

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está 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 o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Doctorado en Ciencias
en Nanociencias**

**Influencia de los defectos cristalinos en las propiedades opto-
eléctricas de nanocintas de hidroxiapatita**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

Verónica Jazmín Huerta Guerra

Ensenada, Baja California, México
2023

Tesis defendida por
Verónica Jazmín Huerta Guerra

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones

Dr. Leonel Susano Cota Araiza

Dra. Paloma Fernández Sánchez

Dr. Israel Rocha Mendoza



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **Verónica Jazmín Huerta Guerra** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Influencia de los defectos cristalinos en las propiedades opto-eléctricas de nanocintas de hidroxiapatita

Resumen aprobado por:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Director de tesis

La hidroxiapatita o HAp [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] es el componente biomineral principal encontrado en tejidos óseos. La HAp sintética con biocompatibilidad y osteoconductividad comparable a la de HAp natural se ha utilizado para diversas aplicaciones biomédicas. La HAp dopada con iones de tierras raras se usa normalmente para adquirir imágenes de contraste mejorado, dada la luminiscencia de dichos iones. Sin embargo, se ha demostrado que las nanoestructuras de HAp no estequiométrica exhiben luminiscencia debido a defectos originados durante la síntesis. En este trabajo identificamos estos defectos cristalinos y su efecto en las propiedades ópticas y eléctricas de nanocintas de HAp. Primero sintetizamos polvos de nanocintas de HAp por un método hidrotermal modificado y después, fabricamos pastillas con las muestras en polvo usando distintos valores de presión. Las pastillas se irradiaron con un haz de electrones y un haz de iones de galio para modificar la estructura de defectos presentes en estas nanocintas e identificar los más estables. Encontramos que las nanocintas de HAp no estequiométrica son altamente cristalinas y exhiben una emisión ancha a lo largo del rango visible formada por diversas componentes atribuidas a defectos puntuales como vacancias de iones calcio (Ca), oxígeno (O) e hidroxilo (OH). Esto último de acuerdo con estudios realizados por fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL). Asimismo, encontramos que las nanocintas de HAp exhiben CL en el rango infrarrojo cercano, revelando una emisión ancha atribuida a vacancias de Ca. Como parte de la caracterización eléctrica, se determinaron las curvas I-V y el comportamiento ferroeléctrico de nanocintas de HAp individuales mediante Microscopía de Fuerza Atómica Conductiva (C-AFM) y Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (PFM), respectivamente. Encontramos que una vez polarizada la nanocinta, la conducción eléctrica es dominada por un mecanismo de tunelamiento directo hasta alcanzar un valor umbral de voltaje. Al superar este valor, la conducción eléctrica es entonces dominada por un mecanismo tipo Poole-Frenkel que es asistido por trampas, en este caso, por las vacancias presentes en las nanocintas. Además, se determinó que las nanocintas de HAp poseen una naturaleza ferroeléctrica mediante gráficas fase-frecuencia obtenidas alrededor de la frecuencia de resonancia en contacto (FRC) del 1er y 2do armónico, usando un método de fase-frecuencia basado en la ley de Rayleigh para la magnetización. Dado que un material ferroeléctrico es también piezoeléctrico, calculamos el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) de una nanocinta de HAp individual, obteniendo un valor de d_{33} de 16 pm/V, que es comparable con los valores de d_{33} de reportados para nanoestructuras semiconductoras de GaN y ZnO. La irradiación con electrones de baja energía (LEEBI) generó vacancias de O y OH, así como el decremento de intensidad de CL a tiempos prolongados de exposición, por un efecto de recocido de las vacancias presentes en las nanocintas de HAp. Finalmente, los estudios de decaimiento de intensidad de CL a distintos tiempos de irradiación con iones de Ga^{3+} revelaron que las vacancias de O en grupos PO_4 son los defectos más estables en la red de HAp, ya que presentan mayor resiliencia al ser recocidos durante la irradiación.

Palabras clave: Hidroxiapatita, nanocintas, defectos puntuales, luminiscencia, ferroeléctrico

Abstract of the thesis presented by **Verónica Jazmín Huerta Guerra** as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

The influence of crystalline defects on the optical and electrical properties of hydroxyapatite nanobelts

Abstract approved by:

Dr. Manuel Herrera Zaldívar
Thesis Director

Hydroxyapatite or HAp [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] is the main biomineral component found in bone tissue. Synthetic HAp with biocompatibility and osteoconductivity comparable to natural HAp has been used for several biomedical applications. HAp doped with rare-earth ions is normally used to acquire contrast-enhanced images, given the luminescence of such ions. However, it has been shown that non-stoichiometric HAp nanostructures exhibit luminescence on their own due to defects originated during synthesis. In this work, we identified these crystalline defects and their effect on the optical and electrical properties of HAp nanobelts. First, we synthesized powders of HAp nanobelts by a modified hydrothermal method, and after that, we fabricated pellets with the powder samples using different pressure values. The pellets were irradiated using an electron beam and a gallium ion beam to modify the structure of the crystalline defects present in these nanobelts and identify the most stable ones. We found that the highly crystalline non-stoichiometric HAp nanobelts exhibit a broad emission along the visible range formed by several components attributed to the presence of point defects such as calcium (Ca), oxygen (O), and hydroxyl (OH) ion vacancies, as shown by photoluminescence (PL) and cathodoluminescence (CL) spectra. We also obtained CL spectra in the near-infrared range that showed a wide emission band attributed to Ca vacancies. As part of the electrical characterization, we determined the I-V curves and ferroelectric behavior of single HAp nanobelts by Conductive Atomic Force Microscopy (C-AFM) and Piezoresponse Force Microscopy (PFM), respectively. We found that once the nanobelt is polarized, the electric conduction is dominated by a direct tunneling mechanism until a voltage threshold value is reached. When exceeding this value, the electric conduction is then dominated by a Poole-Frenkel mechanism assisted by traps, in this case, by vacancies present in the nanobelts. Also, the ferroelectric nature of the HAp nanobelts was confirmed by phase-frequency graphs obtained around the contact resonance frequency (CRF) of the 1st and 2nd harmonics, using a phase-frequency method based on the Rayleigh law for magnetization. Since a ferroelectric material is also piezoelectric, we calculated the piezoelectric coefficient (d_{33}) of a single HAp nanobelt. The result was a d_{33} value of 16 pm/V, which is comparable to reported values of d_{33} of semiconductor nanostructures such as GaN and ZnO. The defect structure on the HAp nanobelts was modified by low energy electron beam irradiation (LEEBI), which resulted in the generation of O and OH vacancies and the decrease in CL intensity at prolonged times of exposure due to the annealing of vacancy-type defects present in these nanobelts. Finally, CL intensity decay studies at different irradiation times with the gallium ion beam revealed that oxygen vacancies in PO_4 groups are the most stable defects in the HAp crystal lattice since they show greater resilience to annealing during irradiation.

Keywords: Hydroxyapatite, nanobelts, point defects, luminescence, ferroelectric

Dedicatoria

A mi familia

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), por ser las instituciones que me han formado académica y profesionalmente desde la maestría y ahora durante el doctorado, así como al personal académico y administrativo que labora en ellas, por apoyarme en distintos procesos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo con la beca de doctorado No. CVU 692540, que me permitió mantenerme económicamente durante este proyecto de tesis. Asimismo, agradezco el apoyo recibido de los proyectos No. CB-284667 y No. CN-19-137 de CONACyT, así como del proyecto No. IN101917 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA-UNAM.

A mi asesor de tesis, el Dr. Manuel Herrera Zaldívar, por su guía y apoyo durante mi trabajo de maestría y ahora doctorado.

A mi comité de tesis formado por el Dr. Jesús Siqueiros Beltrones, Dr. Leonel Cota Araiza, Dra. Paloma Fernández Sánchez y al Dr. Israel Rocha Mendoza, por su tiempo y disposición para apoyarme durante todo el desarrollo de este trabajo, al igual que para revisar mi tesis escrita.

A mi familia científica por su apoyo dentro y fuera del laboratorio durante toda esta aventura que llamo maestría y doctorado.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Hidroxiapatita: Estructura y propiedades	1
1.1.1 Estructura cristalina de la HAp	2
1.1.2 Piezoelectricidad y ferroelectricidad en HAp	2
1.1.3 Luminiscencia en HAp	3
1.1.4 Nanoestructuras de HAp: Ventajas sobre las microestructuras	4
1.2 Antecedentes	4
1.2.1 Síntesis de hidroxiapatita por el método hidrotermal.....	4
1.2.2 Conducción iónica en hidroxiapatita.....	5
1.2.3 Piezoelectricidad en hidroxiapatita.....	6
1.2.4 Ferroelectricidad en películas delgadas de hidroxiapatita nanocristalina.....	7
1.2.5 Fotoluminiscencia en hidroxiapatita con distintas morfologías	8
1.3 Hipótesis.....	11
1.4 Objetivos	11
1.4.1 Objetivo general	11
1.4.2 Objetivos específicos.....	11

Capítulo 2. Metodología.....	12
2.1 Síntesis de nanocintas de HAp por el método hidrotermal	12
2.2 Fabricación de pastillas de nanohidroxiapatita.....	12
2.3 Modulación de defectos cristalinos en pastillas de nanocintas de HAp	13
2.4 Caracterización de las nanocintas y pastillas de HAp	13
2.4.1 Estructura cristalina.....	13
2.4.1.1 Difracción de Rayos X	13
2.4.2 Morfología.....	15
2.4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido	15
2.4.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	16
2.4.3 Composición elemental.....	16
2.4.3.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía.....	17
2.4.4 Composición química	17
2.4.4.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	18
2.4.4.2 Espectroscopía Raman	19
2.4.5 Propiedades luminiscentes	19
2.4.5.1 Fotoluminiscencia	20
2.4.5.2 Catodoluminiscencia	20
2.4.6 Propiedades eléctricas	22
2.4.6.1 Microscopio de Fuerza Atómica.....	22
2.4.6.2 Microscopio de Fuerza Atómica Conductivo.....	23
2.4.6.3 Microscopio de Fuerza de Piezorespuesta.....	24
 Capítulo 3. Propiedades luminiscentes de nanocintas de HAp	 26
3.1 Síntesis de polvos y fabricación de pastillas de HAp.....	26
3.2 Propiedades de polvos y pastillas de nanocintas de HAp	27
3.2.1 Estructura cristalina.....	27

3.2.2	Composición química	28
3.2.3	Modos de vibración.....	32
3.2.4	Morfología.....	34
3.2.5	Luminiscencia	35
Capítulo 4.	Propiedades eléctricas de nanocintas de HAp.....	41
4.1	Conducción eléctrica	41
4.2	Ferroelectricidad	47
Capítulo 5.	Irradiación con haz de electrones y iones de galio.....	54
5.1	Irradiación con el haz de electrones de baja energía (LEEBI).....	54
5.2	Irradiación con haz de iones de galio	57
Capítulo 6.	Conclusiones	61
	Literatura citada	63
	Anexos	72

Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de la estructura jerárquica del hueso a distintas escalas de longitud (Zavala-Sanchez et al., 2015)	1
2. Celda unitaria de la hidroxiapatita en el grupo espacial $P6_3/m$ modelada con el programa VESTA	2
3. (A) Espectro de fotoluminiscencia y (B) fotografías que muestran la fluorescencia de hidroxiapatita con defectos, bajo una excitación de 377 nm después de estar inmersa en ácido acético por 0, 3, 12 y 24 horas, respectivamente (Wang et al., 2016).....	3
4. (A) Difractogramas de las nanocintas de HAp obtenidas a 200 °C variando el tiempo de reacción 0 h a 24 h, y (B) sus correspondientes micrografías a (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 12 h y (f) 24 h (An et al., 2016).....	5
5. Difractogramas de (a) bigotes de HAp y (b) polvo de HAp (Tanaka et al., 2009)	5
6. Gráficas de Arrhenius para la conducción iónica en (a) bigotes de HAp compactados, (b) polvo de HAp compactado y (c) HAp sinterizada (Tanaka et al., 2009)	6
7. (a) Gráfica sobre el efecto del contacto polarizado con corriente directa a 95 °C, con una constante piezoeléctrica macroscópica para una muestra sinterizada a 900 °C. (b) Gráfica del efecto de la temperatura de sinterizado sobre la constante piezoeléctrica (Gandhi et al., 2014).....	7
8. Micrografía SEM de la película nanocrystalina de HAp (Lang et al., 2013)	8
9. Imagen de PFM representativa y ciclos de histéresis ferroeléctricos (Lang et al., 2013)	9
10. Esquema de las condiciones experimentales, morfología final de las partículas y difractogramas de las distintas muestras de HAp obtenidas (Machado et al., 2018)	10
11. Espectros de PL para las muestras de HAp con λ de excitación de (a) 350 nm y (b) 415 nm (Machado et al., 2018)	10
12. Diagrama del método hidrotermal utilizado para sintetizar las nanocintas de HAp.....	12
13. a) Ilustración y b) fotografía de los trozos de pastilla colocados sobre sustratos de Si (100).	13
14. Esquema de difracción de rayos X por un cristal que satisface la condición de Bragg	14
15. Esquema de las señales generadas como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la muestra.....	15
16. Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo; formación de la vacante en la capa K, seguido del llenado de ésta por un electrón de mayor energía (capa M) y finalmente, la liberación de energía en forma de un rayo X $K\beta$	17

17. Representación esquemática del proceso de XPS que consiste en la fotoionización de un átomo mediante la expulsión de un electrón de la capa 1s	18
18. Diagrama energético sobre el origen de la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman (líneas Stokes y anti-Stokes)	19
19. Representación esquemática de los procesos que generan la catodoluminiscencia en un material (Boggs and Krinsley, 2006).....	21
20. Representación esquemática de un AFM (James et al., 2016)	23
21. Representación del funcionamiento del PFM. La muestra se deforma en respuesta al voltaje aplicado. Esto provoca que el cantiléver se desvíe, lo que después se puede medir e interpretar en términos de las propiedades piezoeléctricas de la muestra (Proksch and Kalinin, 2017).....	25
22. Difractogramas de las muestras en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.....	28
23. Difractogramas de a) la pastilla de HAp1-P1 (3 ton-fuerza) y b) del polvo HAp1 que se usó para fabricarla	28
24. Espectro de XPS de baja resolución de la muestra en polvo HAp1	29
25. Espectros de XPS de alta resolución de la muestra HAp1 de las señales a) O 1s, b) Ca 2p, c) P 2p y d) C 1s	30
26. Espectro de XPS de baja resolución de la pastilla HAp1-P1	32
27. Espectros Raman de los polvos a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4 de nanocintas de HAp	33
28. Espectros Raman de las pastillas de nanocintas de HAp	33
29. Micrografías de SEM de las muestras en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4	34
30. Micrografía de TEM a) panorámica y b) de una nanocinta individual, correspondientes a la muestra HAp1	34
31. Espectros de PL en rango visible de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.....	35
32. Espectros de PL en rango visible de las muestras de HAp en pastilla a) HAp1-P1 (3 ton-fuerza), b) HAp1-P2 (4 ton-fuerza), c) HAp1-P3 (5 ton-fuerza), d) HAp3-p1 (3 ton-fuerza), e) HAp3-P2 (4 ton-fuerza) y f) HAp4-P1 (5 ton-fuerza).....	36
33. Espectros de CL en rango visible de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.....	37
34. Espectros de CL en rango visible de las muestras de HAp en pastilla a) HAp1-P1 (3 ton-fuerza), b) HAp1-P2 (4 ton-fuerza), c) HAp1-P3 (5 ton-fuerza), d) HAp3-p1 (3 ton-fuerza), e) HAp3-P2 (4 ton-fuerza) y f) HAp4-P1 (5 ton-fuerza).....	38

35. Espectros de CL en rango infrarrojo cercano de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4	39
36. Representación esquemática de la estructura electrónica propuesta para las nanocintas de HAp.....	40
37. a), c) y e) Imágenes de topografía y b), d) y f) curvas I-V de las muestras HAp1, HAp3 y HAp4, respectivamente.....	43
38. Ajustes de curvas I-V para emisión tipo a), c) y e) tunelamiento directo, y b), d) y f) Poole-Frenkel, de las muestras HAp1, HAp3 y HAp4, respectivamente	44
39. Representación esquemática de a) la configuración de sustrato/nanocinta/punta (Au/HAp/Pt) y los mecanismos de conducción a) tunelamiento directo modificado y b) Poole-Frenkel, presentes en las nanocintas de HAp. V_c es el potencial de contacto, BC es la banda de conducción, BV la banda de valencia, E_f la energía de fermi, \vec{E} el campo eléctrico y \vec{P} la polarización. Los círculos con líneas punteadas representan trampa de electrones .	47
40. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HAp1.....	48
41. a) Imagen de topografía de la nanocinta (muestra HAp1) donde se obtuvieron los lazos de amplitud-voltaje y fase-voltaje b) con campo aplicado y c) sin campo aplicado.....	49
42. a) Imagen de topografía de la nanocinta de HAp donde se obtuvieron las gráficas de b) amplitud vs frecuencia, c) fase vs frecuencia y d) la resta de fase de H1 y H2.....	51
43. a) Gráfica amplitud-frecuencia y b) ajuste lineal de amplitudes máximas para la película de PZT. c) Gráfica de amplitud-frecuencia y d) ajuste lineal de amplitudes máximas para una nanocinta de HAp (muestra HAp1)	52
44. Curvas de LEEBI pancromáticas obtenidas de la muestra HAp1-P1 aplicando densidades de corriente de a) 1.0×10^{-11} y b) 2.2×10^{-11} A/ μm^2	53
45. Curvas de CL temporal monocromáticas obtenidas con $J=2.2 \times 10^{-11}$ A/ μm^2 para las energías a) 2.57, b) 2.95, c) 3.32 y d) 3.67 eV. e) Esquema electrónico de la HAp que señala las transiciones correspondientes a las energías analizadas	57
46. a) Micrografía de SEM y b) amplificación de 4 zonas irradiadas con iones de Ga^{3+} aplicando una densidad de corriente del haz de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 durante 5, 10, 15 y 20 min	58
47. Espectros de CL de la pastilla posterior a a) 0 min (sin irradiar), b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min y e) 20 min de irradiación con una densidad de corriente del haz de iones de galio de 1.4×10^{-13} A/ μm^2	59
48. Decaimiento de la intensidad de CL de las componentes de a) 1.83, b) 2.16, c) 2.57, d) 2.95, e) 3.32, f) 3.67 y g) 4.05 eV de la HAp por la irradiación con iones de galio.....	60
49. Imágenes de SEM de distintas zonas de la muestra HAp2 (40 h)	73
50. Imágenes de TEM de las muestras a) HAp5, b) HAp6 y c) HAp7.....	73

51. Patrón de difracción de rayos X para la red cristalina hexagonal de hidroxiapatita.	75
52. Espectro de XPS a baja resolución de la muestra en polvo HAp3.....	76
53. Espectro de XPS a baja resolución de la muestra en polvo HAp4.....	76
54. Espectros de XPS de alta resolución de las señales a) O 1s, b) Ca 2p, c) P 2p y d) C 1s, correspondientes a la muestra HAp1-P1 (3 ton-fuerza)	77
55. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HP3, tomadas con un V_{ac} de 0.8 V y una frecuencia de resonancia de 329.7 kHz.....	78
56. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HP4, tomadas con un V_{ac} de 0.8 V y una frecuencia de resonancia de 333.4 kHz.....	78
57. Lazos de fase-voltaje y amplitud-voltaje de tres materiales representativos: a) circonato-titanato de plomo (PZT), b) litio ferro-fosfato (LFP) y c) vidrio (Chen et al., 2014)	79
58. Espectros de CL temporal para las energías a) 2.57, b) 2.95, c) 3.32 y d) 3.67 eV, obtenidos al momento de irradiar una pastilla de nanocintas de HAp (HAp-P1) utilizando un haz de electrones con $J= 1.0 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$	80

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Muestras de nanocintas de HAp en polvo obtenidas por el método hidrotermal	26
2 Pastillas fabricadas a partir de polvos de nanocintas de HAp	27
3 Composición elemental por EDS de las muestras de HAp en polvo	29
4 Composición química por XPS de las muestras de HAp en polvo	31
5 Composición química por XPS de las pastillas de HAp.....	32
6 Parámetros experimentales empleados en la precipitación química de HAp	72

Capítulo 1. Introducción

Durante las últimas décadas, la búsqueda de materiales con la capacidad de sustituir y regenerar tejidos vivos, así como sus funciones, ha tenido un auge importante debido a la demanda creciente por mejorar o reemplazar los utilizados actualmente para dicho propósito. Estos materiales son conocidos como biomateriales y cumplen con la característica principal de ser farmacológicamente inertes, ya que son diseñados para ser implantados o incorporados dentro de sistemas vivos (Martínez, 2011).

