo propuesto es unidimensional esto genera limitaciones dado que no es posible describir la forma ni el tamaño del poro. No obstante, nuestro modelo representa fenómenos que suceden experimentalmente:

- La desaparición del ácido fluorhídrico a tiempos suficientemente grandes.
- La concentración de los huecos llega a un valor constante cuando el ácido fluorhídrico llega cero.
- La importancia de la densidad de corriente en el proceso de formación del silicio poroso.

Además, se mostró en estado estacionario que la concentración de huecos tiene la misma monotonía que la densidad de corriente, si los otros factores experimentales se mantienen constantes[15].

Los resultados obtenidos del análisis realizado en el modelo unidimensional, nos permite tener bases sólidas para extender el modelo a tres dimensiones, cosa que se propone como trabajo a futuro, así como considerar perturbaciones en el modelo que nos permitan realizar un análisis asintótico. Un modelo tridimensional nos permitiría hacer simulaciones de la morfología del silicio poroso (forma y tamaño de poro).

El análisis teórico del modelo no está completo, ya que resultaría importante obtener resultados de existencia y unicidad del modelo tridimensional propuesto.

Con todo esto, queremos exponer que el trabajo realizado es una primera etapa de la modelación matemática de la estructura del silicio poroso y que queda mucho camino que recorrer en ello.

APÉNDICE A

Soluciones en series de potencias

La estrategia usual para resolver ecuaciones diferenciales lineales de orden superior con coeficientes variables, es suponer una solución en forma de una serie infinita. Como las soluciones en serie, son frecuentemente series de potencias, es conveniente enunciar algunos hechos importantes acerca de las series de potencias[21].

Definición A.0.1. *Una serie de potencias en $x - x_0$ es una serie infinita de la forma*

$$a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n.$$

Tal serie también se conoce como serie de potencias centrada en x_0 .

Definición A.0.2. Convergencia *Una serie de potencias, $\sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n$ es convergente en un valor determinado de x , si su sucesión de sumas parciales $\{S_N(x)\}$ converge, esto es, si existe*

$$\lim_{N \rightarrow \infty} S_N(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n. \quad (\text{A.1})$$

Si el límite no existe en x , se dice que la serie diverge.

Definición A.0.3. Intervalo de convergencia *Toda serie de potencias tiene un intervalo de convergencia, el cual es el conjunto de los números reales x para los cuales converge la serie.*

Definición A.0.4. Radio de convergencia Toda serie de potencias tiene un radio de convergencia R . Si $R > 0$, una serie de potencias $\sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n$ converge para $|x - x_0| < R$ y diverge para $|x - x_0| > R$. Si la serie solo converge en su centro x_0 , entonces $R = 0$. Si converge para todo x , se escribe $R = \infty$.

Definición A.0.5. Una serie de potencias define una función Una serie de potencias define una función $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n$ cuyo dominio es el intervalo de convergencia de la serie. Si el radio de convergencia es $R > 0$, f es continua, diferenciable e integrable en el intervalo $x_0 - R, x_0 + R$. Además, $f'(x)$ y $\int f(x)dx$ se pueden determinar por derivación e integración término a término.

Definición A.0.6. Analítica en un punto Una función f es analítica en un punto x_0 si se puede representar con una serie de potencias en $x - x_0$ con un radio de convergencia positivo o infinito.

Supongamos que la ecuación diferencial de segundo orden

$$a_2(x)y'' + a_1(x)y' + a_0(x)y = 0, \quad (\text{A.2})$$

se escribe en la forma estándar

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0, \quad (\text{A.3})$$

dividiendo entre el coeficiente $a_2(x)$.

La siguiente definición es muy importante en el desarrollo del método

Definición A.0.7. Se dice que un punto x_0 es un **punto ordinario** de la ecuación diferencial (A.2) si tanto $P(x)$ como $Q(x)$ en la forma estándar (A.3), son analíticas en x_0 . Se dice que un punto que no es ordinario es **punto singular** de la ecuación.

Ejemplo A.0.1. Un polinomio es analítico en cualquier valor de x , y una función racional es analítica **excepto** en puntos donde su denominador es cero. Así, si $a_2(x)$, $a_1(x)$ y $a_0(x)$ son polinomios sin factores comunes, entonces ambas funciones racionales, $P(x)$ y $Q(x)$ son analíticas, excepto en donde $a_2(x) = 0$. En consecuencia, $x = x_0$ es un punto ordinario de la ecuación (A.2) si $a_2(x) \neq 0$, mientras que $x = x_0$ es un punto singular de (A.2) si $a_2(x) = 0$.

