



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM)

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES TÉRMICA DE SILICIO EN FUNCIÓN DE LA
RESISTIVIDA ELÉCTRICA”

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
L. EN F. ANDERZON FELIPE PALECHOR OCAMPO

TUTOR
DR. MARIO ENRIQUE RODRIGUEZ GARCÍA
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

COMITÉ TUTOR
DRA. BEATRIZ MILLÁN MALO
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA
DR. SERGIO JIMENEZ SANDOVAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL UNIDAD QUERETARO

MÉXICO D.F.

NOVIEMBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A quienes se atrevieron a cambiar mentes a través del servicio:
Hugo Guarín Arenas y Corporación para el Servicio RML*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la Universidad Nacional Autónoma de México UNAM, que a través del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales me suministró la ayuda necesaria para llevar este proyecto a feliz término. También al DGAPA UNAM que a través del proyecto PAPIT < IN115113 > brindó apoyo económico para la compra de material, participación en congresos y para la escritura de este trabajo

Agradezco también al Consejo de Ciencia y Tecnología CONACYT (No. Becario 292487), por su apoyo económico durante el periodo de estudios y por su esfuerzo para mejorar las condiciones de los estudiantes de posgrado.

Finalmente agradezco a mi tutor principal, el Dr. Mario Rodríguez, por la paciencia, las discusiones constructivas, por su amistad y buenos consejos. También agradezco a los demás integrantes de mi comité tutor, Dra. Beatriz Millán y Dr. Sergio Sandoval por su apoyo incondicional.

Agradecimientos Personales

En esta página quiero extender agradecimientos especiales a todas las personas que estuvieron a mi lado o apoyándome desde la distancia, dándome fuerza y echando voces de aliento cuando eran necesarias. A mi familia y amigos en Colombia, a mi familia mexicana y a mis compañeros de laboratorio, mil gracias.

Contenido

Agradecimientos	4
Agradecimientos Personales	5
Índice de Figuras.....	8
Índice de tablas	9
Resumen.....	10
Abstract.....	11
Capítulo 1: Introducción	12
Referencias.....	15
Capítulo 2: Marco Teorico	16
2.1 Introducción	16
2.2 Propiedades Eléctricas	16
2.2.1 Conductividad Eléctrica.....	17
2.2.2 Movilidad Eléctrica.....	18
2.2.3 Efecto Hall	18
2.2.4 Método de Van der Pauw.....	20
2.3 Propiedades Térmicas	22
2.3.1 Capacidad Calorífica.....	24
2.3.2 Conductividad térmica.....	26
2.3.3 Difusividad Térmica	27
2.3.4 Ondas Térmica.....	28
Referencias.....	30
Capítulo 3: Materiales y Métodos	32
3.1 Preparación de las muestras	32
3.1.1 Realización de Contactos Óhmicos	33
3.2 Medidas de Resistividad y Hall.....	34
3.3 Fotoacústica.....	36
3.3.1 Montaje Experimental.....	36

3.3.1 Análisis señal fotoacústica.....	37
3.4 Determinación del calor específico.....	38
3.4.1 Obtención de ρc	39
3.5 Espectroscopía Raman.....	40
3.6 Difracción de Rayos X.....	41
Referencias.....	42
Capítulo 4: Resultados	43
4.1 Caracterización eléctrica.....	43
4.1.1 Diseño e implementación de un dedo frío para mediciones de resistividad y Hall a bajas temperaturas.	43
4.2 Estudio de Propiedades Térmicas	47
4.2.1 Difusividad térmica.....	47
4.2.2 Calor específico por unidad de volumen	49
4.2.3 Conductividad Térmica.....	50
4.3 Estudio de calidad cristalina	52
4.3.1 Difracción de Rayos X.....	52
4.3.1 Espectroscopía Raman.....	54
Referencias.....	56
Capítulo 5: Conclusiones	57
Anexo	57

Índice de Figuras

Figura 2. 1. Electrones y huecos son desviados a través del eje y, como consecuencia se observa un voltaje de Hall	19
Figura 2. 2. Método de las 4 puntas para una muestra con forma arbitraria	21
Figura 2. 3 Representación esquemática de la medición del voltaje de Hall	22
Figura 3. 1 Obleas de Silicio cristalino tipo p y tipo n	31
Figura 3.2 Contactos eléctricos de aluminio y plata y Graficas I-V	33
Figura 3.3 Diagrama esquemático sistema de medición de Efecto Hall y resistividad	34
Figura 3.4 Diagrama esquemático sistema para determinar la difusividad térmica	36
Figura 3.5 Diagrama esquemático sistema para determinar capacidad calorífica por unidad de volumen	38
Figura 4.1 Diagrama esquemático dedo frío	43
Figura 4.2 Diagrama esquemático tapas de la pieza de cobre	44
Figura 4.3 Fotografías portamuestras fabricado por ECOPIA	45
Figura 4.4 Difusividad térmica total	47
Figura 4.5 Difusividad térmica de fonones	48
Figura 4.6 Calor específico por unidad de volumen	50
Figura 4.7 Conductividad térmica total	51
Figura 4.8 Conductividad térmica de fonones	51
Figura 4.9 Espectro de difracción de Rayos X	52
Figura 4.10 Pico con mayor intensidad rayos X	53
Figura 4.11 FWHM calculado a partir del pico de mayor intensidad de rayos X	54
Figura 4.12 Pico de mayor intensidad espectroscopía Raman	55
Figura 4.13 FWHM promedio calculado a partir de espectroscopía Raman	55

Índice de tablas

Tabla 3.1 Información proporcionada por el fabricante para cada una de las obleas de silicio 32

Tabla 4.1 Comparación de los valores de resistividad y movilidad de portadores de carga 46

Resumen

El objetivo de este trabajo es determinar los cambios en la difusividad y la conductividad térmica, y determinar la contribución fonónica y electrónica de muestras de silicio cristalino con diferentes resistividades eléctricas. La técnica fotoacústica fue usada para determinar la difusividad térmica y el método de relajación térmica se utilizó para determinar el calor específico. En el caso de difusividad térmica se obtuvo la difusividad térmica total, y con el fin de obtener la contribución de fonones se recubrió la muestra con pintura negra para de esta manera garantizar que no se generan electrones que puedan difundir calor a través de la muestra. Las propiedades eléctricas fueron estudiados por el método de las cuatro puntas y, finalmente, la calidad cristalina de las muestras se obtuvieron por el estudio en los cambios del FWHM de los picos más intensos al realizar las pruebas de rayos X y Raman a las muestras.

En este trabajo de tesis también se muestra la implementación de un dedo frío en un sistema de medición de resistividad eléctrica y efecto Hall. Dicho aditamento fue incorporado para una mejor comprensión del comportamiento de la movilidad de portadores y resistividad eléctrica de las muestras en función de la temperatura.

Por otra parte, del estudio de la calidad cristalina de las muestras, en este trabajo de tesis se evidencia que en los materiales semiconductores cristalinos, la calidad del cristal no depende exclusivamente de la cantidad de impurificaciones agregada sino también del proceso de fabricación y control de calidad seguido por cada compañía.

Abstract

The objective of this work was to determine the changes in the thermal diffusivity and conductivity, and to determine the phonon and electronic contribution of silicon samples with different electrical resistivities. Photoacoustic was used to determine the thermal diffusivity and the relaxation method was used to determine the specific heat. In the case of thermal diffusivity the total thermal diffusivity was obtained, and in order to obtain the pure phonon contribution samples were covered with black paint. Electrical properties were studied by the four point methods and finally the crystalline quality of the samples was obtained by studying the changes in the FWHM of the X-ray and Raman more intense peaks.

In this thesis the implementation of a cold finger in a system for measuring electrical resistivity and Hall effect is also shown. This attachment was incorporated for a better understanding of the behavior of the carrier mobility and electrical resistivity of the samples as a function of temperature.

In other hand, the study of the crystalline quality of the samples, in this thesis it is shown that in the crystalline semiconductor materials, crystal quality does not depend exclusively on the amount of added impurities but also the manufacturing process and control quality followed by each company.

Capítulo 1:

Introducción

Las propiedades ópticas, magnéticas, térmicas y eléctricas observadas en los sólidos son consecuencia del comportamiento que tienen los portadores de carga, la red que conforma el material y las interacciones entre ellos. El conocimiento y predicción de estas propiedades es fundamental para el desarrollo de diferentes dispositivos que aprovechan dichas características para las distintas aplicaciones. Un ejemplo muy completo es el caso de la industria electrónica, donde la combinación de materiales con diferentes propiedades ópticas, térmicas y eléctricas permite la fabricación de diversos dispositivos con aplicaciones en todos los campos en que se desenvuelve la humanidad.

Desde la invención del transistor a mediados del siglo pasado [1], la industria electrónica ha evolucionado a pasos agigantados gracias al desarrollo de más y mejores materiales semiconductores, así como de técnicas de caracterización cada vez más precisas que permiten dicho avance. Si bien, el estudio de las propiedades ópticas como electromagnéticas es importante en el desarrollo de dispositivos específicos, el conocimiento de las propiedades térmicas y electrónicas en los semiconductores son fundamentales, dado que la capacidad de disipar calor y la conductividad eléctrica en función de la temperatura son mecanismos importantes que limitan el funcionamiento de un dispositivo electrónico [2].

Muchas de las propiedades de los materiales semiconductores están determinadas por su estructura y los defectos presentes en ellos: dislocaciones de red, inclusiones, precipitados, entre otros [3]. Este es particularmente el caso de las propiedades térmicas en materiales

como el silicio, las cuales dependen fuertemente, además de la densidad de portadores, también de su distribución termo-electrónica y la calidad cristalina, que está fuertemente ligada con la resistividad eléctrica[4-6].

La difusividad térmica está relacionada con la capacidad que tiene un material de difundir calor y depende de cómo los portadores (electrones y huecos), y las contribuciones de la red pueden difundir calor a través del material. En el caso de Silicio cristalino con diferentes niveles de impurezas en el que tanto electrones como huecos, y también fonones contribuyen con la difusión de calor, las propiedades térmicas han sido estudiadas desde mediados del siglo pasado [4,7-10], pero hasta el momento no existe ningún trabajo reportado en la literatura en el que se estudie cada componente por separado; por lo tanto, uno de los principales problemas es determinar la componente electrónica y fonónica tanto para la difusividad térmica como para la conductividad térmica, en función de la resistividad eléctrica.

Por otra parte, uno de los mayores problemas en la medición de la resistividad eléctrica de un material es la resistencia de contacto entre los cables de la sonda y la muestra. El método de las cuatro puntas elimina el efecto provocado por el contacto [11]. En el caso de la distribución electrónica de portadores, Rodríguez et al [12], demostró que una misma oblea se pueden tener distribuciones que varían hasta tres órdenes de magnitud, es decir en un oblea con resistencia nominal de 0.1 ohm-cm, es posible encontrar regiones con hasta 10 ohm-cm; lo cual es producido por una variación radial de la densidad de portadores. Por ejemplo en el centro de una oblea dopada con Boro se tiene una mayor densidad de portadores. Cuando las muestras a estudiar son adquiridas con concentraciones nominales, es necesario entonces realizar un análisis cuidadoso de la distribución de portadores, que puede hacerse a través de mediciones eléctricas o de distribución de portadores. En este caso se realizó a través de la medición del coeficiente de Hall, para posteriormente calcular la densidad de portadores.

Para tener un mejor entendimiento del comportamiento de los portadores de carga en este trabajo de tesis en ciencia e ingeniería de materiales se realizaron mediciones de coeficiente de Hall y resistividad a bajas temperatura, para esto fue necesario el desarrollo e implementación de un dedo frío que permitiera realizar mediciones de los parámetros eléctricos a temperaturas de nitrógeno líquido. También se realizaron experimentos de fotoacústica para separar por primera vez las componentes electrónicas y fonónicas de la difusividad térmica. Y por otro lado, para calcular la conductividad térmica se realizó un montaje experimental para medir la relajación térmica y de esta manera determinar el calor específico.

El presente trabajo se centra en el estudio de las componentes electrónicas y fonónicas de la difusividad y conductividad térmica, utilizando fotoacústica, y su correlación con la resistividad eléctrica medida utilizando el método de las cuatro puntas. Por otro lado en este trabajo, también se realizó una correlación entre la calidad cristalina y las propiedades térmicas del silicio. La calidad cristalina fue determinada a partir del estudio del FWHM (del inglés Full Width at HalfMaximum) del pico más intenso de difracción de rayos x por la técnica de polvos de las mismas muestras estudiadas, así como la determinación de este 'mismo parámetro mediante microscopía Raman.

Finalmente, esta tesis está dividida en 5 capítulos. En el primer capítulo se da una introducción al trabajo realizado. En el capítulo dos se realiza una revisión de los conceptos teóricos necesarios para un mejor entendimiento del trabajo realizado, además se explica en detalle los cuidados y el procedimiento que se debe seguir al momento de realizar mediciones de resistividad y coeficiente de Hall usando el método de cuatro puntas.

En el capítulo tres se exponen algunos por menores de las técnicas de caracterización usadas, la preparación de las muestras y la forma de obtener la difusividad térmica utilizado fotoacústica y la forma en que se obtuvo el calor específico. Por último en el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos y en el capítulo cinco algunas conclusiones de éste trabajo.

Referencias

- [1] Barden, J., and Brattain, W. H. *Phys. Rev.*, **75**, 1208 (1948)
- [2] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956)
- [3] S. M. Sze, K. Kwok, *Physics of Semiconductors Devices*, Wiley-Interscience, 3rd Ed., (New Jersey 2007)
- [4] J. C. Thompson and B. A. Younglove, *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 146 (1961)
- [5] M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaidis, J. A. Garcia, and Y. Riopel, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 687 (2000)
- [6] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J.H. McGaughey and J. A. Malen, *Nature Communications*, **4**, (2013).
- [7] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, and G. C. Danielson, *Phys. Rev.*, **130**, 1743 (1963)
- [8] Glassbrenner, C. J. and G. A. Slack, *Phys. Rev.* **134**, 4A (1964) A1058-A1069.
- [9] Okhotin, A. S., A. S. Pushkarskii, and V. V. Gorbachev, *Thermophysical Properties of Semiconductors*, Moscow, "Atom" Publ. House, 1972,
- [10] Flubacher, P., A. J. Leadbetter, and J. A. Morrison, *Phil. Mag.* **4**, 39 (1959) 273-294.
- [11] van der Pauw, L.J. *Philips Research Reports* **13** (1958) 1-9.
- [12] Rodriguez, M. E., Garcia, J. A., A. Mandelis. *Appl. Phys.* **74**, 17 (1999) 2429-2431

Capítulo 2:

Marco Teórico

2.1 Introducción

Para el mejor entendimiento del trabajo realizado en esta tesis, es necesario revisar algunos conceptos acerca de las propiedades electrónicas y térmicas en materiales sólidos. Primero se tratarán tópicos correspondientes a las propiedades eléctricas como la conductividad eléctrica, la movilidad y el Efecto Hall; y la forma de realizar mediciones de resistividad y Hall siguiendo el método de Van der Pauw. Después se discuten los aspectos teóricos de las propiedades térmicas en las que se basa este estudio, como capacidad calorífica, difusividad térmica y la conductividad térmica. Además de ello se realiza una discusión acerca de la técnica fotoacústica y sus bondades.

2.2 Propiedades Eléctricas

El modelo más sencillo para interpretar el fenómeno de la conducción en metales es el modelo de Drude [1]. La hipótesis fundamental del modelo es que los electrones de valencia están libres y que estos electrones pueden ser tratados como las moléculas en teoría cinética de los gases. Además de ellos, se supone que los electrones experimentan colisiones casi instantáneas, que mientras ocurren estas colisiones los electrones se encuentran en equilibrio térmico a una temperatura T y que entre colisiones los electrones viajan en línea recta obedeciendo las leyes de Newton.