1.1 Hidroxiapatita: Estructura y propiedades

Uno de los biomateriales de mayor importancia en la ortopedia, especialmente para la regeneración ósea, es la hidroxiapatita [HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], que es el componente biomineral principal de los tejidos óseos como huesos (Figura 1) y dientes (Kantharia et al., 2014).

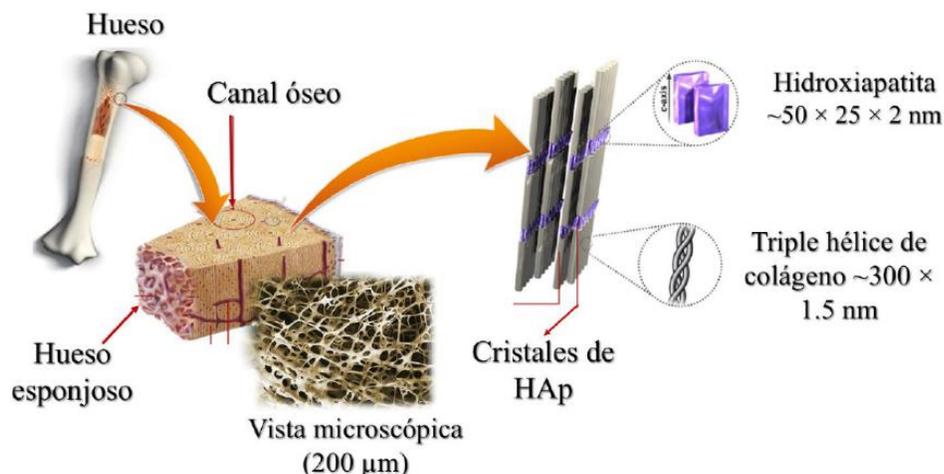


Figura 1. Esquema de la estructura jerárquica del hueso a distintas escalas de longitud (Zavala-Sanchez et al., 2015).

Desde hace varias décadas, se obtiene HAp sintética tanto cristalográfica como químicamente comparable a la HAp natural (Park & Lakes, 2007), que presenta excelente biocompatibilidad, bioactividad y osteoconducción (C. Liu, 1997), y se utiliza en una gran variedad de aplicaciones biomédicas, por ejemplo, como injerto en defectos de hueso, como agente de suministro de fármacos y como recubrimiento bioactivo en implantes metálicos y en materiales dentales (Sadat-Shojai et al., 2013). Por otro lado, si la HAp se dopa con iones de tierras raras, puede usarse como agente de contraste en las imágenes de

resonancia magnética, rayos X y termografía infrarroja e incluso usarse como una sonda fluorescente en otras tecnologías médicas (Zavala-Sanchez et al., 2015).

1.1.1 Estructura cristalina de la HAp

La hidroxiapatita estequiométrica (con relación atómica Ca/P= 1.67) posee una estructura cristalina monoclinica ($P2_1/b$). Este fosfato de calcio es termodinámicamente más estable cuando se encuentra en un pH fisiológico ($\text{pH} \geq 5.4$); sin embargo, debido a su extraordinaria flexibilidad estequiométrica tiene la capacidad de soportar deformaciones, de manera que su red se convierte en hexagonal (Figura 2) y se obtiene una hidroxiapatita más desordenada ($\text{Ca/P} < 1.67$) y cercana a la biológica (Uskoković, 2015). Entre los principales defectos que ocurren en la red cristalina de la hidroxiapatita se encuentra la sustitución de sus iones de Ca^{2+} , $(\text{PO}_4)^{3-}$ o grupos OH^- , por iones que difieren en tamaño, así como por vacancias de los mismos, las cuales son conocidas como defectos puntuales. Este tipo de defectos ocasionan variaciones en los parámetros de red provocando cambios en las propiedades cristalográficas y fisicoquímicas del material (Mostafa & Brown, 2007).

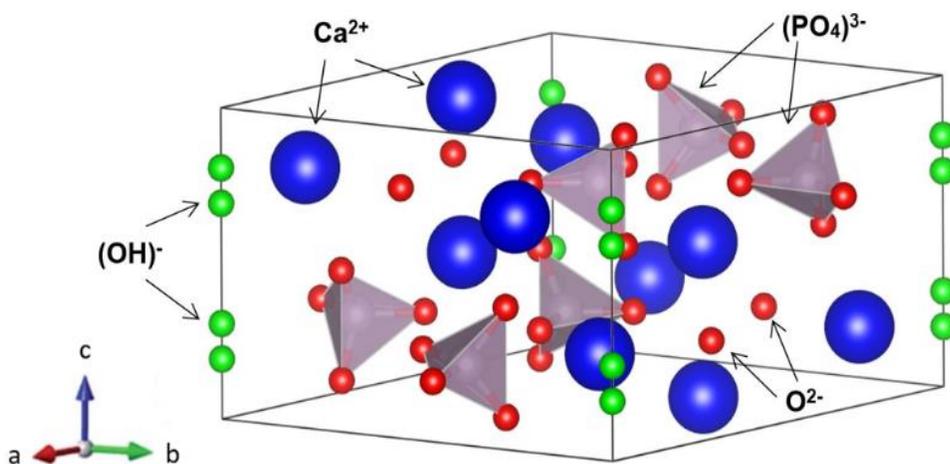


Figura 2. Celda unitaria de la hidroxiapatita en el grupo espacial $P6_3/m$ modelada con el programa VESTA.

1.1.2 Piezoelectricidad y ferroelectricidad en HAp

Una de las propiedades que surge a partir de la presencia de defectos cristalinos en la red hexagonal de la HAp es la conductividad iónica, que ocurre debido a la inestabilidad eléctrica del protón de los iones hidroxilo (OH^-) que se transporta a lo largo del eje c. Este tipo de conductividad permite polarizar

eléctricamente al material, ampliando su uso en la biomedicina. Un ejemplo de esto es el trabajo de Nakamura et al. (2008), donde se encontró que, al polarizar (inducir una carga) la superficie de microestructuras compactas de HAp, se acelera la reorganización del citoesqueleto de las células adheridas a ella. Asimismo, Eliot et al. encontraron en 1973 que la HAp exhibe propiedades de piezoelectricidad (capacidad de algunos sólidos de generar una polarización eléctrica en respuesta a la aplicación de esfuerzos mecánicos) y ferroelectricidad (característica de materiales no centrosimétricos de presentar polarización eléctrica espontánea, la cual puede ser invertida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo) debido a la existencia de una mezcla de las estructuras hexagonal y monoclinica; estas propiedades se atribuyen a la estructura monoclinica por ser anti-ferroeléctrica (Horiuchi et al., 2014). Esto representa la posibilidad de utilizar la HAp como un biomaterial eléctricamente activo capaz de estimular tejidos de manera controlada.

1.1.3 Luminiscencia en HAp

Anteriormente se mencionó que la HAp puede utilizarse como una matriz cristalina que permite la incorporación de iones, particularmente de tierras raras, con la intención de obtener un material que emita luz (material luminiscente) y pueda ser empleado como agente de contraste. Sin embargo, en estudios recientes se observó que la HAp que posee defectos cristalinos en su estructura sí muestra luminiscencia, como es el caso del trabajo publicado por Wang et al. en 2016, quienes reportaron fotoluminiscencia e imágenes fluorescentes en muestras de HAp con defectos cristalinos (Figura 3). Esto indica que la HAp podría utilizarse para obtener bio-imágenes sin el uso de dopantes tóxicos.

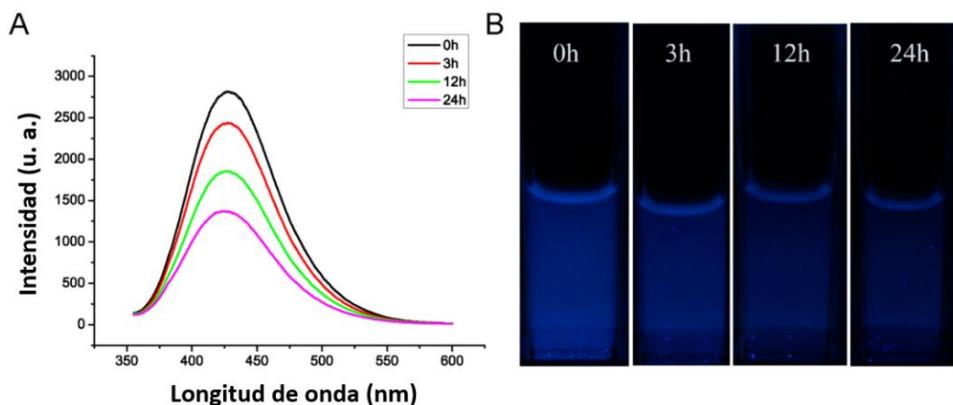


Figura 3. (A) Espectro de fotoluminiscencia y (B) fotografías que muestran la fluorescencia de hidroxiapatita con defectos, bajo una excitación de 377 nm después de estar inmersa en ácido acético por 0, 3, 12 y 24 horas, respectivamente (Wang et al., 2016).

1.1.4 Nanoestructuras de HAp: Ventajas sobre las microestructuras

No solo las deformaciones de la red cristalina afectan las propiedades de la hidroxiapatita. Entre las diversas estructuras de HAp existentes, la HAp nanométrica (nano-HAp) con una estequiometría, morfología y cristalinidad adecuadas, resulta ser de gran interés en la investigación científica (Sadat-Shojai et al., 2013); y a diferencia de la HAp micrométrica, posee mayor aspereza, área y densidad superficial, mejorando con ello sus propiedades mecánicas.

Entre los numerosos métodos reportados hasta la fecha para la síntesis de HAp destacan la precipitación, hidrólisis, sol-gel, hidrotermal, emulsión, sonoquímica y combustión; con los que es posible obtener nano-HAp con diversas morfologías, como esferas, placas y varillas o cilindros, que son las de mayor interés para aplicaciones biomédicas (R. Zhu et al., 2008).

En el presente trabajo de tesis se propone sintetizar nanocintas de hidroxiapatita por el método hidrotermal para determinar, mediante el uso de técnicas experimentales avanzadas, los defectos cristalinos presentes en estas nanoestructuras que influyen directamente en la generación de luminiscencia, conducción eléctrica, piezoelectricidad y ferroelectricidad.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Síntesis de hidroxiapatita por el método hidrotermal

La síntesis hidrotermal sin el uso de aditivos para obtener nanocintas de HAp partiendo de Na_2HPO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e hidróxido de sodio (NaOH) fue reportada por An et al. en 2016. En este trabajo se estudió el efecto de la temperatura y tiempo de reacción para la preparación de HAp, realizando experimentos de síntesis a 200 °C variando el tiempo de reacción de 0 h a 24 h (Figura 4), y a un tiempo de 8 h variando la temperatura de reacción de 100 a 200 °C, manteniendo un pH fijo de 11.5 para ambos casos. Como resultado se encontró que tanto el aumento de temperatura como el de tiempo de reacción, incrementan el grado de cristalinidad de las nanocintas de HAp, además de mejorar la uniformidad de éstas en tamaño y forma.

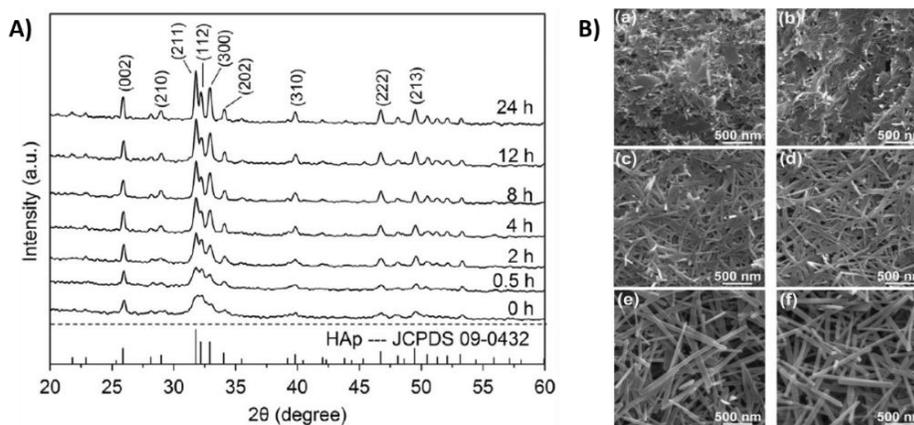


Figura 4. (A) Difractogramas de las nanocintas de HAp obtenidas a 200 °C variando el tiempo de reacción 0 h a 24 h, y (B) sus correspondientes micrografías a (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 2 h, (d) 4 h, (e) 12 h y (f) 24 h (An et al., 2016).

1.2.2 Conducción iónica en hidroxiapatita

El estudio de las propiedades de conducción iónica en HAp sintetizada por el método hidrotérmal a partir de fosfato de calcio amorfo (ACP) fue publicado por Tanaka et al. en 2009. Las muestras estudiadas fueron nanoestructuras tipo “bigotes”, cuyas propiedades de cristalinidad y estructura química fueron caracterizadas por DRX y espectroscopía de infrarrojo (IR), y se compararon con polvos de HAp de alta pureza. Se encontraron similitudes en la cristalinidad y pureza de ambas muestras, como se observa en los difractogramas de la Figura 5. Para los experimentos de conducción iónica, se realizaron medidas del valor complejo de la impedancia eléctrica en un intervalo de temperatura de 200 a 400 °C para bigotes y polvos de HAp, así como para HAp sinterizada.

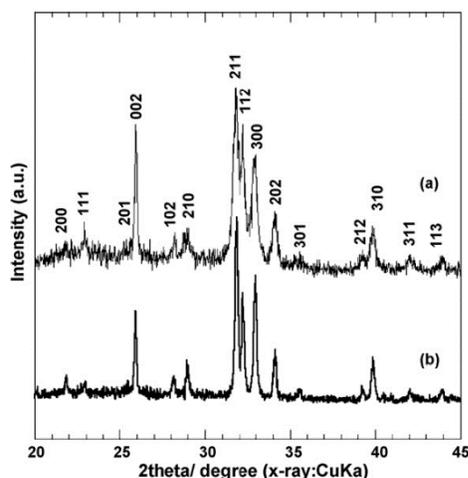


Figura 5. Difractogramas de (a) bigotes de HAp y (b) polvo de HAp (Tanaka et al., 2009).

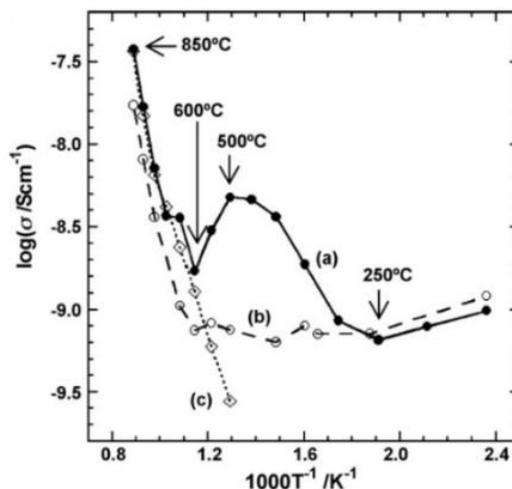


Figura 6. Gráficas de Arrhenius para la conducción iónica en (a) bigotes de HAp compactados, (b) polvo de HAp compactado y (c) HAp sinterizada (Tanaka et al., 2009).

Los resultados se presentan en la gráfica de Arrhenius (Figura 6), donde se observa que los bigotes de HAp muestran mayor conductividad iónica en un rango de temperatura de 250 a 600 °C, lo cual se atribuyó a los iones HPO_4^{2-} contenidos en su estructura.

1.2.3 Piezoelectricidad en hidroxiapatita

Recientemente, se demostró que la hidroxiapatita nanocrystalina sintética presenta piezoelectricidad y ferroelectricidad (Lang et al., 2011). Tal es el caso de Gandhi y colaboradores, que en 2014 reportaron que mediante un proceso de prepolarizado a baja temperatura (alrededor de 95 °C) en estructuras de hidroxiapatita sinterizadas se promueve un incremento en la respuesta piezoeléctrica de alrededor de 6 órdenes de magnitud superior a lo publicado previamente para este material (Lang et al., 2013). Para obtener los materiales en este estudio se partió de polvos de HAp pura que posteriormente se sometieron a un proceso de Sinterizado por Descarga de Plasma (SPS), lo que resultó en la generación de pellets de HAp con dimensiones micrométricas altamente texturizados, densos y transparentes, compuestos de granos con forma hexagonal. El prepolarizado se generó al calentar los pellets de HAp a 95°C, que fue suficiente para alinear sus dipolos eléctricos sin llegar a deshidratar la muestra, seguido de la aplicación de un campo eléctrico directo (dc) entre 4 y 16 kV/m. Como parte de los resultados, los pellets sinterizados a 900 °C exhibieron un incremento aproximadamente exponencial en los valores de piezoelectricidad con respecto al aumento del campo eléctrico dc aplicado, como se muestra en la Figura 7a.