Enunciaremos el siguiente teorema sobre la existencia de soluciones con series de potencias,

Teorema A.0.3. *Si $x = x_0$ es un punto ordinario de la ecuación diferencial (A.2), siempre se pueden determinar dos soluciones linealmente independientes en forma de una serie de potencias centrada en x_0 ; esto es, $y = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(x - x_0)^n$. Una solución en serie converge al menos en un intervalo definido por $|x - x_0| < R$, donde R es la distancia de x_0 al punto singular más cercano.*

APÉNDICE B

Principio de superposición lineal

El principio de superposición nos dice que si las funciones f_n satisfacen la ecuación diferencial

$$Lu = 0, \tag{B.1}$$

donde L es un operador diferencial lineal de la forma

$$L = a_n(x) \frac{\partial^n}{\partial x^n} + \cdots + a_1(x) \frac{\partial}{\partial x} + a_0(x)u = 0. \tag{B.2}$$

entonces la combinación lineal de estas, también es solución de (B.1).

De esta forma para solucionar un problemas de valores en la frontera, es necesario encontrar el conjunto de soluciones $\{f_n\}$ de la ecuación diferencial dada y escoger combinaciones lineales adecuadas que verifiquen las condiciones de frontera.

Para obtener el conjunto de soluciones normalmente se utiliza el método de variables separables, en el cual se debe suponer que la variable dependiente es un producto de funciones de cada una de las variables independientes.

La combinación del método de separación de variables y el principio de superposición se conoce como el método de Fourier.

Conceptos básicos de la teoría de Sturm-Liouville

Definición C.0.8. Una transformación lineal $L : C^n[a, b] \rightarrow C[a, b]$ es un operador diferencial lineal de orden n si puede expresarse en la forma:

$$L : a_n(x) \frac{d^n}{dx^n} + \cdots + a_1(x) \frac{d}{dx} + a_0(x) \quad (\text{C.1})$$

donde los coeficientes $a_j(x)$, con $j = 1, 2, \dots, n$ son funciones continuas en $[a, b]$, con $a_n(x)$ no idénticamente nula en $[a, b]$.

Definición C.0.9. Se dice que un operador diferencial lineal de segundo orden L definido en un intervalo $[a, b]$ está en forma autoadjunta, si:

$$L = \frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{d}{dx} \right) + q(x) \quad (\text{C.2})$$

donde p es cualquier función en $C^1[a, b]$ tal que $p(x) > 0$ (o bien $p(x) < 0$) para todo $x \in [a, b]$ y q es una función arbitraria en $C^1[a, b]$

Sea la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden

$$a_2(x) \frac{d^2 y}{dx^2} + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x) y = 0 \quad (\text{C.3})$$

se puede expresar en forma autoadjunta, si $a_2(x) \neq 0$, y tomando $p(x) = e^{\int \frac{a_1(x)}{a_2(x)} dx}$ y $q(x) = p(x) \frac{a_0(x)}{a_2(x)}$ resultando

$$\frac{d}{dx} \left(p(x) \frac{dy}{dx} \right) + q(x) y = 0 \quad (\text{C.4})$$

La ecuación (C.4) es conocida como la forma autoadjunta de la ecuación (C.3).

Definición C.0.10. *Un problema regular de Sturm-Liouville consiste en una ecuación diferencial*

$$\frac{d}{dx} \left(s(x) \frac{dy}{dx} \right) + q(x)y + \lambda p(x)y = 0, a < x < b, \quad (\text{C.5})$$

sujeta a las condiciones de frontera

$$\begin{aligned} \beta_1 \phi(a) + \beta_2 \phi'(a) &= 0 \\ \beta_3 \phi(b) + \beta_4 \phi'(b) &= 0, \end{aligned}$$

con β_i reales, los coeficientes s, q , y p deben ser funciones reales continuas, con $s(x) > 0$ y $p(x) > 0$ para todo $x \in [a, b]$

Todos los teoremas siguientes son válidos, para cualquier problema regular de Sturm-Liouville, ver [6]

Teorema C.0.4. *Todos los valores propios son reales.*

Teorema C.0.5. *Existe un número infinito de valores propios*

$$\lambda_1 < \lambda_2 < \cdots < \lambda_n < \lambda_{n+1} < \cdots,$$

no existe el más grande valor propio y $\lambda_n \rightarrow \infty$ cuando $n \rightarrow \infty$.