La ecuación que describe el movimiento de un electrón libre sujeto a un campo eléctrico y magnético aplicado es:

$$\mathbf{F} = m_e \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (2.1)$$

La expresión (2.1) escrita para partículas, también puede ser usada para describir el movimiento de electrones en términos de *estados de onda plana*. Si la partícula se considera equivalente a una superposición de estados de onda plana, la velocidad de grupo del paquete de ondas está dado por:

$$\mathbf{v}_g = \frac{\hbar \mathbf{k}}{m_e} = \frac{\mathbf{p}}{m_e} \quad (2.2)$$

En los materiales reales es imposible pensar en electrones libres, ya que existe dispersión de electrones debidas a los defectos y a las vibraciones de la red, así como al choque entre electrones. La dispersión causa una disminución en la cantidad de movimiento promedio de los electrones y es considerada como una fuerza de amortiguamiento. Definimos τ como el tiempo promedio transcurrido entre cada colisión. Después de cada colisión los electrones volverán a estar en equilibrio térmico, entonces resultará que un campo eléctrico constante proporcionará a los electrones sólo una velocidad media correspondiente a dicho tiempo τ conocida como velocidad de deriva.

$$\mathbf{v}_d = -\left(\frac{e\mathbf{E}}{m_e}\right)\tau \quad (2.3)$$

2.2.1 Conductividad Eléctrica

El transporte eléctrico en un material puede ser cuantificado por la *conductividad eléctrica* σ (o su inverso, la resistividad eléctrica, ρ), definida como la constante de proporcionalidad entre la densidad de corriente eléctrica \mathbf{j} y el campo eléctrico \mathbf{E} :

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.4)$$

La densidad de corriente también puede ser definida en términos de la densidad de portadores como $\mathbf{j} = -en\mathbf{v}$, donde n es la densidad de portadores. Utilizando las ecuaciones (2.4) y (2.3) se puede escribir:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e} \quad (2.5)$$

2.2.2 Movilidad Eléctrica

Se define la constante de proporcionalidad entre $|\mathbf{v}|$ y $|\mathbf{E}|$ como la movilidad. De la ecuación (2.3) se obtiene que la movilidad de electrones está dada por:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m_e} \quad (2.6)$$

En el caso de un material semiconductor donde los portadores son electrones (e) y huecos (p), y sus movilidades son μ_e y μ_p respectivamente; la relación entre las movilidades y la resistividad es:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (2.7)$$

En un semiconductor extrínseco donde la densidad de portadores mayoritarios es mucho mayor que la cantidad de portadores minoritarios, se puede calcular el valor de la resistividad despreciando la densidad de portadores minoritarios; pero en la mayoría de los casos estos parámetros son desconocidos, con lo cual para hallar el valor de ρ se deben recurrir a técnicas de medición. Entre los diferentes métodos de medición encontramos: tomografía de corriente aplicada, análisis de resistencia superficial, resistencia de esparcimiento, la prueba de las cuatro punta, entre otros.

2.2.3 Efecto Hall

En un material conductor o semiconductor por el cual circula una corriente y que está en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas, se puede observar un campo eléctrico transversal debido a una separación de cargas producto del campo magnético aplicado. En el caso de los semiconductores donde existen huecos y electrones, la magnitud del campo eléctrico transversal no sólo dependerá de la concentración de portadores mayoritarios, sino también a la movilidad de huecos μ_h y electrones μ_e . Las cuales se relacionan con la velocidad de deriva cumpliendo:

$$\vec{v}_e = \frac{\mu_e}{e} \vec{F}_{net} \quad \vec{v}_h = -\frac{\mu_h}{e} \vec{F}_{net} \quad (2.8)$$

Supongamos una muestra semiconductor, a la cual le aplicamos una corriente en dirección del eje x (J_x) y al mismo tiempo mantenemos un campo magnético en la dirección del eje z

(B_z) como se ilustra en la figura 2.1. En caso de que la muestra sea tipo p, las cargas positivas se acumularán en la superficie inferior del semiconductor, generando de esta manera un campo eléctrico a lo largo de la dirección del eje y .

Usando las expresiones (2.8) que las fuerzas netas experimentadas tanto por huecos como por electrones son

$$F_{hy} = eE_y - ev_{hx}B_z \quad -F_{ey} = eE_y + ev_{ex}B_z \quad (2.9)$$

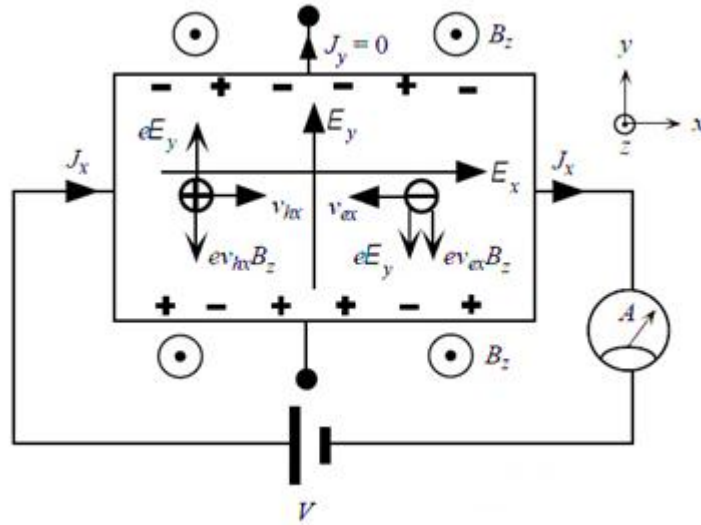


Figura 2. 2. Electrones y huecos son desviados a través del eje y , como consecuencia se observa un voltaje de Hall que depende de las movilidades relativas y las concentraciones de electrones y huecos.

Podemos reescribir:

$$\frac{ev_{hy}}{\mu_h} = eE_y - ev_{hx}B_z \quad \frac{ev_{ey}}{\mu_e} = eE_y + ev_{ex}B_z \quad (2.10)$$

Usando la definición del coeficiente de Hall: $R_H = \frac{E_y}{J_x B_z}$ y el hecho de que a densidad de corriente es finita y está dada por $j_x = epv_{hx} + env_{ex} = (p\mu_h + n\mu_e)eE_x$ y la expresión (2.10); se puede demostrar fácilmente que

$$R_H = \frac{p\mu_h^2 - n\mu_e^2}{e(p\mu_h + n\mu_e)^2} \quad (2.11)$$

O simplemente

$$R_H = \frac{p - nb^2}{e(p + nb)^2} \quad (2.12)$$

Donde $b = \mu_e/\mu_h$, lo que deja claro que el coeficiente de Hall depende de la razón de movilidades y la concentración de portadores en el material. Para $p > nb^2$, R_H será positivo y para $p < nb^2$ será negativo.

2.2.4 Método de Van der Pauw

El método de Van der Paw [2] es una técnica usada para medir la **resistividad** y el **coeficiente de Hall** en una muestra de forma arbitraria. A partir de la medición del voltaje de Hall se pueden calcular diferentes propiedades electrónicas del material como la resistividad, el tipo de dopaje, la densidad y movilidad de portadores mayoritarios.

Para la realización de la medida existen algunas condiciones que deben reunir las muestras, estas son [2]:

1. La muestra debe ser plana y de espesor uniforme.
2. La muestra no debe tener huecos aislados.
3. Los cuatro contactos eléctricos deben ser localizados en la periferia de la muestra.
4. El área de cada contacto debe ser mucho menor que el área de toda la muestra.

Medida de Resistividad

En su trabajo Van der Pauw demuestra que la resistividad media de la muestra está dada por:

$$\rho = R_s l \tag{2.13}$$

Donde l es el espesor de la muestra y R_s es calculado de la expresión:

$$e^{-\pi R_{12,34}/R_s} + e^{-\pi R_{23,41}/R_s} \tag{2.14}$$

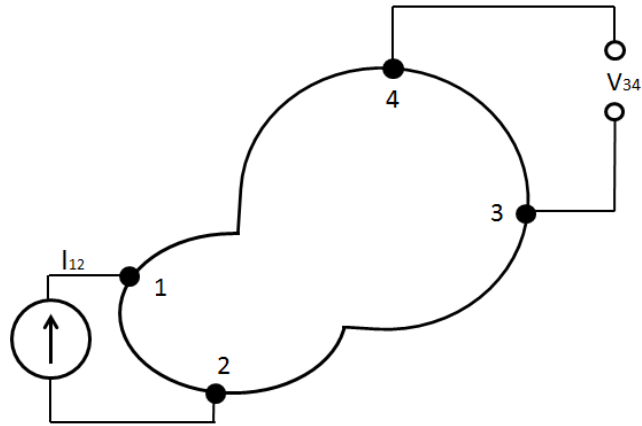


Figura 2. 2. Método de las 4 puntas para una muestra con forma arbitraria a la cual se le calcula la resistividad, midiendo el voltaje V_{34} cuando se induce una corriente conocida I_{12} .

La medición consiste en inducir una corriente a lo largo de un borde de la muestra (por ejemplo I_{12} en la figura 2.2) y medir el voltaje en el lado opuesto (V_{34}). Con estos valores la resistencia $R_{12,34}$ puede ser hallada usando ley de Ohm:

$$R_{12,34} = \frac{V_{34}}{I_{12}} \quad (2.15)$$

De manera análoga se calcula $R_{23,41}$ y de esta manera, utilizando las expresiones (2.14) y (2.13) y conociendo el espesor de la muestra, se encuentra el valor de la resistividad.

Mediciones Hall

El objetivo principal de las mediciones de Efecto Hall usando el método de Van der Pauw es determinar la densidad laminar de portadores n_s , a partir de medidas de voltaje de Hall V_H . Para la medición del voltaje de Hall se utiliza una corriente constante I y un campo magnético B , también constante. En la figura 2.3 se observa una muestra cuadrada en la cual la corriente es inyectada a través de los contactos 1 y 3 mientras el voltaje de Hall $V_H (= V_{24})$ es medido en los contactos 2 y 4. Con esta medición y conociendo los valores de I , B y q podemos calcular la densidad laminar de portadores $n_s = IB/q|V_H|$.

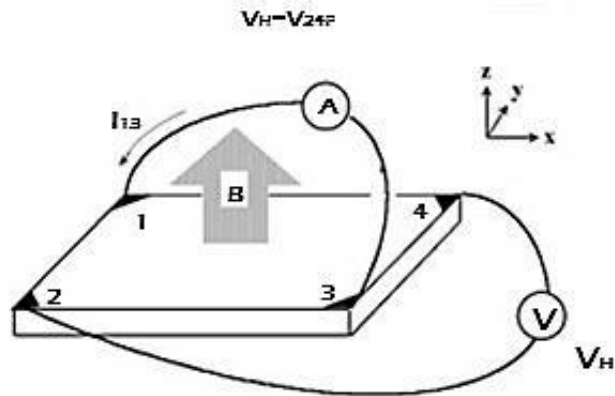


Figura 2. 3 Representación esquemática de la medición del voltaje de Hall cuando la corriente es inyectada por los contactos 1 y 3 (I_{13}) y el voltaje de Hall es medido entre los contactos 2 y 4 con la orientación de campo magnético positiva (V_{24P})

Para determinar el tipo de muestra en el caso de un material semiconductor (n o p) y la densidad laminar de portadores de una manera más precisa se realizan ocho mediciones de voltaje, cuatro con el campo magnético en una orientación (positivo) y cuatro con el campo magnético con la orientación contraria (negativo), y en cada una de ellas se mide los respectivos voltajes V_{24} , V_{42} , V_{13} y V_{31} , para estos dos últimos voltajes la corriente es inyectada entre los contactos 2 y 4. De esta manera se garantizan la homogeneidad de la muestra [3] lo cual es uno de los requisitos en el método de Van der Pauw.

2.3 Propiedades Térmicas

Se entiende como *propiedad térmica* a la respuesta que tiene un material a la aplicación de calor, como el aumento de temperatura y de dimensiones debido a la absorción de energía en forma de calor. La capacidad calorífica, difusividad térmica, conductividad térmica y efusividad térmica son algunas de las propiedades térmicas presentes en los sólidos.

Las propiedades térmicas y ópticas del silicio cristalino han sido estudiadas por técnicas basadas en fenómenos fototérmicos como la técnica fotoacústica [1-3]. Los fenómenos fototérmicos se producen cuando la radiación, es absorbida por un material y transformada en calor mediante procesos de desexcitación no radiativos. El diseño usual de una técnica de medición basada en procesos fototérmicos, consiste de una fuente de radiación con haz

modulado, mismo que se hace incidir sobre una muestra, generando en su interior ondas térmicas. En este punto es importante recalcar que una onda térmica puede interpretarse como la difusión periódica de energía de los portadores y los átomos de la red a través del cristal.

Estas ondas térmicas pueden ser detectadas las cuales, al ser detectadas son transformadas en una señal eléctrica que posteriormente es amplificada. La señal captada por el detector depende no solo del coeficiente de absorción óptico y de la eficiencia de la muestra para convertir la radiación absorbida en calor, sino también de la capacidad que tiene el material para difundir el calor absorbido. La difusividad térmica, α , de un material se define como la razón entre el calor transportado por conducción y la capacidad térmica de una masa unitaria del material. Utilizando la difusividad térmica se puede calcular la conductividad térmica k , que está directamente relacionada con la conductividad eléctrica [5].

La medición de la difusividad térmica es de importancia primordial en la industria de los semiconductores. La disipación de potencia en la microelectrónica y los dispositivos optoelectrónicos es un mecanismo importante que limita su funcionamiento. Por consiguiente el valor de la difusividad térmica de los materiales empleados en estos dispositivos es un parámetro para su optimización [6].

La medición experimental de la difusividad térmica se puede llevar a cabo siguiendo dos metodologías: usando un flujo de calor transitorio [7] o periódico [8]. El método periódico consiste en la medición de las oscilaciones de temperatura generadas en una muestra que se calienta periódicamente. La diferencia de fase entre las dos señales en dos puntos sobre la muestra permite la determinación de α [9].

Entre las técnicas periódicas se encuentra la técnica fotoacústica (FA). El funcionamiento de la técnica se basa en el efecto fotoacústico, que fuera descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell. El efecto consiste en una señal audible emitida por un sólido cuando un haz luminoso incide periódicamente sobre él. Para observar el efecto FA, se deposita la muestra dentro de una cámara sellada herméticamente y se ilumina con un haz de luz modulado. La radiación absorbida por la muestra genera ondas de calor que se difunden hasta el gas

circundante originando de esta manera una señal acústica que es captada por un transductor (micrófono) para obtener una señal eléctrica. La técnica FA es simple, directa y sensible; y desde su implementación en 1977 [10] se han desarrollado varios métodos para medir la difusividad térmica utilizando esta técnica [11-13].

2.3.1 Capacidad Calorífica

Cuando un material sólido es calentado se observa un incremento en su temperatura, lo cual es evidencia de una transferencia de calor. La ***capacidad calorífica*** es una propiedad que indica la habilidad que tiene un material para absorber calor desde una fuente térmica. Cuantitativamente, representa la cantidad de energía necesaria para producir un aumento de una unidad de temperatura. Matemáticamente la capacidad calorífica C se expresa como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (2.16)$$

Donde dQ es la energía requerida para producir un cambio de temperatura dT . Ordinariamente la capacidad calorífica es especificada por mol de sustancia ($J/mol.K$). En cuanto el ***calor específico*** denotado con c_e (en minúscula) es usado para representar la capacidad calorífica por unidad de masa. $J/kg.K$.

Existen dos maneras de medir la capacidad calorífica: a presión constante C_p y a volumen constante C_v . Debido a que la expansión térmica en sólidos es pequeña (comparada con la ocurrida en los gases), la capacidad calorífica a volumen constante es casi igual a la ocurrida a presión constante.