Asimismo, se comprobó que la sinterización de la HAp promueve un alineamiento mayor de sus dipolos eléctricos, mejorando con ello la eficiencia de polarización, como se observa en la Figura 7b. Por ende, se concluyó que la combinación de sinterizado y polarización eléctrica de estructuras de HAp resulta en un aumento considerable de su respuesta piezoeléctrica, con valores comparables a los reportados para el hueso y colágeno.

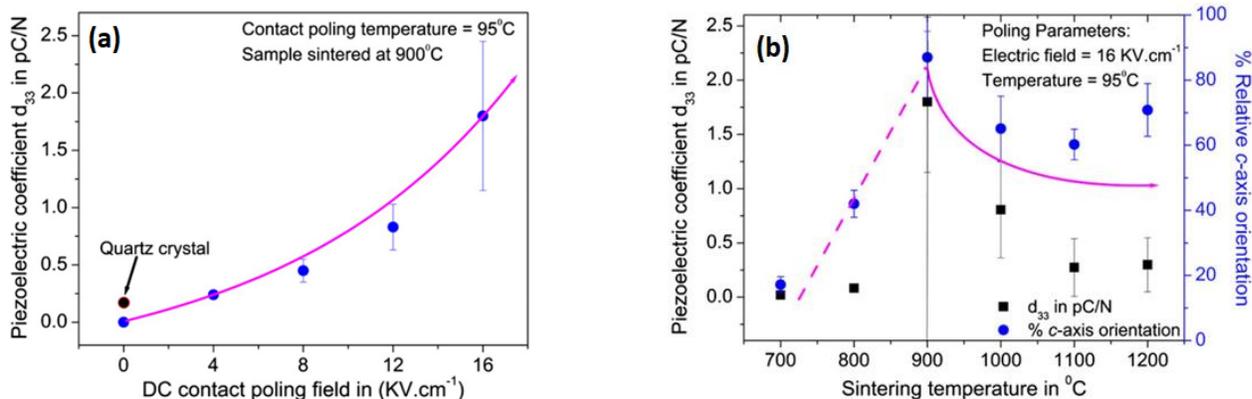


Figura 7. (a) Gráfica sobre el efecto del contacto polarizado con corriente directa a 95°C , con una constante piezoeléctrica macroscópica para una muestra sinterizada a 900°C . (b) Gráfica del efecto de la temperatura de sinterizado sobre la constante piezoeléctrica (Gandhi et al., 2014).

1.2.4 Ferroelectricidad en películas delgadas de hidroxiapatita nanocrystalina

La polarización espontánea en la hidroxiapatita fue predicha por Haverty et al. en 2005; sin embargo, la reversibilidad de esta polarización producida por la aplicación de un campo eléctrico (es decir, ferroelectricidad) requirió evidencia experimental. Fue por ello que en 2013 el grupo de investigación de Lang y colaboradores demostraron que la HAp nanocrystalina en efecto, exhibe ferroelectricidad, mediante el uso de Microscopía de Fuerza Atómica operado en modo de Piezorespuesta (PFM), técnica que posee gran sensibilidad para medidas piezo- y ferroeléctricas en sistemas biológicos y nanoestructurados (Kalinin et al., 2009).

Las películas delgadas de HAp nanocrystalina se obtuvieron por el método de sol-gel y posteriormente se depositaron por centrifugación sobre sustratos de silicio (100). La sección transversal de estos materiales se observa en la Figura 8, imagen que permite identificar que las películas están compuestas por granos esféricos.

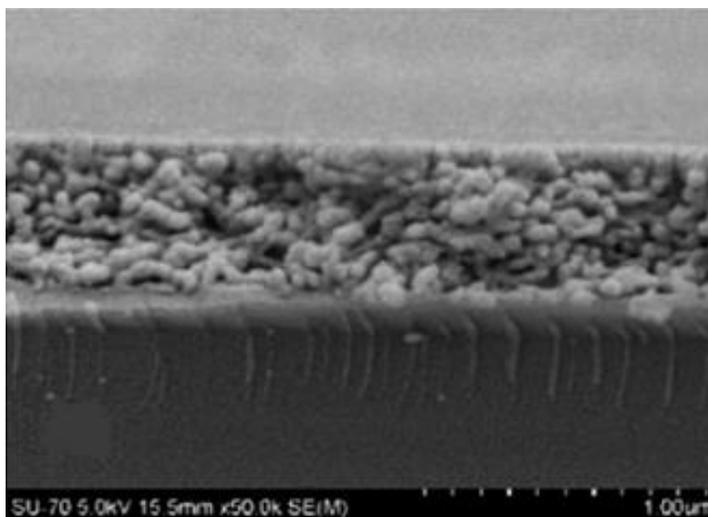


Figura 8. Micrografía SEM de la película nanocrystalina de HAp (Lang et al., 2013).

Para las medidas de la histéresis en la polarización eléctrica se aplicaron pulsos de voltaje (U_{dc}) con altura variable (hasta 100 V) en dos puntos de la superficie de HAp, como se muestra en la imagen de PFM de la Figura 9. La amplitud de la piezorespuesta y la fase se midieron inmediatamente después de aplicar el pulso de voltaje para polarizar el material. La dependencia de ambas propiedades con respecto al U_{dc} mostraron una dependencia fuertemente histérica, típica para la conmutación de polarización en materiales ferroeléctricos. Estas películas de HAp podrían utilizarse como biosensores, o incluso como elementos en dispositivos electrónicos biocompatibles y dispositivos de sistemas microelectromecánicos, debido a su ferroelectricidad.

1.2.5 Fotoluminiscencia en hidroxiapatita con distintas morfologías

Como se ha dicho, en la HAp pueden ocurrir procesos fotoluminiscentes debido a la presencia de defectos cristalinos formados durante la síntesis química del material realizada a bajas temperaturas (G. Kumar et al., 2013). En el trabajo de Machado y colaboradores (2018) se sintetizaron nano- y microestructuras de HAp estequiométrica y deficiente en calcio mediante precipitación química. Se varió la velocidad de adición del precursor de fosfato y el valor de pH de la síntesis para determinar la influencia de su morfología y composición química en la fotoluminiscencia (PL) de las muestras preparadas. Estos parámetros experimentales se presentan en la Tabla 6, encontrada en la sección de Anexos (Anexo A).

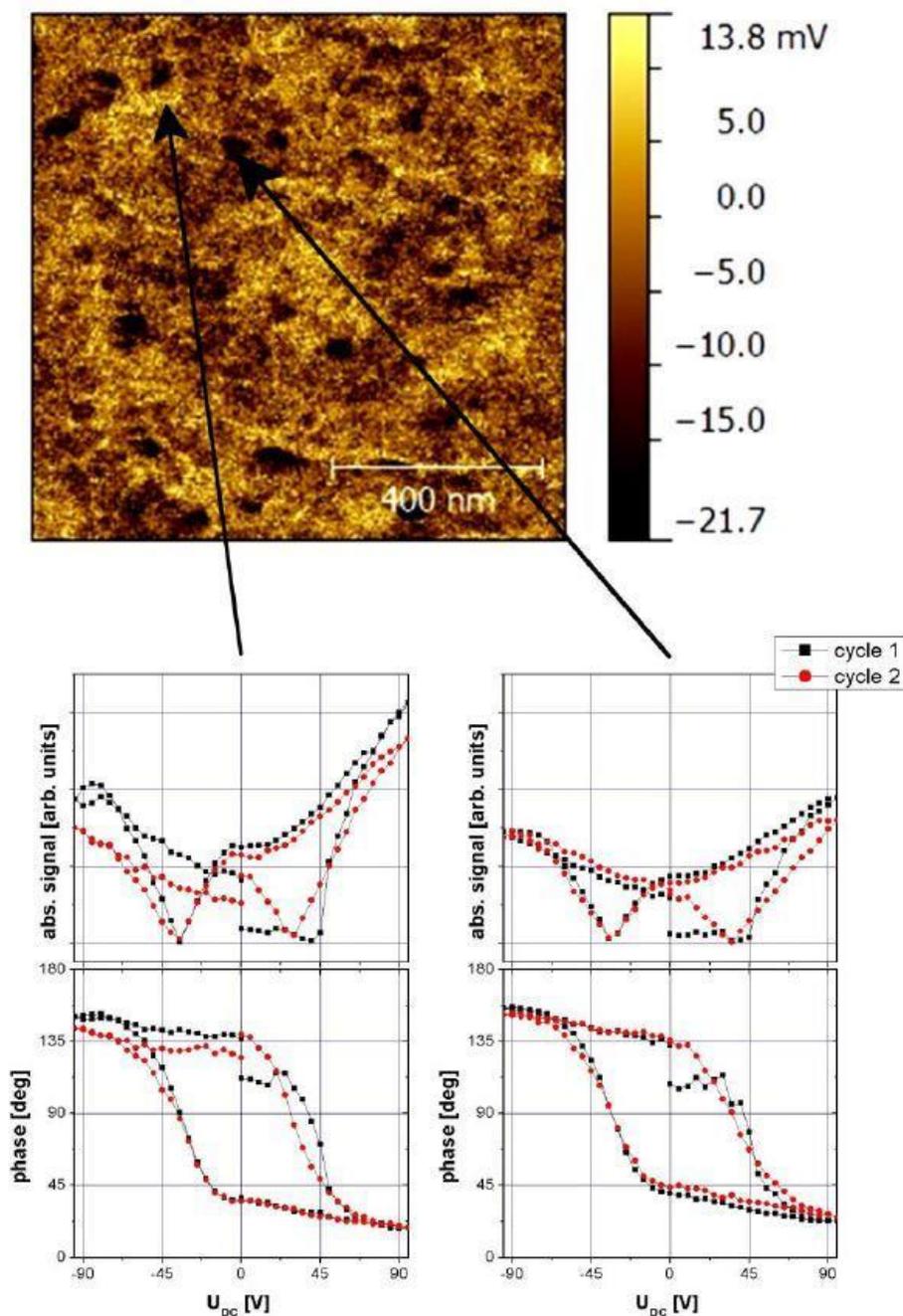


Figura 9. Imagen de PFM representativa y ciclos de histéresis ferroeléctricos (Lang et al., 2013).

Los resultados indicaron que el orden estructural a corto alcance (orden en distancias interatómicas) y largo alcance (orden que se repite en distancias infinitamente largas) variaron con respecto a las condiciones de síntesis utilizadas (velocidad de adición del precursor de fosfato y el pH empleado), que a su vez determinaron el tamaño y la morfología de las partículas (tipo varillas, agujas, placas y granos de arroz), como se presenta en la Figura 10.

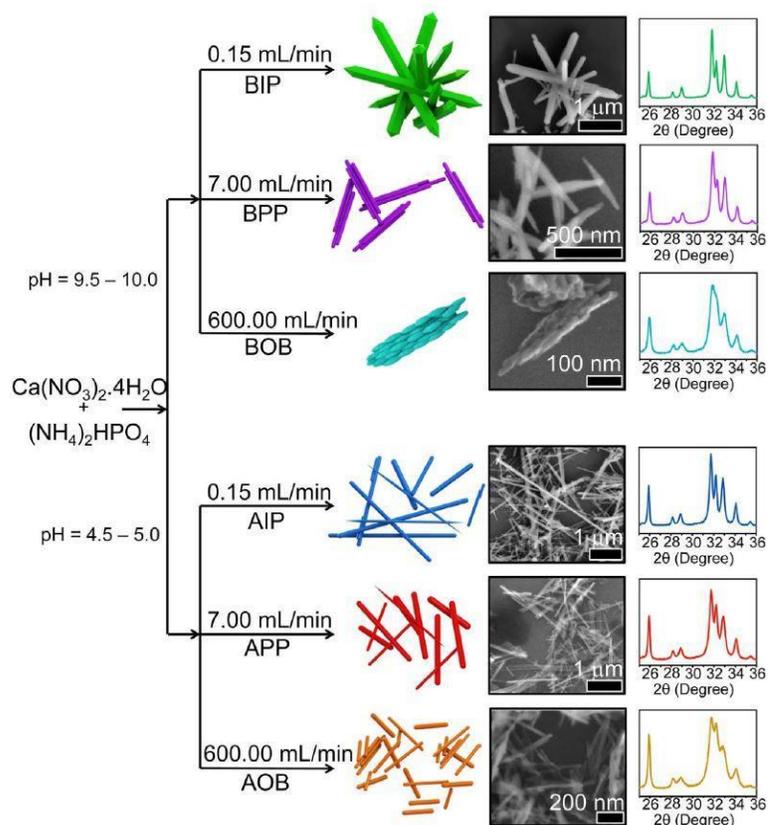


Figura 10. Esquema de las condiciones experimentales, morfología final de las partículas y difractogramas de las distintas muestras de HAp obtenidas (Machado et al., 2018).

Por otra parte, los espectros de PL de las distintas muestras de HAp exhibieron emisiones anchas con intensidades máximas localizadas en las regiones azul y verde del espectro electromagnético. Tales emisiones se atribuyeron a defectos del bulo, superficie e interfaz de las muestras, que promovieron la formación de niveles energéticos adicionales dentro de la banda prohibida de la HAp. Lo anterior se reveló en los espectros de PL adquiridos con longitudes de onda (λ) de excitación de 350 y 415 nm (alrededor de 3.54 eV y 2.98 eV, respectivamente), como se muestra en la Figura 11.

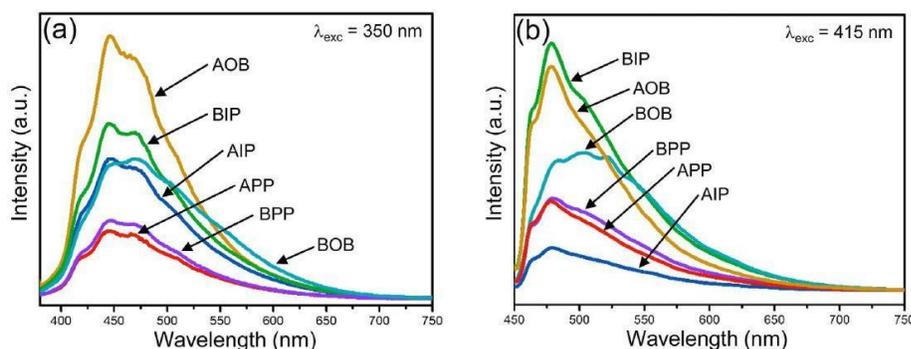


Figura 11. Espectros de PL para las muestras de HAp con λ de excitación de (a) 350 nm y (b) 415 nm (Machado et al., 2018).

1.3 Hipótesis

Los defectos cristalinos en nanocintas de hidroxiapatita determinarán los mecanismos de conducción eléctrica y luminiscencia, en el rango visible e infrarrojo de este material.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

Identificar los defectos cristalinos presentes en nanocintas de hidroxiapatita y determinar su influencia en las propiedades luminiscentes y eléctricas de éstas.

1.4.2 Objetivos específicos

- a) Sintetizar nanocintas de HAp por el método hidrotermal y determinar los parámetros de síntesis que influyen directamente en la generación de defectos cristalinos.
- b) Determinar las propiedades fisicoquímicas de las nanocintas de HAp.
- c) Modular los defectos en nanocintas de HAp mediante irradiación por haz de electrones y haz de iones de galio.
- d) Determinar las propiedades fisicoquímicas de las nanocintas de HAp resultantes.
- e) Identificar los defectos puntuales en las nanocintas de HAp.
- f) Determinar el mecanismo de transporte de carga eléctrica, así como la respuesta piezoeléctrica y ferroeléctrica en nanocintas de HAp individuales con distinta estructura de defectos.

Capítulo 2. Metodología

2.1 Síntesis de nanocintas de HAp por el método hidrotermal

Para la síntesis de HAp $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ por el método hidrotermal (Figura 12) se prepararon inicialmente dos soluciones acuosas (0.1 M): la primera de nitrato de calcio tetrahidratado $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 99 %, Alfa Aesar, A16645], disolviendo 2.9518 g del reactivo en 125 mL de agua desionizada; y la segunda de fosfato de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 98 %, Alfa Aesar, 11597], disolviendo 0.9878 g de éste en 74.8 mL de agua desionizada. Las cantidades de los reactivos y agua utilizados se ajustaron de forma que se respetara una relación en volumen de $\text{Ca}/\text{P} = 1.67$. La primera solución se colocó en un matraz volumétrico de 3 bocas y se calentó hasta llegar los $100\text{ }^\circ\text{C}$ bajo agitación magnética constante (la cual se mantuvo hasta terminar la reacción). Una vez alcanzada dicha temperatura, se agregó la segunda solución gota a gota. La solución resultante se mantuvo bajo agitación magnética constante durante 36 h a una temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez terminada la reacción, el precipitado blanco formado se separó por filtración y se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 7. El producto se secó a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h y posteriormente se trituroó ligeramente, obteniendo como resultado un polvo blanco.



Figura 12. Diagrama del método hidrotermal utilizado para sintetizar las nanocintas de HAp.

2.2 Fabricación de pastillas de nanohidroxiapatita

Para fabricar las pastillas de nanocintas de HAp se trituroaron 100 mg de polvo de HAp en un mortero de ágata para obtener una consistencia fina. Después se colocó el polvo en un troquel para pastillas Specac® de 13 mm de diámetro, asegurándose de que el polvo se mantenga lo más compactado posible para evitar fracturas al momento de compactar. El troquel se colocó en una prensa hidráulica manual Specac® donde

se aplicaron de 3 a 5 toneladas-fuerza (1 ton-fuerza= 9.81 kN) para compactar los polvos en forma de pastilla. Posteriormente, las pastillas fueron seccionadas en 4 partes iguales usando un cortador de pastillas. Cada trozo fue colocado sobre un sustrato de Si (100) usando pintura de plata como pegamento en las esquinas del trozo de pastilla, como se observa en la Figura 13a.

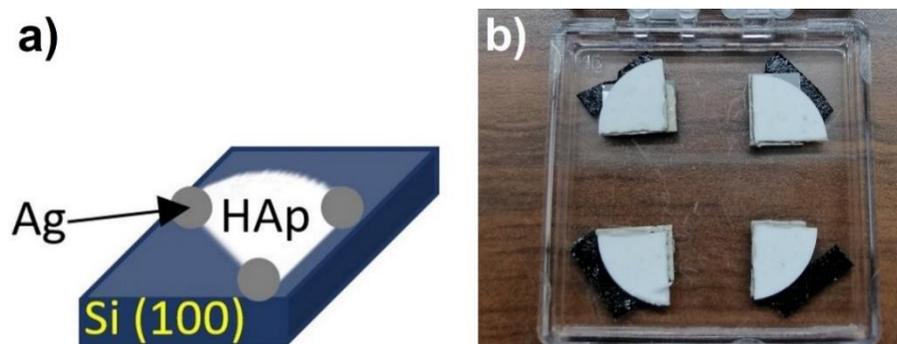


Figura 13. a) Ilustración y b) fotografía de los trozos de pastilla colocados sobre sustratos de Si (100).