Teorema C.0.6. *Para cada correspondiente valor propio λ_n existe una única función propia $\phi_n(x)$.*

Teorema C.0.7. *Las funciones propias $\phi_n(x)$ forman un conjunto completo, es decir, que cualquier función suave a trozos $f(x)$ se puede representar en términos de las funciones propias, de la siguiente forma*

$$f(x) \sim \sum_{n=1}^{\infty} a_n \phi_n(x).$$

Teorema C.0.8. *Las funciones propias correspondientes a valores propios distintos, son ortogonales respecto a la función peso $p(x)$, es decir*

$$\int_a^b \phi_n(x) \phi_m(x) p(x) dx = 0,$$

si $\lambda_n \neq \lambda_m$.

Teorema C.0.9. *Cualquier valor propio puede ser relacionado con su respectiva valor propia mediante el Cociente de Rayleigh*

$$\lambda = \frac{-s(x)\phi(x)\frac{d\phi}{dx}\Big|_a^b + \int_a^b \left[s(x)\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 - q(x)\phi^2(x) \right] dx}{\int_a^b \phi^2(x)p(x) dx}, \quad (\text{C.6})$$

donde las condiciones de frontera pueden simplificar esta expresión.

Condición C.0.1. *Un resultado importante que se sigue del cociente de Rayleigh, es que los valores propios son no negativos si*

$$\begin{aligned} -s(x)\phi(x)\frac{d\phi}{dx}\Big|_a^b &\geq 0, \\ q(x) &\leq 0. \end{aligned}$$

Bibliografía

- [1] A.M. BOND, *Broadening Electrochemical Horizons*, Oxford, 2002, p. 48-52.
- [2] RAYMOND CHANG, *Química General*, Mc Graw Hill, 2002.
- [3] ZHE CHUAN FENG AND RAPHAEL TSU, *Porous Silicon*, 1990
- [4] FARUK FONTHAL RICO, *Fabricación y caracterización de dispositivos basados en silicio poroso sobre c-Si, aplicaciones eléctricas, ópticas y térmicas*
- [5] J.A. GÓMEZ, J.J. OLMOS, *Cuestiones y problemas de electromagnetismo y semiconductores*.
- [6] RICHARD HABERMAN, *Elementary applied partial differential equations*, Prentice Hall, 1987.
- [7] LEIGH CANHAM, *Properties of Porous Silicon*, Short Run Press, 1997.
- [8] L.T. CANHAM., *Appl. Phys. Lett.*, 57, 1046, 1990.
- [9] H. FÖLL, J. CARSTENSEN, M. CHRISTOPHERSEN AND G. HASSE, “A stochastic model for current oscillations in space and time at the silicon electrode“, *Proceedings of the Electrochemical Society*,36, 7-19, 2000.
- [10] LOKEBNATH DEBNATH, *Nonlinear Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*,Birkhäuser,2005, p. 5-8, 84-103.
- [11] V. LEHMANN, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2836, 1993.
- [12] V. LEHMANN, U. GÖSELLE, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 656, 1991.

- [13] YU. MAKUSHOK, V. PARKHUTIK, J.M. MARTINEZ-DUART AND J.M. ALBELLA, *oxides on Metals and Alloys*, Eds. R.S. Alwitt, B. Ms Dougall, R. Narasubmanian (Pennington, Electrochem, Soc. Inc.), 1992, p. 454-466.
- [14] E.L. PASTOR, *Contribución al estudio del comportamiento de silicio poroso nanoestructurado en fluidos corporales simulados para el desarrollo de nuevos materiales biocompatibles y biodegradables*, Tesis doctoral, 2008 .
- [15] P.C. SEARSON, J.M. MACAULAY, F.A. ROSS, *J. Appl. Phys.*, 72,253,1992.
- [16] V.I. SHERSHILSKY AND V.P. PARKHUTIK, *in Extend. Abstract. 177-th Meet. of Electrochem. Soc.*, Montreal, 1990, p.411.
- [17] V. P. PARKHUTIK AND V.I. SHERSHULSKY, *J. Phys. D, Appl. Sci.*, 25(1992)1258 (Part 1); Part 2- to be published in *J. Phys. D, Appl. Phys.*
- [18] M.A. PINSKY, *Introduction to partial differential equations with aplicaciones*, Mc Graw Hill 1984, p. 42-48.
- [19] M. RAUSCHER AND H. SPOHN,, *Laplacian growth models for porous silicon formation-stability analysis*, *Journal of Porous Materials*, 7, 345-348, 2000.
- [20] A. UHLIR, *Bell Syst. Tech. J.*, 35,333, 1956.
- [21] DENNIS G. ZILL, *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones de modelado*, Math Learning, 2002, p. 167-176, 268-272.