Capacidad calorífica vibracional

En la mayoría de sólidos el mecanismo para asimilar energía térmica es mediante el incremento en la energía vibracional de los átomos. Estas vibraciones se coordinan de tal manera que generan ondas que viajan a través del sólido. Estas ondas, consideradas como ondas elásticas, tienen longitudes de onda corta y frecuencias altas. La energía térmica

vibracional para un material está cuantizada y un cuanto de energía térmica es llamada **fonón**.

En términos de la energía interna el calor específico a volumen constante c_v se define como:

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.17)$$

La contribución vibracional a la energía interna está dada por el producto de la energía de un fonón dado, $\hbar\omega_k(p)$ para la rama p , el número de ocupación de fonones y la densidad de modos de vibración en el espacio k

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_p \int \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_k(p) dk}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(p)}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.18)$$

Donde la integral es tomada sobre los vectores k de la primera zona de Brillouin.

Usando la forma general para la densidad de vibracional de estados, la ecuación (2.18) se puede reescribir como:

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_{k,p} \frac{\hbar\omega_k(p)}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_k(p)}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.19)$$

Para altas temperaturas, $\hbar\omega_k(p) \ll k_B T$, la suma en la ecuación (2.19) puede ser expresada usando el reemplazo $x = \hbar\omega_k(p)/k_B T \ll 1$, lo cual se puede expandir como:

$$\frac{\hbar\omega_k(p)}{e^x - 1} = \frac{\hbar\omega_k(p)}{x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots} \approx \frac{\hbar\omega_k(p)}{x} \left[1 - \frac{x}{2} + \frac{x}{12} \right] \quad (2.20)$$

Usando sólo el primer término de la expansión (2.20), la suma de $\hbar\omega_k(p)/x$ sobre todas los vectores k y p , converge a un valor constante del calor específico:

$$c_v = 3Nk_B = 3R \quad (2.21)$$

Este resultado fue observado por Dulong y Petit, quienes obtuvieron un valor de c_v aproximado de $2.49 \times 10^4 J \text{ kilomol}^{-1} K^{-1}$ para diferentes sólidos elementales.

Capacidad calorífica electrónica.

También existe una contribución electrónica a la capacidad calorífica, ya que éstos pueden ser térmicamente excitados a niveles de mayor energía. La capacidad calorífica electrónica

adicionada al término vibracional, expresan por completo la capacidad calorífica de un sólido, esto es:

$$C_T = C_{electrónica} + C_{fonónica} \quad (2.22)$$

En la mayoría de los casos la contribución electrónica es mucho menor respecto a la contribución vibracional. La contribución electrónica se produce cuando los electrones absorben energía térmica y aumentan su energía cinética, sin embargo, esto sólo es posible para electrones libres. Los electrones libres presentes en el sólido son considerados un gas clásico de N partículas y la energía térmica adquirida es meramente traslacional. En el límite cuando $k_B T \gg \Delta \varepsilon$ (límite de Dulong-Petit), donde $\Delta \varepsilon$ es la energía entre niveles de energía, se espera que la capacidad calorífica sea independiente de la temperatura.

En metales, sólo participan electrones cercanos al nivel de Fermi que hayan sido excitados desde un estado lleno hasta uno vacío, lo que representa una pequeña fracción del número total de electrones. En un semiconductor o un aislante, sólo electrones que hayan sido excitados térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción hacen un aporte a la capacidad calorífica electrónica, pero únicamente una pequeña porción de electrones pueden realizar esta transición, lo que resulta en que el aporte electrónico sea despreciable a temperatura ambiente [14].

2.3.2 Conductividad térmica

Siguiendo la ley de Fourier, la conductividad térmica se define como:

$$k = - \frac{q_x''}{\partial T / \partial x} \quad (2.23)$$

Donde q_x'' es el flujo de calor. Un gradiente de temperatura establecido, el flujo de calor por conducción aumenta con el incremento de la conductividad térmica. Recordando el mecanismo físico asociado con la conducción, se tiene que, en general, la conductividad Térmica de un sólido es mayor que la de un líquido, que a su vez es mayor que la de un gas.

Mecanismos de conducción de calor.

En un material sólido, la conducción de calor se da a través de las vibraciones de la red que se propagan por el material (fonones) y por el movimiento de electrones libres. La

conductividad térmica está asociada con cada uno de estos mecanismos y la conductividad total es la suma de ambas [14]:

$$k = k_f + k_e \quad (2.24)$$

Donde k_f y k_e representan la conductividad térmica de fonones y electrones respectivamente. La energía térmica asociada con las vibraciones de la red es transportada desde zonas que se encuentran a mayor temperatura hacia zonas con temperatura menor, cuando existe un gradiente de temperatura en el material. Los electrones libres por su parte, también participan en la conducción térmica, éstos migran desde regiones calientes del sólido, donde los electrones ganan energía cinética, hacia áreas frías donde transfieren energía cinética a los átomos como consecuencia de colisiones con fonones, otros electrones o imperfecciones del material. La contribución relativa de k_e a la conductividad térmica total aumenta con el incremento de electrones libres en el material [15].

En metales altamente puros, el transporte de calor por electrones es mucho más eficiente que la contribución fonónica ya que existe una gran cantidad de electrones libres y estos no son dispersados fácilmente, además de que tienen altas velocidades. Dado que los electrones libres se están moviendo en el material, no sólo va existir un flujo de calor, también se genera una corriente eléctrica. La relación existente entre estos dos parámetros está enunciada en la ley de Wiedemann-Franz [16]. Sin embargo, la relación general entre la conductividad eléctrica y térmica no se cumple para otros materiales, debido a la menor densidad de electrones libres.

2.3.3 Difusividad Térmica

En el análisis de transferencia de calor, la razón de conductividad térmica a la capacidad térmica específica es una importante propiedad denominada ***difusividad térmica*** α , que tiene unidades m^2/s .

$$\alpha = \frac{K}{\rho c_e} \quad (2.25)$$

La difusividad térmica se encarga de cuantificar la capacidad que tiene un material de transferir energía térmica con respecto a su capacidad de almacenamiento de energía calórica. Si se considera la ecuación de calor (Eq. 2.26), se observa que la difusividad

térmica asigna un valor numérico a la inercia térmica del material, la cual va ser mayores para materiales donde la propagación del calor es mejor.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (2.26)$$

Dado que la difusividad térmica está definida en términos de la conductividad térmica y la capacidad calorífica, podemos usar las ecuaciones 2.22 y 2.24 para reescribir la difusividad térmica total en términos del aporte electrónico y fonónico, así:

$$\alpha_{total} = \frac{k_f + k_e}{\rho(C_{electrónica} + C_{fonónica})} \quad (2.27)$$

Como se discutió anteriormente en la sección 2.3.1, la capacidad calorífica electrónica es despreciable para semiconductores a temperatura ambiente por su bajo aporte respecto a $C_{fonónica}$, por lo cual podemos reescribir la ecuación 2.27

$$\alpha_{total} = \frac{k_f + k_e}{\rho C_{fonónica}} \quad (2.28)$$

Y por separado podemos definir la difusividad térmica de fonones y electrones como:

$$\alpha_f = \frac{k_f}{\rho C_{fonónica}} \quad ; \quad \alpha_e = \frac{k_e}{\rho C_{electrónica}} \quad (2.29)$$

2.3.4 Ondas Térmica

Las ondas térmicas se generan en un sólido, líquido o gas si se presenta fuentes de calor periódicas en el tiempo. La difusión de calor desde una fuente hacia la materia circundante produce una distribución de temperatura oscilatoria en el tiempo y el espacio. Una característica destacada de esta onda de calor u ondas térmicas es la fuerte atenuación de su amplitud con la distancia de la fuente de calor [17].

Considerando un medio homogéneo isotópico semi-infinito cuya superficie es sujeta a un plano de calentamiento armónico, de la forma $(Q_0/2)[1 + \cos(\omega t)]$, donde Q_0 es la intensidad de la fuente, ω es la frecuencia de modulación angular de la fuente de calor y t es el tiempo. Si la superficie de calentamiento se toma para ocupar el plano y $z = 0$, la distribución de temperatura dentro del sólido puede ser obtenida resolviendo una ecuación unidimensional a la ecuación de difusión de calor en x y t [18]:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad x < 0; t > 0 \quad (2.30)$$

Sujeto a las condiciones de frontera que la energía térmica periódica aplicada a la superficie es disipada por conducción en el sólido:

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} = C + \cos(\omega t) = \operatorname{Re} \left[\frac{Q_0}{2} (1 + e^{i\omega t}) \right] \quad x = 0; t > 0 \quad (2.31)$$

El calentamiento se divide en dos partes $Q_0/2$ y $\left(\frac{Q_0}{2}\right) e^{i\omega t}$ donde representa cada una la parte real y la parte imaginaria. Qué DC produce un aumento de temperatura y una AC la modulación térmica respectivamente. Estamos interesados principalmente en la componente AC y omitiremos la componente DC en la solución siguiente. Para resolver la ecuación (2.25) permitiendo asumir que la componente periódico tiene una solución de la forma.

$$T_{(x,y)} = \operatorname{Re}(T_{(x)} e^{i\omega t}) \quad (2.32)$$

De dónde

$$e^{i\omega t} \left(\frac{d^2 T_{(x)}}{dx^2} - \frac{i\omega}{\alpha} T_{(x)} \right) = 0 \quad (2.33)$$

Despreciando el factor de tiempo de la exponencial, la solución general para la dependencia espacial de la temperatura puede escribirse en la forma.

$$T_{(x)} = A e^{-x\sigma} + B e^{x\sigma} \quad \sigma = (1 + i) \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} \quad (2.34)$$

Donde A y B son constantes arbitrarias. Para evaluar estas constantes nosotros notamos que cuando x tiende a infinidad, $T(x)$ debe ser finito y por consiguiente la constante B es cero.

La expresión para A esta evaluada aplicando la continuidad de flujo de las condiciones de la frontera a la superficie de la muestra, en $x = 0$.

$$\frac{Q_0}{2} = -k \frac{\partial T_{(x)}}{\partial x} = -k\sigma (A e^{-\sigma x}) \quad (2.35)$$

De aquí nosotros obtenemos que $A = Q_0 / 2K\sigma$, y la solución completa está dada como[19]

$$T_{(x,t)} = \frac{Q_0}{2k\sigma} e^{-\sigma x + i\omega t} = \frac{Q_0}{2\sqrt{\rho c k \omega}} e^{-x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}} e^{i\left(\omega t - x\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} - \frac{\pi}{4}\right)} \quad (2.36)$$

Propiedades de las ondas térmicas.

De la expresión (2.31) se pueden obtener que las principales características de las ondas térmicas son [20]:

1. Del número de onda $|k| = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}}$ pueden determinarse la **longitud de la onda térmica** y la **velocidad de propagación** de la temperatura máxima o mínima

$$\lambda = \frac{2\pi}{|k|} = \sqrt{4\pi\alpha_s/f}$$

$$v = \lambda f = \sqrt{4\pi\alpha_s f} \quad (2.37)$$

2. De acuerdo a la ecuación (2.27), $I'(x=0, t) = (I_0 / 2) \cos(2\pi f t)$, por lo cual existe un retraso de fase entre el proceso de calentamiento periódico y la respuesta térmica dada por (2.29),

$$\Delta\varphi = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_s}} x + \frac{\pi}{4} \quad (2.38)$$

3. La amplitud de la onda se amortigua fuertemente a una distancia

$$x = \mu = \sqrt{\frac{\alpha_s}{\pi f}} \quad (2.39)$$

4. Ya que la longitud de atenuación de la amplitud μ , llamada **longitud de difusión térmica**, y el cambio de fase varían con la frecuencia de modulación, f puede usarse para realizar inspecciones de profundidad bajo la superficie de muestras sólidas, por lo cual el amortiguamiento en la amplitud y el cambio de fase son las cantidades a medir. Sin embargo, la drástica disminución de la amplitud, ocasionada por el factor de amortiguamiento exponencial, presenta una limitación natural para profundidades de penetración grandes.

Referencias

- [1] B. Donovan, *Elementary Theory of Metals* (Pergamon, New York, 1967), p. 220.
 [2] Van der Pauw, L.J. *Philips Research Reports*, **13**, 1-9 (1958).

- [3] Norma ASTM Resistividad y Hall ASTM F76-86
- [4] G. Benedetto, L. Boarino y R. Spagnolo, *Appl. Phys.* **A 64**, 155 (1997).
- [5] U. Bernini, P. Maddalena, E. Massera y A. Ramaglia, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 210 (1999).
- [6] Ch.K. Sheng, W. Mahmood Mat Yunus, Wan Md. Zin Wan Yunus, Zainal Abidin Talib, Anuar Kassim, *Physica B*, **403**, 2634 (2008).
- [7] F. R. Wiedemann, *Annalen der Physik* , **165** , 497 (1853).
- [8] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* **35**, 333 (1956).
- [9] D.P. Almond, P.M. Patel, *Photothermal Science and Techniques*, Chapman & Hall, 1st Ed, (1996).
- [10] F.A. Mc Donald and F.D. Westel, *J. Appl. Phys.*, **49**, 2313 (1978).
- [11] G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.*, **54**, 2383 (1983).
- [12] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Science Publications, 2nd Ed., (New York 1989).
- [13] H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 43-101 (1988)
- [14] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., 7th Ed., (New York 2007).
- [15] P. Pichanusakorn, P. Bandaru, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **67**, 19, (2010).
- [16] W. Jones, N. H. March, *Theoretical Solid State Physics Volume 1: Perfect Lattices in equilibrium*, Dover Publications Inc. (New York 1985).
- [17] J. A. L. E. Prescott and J. D. Cobine, *J. Appl. Phys.* **42**, 587-601 (1971)
- [18] M. Bertolotti, R. Li Voti, G. L. Liakhov, S. Paoloni, C. Sibilina, *J. Appl. Phys.* **85**, 7 (1999)
- [19] C. K. Patel and A. C. Pam, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 517 (1981)
- [20] Alex Enrique Florido Cuellar, Tesis de Doctrado, Estudio de Propiedades Térmicas y Ópticas en Silicio Poroso Elaborado Mediante Ataque Electroquímico (2009)

Capítulo 3:

Materiales y Métodos

3.1 Preparación de las muestras

Durante la fabricación de las obleas de silicio, éstas son cortadas de un lingote de silicio monocristalino utilizando una sierra de diamante. El ángulo con que se realiza el corte, es elegido de tal manera que coincida con una cara cristalina. La oblea es un disco redondo con cortes rectos que indican la orientación cristalina (ver figura 3.1) y el tipo de impurificación agregada.

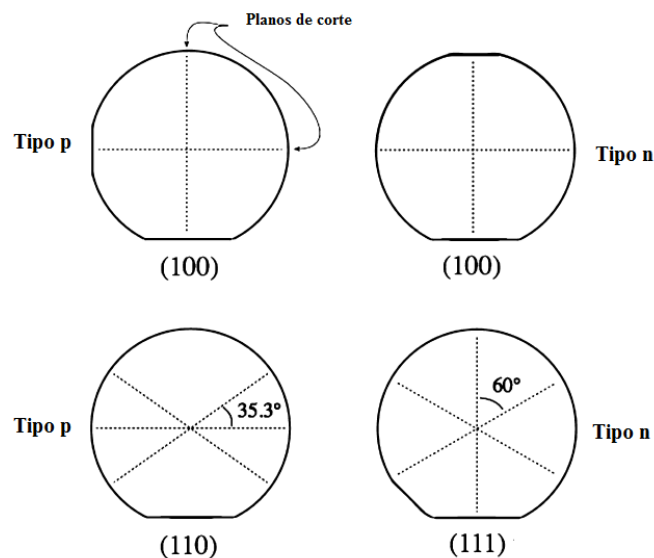


Figura 3. 1 Obleas de Silicio cristalino tipo p y tipo n. Las líneas punteadas indican los planos que se deben seguir al cortar para coincidir con una cara del cristal.