2.3 Modulación de defectos cristalinos en pastillas de nanocintas de HAp

La modulación de defectos cristalinos en las nanocintas de HAp se realizó irradiando las muestras en polvo obtenidas con haz de electrones y haz de iones de Galio, que forman parte de un equipo SEM. En ambos casos, el parámetro a variar fue la intensidad de corriente del haz.

2.4 Caracterización de las nanocintas y pastillas de HAp

2.4.1 Estructura cristalina

Las propiedades cristalinas de las nanocintas de HAp en polvo y pastilla se determinaron usando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX).

2.4.1.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética de naturaleza similar a la luz pero con longitud de onda (λ) mucho menor (entre 10 y 10^{-3} nm) y por tanto, con energías que van desde 100 eV hasta 100 keV

(Waseda et al., 2011). Uno de los fenómenos que resultan de la interacción de los rayos X con un material sólido es el de difracción, que ocurre cuando algunos fotones del haz incidente se desvían sin pérdida de energía, constituyendo radiación dispersa con la misma λ que la radiación incidente. Los átomos que componen dicho material dispersan la radiación incidente en todas direcciones y en algunas de ellas, los rayos dispersados producirán interferencia constructiva y a su vez, un rayo difractado con intensidad suficiente para ser detectado. Para que esto suceda, se debe cumplir la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar que genera la difracción, θ el ángulo de difracción, n es un entero y λ es la longitud de onda del rayo X incidente. Esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética, al ángulo de difracción y la distancia interplanar en una muestra cristalina (Figura 14). Gracias a este fenómeno es que se producen los picos de DRX, cuya intensidad se determina por la distribución de átomos en la red, por lo que un patrón de DRX es la huella de arreglos atómicos periódicos en un material. Es así como la técnica de Difracción de Rayos X proporciona información sobre las estructuras, fases, orientaciones cristalográficas preferentes y otros parámetros estructurales como el tamaño promedio de grano, la cristalinidad y defectos cristalinos (Bunaciu et al., 2015).

Los difractogramas de ambos tipos de muestras se obtuvieron con un difractómetro Bruker D2 Phaser X-ray con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) en un intervalo 2θ de 20 a 70 grados, a un tamaño y tiempo de paso de 0.014° y 3 s, respectivamente. Los difractogramas obtenidos se compararon con la ficha PDF (*Powder Diffraction File*) #09-0432 que pertenece a la hidroxiapatita con red hexagonal.

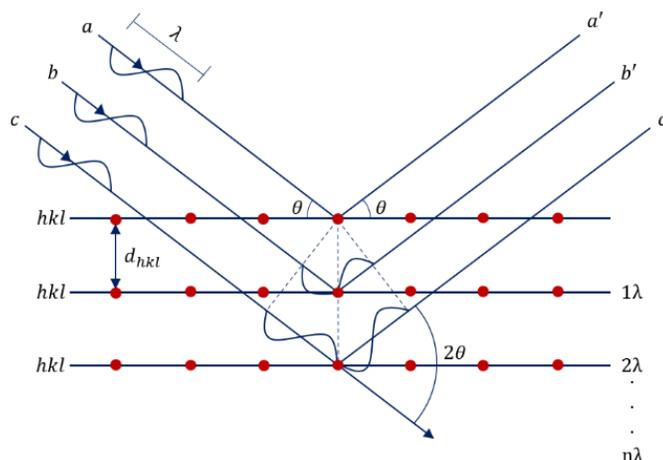


Figura 14. Esquema de difracción de rayos X por un cristal que satisface la condición de Bragg.

2.4.2 Morfología

La morfología de las nanoestructuras de HAp se determinó usando las Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM) y de Transmisión (TEM).

2.4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido es un instrumento que crea imágenes amplificadas que revelan información a microescala sobre el tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades fisicoquímicas de una muestra. El funcionamiento de un SEM requiere de un haz de electrones energéticos finamente enfocado obtenido de la emisión de una fuente de electrones, cuya energía se puede seleccionar en un rango de 0.1 a 30 keV (Goldstein et al., 2018). La interacción de este haz de electrones acelerados con la superficie de un sólido resulta en la dispersión elástica e inelástica de estos electrones, los cuales van propagándose lateralmente conforme penetran el sólido, perdiendo energía gradualmente y a su vez, generando diversas señales como se muestra en la Figura 15 (Egerton, 2005).

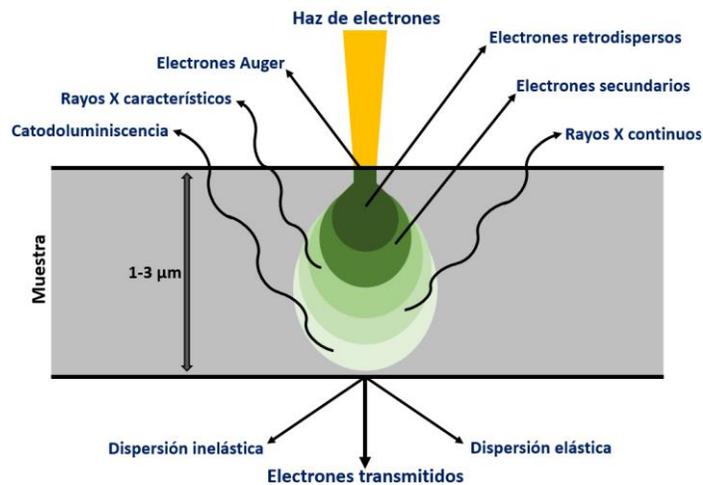


Figura 15. Esquema de las señales generadas como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la muestra.

Dos señales importantes son los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE), ya que nos permiten obtener dos tipos de imágenes distintas. Los electrones secundarios son electrones de los átomos de la muestra que se liberan a través de la ionización, tienen una energía relativamente baja $< \sim 25$ eV y tienden a escapar solo de las primeras decenas de nanómetros de la superficie. Los SE proporcionan imágenes topográficas sólidas de las superficies. Por su parte, los electrones

retrodispersados son electrones incidentes que se han dispersado de forma múltiple y emergen nuevamente de la superficie. La intensidad del haz de electrones dispersados depende en gran medida del número atómico (Z), por lo que las imágenes de BSE proporcionan un contraste de composición (Fleck & Humbel, 2019). La caracterización por SEM se realizó con el instrumento JEOL-JIB 4500 operado a 15 keV, sin ninguna preparación adicional para los polvos o las pastillas de nanocintas de HAp.

2.4.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utiliza para revelar la estructura fina interna submicrométrica de sólidos (Brydson, 2011). En un instrumento TEM, un haz de electrones penetra un espécimen delgado formando una imagen con el uso de las lentes apropiadas. Este microscopio posee una alta resolución (que puede llegar hasta 0.2 nm) que permite obtener imágenes de un material con amplificación de hasta 400,000 veces para observarlo a detalle. Además, este instrumento puede ser utilizado para adquirir patrones de difracción de electrones, que brindan información de las propiedades de un material cristalino. Esta flexibilidad se logra mediante un sistema óptico-electrónico compuesto por un cañón de electrones que genera el haz de electrones ya sea por emisión termoiónica o emisión de campo, acelerado por un voltaje (de 100 a 300 kV); el portamuestras que mantiene la muestra en estado estacionario o en movimiento; y finalmente, numerosas lentes magnéticas que se encuentran apiladas verticalmente para formar la columna del microscopio y que en conjunto producen la imagen ampliada o el patrón de difracción de la muestra (Egerton, 2005).

Para el análisis por TEM, se tomó un poco de polvo de HAp y se dispersó en agua desionizada. La solución se agitó en ultrasonido durante 5 min, y finalmente se tomó una gota y se depositó sobre una rejilla de soporte de cobre recubierta con *Lacey-carbon* (malla 600), la cual fue analizada en un instrumento JEOL-JEM 2010 operado a 200 kV. Este proceso se realizó para todas las muestras de HAp en polvo.

2.4.3 Composición elemental

En el equipo SEM JEOL-JIB 4500 se tiene la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS), la cual se usó para obtener la composición de los elementos presentes en las distintas muestras de nanocintas de HAp.

2.4.3.1 Espectroscopía de Dispersión de Energía

La técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) es ideal para realizar un análisis químico localizado, al revelar qué elementos están presentes en una muestra en específico. Todos los elementos desde berilio (con número atómico $Z=4$) hasta uranio ($Z=92$) pueden ser detectados, aunque algunos instrumentos no están equipados para elementos ligeros con $Z < 10$ (Agarwal, 1991). Un espectrómetro de energía dispersa, que en este caso está adaptado en un equipo SEM, detecta los rayos X característicos producidos por cada elemento, después de haber bombardeado una muestra con electrones de alta energía en un microscopio electrónico (Figura 15). El proceso de generación de los rayos X característicos (Figura 16) se inicia con la expulsión de un electrón de una capa atómica interna (de menor energía) generando una vacante, dejando al átomo en estado excitado. Para que el átomo regrese a su estado basal (de mínima energía), un electrón de una capa superior (de mayor energía) llena dicha vacante liberando parte de su energía en la forma de un fotón de energía equivalente a la diferencia entre las dos capas. La nomenclatura para estos rayos X comienza por la letra K, L, M o N, la cual especifica la capa electrónica donde se haya formado la vacante, acompañada de la letra griega α , β , γ o δ , que define el número de la capa electrónica superior a la capa de la vacante, de la que provino el electrón que la llenó (Ngo, 1999).

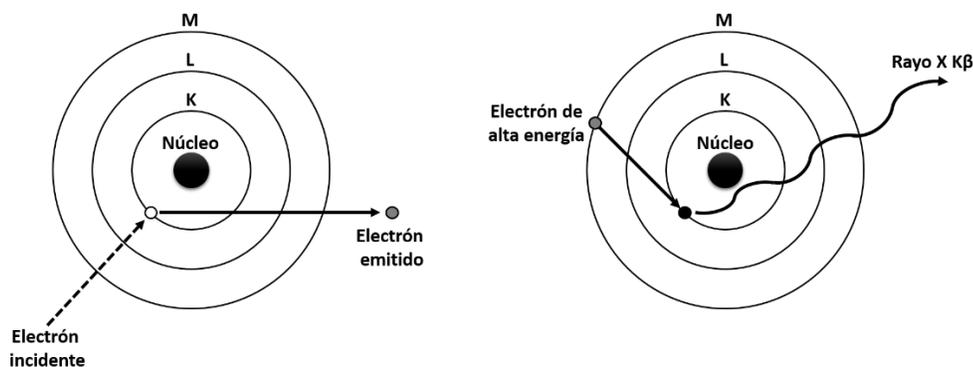


Figura 16. Proceso de generación de rayos X característicos en un átomo; formación de la vacante en la capa K, seguido del llenado de ésta por un electrón de mayor energía (capa M) y finalmente, la liberación de energía en forma de un rayo X $K\beta$.

2.4.4 Composición química

Para identificar el estado químico de las nanocintas de HAp, tanto en polvo como en pastillas, y determinar la concentración de elementos en la superficie de las muestras, se empleó la técnica de Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Además, se determinaron los modos de vibración de la red de hidroxiapatita mediante la técnica de Espectroscopía Raman.

2.4.4.1 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica superficial que se basa en el uso de una fuente de rayos X, normalmente de Al-K α (1486.6 eV) o Mg-K α (1253.6 eV), como radiación primaria para provocar la ionización de los átomos de una muestra, liberando electrones de la superficie como resultado de un proceso de fotoemisión o *efecto fotoeléctrico*, representado en la Figura 17. Los electrones que abandonan la muestra son detectados por un espectrómetro dependiendo de su energía cinética. Cada elemento posee una estructura electrónica característica y, por tanto, un espectro de XPS característico conformado por una serie de picos que aparecen sobre un fondo. Aunque la ionización de los átomos ocurre a unos cuantos micrómetros de profundidad, solo aquellos electrones que se originan dentro de las decenas de angstroms bajo la superficie del sólido logran escapar de la muestra sin perder energía (regularmente medida en el rango de 20 a 2000 eV), produciendo así los picos en el espectro. Por otro lado, los electrones que sufren pérdida de energía debido a choques inelásticos antes de salir del sólido forman el fondo del espectro (Moulder et al., 1992). La técnica de XPS también puede utilizarse para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie, debido a variaciones en sus energías de enlace conocidas como *ajustes químicos* (que pueden surgir a partir de cambios en potencial químico dentro de los orbitales de electrones de valencia), permitiendo identificar el estado químico de los materiales en análisis (Tougaard, 2019). Los espectros se obtuvieron con un sistema SPECS y un analizador PHOIBOS WAL usando un ánodo de aluminio, y fueron procesados posteriormente mediante el programa CasaXPS.

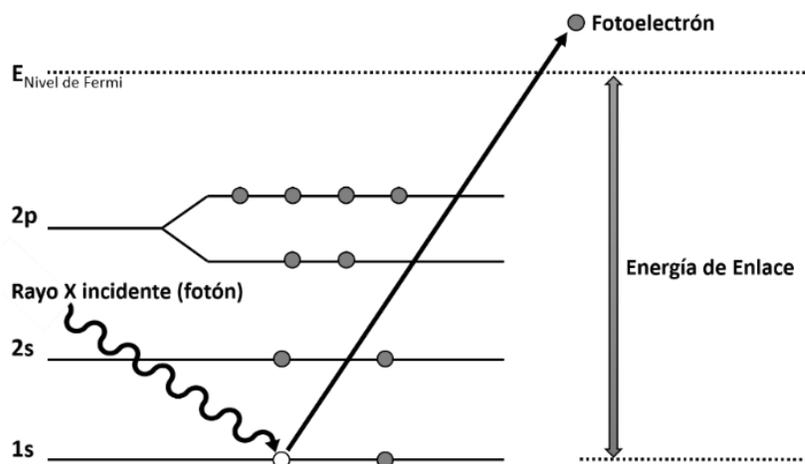


Figura 17. Representación esquemática del proceso de XPS que consiste en la fotoionización de un átomo mediante la expulsión de un electrón de la capa 1s.

2.4.4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman brinda información sobre los modos de vibración de una muestra en estudio, que permiten su identificación y cuantificación. Un espectro Raman se forma debido a las colisiones inelásticas que surgen como consecuencia de la interacción entre la radiación monocromática incidente y las moléculas del material de interés. Cuando la radiación monocromática ilumina a un material, ésta se dispersa en todas direcciones. La mayor parte de esta radiación dispersa, que no aporta información, conserva la misma frecuencia que la fuente de excitación y es denominada *dispersión de Rayleigh* (ν_0). Solo una fracción reducida de la radiación dispersa presenta un cambio en la frecuencia en comparación con la radiación incidente debido a la intervención de fonones, que se conoce como *dispersión Raman*. Cuando la frecuencia de la radiación dispersa es menor que la de la radiación incidente, aparecen líneas Stokes ($\nu_0 - \nu_m$), y cuando se da el caso opuesto, aparecen líneas anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$) en el espectro (Bumrah & Sharma, 2016). En la Figura 18 se presenta un diagrama energético del origen de la dispersión Raman. Los espectros Raman de los polvos y pastillas de nanocintas de HAp, se obtuvieron con un micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800. Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando un láser He-Ne rojo de 633 nm.

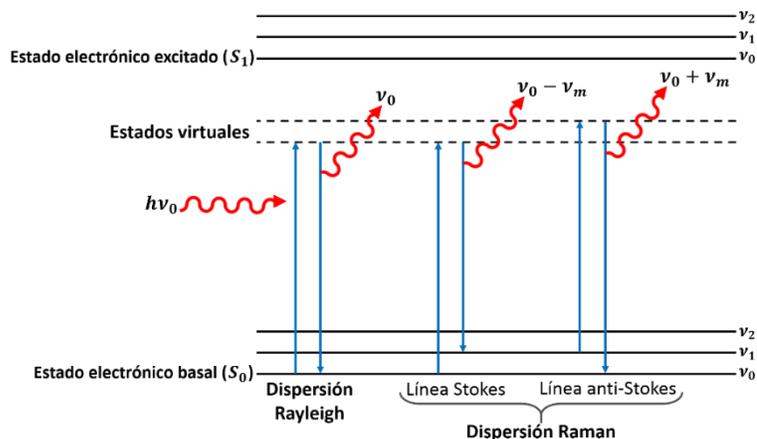


Figura 18. Diagrama energético sobre el origen de la dispersión Rayleigh y la dispersión Raman (líneas Stokes y anti-Stokes).

2.4.5 Propiedades luminiscentes

Para identificar de forma indirecta la presencia de defectos cristalinos en los polvos y pastillas de HAp se usaron las técnicas de Fotoluminiscencia (PL) y Catodoluminiscencia (CL).

2.4.5.1 Fotoluminiscencia

Cuando un material es irradiado con luz de alta energía, este absorbe fotones y como consecuencia se crean excitaciones electrónicas. Estas excitaciones se relajan conforme los electrones regresan al estado de mínima energía. Si la relajación que resulta es radiativa, entonces la luz emitida se denomina fotoluminiscencia (PL). El espectro de PL brinda las energías de transición que son utilizadas para determinar los niveles de energía electrónicos. La intensidad de PL provee una medida sobre el número de eventos de recombinación electrónica, mientras que la variación de ésta debido a parámetros externos, como la temperatura y campos eléctricos externos, sirve para caracterizar más a detalle los estados y bandas electrónicas del material analizado. La instrumentación utilizada para los experimentos de PL consta de una fuente óptica, generalmente un láser al igual que Raman, por lo que estas técnicas suelen encontrarse en un mismo sistema. Además, se usa un medidor de potencia óptica o en la mayoría de los casos, un espectrómetro. La técnica de PL es versátil, no destructiva y requiere de una preparación mínima de la muestra a estudiar, ya que no depende de excitación o detección eléctrica. Por esta razón, esta técnica resulta de interés para analizar tanto semiconductores como materiales con baja conductividad (Gfroerer, 2006). Los espectros de PL se obtuvieron en un rango de 330 a 1100 nm con el micro-Raman Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 usando un láser de He:Cd de 325 nm.

2.4.5.2 Catodoluminiscencia

Catodoluminiscencia se refiere a la emisión de luz cuando una muestra es bombardeada por un haz de electrones cuya fuente es un cátodo. La CL es ampliamente utilizada como un análisis adicional en técnicas de microscopía electrónica como el SEM, ya que es el único método sin contacto y con alta resolución espacial que permite la caracterización de las propiedades ópticas y electrónicas de una muestra. El análisis de CL realizado en un SEM puede ser dividido en microscopía y espectroscopía. La primera consta de la obtención de imágenes o mapas luminiscentes de regiones de interés, mientras que la segunda consiste en la adquisición de un espectro correspondiente a un área seleccionada de la muestra (Yacobi & Holt, 1990). En este trabajo nos enfocamos en la segunda, es decir, la obtención de espectros de CL.