Para el presente estudio se utilizaron obleas de silicio cristalino tipo p, de 100 mm de diámetro, impurificadas con Boro y orientación cristalina (100). Los datos proporcionados por cada fabricante se presentan en la tabla 3.1. Las obleas fueron cortadas en cuadrados de

120 mm de lado utilizando una punta de diamante y siguiendo las líneas de corte de cada oblea.

Clave de muestra	Fabricante	Espesor (μm)	Orientación Cristalina	Resistividad Nominal Ωcm
Si100	UniSil Corporation	517 ± 10	(100)	1-100
Si0.1	Polishing Corporation of America	530 ± 10	(100)	>0.1
Si0.01	Polishing Corporation of America	530 ± 10	(100)	>0.01
Si0.005	Polishing Corporation of America	530 ± 10	(100)	<0.005

Tabla 3.1 Información proporcionada por el fabricante para cada una de las obleas de silicio cristalino empleadas en este estudio.

Para retirar posible material orgánico en las muestras se realizó el estándar de limpieza RCA-1 [1], posterior a su secado las muestras fueron sumergidas en una solución acuosa 3:1 de ácido fluorhídrico al 48% y etanol, durante medio minuto y secadas en vacío. Este procedimiento se sigue para remover el óxido presente en las muestras antes del depósito de los contactos eléctricos.

3.1.1 Realización de Contactos Óhmicos

En orden de tener mayor precisión al usar el método de Van der Pauw, se hace necesario formar contactos Óhmicos entre el semiconductor y las puntas que censan las caídas de voltaje al inducir la corriente. Para ello se deposita un metal sobre el silicio de tal manera que no exista una unión rectificante entre el semiconductor y el metal.

Para muestras altamente impurificadas ($\rho < 0.1 \Omega cm$), los contactos se realizaron utilizando únicamente pintura de plata y un tratamiento térmico en atmosfera de argón a 850°C durante 1 hora para garantizar que la plata se difunda en el semiconductor. En cuanto a las muestra proveniente de obleas menos impurificadas ($\rho > 0.1 \Omega cm$) se evaporó

aluminio previamente al depósito de la pintura de plata y en este caso el tratamiento térmico fue realizado a 600°C, en atmosfera de argón durante una hora [2].

En la figura 3.2A se puede apreciar el resultado final después del tratamiento térmico para una muestra poco impurificada, con contactos realizados con aluminio evaporado y pintura de plata. En la figura 3.2B se observa la relación corriente voltaje obtenida usando el método de las cuatro puntas, para un rango de corriente desde -5 a 5 mA, para los dos tipos de contactos antes mencionado, en ambos casos se obtuvo un contacto no rectificante en el mismo rango de corriente.

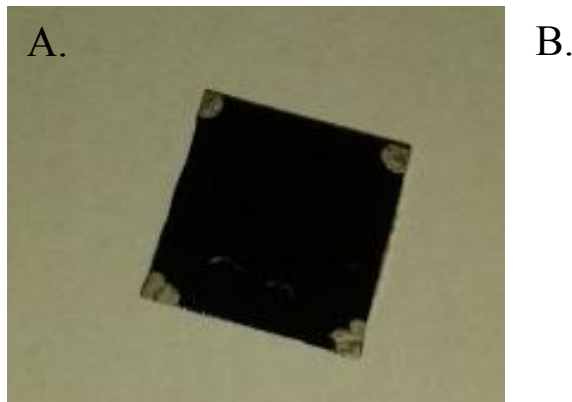


Figura 3.2A) Contactos eléctricos de aluminio y plata después del tratamiento térmico. B) Gráficas I-V para contactos utilizando aluminio evaporado y pintura de plata (cuadrados) y usando sólo pintura de plata (círculos).

3.2 Medidas de Resistividad y Hall

El sistema de medición de resistividad y Hall implementado en el laboratorio de Radiometría del CFATA UNAM, cuenta con diferentes instrumentos de medición de la marca Keithley y un magneto permanente de la marca Ecopia de 0.56 Teslas. La figura 3.3 muestra un diagrama esquemático del sistema de medición.

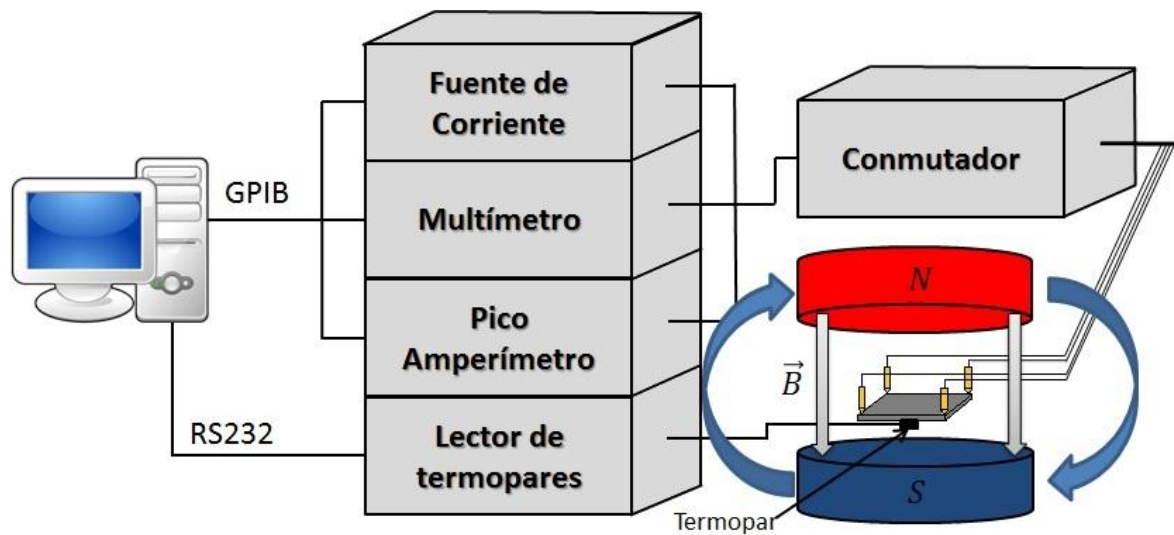


Figura 3.3 Diagrama esquemático sistema de medición de Efecto Hall y resistividad
 Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada UNAM

El equipo de medición está conformado por un conmutador Keithley 7001, que cuenta con una tarjeta matrixswitch 7012-C, la cual consta de 4 renglones y 10 columnas. A los renglones de la tarjeta están conectados una fuente de corriente Keithley 6221, un multímetro Keithley 2000 y un pico amperímetro 6485 del mismo fabricante. Los cables provenientes de las cuatro puntas de oro que están en contacto con la muestra se encuentran soldados a las columnas de la tarjeta. Con este sistema de renglones y columnas es posible conmutar la inyección de corriente (dos puntas) y la medición de voltaje (dos puntas) en sentido horario. Adicionalmente, el sistema también cuenta con un lector de termopares, el cual censa los cambios de temperatura en la muestra; esto para garantizar que la inyección de corriente no aumente drásticamente la temperatura de la muestra. La adquisición de datos y el control del sistema es realizado mediante una tarjeta GPIB fabricada por National Instruments y el software de control está implementado en LabVIEW.

Una de las grandes ventajas con las que cuenta este equipo es un magneto permanente, lo que disminuye el error en las medidas. El imán de 0.5T posee un campo magnético estable, a diferencia de lo que ocurre con el campo generado por un sistema de bobinas donde la inducción de campo puede variar con la temperatura a la que se encuentran las bobinas. El rango de funcionamiento del equipo está condicionado al nivel máximo y mínimo de inyección de la fuente de corriente. Adicionalmente, su resolución depende de la resolución

del multímetro usado. Para los instrumentos actuales se pueden realizar mediciones con corrientes desde 1 nA hasta 100 mA y medir voltajes desde 10^{-4} mV hasta cientos de volts. Con esta combinación de fuente de corriente y multímetro se pueden realizar mediciones en un amplio rango de resistividades, aunque se podría extender significativamente el rango de operación del equipo si se trabaja con un nanovoltímetro.

Dado que se quería tener un análisis más detallado del comportamiento eléctrico de las muestras en función de la temperatura, se fabricó un dedo frío que se adaptara al equipo de medición existente. Los detalles del diseño y la implementación de dicho aditamento se encuentran en la sección 4.1 del presente trabajo.

3.3 Fotoacústica

3.3.1 Montaje Experimental

En la figura 3.4 se muestra el montaje experimental de la celda fotoacústica utilizada para realizar estudios de difusión de calor en sólidos. El láser utilizado para estas pruebas fue un láser súper band-gap con una longitud de onda de 450nm , que cuenta con un modulador electrónico el cual está acoplado con el amplificador lock-in (modelo SR830, Stanford ResearchSystem). El haz de luz incide perpendicularmente sobre la muestra la cual previamente se ha colocado sobre la celda fotoacústica adherida con grasa de vacío. La señal FA generada es capturada y filtrada, con la frecuencia de referencia del modulador, mediante el amplificador lock-in, los barridos de frecuencia se realizaron entre 15 y 1000Hz. Finalmente, la señal filtrada es registrada por un computador, obteniendo un archivo de datos de la amplitud y la fase de la señal FA en función de la frecuencia de modulación.

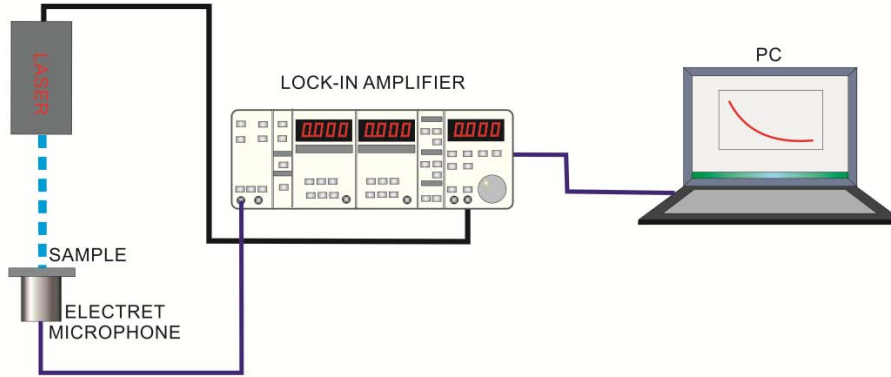


Figura 3.4 Diagrama esquemático sistema para determinar la difusividad térmica en muestras sólidas.

3.3.1 Análisis señal fotoacústica

La fluctuación de presión resultante dentro de la cámara de gas puede ser calculada usando el modelo de difusión térmica de Rosencwaig and Gersho [3], utilizando la simplificación para el régimen térmicamente opaco [4](ecuación 3.1).

$$V_{OPC} = \frac{A}{f} e^{-\sqrt{f/f_c}} \quad (3.1)$$

Donde V_{OPC} es la función experimental y A es una constante que contiene los parámetros geométricos, propiedades térmicas del gas, intensidad del haz de luz y temperatura ambiente [5]; f es la frecuencia del barrido y f_c es la frecuencia de corte, que separa térmicamente grueso y delgado. La frecuencia de corte está correlacionada con la difusividad térmica α y el espesor de la muestra l siguiendo la ecuación 3.2, y es obtenida numéricamente.

$$\alpha = \pi l^2 f_c \quad (3.2)$$

Cuando un haz láser con energía mayor a la brecha de energía incide sobre la superficie de una muestra semiconductor, electrones de la banda de valencia son promovidos a la banda de conducción, y estos pueden moverse a través del cristal por un proceso de difusión, transmitiendo energía térmica de un lugar a otro. Los fonones, por su parte, son generados por las relajaciones no radiativas del cristal. El punto clave para separar la contribución de fonones de la parte electrónica se realiza garantizando que el haz del láser (súper bandgap en este caso) se absorba en la superficie del cristal y no en el volumen. Si se garantiza que la luz será absorbida en la superficie del material, no existirán procesos de generación de

pares electrón-hueco en el volumen y todo el calor ganado por el material en la superficie será difundido a través de vibraciones de la red. De esta manera se obtiene la difusividad térmica debida mayormente a fonones α_f . Para garantizar que la luz es absorbida en la superficie, se realizaron pruebas de transmitancia utilizando un espectrofotómetro de UV-Vis, para esto, diferentes pinturas fueron probadas sobre vidrios en los que se hizo un barrido entre 400 y 500 nm para ver su transmisión. Para las pruebas de fotoacústica, se utilizó la pintura con mayor absorción: negro mate.

Por otra parte si la superficie del semiconductor es expuesta al haz, se generarán pares electrón-hueco, capaces de transmitir calor y al mismo tiempo se generarán vibraciones de red que difundirán la energía térmica. Si se realiza la medición con la superficie sin ser recubierta se obtiene la difusividad térmica total α_{total} .

3.4 Determinación del calor específico

Cuando la muestra a estudio es expuesta a la radiación modulada, la muestra absorbe parte de la radiación, y la transforma en calor. El calor en la muestra tiene dos destinos, una parte es absorbida por el material elevando su temperatura y la otra parte se propaga por la muestra en la dirección opuesta al gradiente de temperatura con una rapidez caracterizada por la difusividad térmica (α). La cantidad de calor absorbida está determinada por el calor específico por unidad de volumen (ρc). Cuando ρc es mayor, el calor absorbido también lo es, es decir hay un mayor amortiguamiento de la onda térmica, por lo tanto α es menor [6].

La capacidad calorífica por unidad de volumen puede ser determinada por el método de relajación térmica, para ello se implementó un sistema como el que se muestra en la figura 3.5. En él, un termopar hace contacto con la muestra en el lado opuesto a la incidencia de la fuente de excitación, que en este caso se usa un láser enfocado mediante una lente gradium con el fin de iluminar toda el área de la muestra homogéneamente. Las muestras son colocadas dentro de una cámara en la que se realiza vacío mediante una bomba mecánica, para de esta manera minimizar la convección y conducción de las muestras [7], garantizando que la transferencia de calor se realice por radiación. En este experimento se

usa un láser azul de 450 nm y un lector de termopares conectado a un sistema informático para la obtención de los datos.

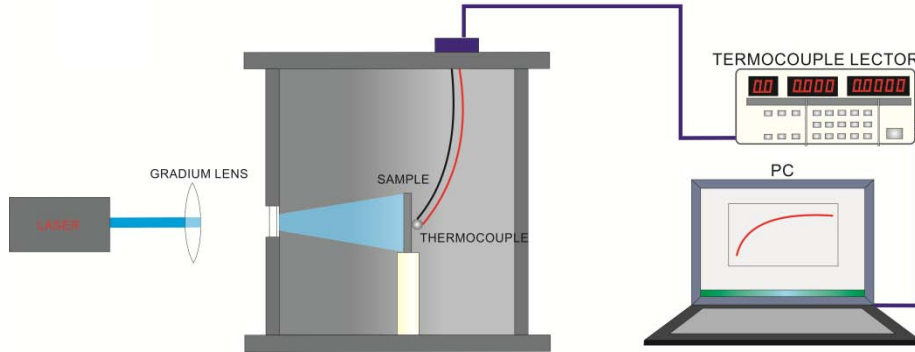


Figura 3.5 Diagrama esquemático sistema para determinar capacidad calorífica por unidad de volumen (ρc).

3.4.1 Obtención de ρc

La variación de la temperatura debida a la excitación laser está dada por

$$\Delta T(t) = \frac{P_0}{\eta} \left(e^{-t/\tau} \right) \quad (3.3)$$

Y τ está relacionado con la capacidad calorífica por la ecuación 3.4

$$\rho C = \frac{8\tau\epsilon\sigma T_0^3}{l} \quad (3.4)$$

Donde ϵ es la emisividad térmica, la cual es considerada 1 en este caso porque las muestras están pintadas de negro, σ es la constante de Stefan-Boltzmann, T_0 es la temperatura inicial y l es el espesor de la muestra [8].