La señal de CL se forma mediante la detección de fotones de las regiones UV, Vis e IR cercano del espectro. De acuerdo con la teoría de bandas de estado sólido, el bombardeo de electrones provoca que los electrones dentro del material sean promovidos de la banda de valencia (de menor energía) a la banda de conducción (de mayor energía). Cuando dichos electrones pierden energía e intentan regresar al estado

basal, pueden ser atrapados momentáneamente por “trampas” dentro de la banda prohibida. Parte de la energía perdida cuando los electrones desocupan las trampas y continúan su caída a la banda de valencia, se convierte en fotones (Figura 19). Estas trampas de electrones son conocidas como *centros luminiscentes* y son responsables de la emisión de catodoluminiscencia (Boggs & Krinsley, 2006). Por ende, el espectro de emisión de CL puede ser clasificado en dos tipos: extrínseco (activado o de CL característica) e intrínseco (fundamental o de emisión de borde).

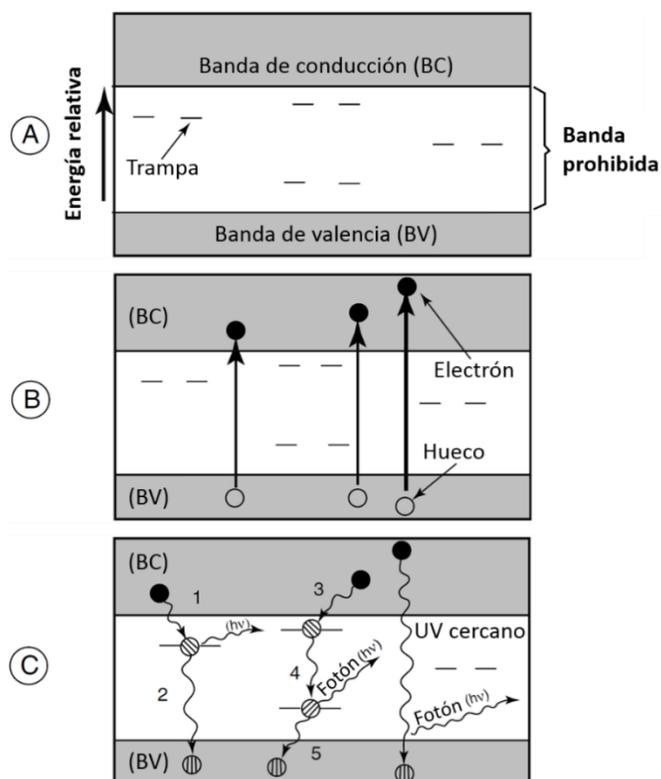


Figura 19. Representación esquemática de los procesos que generan la catodoluminiscencia en un material (Boggs & Krinsley, 2006).

Los espectros de emisión que dependen de impurezas incorporadas al material son denominados extrínsecos. Las bandas de emisión son “activadas” por átomos de impurezas u otros defectos y la emisión es característica del activador en particular. Los activadores son iones de distintas valencias que sustituyen cationes en la estructura huésped, por ejemplo, metales de transición, tierras raras o actínidos. La CL intrínseca se debe a las recombinaciones electrón-hueco que ocurren a través de la banda prohibida, de modo que se considera una propiedad intrínseca del material (Yacobi & Holt, 1986). Este tipo de luminiscencia, que es la que exhibe nuestro material de estudio, puede ser aumentada por factores como falta de estequiometría, imperfecciones estructurales o impurezas sustitucionales o intersticiales que distorsionan la red (Boggs & Krinsley, 2006).

Los espectros de CL en el rango visible se tomaron de 200 a 800 nm con un sistema GatanMonoCL4 adaptado en un SEM JEOL-JIB 4500, mientras que los espectros de CL en el rango infrarrojo cercano tomados de 900 a 1600 nm se obtuvieron con un monocromador IR Oriel 74100 enfriado con nitrógeno líquido y un sistema Photocool Series PC176 equipado con un fotomultiplicador R5509-73, ambos adaptados a un SEM Hitachi S2500. Para evaluar los cambios en la luminiscencia de la HAp al modular la concentración de sus defectos típicos, que son vacantes de calcio (V_{Ca}), oxígeno (V_O) e hidroxilos (V_{OH}), las pastillas de HAp fueron irradiadas con el haz de electrones aplicando densidades de corriente de 2.2×10^{-11} y 5.6×10^{-12} A/ μm^2 , e irradiadas con el haz de iones de Ga^{3+} con una densidad de corriente de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 . Ambas fuentes de irradiación forman parte del instrumento SEM JEOL-JIB 4500.

2.4.6 Propiedades eléctricas

Para determinar el mecanismo de conducción eléctrica en nanocintas individuales de HAp se obtuvieron curvas de corriente-voltaje (I-V) mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en modo conductivo, mientras que para determinar la respuesta piezo- y ferroeléctrica del material, se obtuvieron imágenes de amplitud y fase, lazos de amplitud-voltaje y fase-voltaje, barridos de frecuencia de resonancia para determinar el primer y segundo armónico de nanocintas de HAp individuales, así como el coeficiente piezoeléctrico (d_{33}), mediante Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (PFM) en modo resonante.

2.4.6.1 Microscopio de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) genera imágenes casi al nivel de resolución atómica midiendo el contorno de una muestra. La imagen es creada mediante la cuantificación de las fuerzas presentes entre la sonda (punta en un cantiléver) y la superficie de la muestra (Chatterjee et al., 2010). El principio de operación del AFM, que se ilustra en la Figura 20, consiste en una punta fina muy pequeña (generalmente con forma piramidal o tetraedral, hecha de silicio o nitruro de silicio) integrada al final de un cantiléver que escanea la superficie de interés para generar una imagen topográfica. La punta se mantiene a una separación interatómica con respecto a la superficie de la muestra, y su ápice posee un radio de curvatura en el rango de nanómetros que establece la resolución de la imagen (James et al., 2016). Conforme la punta se mueve a través de la superficie, encuentra fuerzas de interacción, principalmente la coulombica y de van der Waals, que obligan al cantiléver a rebotar hacia arriba y hacia abajo dependiendo de los cambios en el contorno de la superficie. Esta deflexión en el cantiléver es monitoreada por la desviación

de un rayo láser reflejado en un fotodetector sensible a la posición (PSPD por *position sensitive photo diode*). La medición de la deflexión del cantiléver es lo que permite hacer un mapa de las características topográficas de la superficie de la muestra analizada. El porta muestras se mueve en forma vertical mediante un escáner piezoeléctrico con el propósito de mantener la fuerza de interacción a un nivel preseleccionado mientras que se construye una imagen tridimensional grabando el movimiento del cantiléver en la dirección Z en función de la posición de la muestra en X y Y (Jagtap & Ambre, 2006). Existen 3 modos de operación del AFM: contacto, intermitente y no contacto. En el modo contacto, que se usó en este trabajo, la punta entra en contacto con la superficie a través de la capa de líquido adsorbida en la superficie de la muestra. En el modo intermitente (también denominado *tapping*) el cantiléver oscila a su frecuencia de resonancia o ligeramente debajo de ella. Finalmente, en el modo no contacto el cantiléver oscila cerca de la muestra, pero no tiene contacto con ella. Para obtener los resultados de conducción eléctrica, así como los de piezo- y ferroelectricidad, se utilizaron dos técnicas derivadas del AFM que son el AFM conductivo y el Microscopio de Fuerza de Piezorespuesta (PFM), que se describen a continuación.

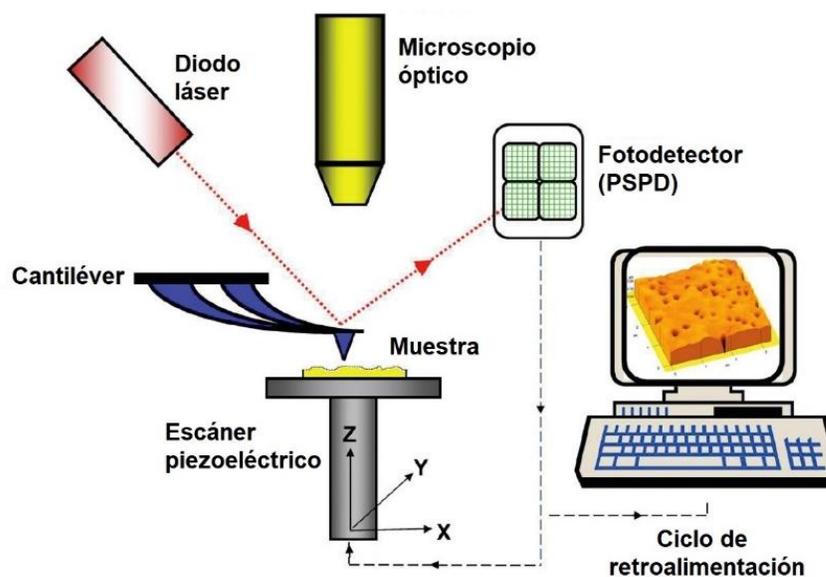


Figura 20. Representación esquemática de un AFM (James et al., 2016).

2.4.6.2 Microscopio de Fuerza Atómica Conductivo

A través de los años se han desarrollado técnicas derivadas del AFM que tienen como propósito la caracterización eléctrica de los materiales. Dentro de estas técnicas destaca el AFM Conductivo (C-AFM) que es un AFM convencional que opera en modo contacto, pero con una punta y cantiléver conductivos. Además de la técnica de escaneo y detección del AFM convencional, la configuración emplea una sonda

para AFM conductiva, una fuente de voltaje externa y un amplificador de corriente conectado a la punta del AFM. El voltaje se aplica entre la punta conductiva y la muestra para obtener la información eléctrica deseada. La corriente resultante se mide usando un amplificador altamente sensible como convertidor de corriente a voltaje. La amplificación es especialmente importante para muestras con alta resistencia o incluso comportamiento aislante, donde las corrientes medidas pueden ser tan bajas como varios femto- a picoamperios. El AFM conductivo mide la señal de corriente de forma independiente de la topografía, que se registra simultáneamente a través de la desviación del cantiléver (Teichert & Beinik, 2011).

Para obtener las curvas I-V se usó un instrumento AFM Park Systems modelo XE-70, y una sonda ElectricAll-In-One de BudgetSensors que posee un cantiléver y una punta con recubrimiento conductivo de Pt/Cr (5 nm de cromo y 20 nm de platino) una frecuencia de resonancia libre de 15 kHz y una constante de fuerza de 0.2 N/m. Para obtener las curvas I-V se utilizó una fuente de poder SMU (unidad de fuente y medida) Keithley modelo 2450.

2.4.6.3 Microscopio de Fuerza de Piezorespuesta

El Microscopio de Fuerza de Piezorespuesta (PFM) se utiliza para obtener información sobre las interacciones electromecánicas en sistemas que van desde materiales ferroeléctricos complejos y compuestos piezoeléctricos hasta tejidos biológicos (Bonnell et al., 2009). El PFM mide el desplazamiento superficial electromecánico local de un material ferroeléctrico mediante una señal de corriente alterna (AC) sinusoidal externa enviada a través de una sonda conductiva. La sonda opera a una frecuencia cercana a su resonancia de contacto para mejorar la sensibilidad y actúa como un electrodo superior móvil. Para cerrar el circuito, el material ferroeléctrico generalmente se deposita sobre un sustrato o película conductora, que funciona como electrodo inferior. El desplazamiento superficial electromecánico se transmite a través de la punta transformándose en deflexión o torsión del cantiléver que resulta en la desviación del rayo láser reflejado en el fotodetector. La desviación o torsión de la sonda, es decir, los desplazamientos fuera del plano o en el plano, se obtienen de la señal del fotodetector (Figura 21). A medida que la punta se desliza por la muestra ferroeléctrica, el fotodetector sigue la vibración de la sonda y envía la señal a un amplificador de bloqueo donde la señal se amplifica y filtra utilizando la frecuencia de la señal de AC como referencia. El amplificador de bloqueo permite obtener las señales de amplitud y fase que se devuelven al sistema AFM para formar las típicas imágenes PFM (Flores-Ruiz et al., 2017).

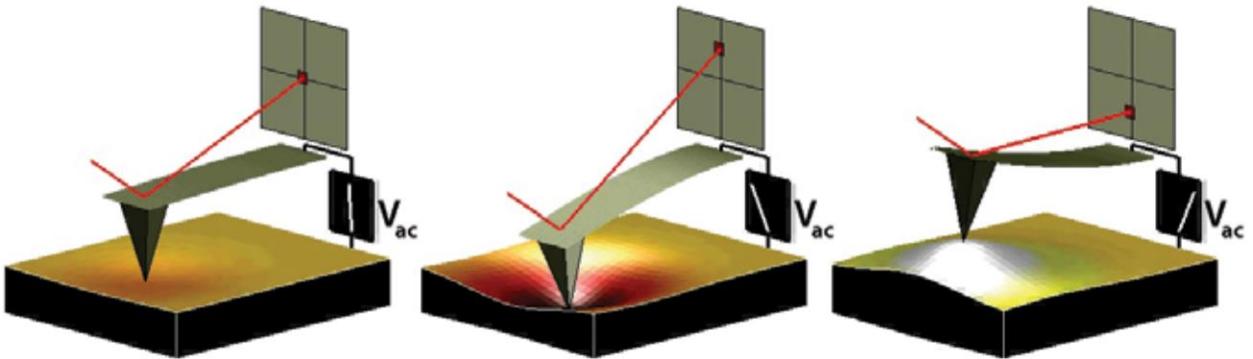


Figura 21. Representación del funcionamiento del PFM. La muestra se deforma en respuesta al voltaje aplicado. Esto provoca que el cantiléver se desvíe, lo que después se puede medir e interpretar en términos de las propiedades piezoeléctricas de la muestra (Proksch & Kalinin, 2017).

Para las distintas medidas obtenidas por PFM se utilizó un amplificador de bloqueo externo de Stanford Research Systems modelo SR865, controlado con un programa LabView para proporcionar la frecuencia de resonancia de contacto (FRC) de la punta en contacto con la muestra, y la fase y amplitud de las señales PFM en el primer y segundo armónico de la frecuencia del voltaje alterno (V_{ac}) aplicado. Con el propósito de obtener nanocintas aisladas sobre un sustrato y realizar dichas pruebas, se preparó una solución del polvo de HAp en etanol, de la cual se tomó una gota que se depositó posteriormente sobre un sustrato de Si (100) cuya superficie fue previamente recubierta con una capa de oro mediante evaporación. Además, se utilizó un material con un valor conocido para su coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) como muestra blanco, que en este caso fue una película de circonato-titanato de plomo (PZT) con un $d_{33}=52.98$ pm/V, para obtener el d_{33} de la HAp.

Capítulo 3. Propiedades luminiscentes de nanocintas de HAp

3.1 Síntesis de polvos y fabricación de pastillas de HAp

En esta sección se presentan las distintas muestras de hidroxiapatita obtenidas, tanto en polvo como en pastilla. Primero, se sintetizaron polvos de nanocintas de HAp utilizando un método hidrotermal modificado, que fue descrito en la sección 2.1. En la Tabla 1 se presentan las distintas muestras de nanocintas de HAp obtenidas. Asimismo, se establece que la muestra HAp2 fue un intento de escalamiento fallido, dado que el tiempo de reacción no fue suficiente para lograr la síntesis completa del material inicial propuesto. Se encontró, mediante SEM, que esta muestra estaba compuesta mayoritariamente de microplacas con la formación de algunas nanocintas (Anexo B, Figura 49). Por este motivo, se decidió realizar múltiples reproducciones de la muestra HAp1 en lugar de intentar escalar la reacción, para obtener suficiente material para realizar diversas caracterizaciones y fabricar pastillas. Las muestras HAp3 y HAp4 son reproducciones exitosas, mientras que las muestras HAp5, HAp6 y HAp7 resultaron fallidas (ver Anexo B, Figura 50) ya que el agua desionizada usada contenía impurezas que terminaron por depositarse en la superficie de las nanocintas, como se logró observar por TEM. Debido a este inconveniente, se decidió estudiar únicamente las muestras HAp1, HAp3 y HAp4, ya que su morfología constaba solo de nanocintas uniformes.

Tabla 1. Muestras de nanocintas de HAp en polvo obtenidas por el método hidrotermal.

Muestra (polvo)	Observaciones	Tiempo de reacción (h)	Temperatura de reacción (°C)
HAp1	-	36	100
HAp2	Escalamiento de síntesis fallido de la muestra HAp1	40	
HAp3	Reproducciones exitosas de la muestra HAp1 exitosas	36	
HAp4			
HAp5	Reproducciones fallidas de la muestra HAp1		
HAp6			
HAp7			

Posteriormente, se fabricaron pastillas con un $A = 1.32 \times 10^{-4} m^2$ mediante la compactación de las muestras en polvo HAp1, HAp3 y HAp4, siguiendo el procedimiento establecido en la sección 2.2. Se

aplicaron distintas presiones con el objetivo de diversificar los estudios a realizar sobre las propiedades de este material, ya que algunas caracterizaciones no pudieron realizarse en polvos. Las condiciones en las cuales se obtuvieron dichas pastillas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Pastillas fabricadas a partir de polvos de nanocintas de HAp.

Muestra (pastilla)	Fuerza aplicada al troquel (ton-fuerza)	Presión aplicada al polvo ($\times 10^7$ Pa)	Observaciones
HAp1-P1	3	22.28	Fabricadas con 100 mg de la muestra HAp1
HAp1-P2	4	29.71	
HAp1-P3	5	37.14	
HAp3-P1	3	22.28	Fabricadas con 100 mg de la muestra HAp3
HAp3-P2	4	29.71	
HAp4-P1	5	37.14	Fabricada con 100 mg de la muestra HAp4

3.2 Propiedades de polvos y pastillas de nanocintas de HAp

En esta sección se muestran los resultados obtenidos con respecto a las propiedades fisicoquímicas de los polvos y pastillas de nanocintas de HAp.

3.2.1 Estructura cristalina

Las muestras de HAp en polvo presentaron la red hexagonal de HAp con alta cristalinidad, como se observa en los difractogramas de la Figura 22. El patrón de referencia presente en dicha figura corresponde con el del grupo espacial $P6_3/m$ para HAp estequiométrica, cuya ficha PDF (#09-0432) se presenta como el Anexo C.

En el caso de las pastillas de HAp, se encontró que la red hexagonal de la HAp se conserva, aunque la cristalinidad disminuye con respecto al polvo (Figura 23). Esto se atribuye al proceso adicional de trituración y a la compactación del polvo, al momento de fabricar la pastilla. Aun así, se considera que el proceso de compactación no afecta de manera significativa la estructura cristalina de la HAp.