Se debe mencionar que esta prueba únicamente se realizó con las muestras pintadas, esto para garantizar que la emisividad térmica sea cercana a 1 y también porque como se mencionó en la sección 2.3.1 la $\rho C_{electrónica}$ es despreciable comparada con la de fonones.

Ya que podemos medir α_{total} y α_f por separada y también $\rho C_{fonónica}$; se usan las ecuaciones 2.28 y 2.29 para calcular k_f y k_e

3.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es el análisis de la luz dispersada por una muestra en colisiones inelásticas. Al irradiar una material con luz monocromática, el haz dispersado tiene componentes con un corrimiento de frecuencia característico, este efecto se debe a la creación o aniquilación de excitaciones elementales en la muestra (fonones). El efecto es inherentemente ineficiente y su intensidad se encuentra por debajo de 10^{-10} veces la intensidad del haz incidente. En los primeros años, las limitaciones en la intensidad y estabilidad de las fuentes de luz existentes, así como el problema de detectar señales débiles hizo de la espectroscopia Raman una técnica difícil y fue hasta el surgimiento de fuentes láser y espectrómetros más sensibles que tomo auge[9].

El amplio uso hoy en día de la espectroscopia Raman se debe a su habilidad de analizar una extensa variedad de propiedades. Es utilizada por ejemplo para identificar materiales, para estudiar composición química, perfección cristalina, orientación cristalográfica, deformaciones o esfuerzos en la red, cantidad de dopantes y campos eléctricos en las superficies e intercapas. Además, el análisis se realiza de manera no destructiva y sin el requerimiento de una preparación especial de muestras.

En la técnica de espectroscopía Raman se hace incidir un haz de frecuencia ν_0 . La luz dispersada con frecuencia igual que la incidente se denomina de Rayleigh. La porción dispersada inelásticamente se denomina dispersión Raman. Si el fotón dispersado tiene frecuencia menor al incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, y se obtiene un fotón dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ (dispersión Raman-Stokes), si el fotón incidente tiene una frecuencia mayor a la incidente ($\nu_0 + \nu_r$) se produce una dispersión Raman anti-Stokes. Cada material tiene un conjunto de valores ν_r característico de su estructura poli atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que lo forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representado la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado. Las bandas Raman Stokes son originadas por moléculas en estado vibracional base, mientras que las anti-Stokes son originadas en moléculas en estado vibracional excitado [10].

Los estudios de espectroscopía Raman fueron realizados usando un microespectrometro Labram (Senterra, Bruker). Un filtro de muesca separa la señal Raman de la excitación láser y la señal Raman fue procesada por un espectrógrafo equipado con un detector CCD refrigerado por aire. La frecuencia de excitación ν_0 se obtiene de un láser de helio-neón (785 nm) con una potencia de 25 mW.

3.6 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es uno de los métodos más utilizados para identificar materiales a través de su estructura cristalina. La técnica se basa en los principios generales de la difracción de las ondas electromagnéticas al pasar a través de un material cristalino, donde la red cristalina hace las veces de rejilla de difracción.

Un patrón típico de difracción de rayos X se obtiene al hacer un barrido del ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación difractada por la muestra mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un solo pico angosto, indica que la muestra es monocristalina. La presencia de más de un pico indica la presencia de más de un cristal (muestra policristalina), mientras que los picos demasiado anchos indican que el material es amorfo.

La técnica de difracción de rayos X fue usada en las muestras para determinar los cambios en la calidad cristalina entre especímenes. Las muestras fueron pulverizadas previamente a su análisis, que se realizó en un difractómetro de rayos X Rigaku Ultima IV operando a 40 KV, 30 mA, con radiación de longitud de onda $Cu K\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$. Los difractogramas se obtuvieron a partir de 5° a 80° en una escala 2θ con un tamaño de paso de 0.02° . El ancho total a media altura (FWHM) y la calidad cristalina, se obtuvieron mediante el análisis de los patrones usando el paquete de software MDI Jade 5.0 (versión gratuita).

Referencias

- [1] W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Rev.* **31**, 187 (1970).
- [2] H. Vargas, and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* **161**, 43 (1988).
- [3] A. Rosencwaig, A. Gersho. *J.Appl. Phys*, **47**, (1976).
- [4] D.T. Dias, V.C.Bedeschi, A. Ferreira da Silva, O. Nakamura, M.V. CastroMeira, V.J. Trava-Airoldi, *Diamond & Related Materials*, **48**, 1–5 (2014).
- [5] S. Bribiesca, R. Equihua and L. Villaseñor, *J. of the Eur. Ceramic Soc.*, **19**, 1979 (1999).
- [6] E Marin, J Marín-Antuña, P DíazArencibia, *Eur. J. Phys.*, **23**, 523 (2002).
- [7] M. V. Marquenzini, N. Cell, A. M. Mansanares, H. Vargas, L. C. M. Miranda, *Meas. Sci. Technol.*, **2**, 396(1991).
- [8] Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou, *Thermophysical properties of matter*, Plenum, (New York 1970).
- [9] D.C. Harris, M.D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*, Oxford University Press, (1978).
- [10] D. A. Long, *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, Wiley, (Chichester 2002).

Capítulo 4:

Resultados

4.1 Caracterización eléctrica

4.1.1 Diseño e implementación de un dedo frío para mediciones de resistividad y Hall a bajas temperaturas.

En semiconductores cristalinos y homogéneos las medidas a bajas temperaturas son necesarias para localizar con mayor precisión los niveles de impurificación. Un claro ejemplo es el caso del Silicio cristalino, tanto tipo p como tipo n, cuyo comportamiento a bajas temperaturas viene siendo ampliamente estudiado desde 1949 [1,2]. En esta sección se describe la implementación de un aditamento para realizar mediciones de resistividad eléctrica, movilidad de Hall y densidad de portadores a bajas temperaturas (dedo frío) en el sistema de medición de Efecto Hall y resistividad existente en el laboratorio de Radiometría del CFATA, UNAM. Con este aditamento se pueden realizar mediciones de Hall desde 90 hasta 300 K.

Implementación del dedo frío

El dedo frío consta de dos piezas: un cilindro interior elaborado a partir de un tubo de cobre y una carcasa cilíndrica exterior de mayor diámetro constituida por dos piezas fabricadas en nylamind (Figura 4.1A). El cilindro de cobre se encuentra cerrado por una tapa de cobre en cada uno de sus extremos, una de ellas es de un diámetro mayor y mediante un o'ring se realiza un sello hermético entre la pieza de cobre y la carcasa exterior. En la tapa inferior del

cilindro se introdujo una placa de cobre rectangular que luego fue soldada para hacer las veces de porta muestras. La carcasa exterior cuenta con dos llaves (Figura 4.1B) las cuales van conectadas a un medidor de presión y a una bomba mecánica, esto para hacer vacío entre la carcasa y la pieza de cobre. El descenso de la temperatura se realiza agregando nitrógeno líquido al tubo de cobre. El vacío dentro de la carcasa de nylamind además de aislar térmicamente el dedo frío, también evita la condensación de agua sobre la muestra y posibles cortos circuitos entre los electrodos. A medida que se lleva el proceso de termalizado la temperatura en el portamuestras desciende y gracias al aislamiento la temperatura se mantiene estable para realizar mediciones.

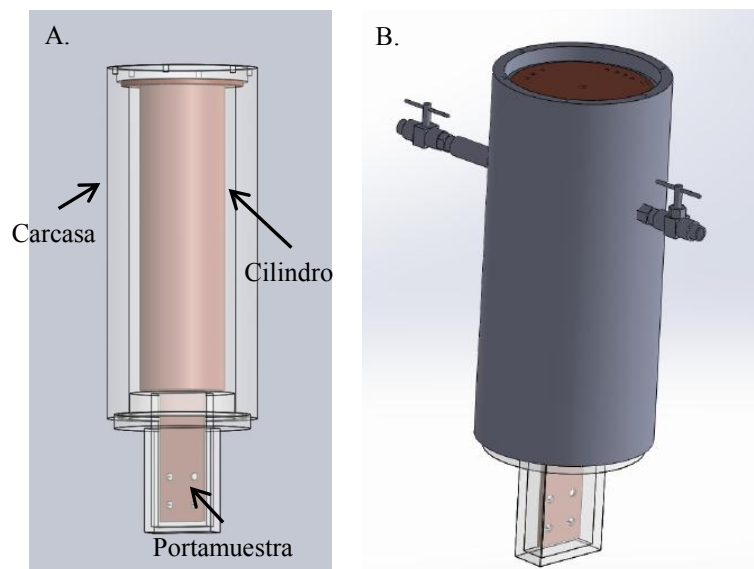


Figura 4.1 Diagrama esquemático dedo frío. A) Muestra la Carcasa exterior en nylamind y cilindro interno de cobre. B) Se aprecia el aditamento completo con las llaves para realizar el vacío.

El cilindro de cobre está hecho a partir de un tubo de cobre de 65 mm diámetro y 210 mm de largo. Las tapas circulares y el portamuestras rectangular se obtuvieron de una placa de cobre de 3 mm de espesor. La tapa superior tiene un diámetro de 100 mm y en ella se hicieron las perforaciones necesarias para la entrada del nitrógeno, los cables de las 4 puntas, dos termopares y dos cables para una resistencia que permita el calentamiento de la muestra (Figura 4.2 A), para formar un sello hermético los cables fueron recubiertos con una resina epóxica especializada para sellos de vacío (Torr Seal). La tapa inferior tiene un diámetro de 63 mm y en esta se hicieron las perforaciones para el porta muestras, la cual

se realiza unos milímetros fuera del centro, esto para que la muestra puesta sobre el portamuestras coincida con el centro (Figura 4.2 B). En la figura 4.2 C, se muestra la pieza de cobre armada con el portamuestras, el cual fue soldado con 40 mm dentro del cilindro, esto para tener suficiente masa en contacto con el nitrógeno líquido y permitir un enfriamiento más rápido; mientras que en el otro extremo (extremo visible) se le realizaron 4 perforaciones para atravesar tornillos de teflón que sostienen los cuatro electrodos de oro que están en contacto con la muestra. Para evitar que la muestra esté en corto circuito con la placa de cobre, se colocó una capa delgada de una resina epóxica, permitiendo así la conducción térmica pero evitando la conducción eléctrica entre el cobre y la muestra.

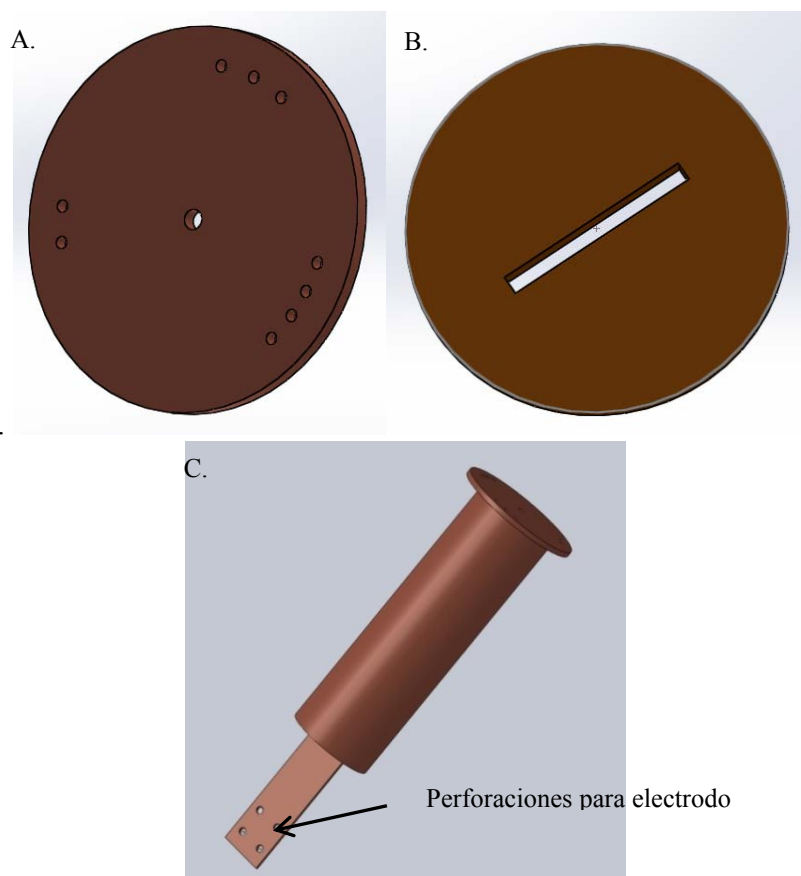


Figura 4.2 Diagrama esquemático tapas de la pieza de cobre. A) Tapa superior. B) Tapa inferior. C) Pieza de cobre completa.

Los cuatro electrodos de oro están soldados a cables que están conectados a las columnas de la tarjeta matrixswitch 7012-C (ver sección 3.2). Para censar la temperatura fue instalado un termopar tipo K del otro lado del portamuestras a la misma altura de la muestra, para

ellos se usó la misma resina epóxica usada para realizar el aislamiento eléctrico de la muestra y de esta manera tener una medida confiable de la temperatura en la muestra.

Comparación de mediciones a temperatura ambiente

En la figura 4.3 se presenta el portamuestras fabricado por ECOPIA con el que contaba el equipo de fábrica. Para verificar el correcto funcionamiento del nuevo dedo frío, se realizaron mediciones de resistividad eléctrica y el coeficiente de Hall obteniendo de esta manera la movilidad de portadores a temperatura ambiente usando el portamuestras fabricado por ECOPIA y el implementado en el laboratorio.

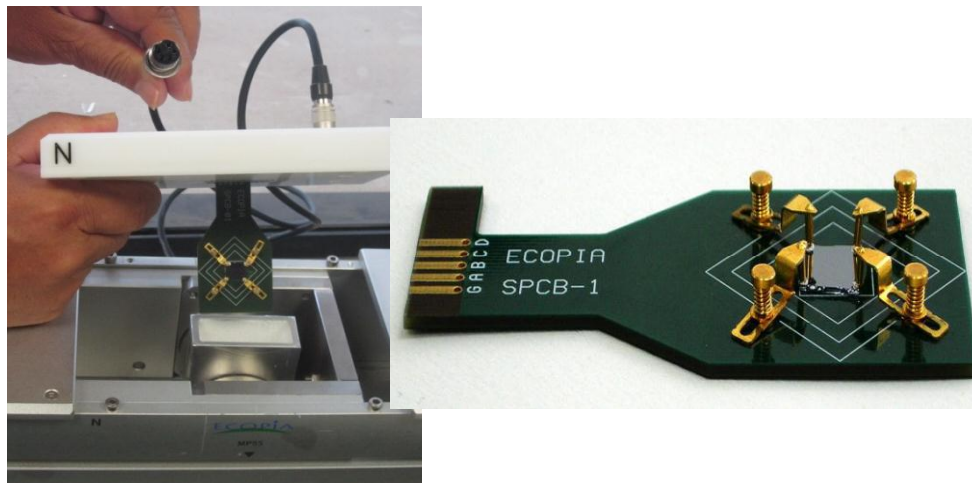


Figura 4.3 Fotografías portamuestras fabricado por ECOPIA

Para las pruebas se utilizaron muestras de cada una de las obleas enumeradas en la tabla 3.1. Las mediciones se realizaron por triplicado y se compararon los valores promedio usando cada portamuestras, los resultados se muestran en la tabla 4.1, donde $\rho_{nominal}$ corresponde a la resistividad dada por el fabricante, ρ_{ecopia} y μ_{ecopia} corresponden a la resistividad y la movilidad de portadores medida usando el portamuestras fabricado por ECOPIA, y finalmente ρ_{fata} y μ_{fata} corresponde a las mediciones realizadas con al aditamento fabricado en el CFATA.