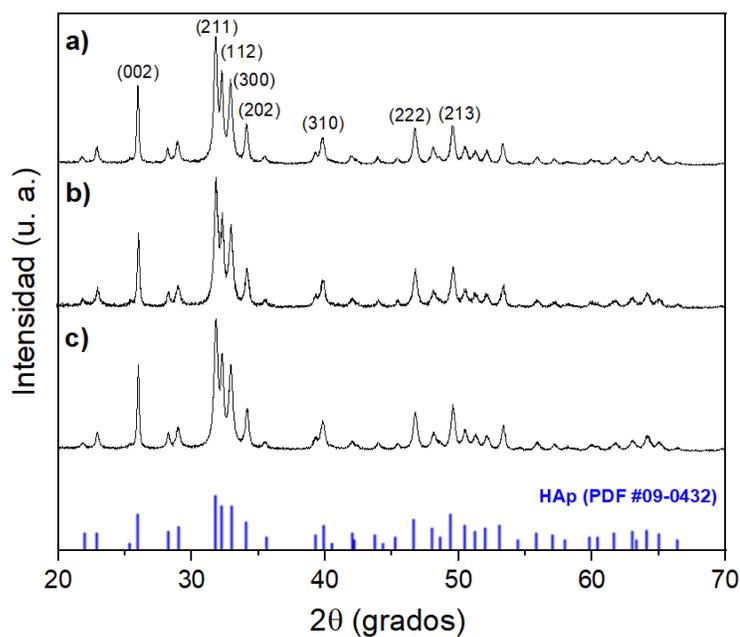


Figura 22. Difractogramas de las muestras en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.

3.2.2 Composición química

Las muestras de HAp en polvo se analizaron cuantitativamente mediante EDS, para obtener su composición elemental y, por ende, la relación atómica de Ca/P. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla 3.

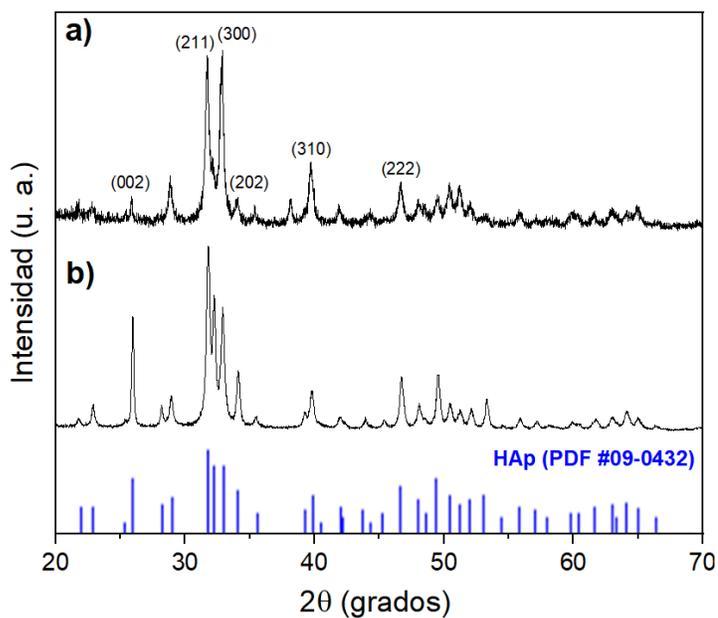


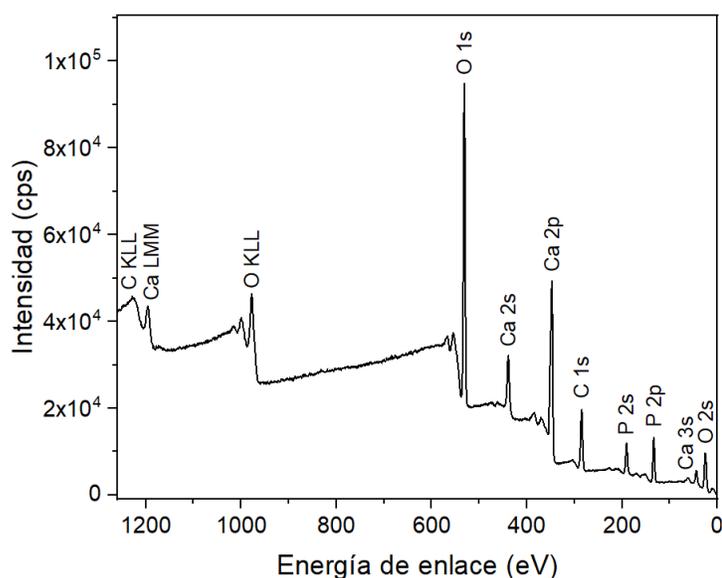
Figura 23. Difractogramas de a) la pastilla de HAp1-P1 (3 ton-fuerza) y b) del polvo HAp1 que se usó para fabricarla.

Tabla 3. Composición elemental por EDS de las muestras de HAp en polvo.

Muestra (polvo)	Composición elemental (% atómico)			Relación atómica de Ca/P
	O	Ca	P	
HAp1	71.04	16.23	12.74	1.27
HAp3	71.14	15.43	13.42	1.15
HAp4	68.83	17.24	13.93	1.23

Como se observa en la última columna de la Tabla 3, la relación de Ca/P obtenida para todas las muestras fue menor a 1.67, que es la relación esperada para hidroxiapatita estequiométrica (Kantharia et al., 2014; Uskoković & Uskoković, 2011). Esto demuestra la formación de la fase de hidroxiapatita deficiente en calcio (CaD-HAp) en estas muestras, cuya presencia es difícil de identificar por DRX, dado que la única diferencia con el patrón de difracción de la hidroxiapatita estequiométrica es una mayor anchura en sus picos de difracción (Ishikawa et al., 1993). Por ende, se espera que un tipo de defecto puntual predominante en estas muestras sean vacancias de calcio (V_{Ca}).

Por otra parte, se tomaron espectros de XPS de baja y alta resolución para determinar el estado químico de las muestras en polvo. La Figura 24 muestra el espectro de baja resolución obtenido para la muestra HAp1 con las señales de O 1s, Ca 2p y P 2p a energías de enlace alrededor de 531.1 eV, 347.8 eV y 133.7 eV, respectivamente, que son muy similares a las reportadas por otros autores para este material (Chusuei, 1999; Zavala-Sanchez et al., 2015). Además, se presenta la señal de C 1s, atribuida a la presencia de carbonatos ($CaCO_3$), que son un tipo de impureza común en fosfatos de calcio debido a la adsorción de CO_2 del ambiente durante el proceso de síntesis (Lu et al., 2000).

**Figura 24.** Espectro de XPS de baja resolución de la muestra en polvo HAp1.

Esta señal se utilizó como referencia para corregir los efectos de carga eléctrica en las muestras durante la medición, estableciendo su energía de enlace en 284.6 eV (Chung et al., 2003; Lu et al., 2000; Shin et al., 2006). Dado que los espectros de XPS de las muestras HAp3 y HAp4 resultaron bastante similares al de la muestra HAp1 (presentado en la Figura 24), estos se incluyeron en la sección de Anexos (Anexo D, Figuras 51 y 52).

Los espectros de alta resolución para las señales O 1s, Ca 2p y P 2p, con sus respectivas deconvoluciones, se muestran en la Figura 25. La Figura 25a muestra la descomposición de la señal de O 1s en tres componentes, una centrada en 531.20 eV que corresponde a óxidos (Kačiulis et al., 1999), otra centrada en 532.20 eV que pertenece a átomos de oxígeno en fosfatos e hidróxidos (Kačiulis et al., 1999; Shin et al., 2006), y una tercera centrada en 533.20 eV debido a oxígenos de agua, que normalmente se presenta cuando se sintetiza el material en un medio acuoso (Chung et al., 2003), como es el caso de este trabajo.

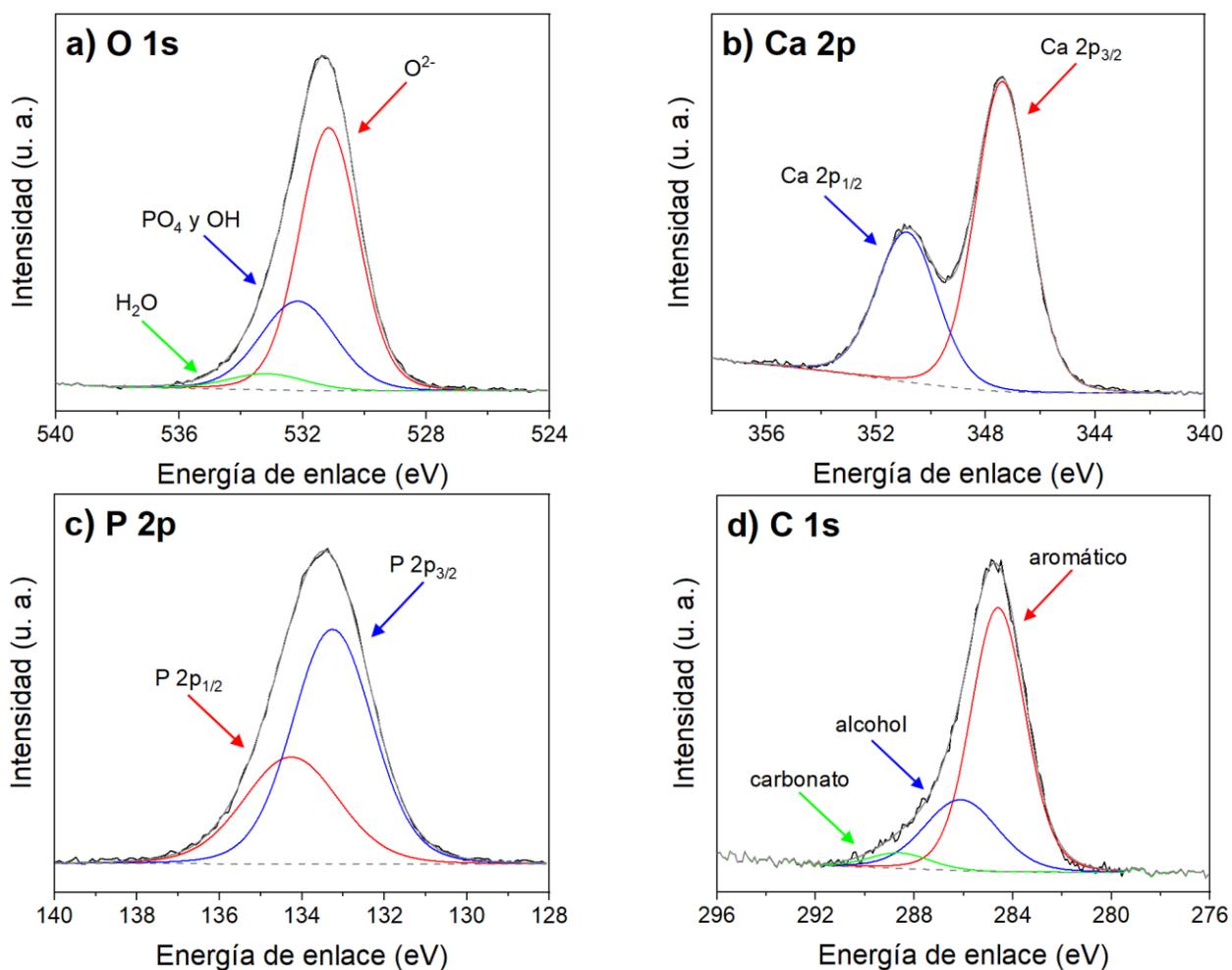


Figura 25. Espectros de XPS de alta resolución de la muestra HAp1 de las señales a) O 1s, b) Ca 2p, c) P 2p y d) C 1s.

La Figura 25b presenta la señal Ca 2*p* compuesta por un doblete asociado a los dos valores del momento angular total $J= 3/2$ y $1/2$, producido por efectos de acoplamiento espín-órbita, con energías de enlace de 347.89 eV y 350.89 eV (Chusuei, 1999; Shin et al., 2006), respectivamente. La deconvolución de la señal P 2*p* (Figura 25c) también muestra un doblete con las componentes P 2*p*_{3/2}, centrada a 133.24 eV, y P 2*p*_{1/2}, centrada a 134.14 eV (Shin et al., 2006). Por último, la Figura 25d muestra la señal C 1*s* integrada por tres componentes; una atribuida a carbono aromático (284.60 eV), otra a carbono de alcoholes (286.10 eV) y la última, a carbono perteneciente a carbonatos centrada en 288.60 eV (Kačiulis et al., 1999; Maachou et al., 2013).

Asimismo, se realizó un estudio cuantitativo de la composición química de las muestras por XPS para complementar el estudio por EDS, ya que por el tipo de fuente con la que se excitan las muestras en cada una de estas técnicas, se puede establecer la XPS como una medición de la superficie de los materiales y la EDS como una medición del volumen de la muestra. Los resultados de dicho estudio se exhiben en la Tabla 4 y revelan que la relación atómica Ca/P obtenida por XPS es muy similar a la obtenida por EDS, lo que sugiere una distribución homogénea de las vacancias de Ca en las nanocintas de HAp.

Tabla 4. Composición química por XPS de las muestras de HAp en polvo.

Muestra (polvo)	Tiempo de reacción (h)	Composición química (% atómico)			Relación atómica de Ca/P
		O 1 <i>s</i>	Ca 2 <i>p</i>	P 2 <i>p</i>	
HAp1	36	56.31	24.48	19.21	1.27
HAp3		55.48	25.32	19.20	1.31
HAp4		55.75	25.09	19.16	1.30

Para las pastillas de HAp, también se realizaron estudios de XPS con la finalidad de confirmar que la compactación del polvo de HAp no alterara su composición química por la incorporación de algún posible contaminante. La Figura 26 presenta un espectro XPS de baja resolución típico obtenido en las pastillas a base de nanocintas de HAp. Este revela que, al igual que para los polvos, se presentan las señales de O 1*s*, Ca 2*p* y P 2*p*, con energías de enlace en 531.1 eV, 347.4 eV y 133.2 eV, respectivamente. Las ventanas de alta resolución de estas señales presentaron las mismas componentes durante su deconvolución, presentadas en la Figura 25 y deconvolución que para los polvos de HAp, por lo que estos resultados se presentan en la sección de Anexos (Anexo E, Figura 53).

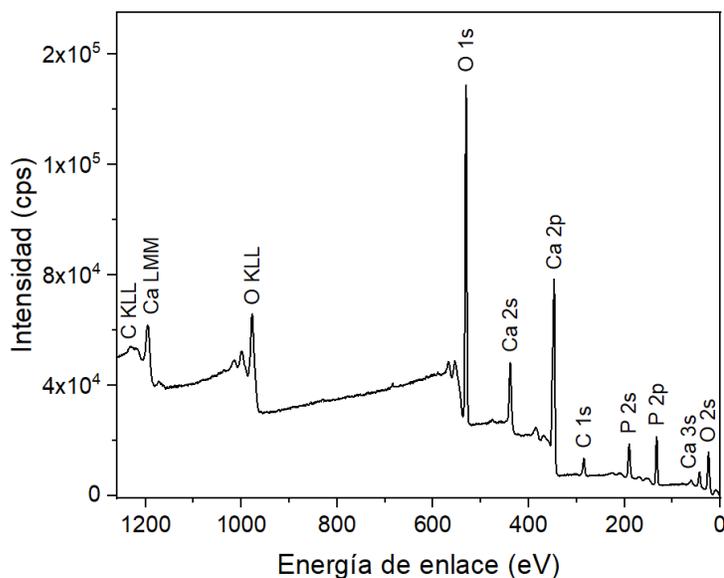


Figura 26. Espectro de XPS de baja resolución de la pastilla HAp1-P1.

Los resultados del estudio de la composición química de las pastillas mediante XPS se presenta en la Tabla 5, donde se muestra que la relación atómica de Ca/P resultó ser ligeramente mayor a la observada para las muestras de HAp en polvo. Ya que esta diferencia es muy pequeña (con valores entre 0.03 y 0.09), se atribuye al margen de error en el cálculo de la composición atómica para las señales Ca 2p y P 2p.

Tabla 5. Composición química por XPS de las pastillas de HAp.

Muestra (polvo)	Carga de presión (ton-fuerza)	Composición química (% atómico)			Relación atómica de Ca/P
		O 1s	Ca 2p	P 2p	
HAp1-P1	3	55.20	25.87	18.93	1.36
HAp1-P2	4	54.92	25.94	19.14	1.35
HAp1-P3	5	54.70	25.90	19.40	1.33
HAp3-P1	3	54.80	25.86	19.34	1.33
HAp3-P2	4	55.18	25.74	19.08	1.34
HAp4-P1	5	55.15	25.90	18.95	1.36

3.2.3 Modos de vibración

En la Figura 27 se presentan los espectros Raman correspondientes a las muestras de HAp en polvo. En ellos se observan las señales de los modos de vibración característicos de la red de hidroxiapatita, como son la flexión simétrica del ion fosfato (PO_4^{3-}) a 430 cm^{-1} (ν_2) y la flexión antisimétrica del fosfato (PO_4) a

590 cm^{-1} (ν_4), así como el estiramiento simétrico a 962 cm^{-1} (ν_3) y antisimétrico a 1046 cm^{-1} (ν_1) del (PO_4^{3-}), que concuerda con lo publicado previamente (De Aza et al., 1997; Yamini et al., 2014).

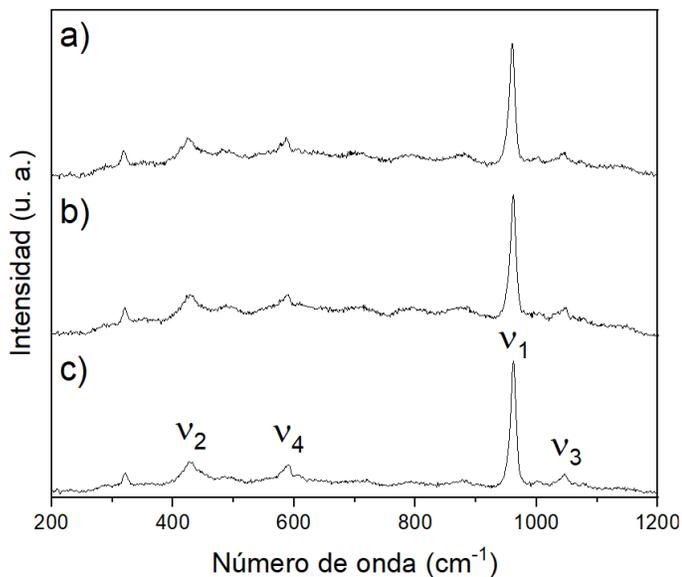


Figura 27. Espectros Raman de los polvos a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4 de nanocintas de HAp.

Además, se observa una señal a 320 cm^{-1} que ha sido asociada por algunos autores con la traslación de iones Ca^{2+} y subredes PO_4^{3-} , así como a modos rotacionales de grupos de PO_4^{3-} (Cuscó et al., 1998; Iqbal et al., 1977), aunque la información al respecto es limitada.