Nombre	$\rho_{nominal}$ ($\Omega \text{ cm}$)	ρ_{ecopia} ($\Omega \text{ cm}$)	μ_{ecopia} ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	ρ_{fata} ($\Omega \text{ cm}$)	μ_{fata} ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)
Si100	1 – 100	63.2475	487.2720	60.1212	467.6315
Si0.1	> 0.1	0.1579	488.33748	0.1521	470.4625
Si0.01	> 0.01	0.0140	217.32991	0.0134	208.3765
Si0.005	< 0.005	0.0037	206.0268	0.0034	194.0032

Tabla 4.1 Comparación de los valores de resistividad y movilidad de portadores obtenidos usando el porta muestras ECOPIA y el fabricado en CFATA

Como se puede observarse en la tabla 4.1, la diferencia entre los dos portamuestras no es significativa, ya que no supera el 5% en ninguno de los casos.

4.2 Estudio de Propiedades Térmicas

4.2.1 Difusividad térmica

Como se discutió anteriormente la difusividad térmica tiene tanto una componente electrónica como una fonónica. Siguiendo el procedimiento expuesto en la sección 3.3, si la muestra es expuesta directamente a la radiación incómoda que tiene una energía superior a la brecha prohibida, ocurre una promoción de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Desde el punto de vista físico los nuevos portadores generados por la interacción con la radiación electromagnética pueden difundirse en el espacio real, desde lugares más calientes a lugares más fríos del cristal. En este movimiento a través del cristal interactúan con la red y pierden energía a medida que se difunden. Al mismo tiempo que los portadores viajan por la red, esta misma vibra, de tal manera que la vibración viaja a través del cristal (fonones) transportando energía térmica. Por lo tanto la onda térmica tiene una contribución electrónica y fonónica. Es de fundamental importancia en este punto recalcar que la difusividad térmica calculada a partir de medidas de fotoacústica corresponde a la difusividad térmica total del material.

Para las medidas de difusividad térmica se usó una muestra de cada resistividad, siguiendo procedimiento expuesto en la sección 3.3.1 se obtuvieron los valores de difusividad térmica

de cada muestra. Dado que la difusión de impurificaciones al momento de fabricar las obleas de silicio no es homogénea [3] en este estudio se utilizó una muestra de cada resistividad, pero realizando tres mediciones de cada una de ellas, procurando medir siempre la misma zona de la muestra.

En la figura 4.4 se muestran los valores promedio de la difusividad térmica total en función de la resistividad. A diferencia de trabajos realizados anteriormente por Rodriguez et al 2000 [4] donde se usaron valores nominales de la resistividad, en este trabajo de tesis fueron medidos los valores de la resistividad para cada una de las muestras. Se observa que la difusividad térmica disminuye a medida que aumentan las impurezas en el silicio, lo cual corresponde con resultados reportados anteriormente [5,6], pero para la muestra *Si0.005* cuya resistividad es de $0.00346 \Omega \text{ cm}$, lo que corresponde a una densidad de portadores de $N_D = 2.04 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, muestra un comportamiento fuera del patrón. Lo cual es consecuencia de su alto nivel de impurificaciones (semiconductor degenerado), lo cual se verificó realizando medidas a bajas temperaturas del coeficiente de Hall, el cual no cambia a pesar del cambio de temperatura.

Figura 4.4 Difusividad térmica total en función de la resistividad eléctrica.

Gracias a la versatilidad de la técnica fotoacústica, es posible separar cada componente de la difusividad térmica. Para ello se recubrieron las muestras con pintura negra mate, para de

esta manera provocar que toda la radiación incidente se absorba en la superficie de la muestra y así impedir la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, con lo cual la señal fotoacústica obtenida sólo es generada por la componente vibracional del material. En la figura 4.5 se observan los valores promedio de la difusividad térmica de fonones. En ella se observa cómo la difusividad térmica disminuye a medida que aumentan las impurezas en el material y que a excepción de la muestra que presenta un alto nivel de impurezas, la difusividad térmica de fonones es mayoritaria. Cabe mencionar que estas muestras presentan niveles significativos de impurezas por lo cual su aporte vibracional a la difusividad térmica no es tan alto, también se debe tener en cuenta que su proceso de fabricaciones existen diversos factores que pueden introducir defectos en la calidad cristalina, por lo cual en este trabajo se estudiarán las calidades cristalinas de las muestras utilizando las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopia Raman.

Figura 4.5 Difusividad térmica de fonones en función de la resistividad eléctrica.

4.2.2 Calor específico por unidad de volumen

Al igual que la difusividad térmica, el calor específico también tiene dos componentes: una electrónica y otra fonónica, lo cual se puede observar con facilidad a bajas temperaturas. A

medida que la temperatura aumenta, también lo hacen las vibraciones de la red, lo que favorece la acumulación de la energía térmica por fonones y a temperatura ambiente la componente electrónica es despreciable con respecto a la parte vibracional. Siguiendo el procedimiento expuesto en la sección 3.4 para determinar el calor específico por unidad de volumen (ρc), se obtuvieron los valores de ρc para las muestras estudiadas en la subsección anterior.

La figura 4.6 muestra los valores promedio de tres mediciones realizadas para cada resistividad. Se observa que existe una disminución en el calor específico a medida que aumenta la densidad de portadores.

Figura 4.6 Calor específico por unidad de volumen en función de la resistividad eléctrica.

4.2.3 Conductividad Térmica

Conociendo la difusividad térmica y el calor específico por unidad de volumen, y utilizando la expresión (2.25) es posible calcular la conductividad térmica. Siguiendo la metodología expuesta en el presente trabajo se puede obtener los valores de conductividad térmica total y la componente fonónica por separado; los cuales se muestran en las figuras

4.7 y 4.8 correspondientemente. Se observa que casi el 50% de la conductividad termia total es aportado por fonones, lo cual corresponde a lo reportado por Regner et al [6], quienes atribuyen que el $40 \pm 5\%$ de la conductividad térmica del silicio cristalino es debida a fonones con camino libre medio mayores a un micrómetro.

Figura 4.7 Conductividad térmica total en función de la resistividad eléctrica.

Figura 4.8 Conductividad térmica de fonones en función de la resistividad eléctrica.

4.3 Estudio de calidad cristalina

4.3.1 Difracción de Rayos X

La difusividad térmica y la capacidad calorífica dependen fuertemente de la estructura cristalina y cambia a lo largo del proceso de crecimiento y pulido del cristal. Un importante parámetro para tomar en cuenta cuando las propiedades térmicas de un material son estudiadas es la calidad cristalina. Este parámetro, como se mencionó anteriormente no sólo depende del proceso de crecimiento del cristal, sino también del pulido y tratamiento térmicos posteriores ocurridos en la muestra.

La calidad cristalina puede ser determinada utilizando difracción de rayos X, mediante el análisis de los cambios en el FWHM del pico más intenso. El FWHM revela la existencia de cristales con diferentes tamaños, que en el caso de muestras con diferentes concentraciones de impurezas, por supuesto, son diferentes. En este estudio se usó difracción de rayos X por la técnica de polvos para determinar la calidad cristalina de cada de las cuatro muestras estudiadas. Para ello las muestras estudiadas fueron molidas y pasadas por la malla 200. En la figura 4.9 se muestran todos los picos de difracción correspondientes al silicio identificado con el PDF #75-0589. El pico más intenso en este patrón de difracción corresponde al (111).

Figura 4.9 Espectro de difracción de Rayos X para las muestras en polvo.

Para calcular la calidad cristalina el software con el que se realizan las mediciones, cuenta con un programa (socobin 2) para el cálculo de los anchos de pico quitando la contribución $K_{\alpha 2}$. La figura 4.10, muestra el pico con esta contribución es importante aclarara que no es tomada en cuenta esta contribución para el cálculo del FWHM.

Figura 4.10 Pico con mayor intensidad obtenido en el espectro de rayos X

De acuerdo a los valores de difusividad térmica mostrados anteriormente es de esperarse que el FWHM decrezca a medida que la resistividad aumenta, ya que la densidad de impurezas aumenta la presencia de defectos en la red cristalina. La figura 4.11 muestra los resultados obtenidos para el FWHM, en ella se observa cómo aumenta a calidad cristalina a medida que la densidad de portadores disminuye en las muestras, pero también se observa como la muestra fabricada por UniSil Corporation tiene un comportamiento fuera del patrón. En este punto es importante recordar que en el proceso de fabricación y manipulación de los obleas de silicio existe muchos parámetros externos que pueden modificar la calidad cristalina y esto puede explicar el comportamiento inusual para la muestra correspondiente a la mayor resistividad.

Figura 4.11 FWHM calculado a partir del pico de mayor intensidad del espectro de rayos X.

4.3.1 Espectroscopía Raman

La difracción de rayos X por la técnica de polvos como se mostró da información directa del estado de la estructura cristalina debido a la inclusión de boro, como se constata la calidad cristalina depende de factores intrínsecos como el número de portadores como se demostró que el incremento de estos disminuye la calidad cristalina y de factores externos como lo es la técnica de crecimiento. Estos valores de FWHM corresponden a valores promedio de toda la muestra estudiada. Como se mencionó antes de pulverizar las muestras se realizó un análisis de Raman para tres puntos localizados en el centro de la muestras.

A diferencia de rayos X, la espectroscopía Raman nos da información de las vibraciones de la red en las muestras. Para este análisis se escogió el pico correspondiente al enlace Si-Si (Figura 4.12). El FWHM de este pico también trae información sobre la estructura porque los fonones son las vibraciones cuantizadas de la red. Es de esperarse considerando únicamente la contribución de portadores que este parámetro del pico Si-Si aumente si la densidad de portadores aumente.

Figura 4.12 Pico de mayor intensidad espectroscopía Raman, correspondiente a uno de los sitios muestreados.

Figura 4.13 FWHM promedio calculado a partir del pico de mayor intensidad espectroscopía Raman

La inclusión de boro en la red, considerando que no existe B-B implica la formación de pares Si-B con masa menor para el boro que afecta como se mostró en el análisis de rayos X (figura 4.11) la calidad cristalina y la función de dispersión fonónica, dando como

consecuencia un ensanchamiento en el pico de Raman (figura 4.13). En este punto cabe mencionar que los comportamientos del FWHM obtenido de los espectros de DRX y Raman se corresponden y en los dos se observa un comportamiento fuera del patrón para la muestra más resistiva, pero no muy alejado a localidad cristalina de las demás muestras.

Si se toma en cuenta las tres muestras fabricadas por el mismo fabricante (Polish Corporation of America), puede observarse una disminución en su calidad cristalina a medida que aumentan las impurificaciones agregadas y también puede observarse como tanto su conductividad como difusividad térmica fónica aumenta conforme su calidad cristalina mejora, comportamiento que es natural ya que entre mejor sea la calidad del cristal más larga será la difusión de fonones. Para el caso de muestra fabricada por UniSil Corporation la calidad cristalina resulto ser la peor tanto por DRX como por Raman, y aunque su difusividad y conductividad térmica se corresponde con el patrón se observa que sus valores totales son bajos comparados con lo reportado en la literatura.

Referencias

- [1] Canali, C., F. Nava, and L. Reggiani, *Hot electron transport in semiconductors*, Springer-Verlag,(Berlin, 1985).
- [2] Baccarani, G. and P. Ostoja, *Solid State Electron.* **18**, 6 (1975) 579-580.
- [3] Rodriguez, M. E., Garcia, J. A., A. Mandelis. *Appl. Phys.* **74**, 17 (1999) 2429-2431
- [4] M. E. Rodriguez, A. Mandelis, G. Pan, L. Nicolaidis, J. A. Garcia, and Y. Riopel, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 687 (2000)
- [5] Shanks, H. R., P. D. Maycock, P. H. Sidles, and G. C. Danielson, *Phys. Rev.* **130**, 5 (1963) 1743-1748
- [6] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J.H. McGaughey and J. A. Malen, *Nature Communications*, **4**, (2013).

Capítulo 5:

Conclusiones

- Se diseñó, construyó e implementó un dedo frío con el que se lograron hacer mediciones de resistividad y coeficiente de Hall desde 100K hasta temperatura ambiente. Con las mediciones de Hall se calculó la movilidad de portadores y la densidad de portadores de muestras de silicio cristalino. El correcto funcionamiento del nuevo aditamento fue verificado con el portamuestras fabricado por ECOPIA y con calculadores de estos parámetros disponibles en internet.
- Utilizando fotoacústica se logró medir la contribución fonónica de la difusividad térmica y calcular por primera vez la contribución electrónica y fonónica de la conductividad térmica, para muestras de silicio cristalino tipo p con la misma orientación cristalográfica. Dichos parámetros fueron correlacionados con la densidad de portadores y con la calidad cristalográfica de cada una de las muestras.
- De los estudios de calidad cristalina comparados con la densidad de portadores de cada muestra se puede concluir que la calidad de un cristal semiconductor no sólo depende de la cantidad de impurificaciones agregada sino que también el proceso de fabricación y control de calidad seguido por cada compañía juega un papel importante; por lo cual se hace importante la caracterización de estos materiales antes de utilización en la investigación o la industria.

Anexo:

Paralelo al trabajo realizado en esta tesis de grado también se realizó un artículo científico en el que se estudió el efecto de la rampa de enfriamiento en las propiedades térmicas, estructurales y microestructurales de bio-hidroxiapatita obtenida de hueso de bovino. El artículo fue publicado en la revista “*Journal of biomedical materials research part B: Applied Biomaterials*” y se adjunta a continuación.

Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone

Cristian F. Ramirez-Gutierrez,¹ Anderzon F. Palechor-Ocampo,¹ Sandra M. Londoño-Restrepo,¹ Beatriz M. Millán-Malo,² Mario E. Rodríguez-García²

¹Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México Campus Juriquilla, Querétaro, Qro., México

²Departamento de Nanotecnología, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, Querétaro, Qro., México

Received 14 November 2014; revised 2 February 2015; accepted 16 February 2015

Published online 00 Month 2015 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com). DOI: 10.1002/jbm.b.33401

Abstract: This article is focused on the study of cooling rate effects on the thermal, structural, and microstructural properties of hydroxyapatite (HAp) obtained from bovine bone. A three-step process was used to obtain BIO-HAp: hydrothermal, calcinations, and cooling. Calcined samples in a furnace and cooling in air (HAp-CAir), water (HAp-CW), and liquid nitrogen (HAp-CN₂), as well as an air cooled sample inside the furnace (HAp-CFAir), were studied. According to this study, the low

cooling rate that was achieved for air cooled samples inside the furnace produce single crystal BIO-HAp with better crystalline quality; other samples exhibited polycrystalline structures forming micron and submicron grains. © 2015 Wiley Periodicals, Inc. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 00B: 000–000, 2015.

Key Words: hydroxyapatite, cooling rate, structural properties of bone, bio-hydroxyapatite

How to cite this article: Ramirez-Gutierrez CF, Palechor-Ocampo AF, Londoño-Restrepo SM, Millán-Malo BM, Rodríguez-García ME. 2015. Cooling rate effects on thermal, structural, and microstructural properties of bio-hydroxyapatite obtained from bovine bone. *J Biomed Mater Res Part B* 2015;00B:000–000.

INTRODUCTION

Hydroxyapatite (HAp) is a stoichiometric material formed of $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, while a mineral component of the bone called Bio-hydroxyapatite (Bio-HAp) is a non-stoichiometric HAp that contains other amounts of ions such as Na, Zn, Mg, K, Si, Ba, F, CO_3 .^{1,2} Bio-HAp is growing in importance due to its potential applications in surgery, such as healing of segmental bone defects; but so far, it is a big problem due to the limited availability of bone processed material with special characteristics to be used in orthopedic, dental, and trauma surgery. The main application of Bio-HAp or HAp use is to fill the defects and promote bone growth.

From a clinical standpoint, the best way to repair a bone defect that can usually be done through the replacement of a bone part or by the filling of a hole in the bone is by using autologous bone or by using biomaterial or xenograft with the similar characteristics, as is the case of bovine bone. This can be done with the use of Bio-HAp which contains almost all the ions present in the human bone. Some important aspects related to the crystallinity of Bio-HAp, chemical composition, and HAp crystal grain size are still an open problem that need to be addressed in terms of micro and structural studies. Usually, the HAp contained in the human bone does not have a high crystalline quality¹; therefore, it is necessary to study different annealing and cooling

processes to obtain Bio-HAp with similar structural and microstructural properties of the human bone.