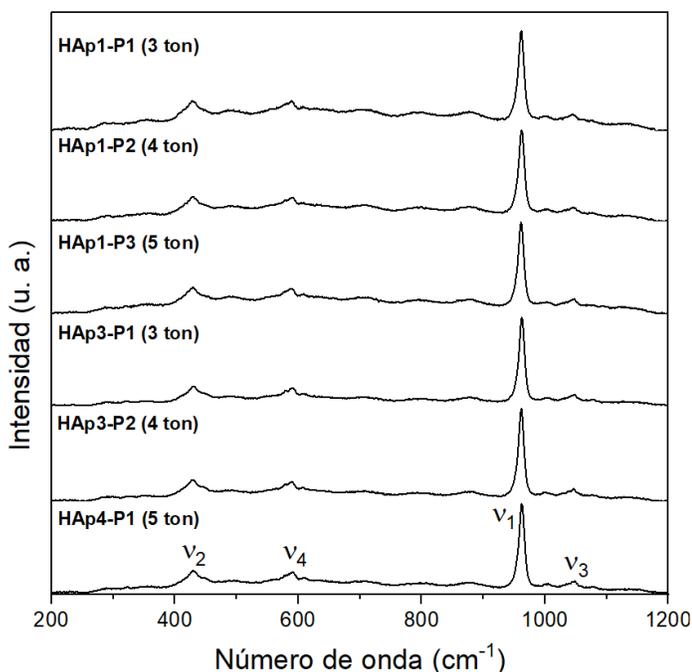


Figura 28. Espectros Raman de las pastillas de nanocintas de HAp.

En el caso de las pastillas de HAp, también aparecen las señales correspondientes a los modos de vibración de la red de hidroxiapatita, como se observa en los espectros de la Figura 28. Sin embargo, la señal a 320 cm^{-1} no aparece en dichos espectros. Si en efecto, esta señal se debe a traslación de iones Ca^{2+} y rotación de grupos PO_4^{3-} , esto indicaría que la compactación del polvo inhibe estos modos vibracionales.

3.2.4 Morfología

La morfología de las muestras en polvo de HAp se identificó mediante SEM y TEM. Las micrografías de SEM de la Figura 29 demostraron que mediante la síntesis hidrotérmal se obtienen nanoestructuras alargadas de HAp, con los parámetros de reacción establecidos en la Tabla 1.

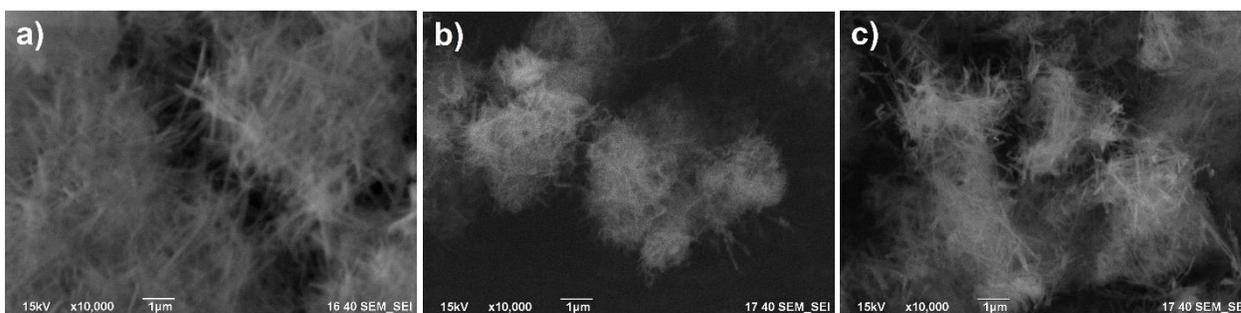


Figura 29. Micrografías de SEM de las muestras en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.

Por su parte, las micrografías de TEM (Figura 30a-b) permitieron identificar que las muestras se componen de nanoestructuras alargadas con un estimado de 20-50 nm de ancho y 1-3 μm de largo, que denominamos nanocintas.

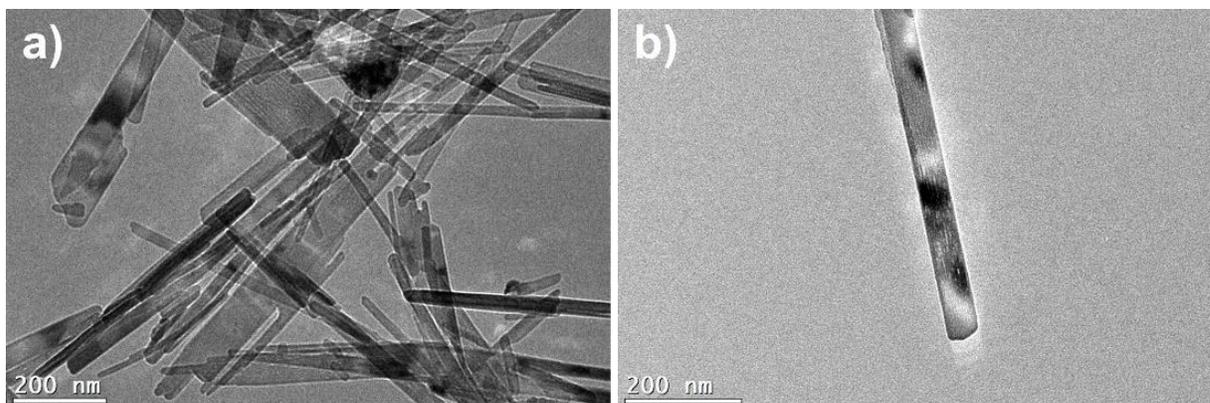


Figura 30. Micrografía de TEM a) panorámica y b) de una nanocinta individual, correspondientes a la muestra HAp1.

3.2.5 Luminiscencia

La emisión luminiscente de las muestras de nanocintas de HAp se determinó mediante fotoluminiscencia (PL) y catodoluminiscencia (CL). Cabe destacar que durante muchos años se reportó la fotoluminiscencia en el rango visible de HAp estequiométrica ($\text{Ca}/\text{P} \approx 1.67$) como una sola emisión ancha centrada entre 420-430 nm (G. S. Kumar et al., 2013; Zhang et al., 2009). Sin embargo, es a partir de 2018 que Machado y colaboradores reportaron que el espectro de emisión fotoluminiscente de la HAp puede incrementar en anchura y presentar distintas componentes, cuando se trata de su fase cristalina no estequiométrica ($\text{Ca}/\text{P} < 1.67$), sintetizada por algún método químico en fase acuosa (Machado et al., 2018). Este fue el caso de las muestras estudiadas en este trabajo, ya que se componen mayormente de la fase de HAp deficiente en calcio, como se determinó por EDS y XPS. Las Figuras 31 y 32 muestran los espectros de PL correspondientes a los polvos y las pastillas de HAp, respectivamente. Los espectros de PL obtenidos para todas las muestras se deconvolucionaron proponiendo distintas curvas Gaussianas centradas en 2.10 eV, 2.40 eV, 2.57 eV y 2.95 eV, todas con una semi-anchura a media altura (FWHM) de 0.42 eV.

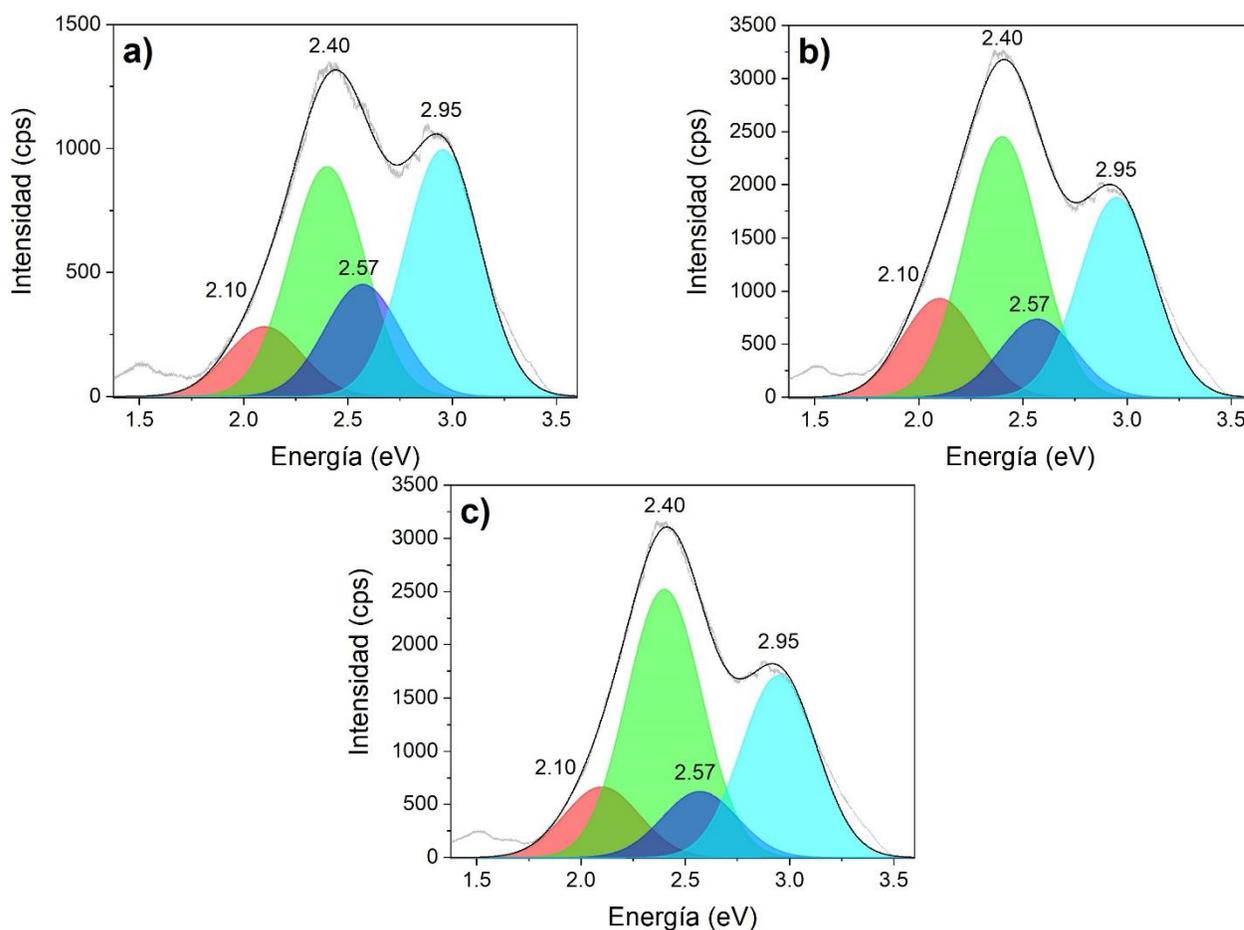


Figura 31. Espectros de PL en rango visible de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.

Las componentes que se encuentran en un rango de 2.29-2.81 eV (440-540 nm), en este caso las de 2.40 y 2.57 eV, han sido atribuidas por Machado et al. (2018) a defectos localizados mayormente en el volumen de las muestras, como son V_{Ca} intersticiales y distorsiones en cúmulos de grupos PO_4 .

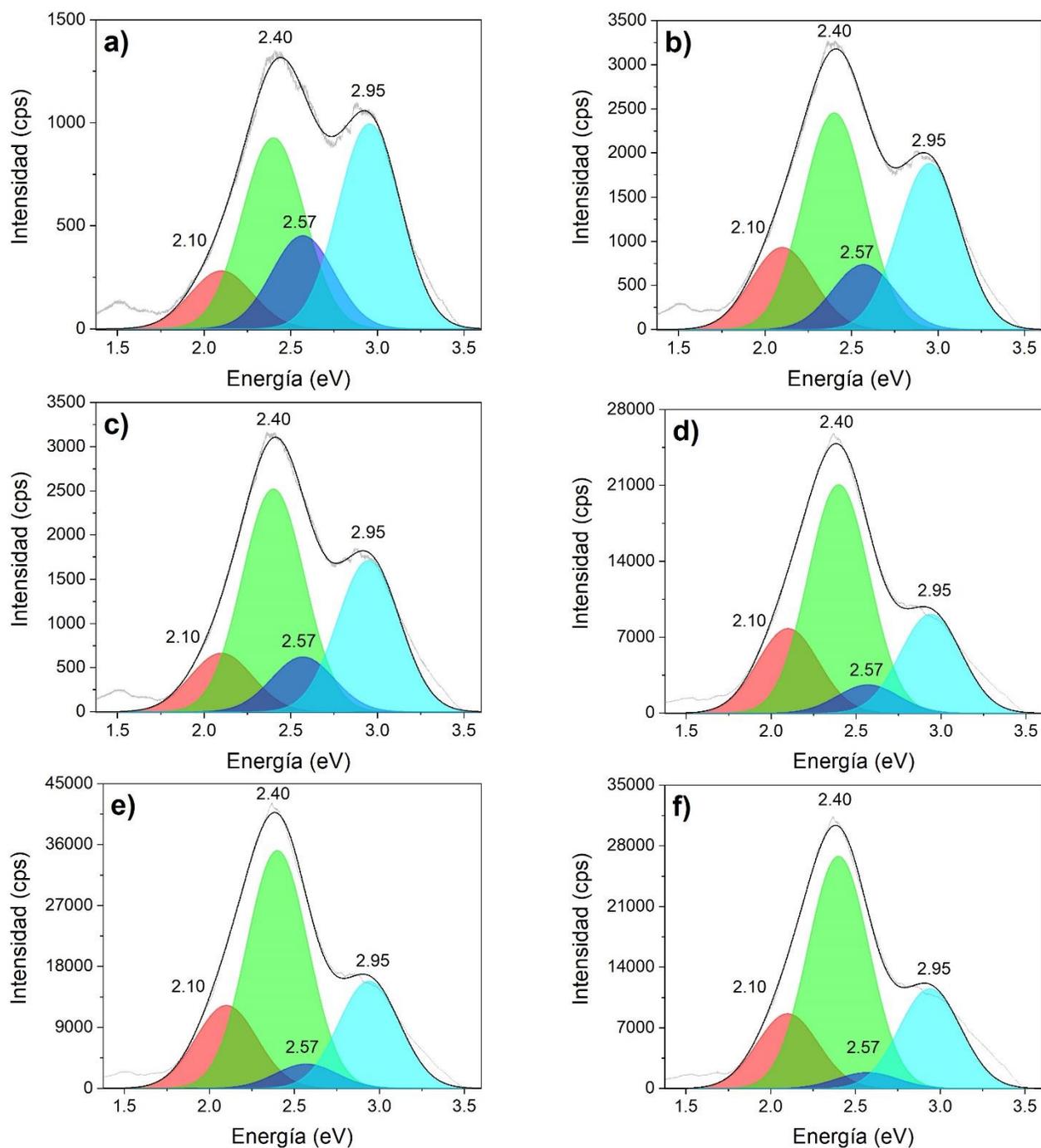


Figura 32. Espectros de PL en rango visible de las muestras de HAp en pastilla a) HAp1-P1 (3 ton-fuerza), b) HAp1-P2 (4 ton-fuerza), c) HAp1-P3 (5 ton-fuerza), d) HAp3-p1 (3 ton-fuerza), e) HAp3-P2 (4 ton-fuerza) y f) HAp4-P1 (5 ton-fuerza).

Además, la componente de 2.95 eV ha sido atribuida a vacancias de iones hidroxilos (V_{OH^-}) por Bystrova et al. (2015). Al comparar los resultados de PL de los polvos y las pastillas de nanocintas de HAp, se encontró que la emisión de PL de las pastillas es más intensa que la emisión de los polvos. Esto se debe a que la densidad de nanocintas de HAp es mayor en las pastillas, las cuales pudieron ser excitadas en mayor número al esperado para los polvos durante los estudios de PL. Por su parte, la catodoluminiscencia solo se había reportado para hidroxiapatita dopada con iones de tierras raras (Díaz et al., 2017; Zavala-Sanchez et al., 2015), hasta que en el año 2020 nuestro grupo de investigación reportó la emisión catodoluminiscente de nanocintas de HAp (Huerta et al., 2020). La Figura 33 contiene los espectros de CL correspondientes a las muestras de HAp en polvo. La deconvolución de estos espectros, así como la deconvolución de los espectros de pastillas de HAp (Figura 34), se realiza con 7 curvas Gaussianas con una FWHM de 0.42 eV, centradas en 1.83 eV, 2.16 eV, 2.57 eV, 2.95 eV, 3.32 eV, 3.67 y 4.05 eV. Al igual que en los espectros de PL, se presenta la componente centrada en 2.95 eV asociada con V_{OH^-} (Bystrova et al., 2015), así como la componente centrada en 2.57 eV, que se atribuye a V_{Ca} intersticiales y distorsiones en grupos PO_4 presentes en la HAp (Machado et al., 2018).

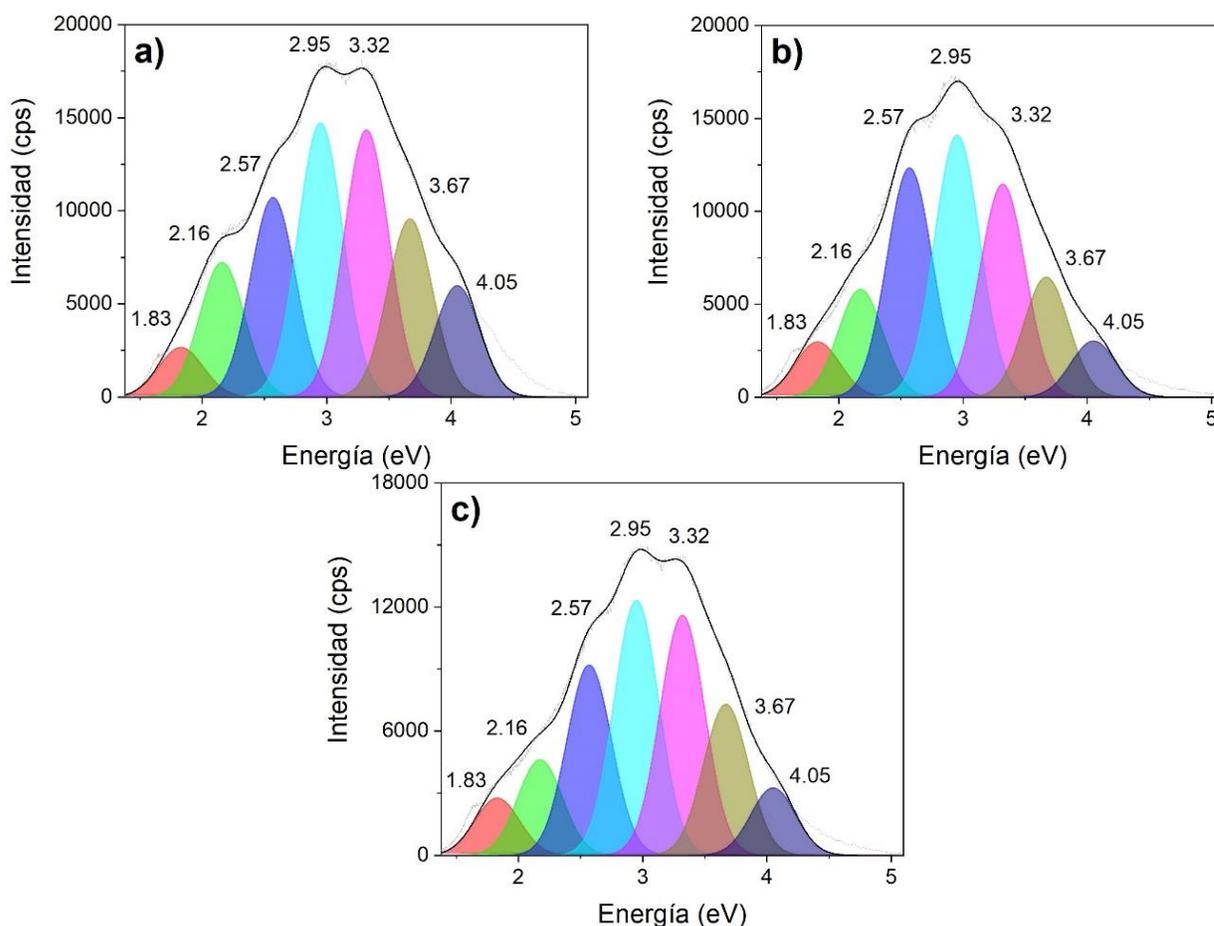


Figura 33. Espectros de CL en rango visible de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.