Bone from a biological source is composed of fat, proteins, water, and inorganic crystalline and amorphous compounds. In order to obtain a xenogenous bone, it is necessary to remove all organic components by using solvents or hydrothermal processes. The problem is that, in fact, organic and inorganic materials are forming a matrix in which these components are together. Several methods had been proposed in order to remove the organic phase. Giraldo-Betancur et al.¹ proposed a multistep process: first, the fat from the cortical bovine bone is removed; then, use an alkaline process to remove the protein in which some ions that are not part of the inorganic phase are removed; the final step is the calcination that removes any organic material for $T > 700^\circ\text{C}$. In this study, a physicochemical comparison between commercial and calcined samples was done, and the most important aspect found in their work was that commercial BIO-HAp contains organic materials. Another process to obtain BIO-HAp begins with the deproteination followed by calcination in air³; but some ions, present in fat and protein, could be present for the calcination process.

Calcium phosphate (CP)-based biomaterials are a group of compounds having Ca/P molar ratios in the range of

Correspondence to: M. E. Rodríguez-García; e-mail: marioga@fata.unam.mx
Contract grant sponsor: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

0.5–2,^{1,4} which are directly related to the source used to obtain the BIO-HAp (bovine, fish, etc). Bio-HAp is now used for the reconstruction of various bone defects especially in the field of dentistry, orthopedic, and trauma surgery.⁵ However, the specific Bio-HAp properties for each one of these applications is still an open problem; and of course, these properties are directly related to the method used to obtain it.

Recently, Akram et al.,⁶ highlights the importance of obtaining Bio-HAp from biological resources, with application in surgery. They explain in detail that fish and bovine sources are valuable candidates for the production of BIO-HAp, whereas use of biogenic and plant sources tend to furnish thermally unstable HAp, which could be due to the incomplete conversion of precursors to HAp or due to the presence of carbonate ions in natural materials.

Ooi et al.⁷ studied the properties of porous HAp bioceramic produced by heat treatment (annealing) of bovine bone obtained for temperatures between 400°C and 1200°C. They found that “as-received” bovine bone contains organic compounds which, upon annealing at temperatures above 600°C, were completely removed from the matrices. Bovine bone annealed between 800 and 1000°C revealed the characteristics of a natural bone with the interconnecting pore network being retained in the structure. However, the cooling rate effects on the structural and microstructural properties of annealed samples were not studied in detail. Taking into account the aforementioned works, it is clear that the annealing process has been studied but the cooling process is still a problem which has to be studied in order to obtain both HAp and Bio-HAp.

The objective of this work is to study the effect of the cooling rate on structural and microstructural properties of Bio-HAp obtained by a three-step process: cleaning, calcination, and cooling. Thermogravimetric analysis (TGA) was used to study the thermal evolution of bare bone, and to determine the temperature for the calcination process while X-ray diffraction was used to study the structural changes that take place as a result of this multistep process, and scanning electron microscopy was used to study the changes in the morphology of the BIO-HAp.

MATERIALS AND METHODS

Bone is formed by two components: organic and inorganic. The organic phase is mainly composed by fat and protein, while the inorganic phase is composed by crystalline and amorphous components. The first step in order to obtain the inorganic phase of the bone (HAp) is the removing of the fat and proteins. Several methods had been used to remove these two components and, in this study, the hydrothermal method was used, which is a modification of the process reported by Giraldo-Betancur et al.¹

Bone cleaning process

Three different processes were carried out in order to obtain pure Bio-HAp: defat/deproteinize, calcination, and cooling, respectively. Figure 1 shows the block diagram followed to carry out these three processes until Bio-HAp is obtained.

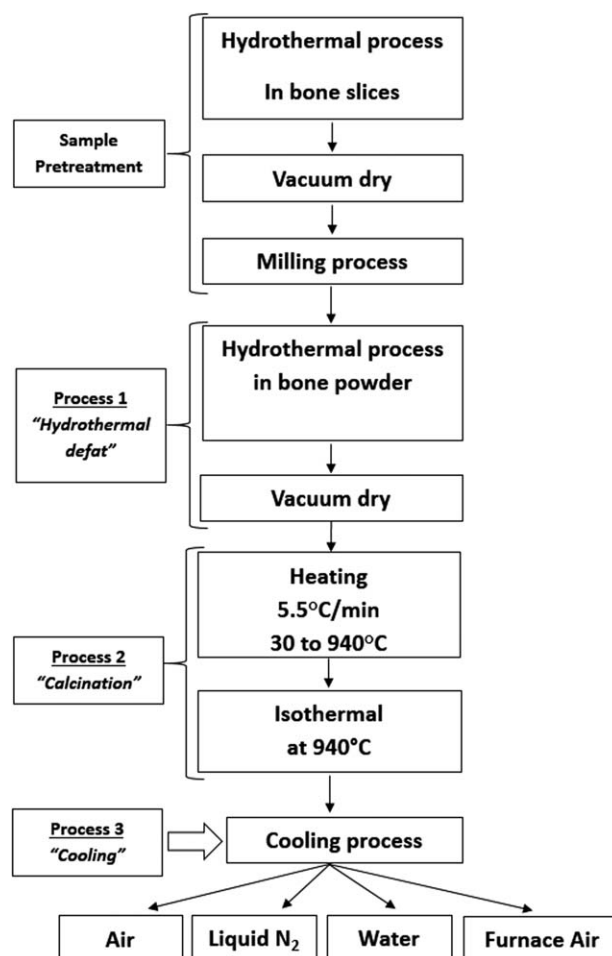


FIGURE 1. Block diagram of the three-step process to produce BIO-HAp; cooling process was carried out in air, liquid nitrogen, water, and furnace air.

Slices of the bovine bone from the central part of the femur (cortical bone) were cut in sections of 2 mm thickness and the adhering soft tissue was removed manually. After this, the fluids in bone, marrow, and any remaining soft tissue were eliminated by boiling the slices at high pressure (154°C, 4 atm) using an autoclave. The bone slices were then subjected to vacuum drying and a milling process using a stainless steel mill (Oster-USA) until the powder was fine enough to pass through a 100 mesh sieve (147 μm). This bone powder was subjected to the following processes:

Process 1. Hydrothermal defat. This consists in the removal of fat/proteins from the bone powder without solvents; firstly, the bone powder US mesh 100 (147 μm) was heated at 154°C and 4 atm for 30 min (three times). In this way, the use of petroleum ether was avoided. Finally, the sample was washed twice with boiling water (92°C) and dried in a vacuum oven at 1.33 Pa and 70°C for 5 h. A sample obtained using petroleum ether (HS) was also obtained in order to compare the process.

Process 2. Calcination. Calcination of Bio-HAp was carried out as follows: a charge of 30 g of HAp powder was packed

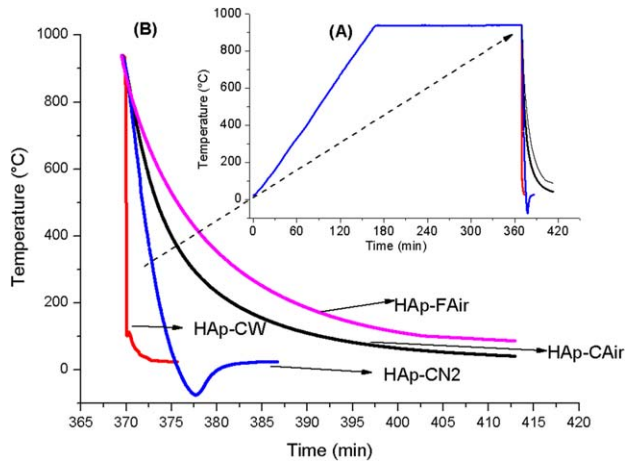


FIGURE 2. A: Shows the characteristic thermal profiles used to obtain the calcined samples at 5.5°C/min for the heating and isothermal temperature at 940°C, (B) shows the cooling rates for each one of the studied samples. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

in a cylindrical stainless steel container: 2.54 cm internal diameter and 25 cm long; then it was heated up to 940°C in an electrical resistance furnace. Then, the temperature was maintained for a period of 3 h. Previously, two thermocouples were mounted at the center of the cylindrical container and at 2.5 cm from the top to the end [see Figure 2(A)]. The

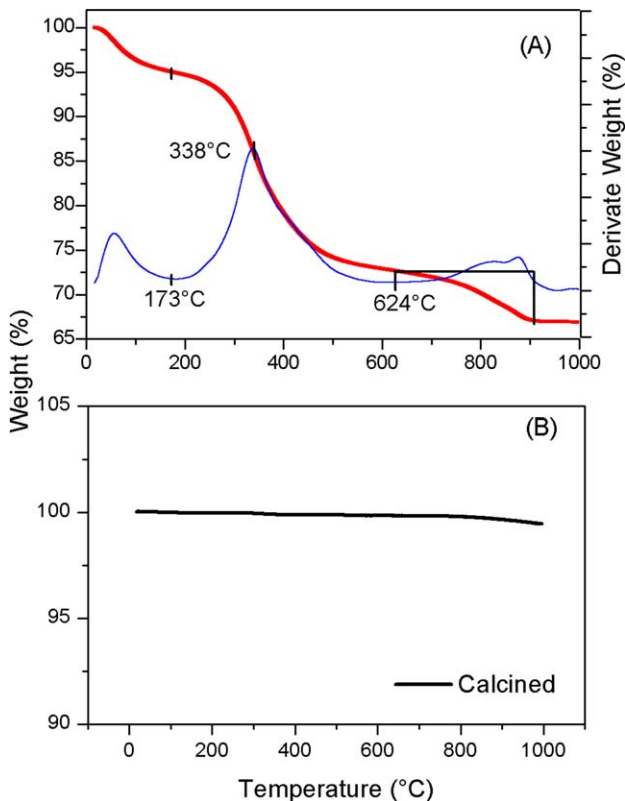


FIGURE 3. A: Characteristic TGA analysis of bone powder and its first derivative, (B) shows the TGA analysis of calcined sample HAp-FAir. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

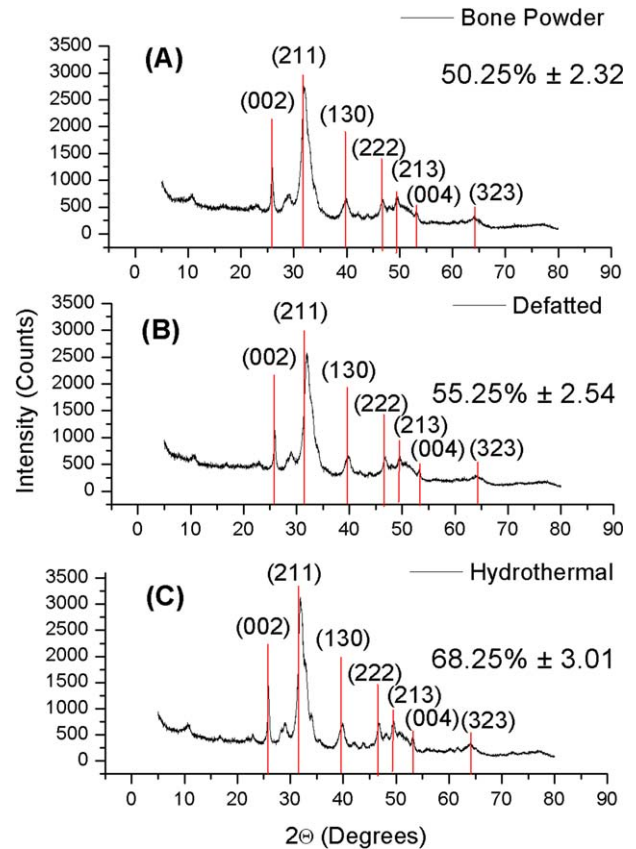


FIGURE 4. A: Shows the X-ray diffraction patterns of bone powder, (B) defatted sample using solvent process, and (C) sample defatted using hydrothermal process. [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

first ramp at 5.5°C/min was used to eliminate organic materials without promoting the generation of carbonate phases. The second isothermal part was used to reduce thermal stress due to fast heating in the first part of the ramp.

Process 3: Cooling. Four samples were calcined and cooled: HAp-CW, HAp-CN2, and HAp-CAir which correspond to defatted powders calcined in a furnace but cooled in water, liquid nitrogen, and air, respectively; and the fourth which corresponds to the sample calcined and cooled inside the furnace called HAp-FAir. The calcination process was carried out at Furnace Felisa, Mexico (see Figure 1). Each cooling process was carried out three times per sample.

Figure 2(A) shows characteristic thermal profiles for HAp-CW, HAp-CN2, and HAp-CAir, HApFAir; and Figure 2(B) shows the thermal profile corresponding to cooling process for each one of the aforementioned samples. For the cooling process, the stainless steel container with bone powder was immediately removed from the furnace and cooled in water, air, and liquid nitrogen and one sample was cooled in air inside the furnace. These three processes were carried out in order to study the influence of cooling process and specify the cooling rate on structural and microstructural properties of Bio-HAp.

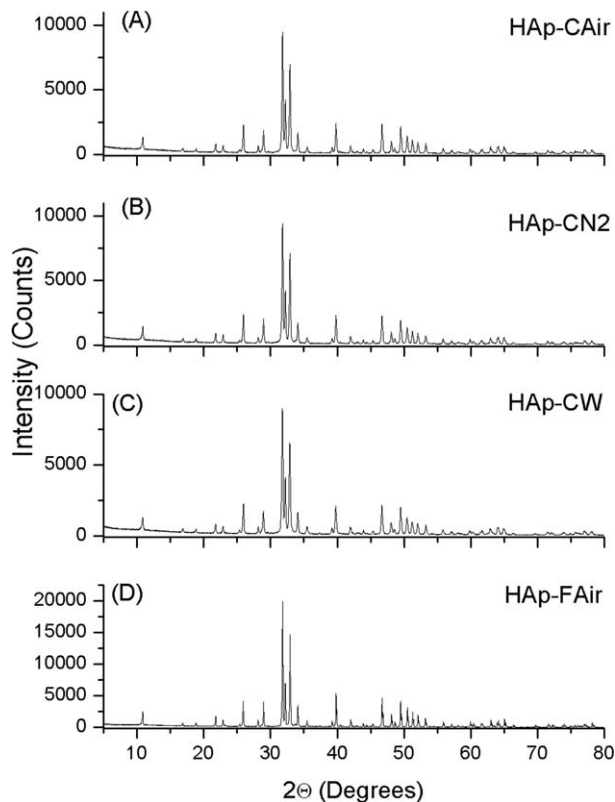


FIGURE 5. Shows the X-ray diffraction patterns of (A) HAp-CAir, (B) HAp-CN2, (C) HAp-CW, and (D) sample cooled in furnace HAp-FAir.

Thermal behavior: TG analysis

The thermogravimetric curves and their derivative, in relation to temperature, were obtained for bone and calcined samples by using TG Q500 equipment (TA Instruments). The sample mass was 12.0 ± 1.0 mg of each sample and these were placed in the platinum thermo balance crucible (TA Instruments, USA). The samples were heated from room temperature to 800°C , at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$; the measures were carried out in a constant N_2 flow. The TG data was processed using the Universal Analysis 2000 TA software.

Structural properties: X-ray diffraction (XRD)

X-ray diffraction patterns of samples HAp-CWater, HAp-CAir, HAp-CN2, and HAp-FAir were used to determine the presence of crystalline phases, as well as changes in crystalline quality, and crystalline percentage for samples obtained at different cooling rates. Powder samples (mesh 100) were densely packed in an Al holder. X-ray diffraction patterns of the samples were carried out on a Rigaku Ultima IV diffraction instrument operating at 40 kV, 30 mA with $\text{Cu K}\alpha$ radiation wavelength of $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Diffractograms were obtained from 5° to 80° on a 2θ scale with a step size of 0.02° . Full width at half maximum (FWHM), crystalline quality, and crystalline percentages were obtained by the analysis of the patterns using MDI Jade 5.0 (free version). Lanthanum hexaboride powder from National Institute Standards and Technology (NIST), (Standard Reference Material 660a) was used as an internal standard.

Surface microstructure: Scanning electron microscopy (SEM)

Morphologic analysis of all samples was carried out in a Jeol JSM 6060 LV Scanning Electron Microscope. The analysis was performed using 20 kV electron acceleration voltages. Prior to the analysis, the samples were fixed on a copper specimen holder with carbon tape and covered with gold thin film in order to make them conductive before testing.

RESULTS AND DISCUSSION

Thermal degradation analysis

Figure 3(A) shows a characteristic TGA analysis of bone powder without removing water, fat, and protein as a function of the temperature as well as its first derivative, and Figure 3(B) shows the TGA analysis of the calcined sample HAp-FAir obtained by three-step process. TGA gives information about the parentage of components, its interaction, and also its structural transformation, which takes place as a result of the heating process commonly referred to as degradation of different phases (organic and inorganic).

According to Lozano et al.,⁸ the changes in loss of mass located between 220 and 570°C correspond with the degradation and combustion processes of collagen. In the case of defat samples, these processes occurred between 180 and 624°C . One peak located between 270 and 338°C is related to the collagen degradation and protein denaturalization or

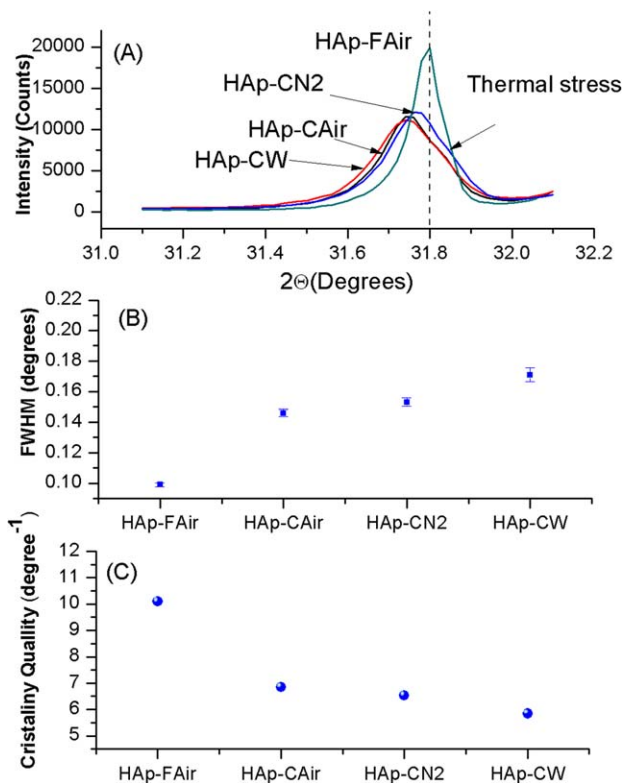


FIGURE 6. A: Shows the (211) peak for all studied samples, the vertical dash line represents the position of the (211) peak for pure HAp, (B) shows the FWHM values for this peak, the bars indicate the standard deviation and (C) shows the inverse of FWHM (crystallinity quality). [Color figure can be viewed in the online issue, which is available at wileyonlinelibrary.com.]

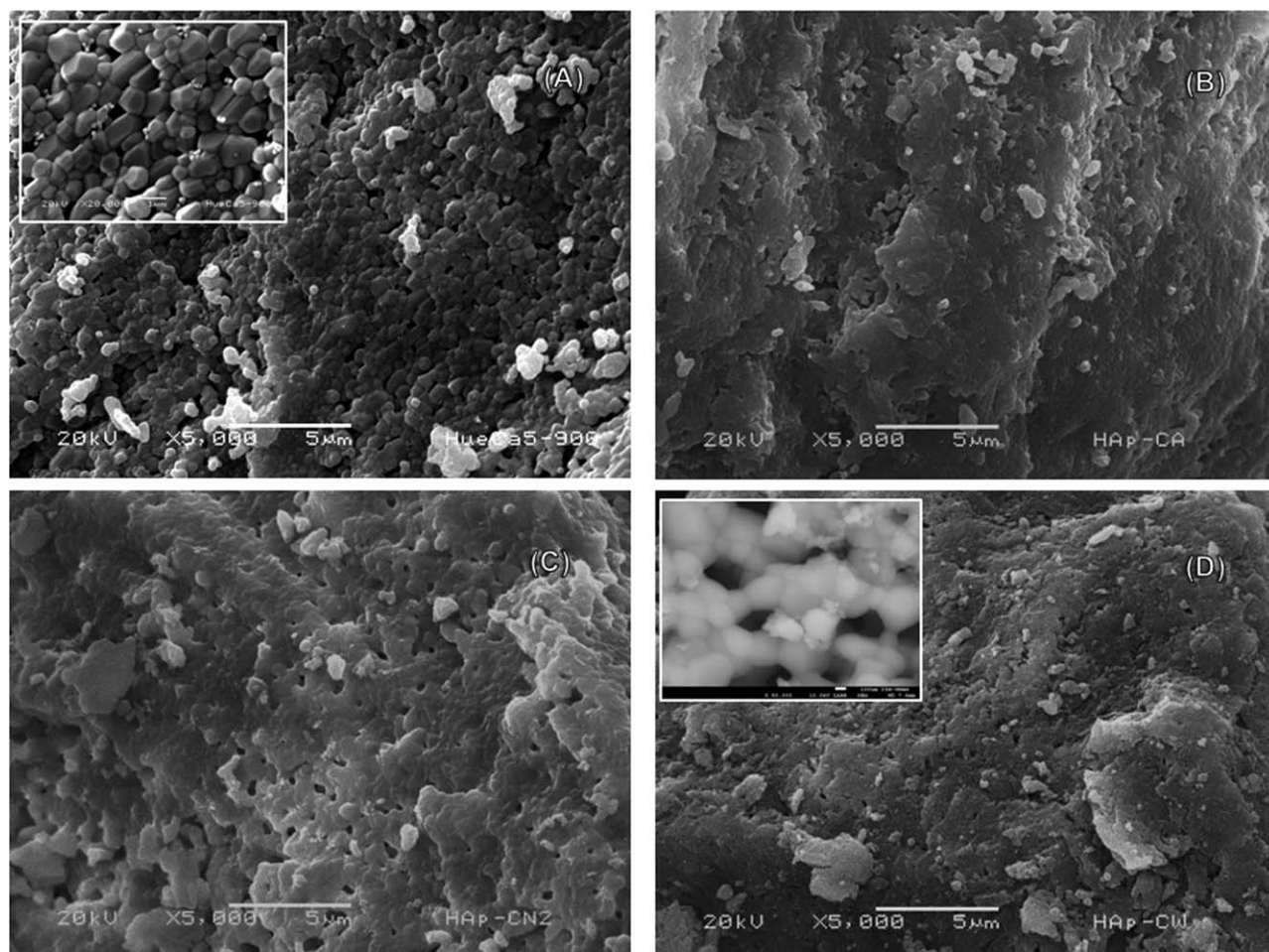


FIGURE 7. A: SEM images of HAP-FAir taken at 5000 \times , (the insert was taken at 20,000 \times), (B) HAP-CAir, (C) HAP-CN2, and (D) HAP-CW, (the insert was taken at 50,000 \times).

de-branched. After 900 $^{\circ}$ C no drastic changes in the TGA curve are present and this fact was used to select 940 $^{\circ}$ C as the calcination temperature.

On calcinating HAP-FAir sample, no thermal changes are present indicating that no organic materials are present and no thermo-structural changes take place in this range of temperature. According to this figure, the high to the low cooling rate was found as follows: Cooled in water, liquid nitrogen, and air; and the lower value correspond to the furnace cooled sample. The cooling rate depends on the thermal properties of the fluid which are also a function of the temperature. For samples cooled in water and air, the fluid was at room temperature, while for liquid nitrogen it was -77° C. For samples cooled inside the furnace, the temperature of the air chamber changed in the same way the cooling profile changed.

Structural characterization

X-ray is an excellent tool to study the structural changes that take place in a sample as result of a process. This technique has been used to study structural changes in bovine HAP as a function of the sintering time and temperature.⁹ In order to study the structural transformation in the sam-

ples as a result of the defatted process, Figure 4(A) shows the X-ray diffraction pattern of bone powder, Figure 4(B) the X-ray diffraction pattern of defatted samples using a solvent process, and Figure 4(C) shows the pattern for defatted samples using the hydrothermal process. As can be seen, after the use of a solvent, a better definition of some HAP peaks is revealed; but by using a hydrothermal process, the intensity of these peaks increases indicating an improvement in the crystalline percentage due to the removal of fat and some protein. The following crystalline directions detected: (002), (211), (130), (222), (213), (004), and (323) characteristics of pure HAP according to JCPD file No. 09-0432. This result is important because by using a hydrothermal process at high temperature and pressure, it is possible to avoid the use of solvent and improve the crystalline percentage. The crystalline percentage was: 50.25 ± 2.32 , 55.25 ± 2.54 , and $68.25 \pm 3.01\%$, for bone powder without treatment, defatted samples using solvent, and defatted samples using the hydrothermal process, respectively.

Figure 5 shows the X-ray diffraction patterns of samples obtained from (A) HAP-CAir, (B) HAP-CN2, (C) HAP-CW, and (D) HAP-FAir as a function of the 2θ scale. All peaks corresponding to the JCPD file No. 09-0432 for HAP were found.

A very important aspect related to these patterns is that the intensity of the HAp-FAir exhibits the most intense peaks; by direct inspection of Figure 2, it is clear that this sample was obtained using the lowest cooling rate. The high intensity of the peaks for this sample could indicate the existence of a crystalline phase for this cooling condition, but this has to be confirmed with the study of FWHM and scanning electron microscopy images.

The crystalline quality of the sample can be determined by using FWHM value of the main XRD peak which, in the case of HAp, is located at 31.773° and corresponds to the (211) direction. This parameter is inversely proportional to the average crystalline size according to the Scherrer equation¹⁰; indicating that for FWHM small values, the crystallinity quality¹¹ increases or maybe that the polycrystalline samples undergo a re-crystallization process. In order to have more detailed information about changes in the structural properties of these samples as a function of the cooling rate, Figure 6(A) shows the (211) peak for all studied samples, and the vertical dash line represents the position of the (211) peak according to the JCPD file No. 09-432 of pure HAp. In this figure, the presence of a shoulder for Hap-CAir, Hap-CW, and Hap-CN2 on the right side of the peak is indicative of the existence of a mechanical stress. It means that due to the faster cooling process, the lattice does not release stress and maybe some ions change their position from substitutional to interstitial positions, and these extrinsic and intrinsic behaviors affect the crystalline quality. Figure 6(B) shows the average value of FWHM values for the (211) peak. The sample cooled in furnace (low cooling rate) exhibits the lower value for this parameter, while samples cooled faster showed a high value for this parameter.

As it is well known, the inverse of the FWHM reflects the crystalline quality as can be seen in Figure 6(C). The decreases of the FWHM in this case can be related to a re-crystallization process or the transformation of poly-crystals to a single crystal; this fact can be studied by SEM images.

Morphological characterization

In order to determine the changes in the morphology or microstructure of the samples due to the different thermal cooling processes, SEM images were carried out. Figure 7(A) shows the SEM image taken at $\times 5000$ for HAp-FAir, (B) HAp-CAir, (C) HAp-CN2, and (D) HAp-CW. For the HAp-FAir with the lowest cooling rate, the formation of micron and submicron HAp single crystals was found (see inset in Figure 7(A) taken at $\times 20,000$); these crystals have a hexagonal shape and their length is around $1\ \mu\text{m}$. It is interesting to see that in Figure 5(D), the (002) direction exhibits the highest intensity value and, by direct comparison with Figure 6(B), this sample showed the lowest value for FWHM and a high crystalline value. In the case of HAp-CN2, HAp-CW, and HAp-FAir SEM, the images showed the formation of micro grains which, according to Figure 5(A-C), correspond to polycrystalline structures of HAp. A detailed analysis of these structures is shown in the insert of Figure 7(D) taken at $\times 50,000$; where it is evident that the micro grains are

formed by crystals of HAP and we can also see that the origin of thermal stress is in part due to inter crystal forces.

CONCLUSIONS

The three-step process proposed in this work, to obtain BIO-HAp with different structural and micro structural properties, indicated that process 1 eliminated the use of solvents and produced samples with better crystalline percentage, as was shown in Figure 4. The removing of fat and protein of bone powder is important because the extracted products do not interfere with HAp components, in order to create new crystalline or amorphous compounds during the calcination process. TGA experiments showed that the calcination temperature in which no organic compounds are present is 900°C , which was used as the final temperature for the heating ramp and no decomposition in calcined samples were found. Changes in the cooling rate (Process 3) produce changes in the structural and microstructural properties of BIO-HAp giving the possibility of obtaining different products for different application. Fast cooling rates produce thermal stress which, according to SEM images, is originated by forces between the HAP crystals. Low cooling rate (furnace air) produces crystalline BIO-HAp with better crystalline quality and percentage. Further studies in this direction are needed to elucidate this problem.

ACKNOWLEDGMENT

Authors thank Ada Hurtado for the technical English revision of this article.

REFERENCES

1. Giraldo-Betancur AL, Espinoza-Arbelaez DG, del Real-Lopez A, Millan-Malo BM, Rivera-Muñoz E, Gutiérrez-Cortez E, Pineda-Gomez P, Jimenez-Sandoval SJ, Rodriguez-Garcia ME. Comparison of physicochemical properties of bio and commercial hydroxyapatite. *Curr Appl Phys* 2013;13:1383–1390.
2. Krishna SR, Chaitanya CK, Seshadri SK, Kumar TSS. Fluorinated hydroxyapatite by hydrolysis under microwave irradiation. *Trends Bio-matter Artif Organs* 2002;16:15–17.
3. Bahrololoom ME, Javid M, Javadpour S, Ma J. Characterization of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash. *J Ceram Process Res* 2009;10:129–138.
4. Bohner M. Calcium orthophosphates in medicine: From ceramics to calcium phosphate cements. *Injury* 2000;4:37–47.
5. Sellami I, Ayed FB, Bouaziz J. Effect of fluorapatite additive on the mechanical properties of tricalcium phosphate/zirconia composites. *Mater Sci Eng* 2000;28:1–8.
6. Akram M, Ahmed R, Shakir I, Ibrahim WW, Hussain R. Extracting hydroxyapatite and its precursors from natural Resources. *J Mater Sci* 2009;49:1461–1475.
7. Ooi CY, Hamdi M, Ramesh S. Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone. *Ceram Int* 2007;33:1171–1177.
8. Lozano FL, Peña-Rico M, Heredia A, Ocotlán-Flores J, Gómez-Cortés A, Velázquez R, Belío IA, Bucio L. Thermal analysis study of human bone. *J Mater Sci* 2003;38:4777–4782.
9. Kusriani E, Sontag M. Characterization of X-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature of bovine hydroxyapatite. *Radiat Phys Chem* 2012;8:118–125.
10. Ruksudjarit A, Pengpat K, Rujijanagul G, Tunkasiri T. Synthesis and characterization of nanocrystalline hydroxyapatite from natural bovine bone. *Curr Appl Phys* 2008;8:270–272.
11. Velazquez-Hernandez R, Rojas-Rodríguez I, Carmona-Rodríguez J, Jiménez-Sandoval S, Rodríguez-García ME. Structural and photo-carrier radiometric characterization of $\text{Cu}_x(\text{CdTe})_y\text{O}_z$ thin films. *Thin Solid Films* 2011;519:2135–2140.