Sin embargo, aparecen dos componentes centradas en 1.83 eV y 3.67 eV, que no se habían observado en los espectros de PL. Aunque para la componente de 1.83 eV no existen reportes hasta la fecha que la asocien con la presencia de algún tipo de vacancia, la componente de 3.67 eV se atribuyó anteriormente a V_{OH} por Bystrov et al. (2016). Además de obtener espectros de CL en el rango visible, se obtuvieron espectros en el rango infrarrojo cercano (NIR), los cuales revelaron una banda ancha centrada en 0.8 eV, que cubre gran parte del rango NIR (Figura 35).

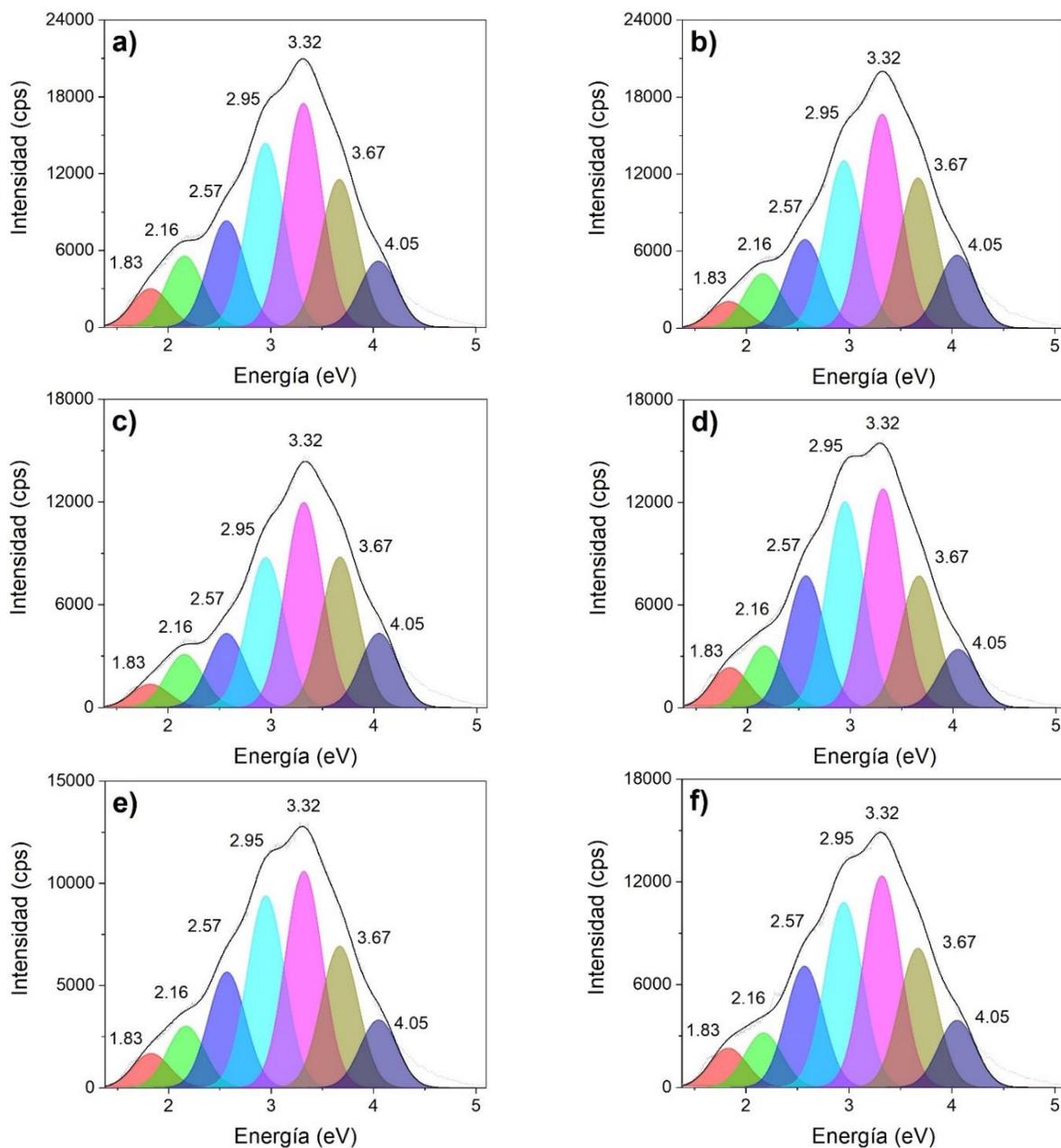


Figura 34. Espectros de CL en rango visible de las muestras de HAp en pastilla a) HAp1-P1 (3 ton-fuerza), b) HAp1-P2 (4 ton-fuerza), c) HAp1-P3 (5 ton-fuerza), d) HAp3-p1 (3 ton-fuerza), e) HAp3-P2 (4 ton-fuerza) y f) HAp4-P1 (5 ton-fuerza).

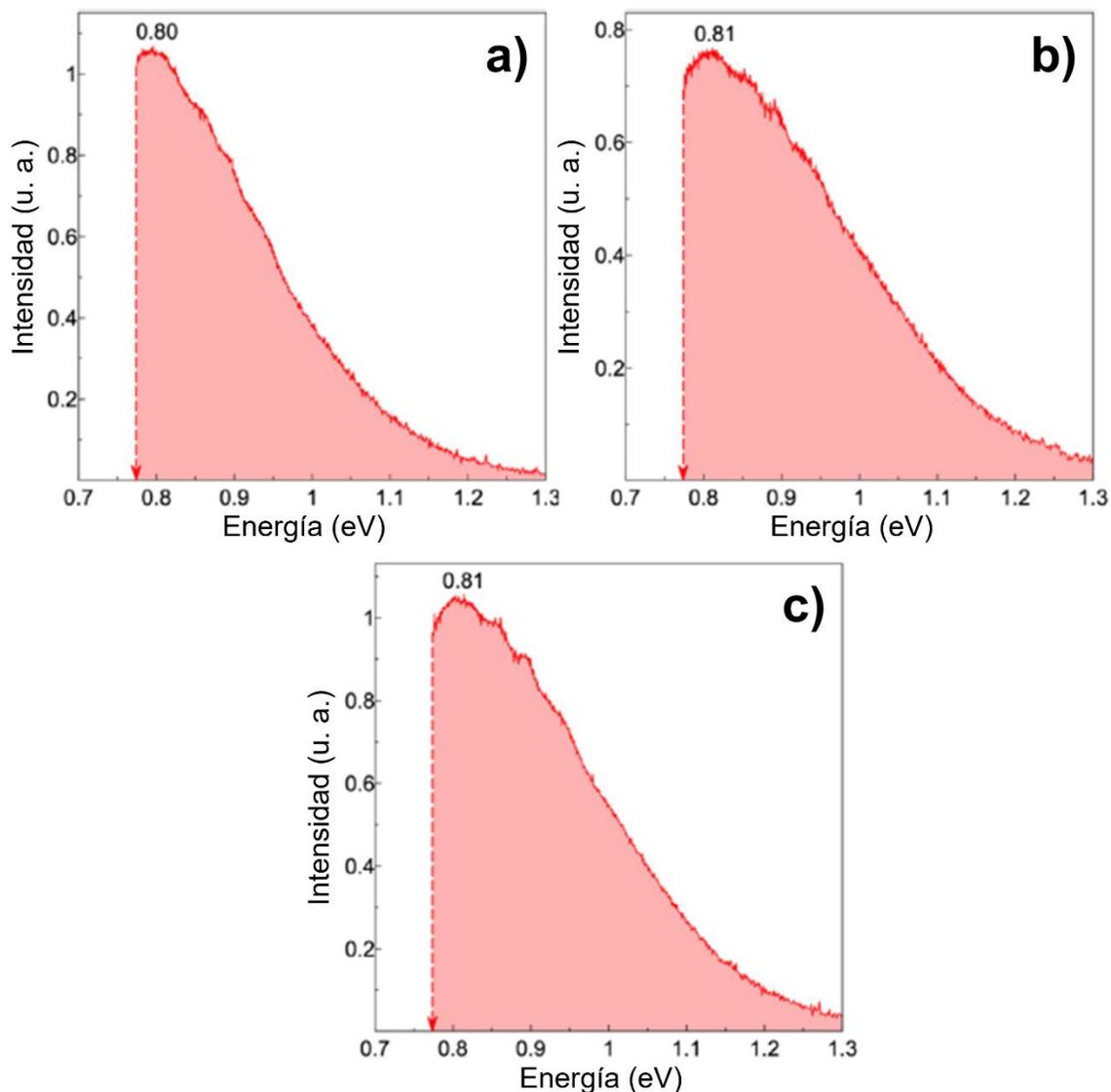


Figura 35. Espectros de CL en rango infrarrojo cercano de las muestras de HAp en polvo a) HAp1, b) HAp3 y c) HAp4.

Esta componente la atribuimos a V_{Ca} basados en la propuesta de (Machado et al., 2018), que establece que la formación de niveles poco profundos cerca de la banda de conducción (BC) de HAp se debe a la presencia de V_{Ca} , ya que son el tipo de vacancia más estable presente en la red de HAp (Sun et al., 2013).

Como resultado de las componentes observadas en los espectros de emisión de PL y CL, tanto en rango visible como en el rango NIR, apoyados por los diversos reportes teóricos y experimentales previamente publicados sobre los niveles de energía asociados a defectos tipo vacancias, se propuso un diagrama electrónico para la HAp con una energía de banda prohibida de 5.5 eV (V. S. Bystrov et al., 2015, 2016; Vladimir S. Bystrov et al., 2019; Machado et al., 2018), que se presenta en la Figura 36. El nivel propuesto para el defecto complejo compuesto ($V_{OH} + H_i$) es el defecto más estable entre las diferentes

configuraciones de vacancia de oxígeno en HAp cuando tiene carga doble positiva, según lo reportado por Vladimir S. Bystrov et al. en 2019. Este exhibe un nivel de energía alrededor de 0.95 eV por debajo de la BC, por lo que se consideró importante incluir dicho nivel de energía como parte de la estructura electrónica de la HAp.

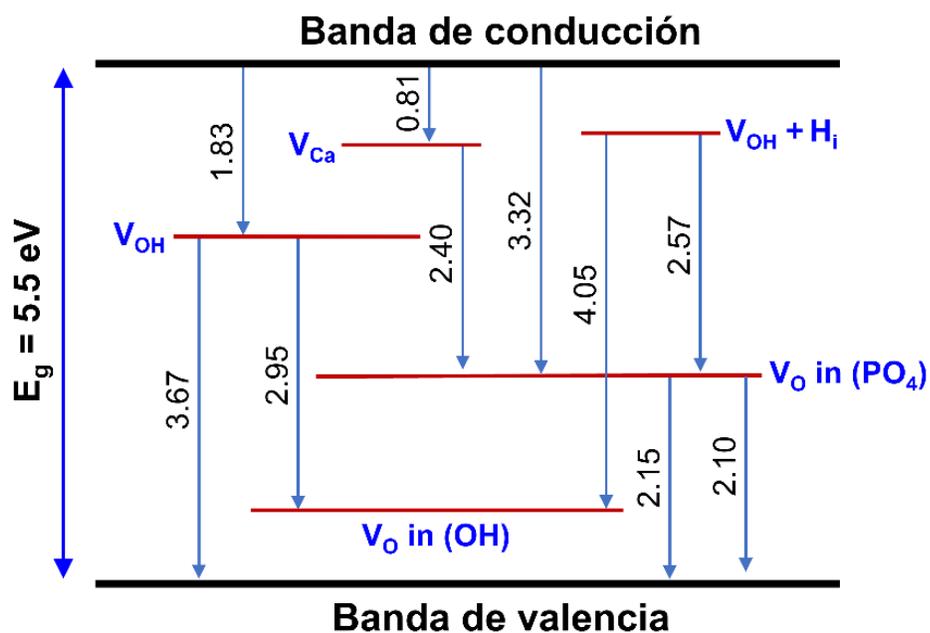


Figura 36. Representación esquemática de la estructura electrónica propuesta para las nanocintas de HAp.

Capítulo 4. Propiedades eléctricas de nanocintas de HAp

4.1 Conducción eléctrica

Con la intención de encontrar el papel que juegan los defectos cristalinos en el mecanismo de conducción eléctrica de nanocintas de HAp, se obtuvieron curvas I-V en nanocintas de HAp individuales bajo una configuración transversal mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica en modo conductivo (C-AFM). Para dicha configuración, que se refiere a la medición de la conducción eléctrica de una nanocinta de HAp a lo largo de su sección transversal, se construyó una unión Au/HAp/Pt. El contacto de oro (Au) consistió en una superficie de Au donde se depositaron las nanocintas de HAp y el contacto de platino (Pt) es el recubrimiento de la punta del cantiléver usado en el AFM colocada sobre la superficie de estas nanocintas.

En la Figura 37 se presentan las imágenes de AFM con sus correspondientes curvas I-V de distintas nanocintas de HAp analizadas, obtenidas con un V_{ac} de 0.8 V y aplicando un barrido de voltaje en corriente directa (V_{dc}). La curva I-V de la nanocinta HAp1 muestra que, una vez polarizada la nanocinta, la corriente incrementa linealmente hasta que se alcanza un valor de potencial de 6 V, a partir del cual la corriente incrementa de forma exponencial (Fig. 30b). Este comportamiento sugiere la participación de dos mecanismos de conducción distintos, delimitados por dicho umbral en el potencial aplicado; es decir, se espera que a voltajes inferiores a 6 V la carga eléctrica se transporte en la nanocinta de HAp siguiendo un mecanismo de conducción diferente a cuando lo hace a potenciales mayores a 6 V. Las curvas de las nanocintas HAp3 y HAp4 mostraron un comportamiento cualitativamente similar al observado para la nanocinta HAp1; sin embargo, los valores para el umbral en el potencial que separa los dos mecanismos de conducción fueron 4 y 14 V, respectivamente (Figuras 38d y 38f).

Proponemos que el mecanismo de conducción eléctrica tipo tunelamiento directo (TD) es producido en las nanocintas de HAp al aplicar voltajes inferiores al voltaje umbral. Dicho mecanismo consiste en el tunelamiento de carga eléctrica a través de una barrera de potencial y es descrito a través de la siguiente ecuación empírica:

$$I(V) = \frac{A_{eff}\sqrt{m\phi_B}q^2V}{h^2d} \exp\left(-\frac{4\pi\sqrt{m\phi_B}d}{h}\right), \quad (2)$$

donde I es la corriente eléctrica, V es el voltaje aplicado, A_{eff} es el área de contacto efectiva, m la masa libre del electrón, φ_B la altura de la barrera de potencial, q la carga del electrón, h la constante de Planck y d corresponde con el ancho de la barrera túnel (Herrera et al., 2018). Considerando que la Ecuación 2 se puede reescribir como:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{eff}\sqrt{m\varphi_B}q^2}{h^2d}\right) - \frac{4\pi\sqrt{m\varphi_B}d}{h} + \ln\left(\frac{1}{V}\right), \quad (3)$$

los datos de I-V comúnmente se grafican en términos de $\ln(I/V^2)$ vs $\ln(1/V)$ para evaluar una posible relación lineal entre dichos términos, con una pendiente igual a 1, que pueda confirmar la existencia de este mecanismo de conducción (Herrera et al., 2018). Las Figuras 38a, 38c y 38e muestran las gráficas entre tales términos para las nanocintas HAp1, HAp3, y HAp4, revelando un ajuste lineal para las tres muestras con pendientes de 1.8, 1.6 y 1.11, respectivamente. Los valores mayores a 1 observados para las muestras HAp1 y HAp3 los atribuimos a una interferencia en la conducción eléctrica por TD generada por la presencia de carga eléctrica residual en la superficie de las nanocintas de HAp. Además, los valores de pendiente de 1 reportados hasta el momento para este mecanismo de conducción por TD corresponden a películas o microestructuras de distintos óxidos (Chiu, 2014; Herrera et al., 2018; Marconi et al., 2009), y en este caso el material de estudio son nanocintas individuales de hidroxapatita para las que no existe referente en la literatura. En pocas palabras, aún es necesario abundar en la investigación sobre estos valores de pendiente para poder soportar mejor la presencia de este mecanismo de TD, que por el momento es el que mejor describe físicamente lo que ocurre durante la conducción eléctrica en las nanocintas a voltajes bajos. Por otra parte, el mecanismo de TD tal cual no podría ocurrir a través de una nanocinta que posee un grosor de 20-50 nm, ya que se reporta que este tipo de mecanismo ocurre en distancias menores a los 5 nm (A. Kumar et al., 2018). Por lo que se propone un TD modificado que se explicará posteriormente.

Como se ha descrito previamente para las curvas de I-V, conforme aumenta el voltaje respecto a un valor umbral las curvas revelan un incremento exponencial en la corriente. Hemos encontrado que este comportamiento se ajusta bastante bien con el mecanismo de conducción eléctrica tipo Poole-Frenkel (PF), que implica la emisión de electrones atrapados en estados locales de energía a través de la excitación térmica. Como se justifica más adelante, proponemos que este mecanismo de conducción PF ocurre una vez que se induce una polarización en la HAp al aplicar potenciales mayores al voltaje umbral (Figura 39c). Para que este mecanismo de conducción ocurra, la carga eléctrica presente en los defectos cristalinos de un sólido, conocidos como trampas, debe excitarse térmicamente durante la polarización. Cabe señalar

que este proceso de excitación o activación térmica ocurre en las nanocintas HAp1, HAp3, y HAp4 al polarizarlas con voltajes mayores a 6, 4, y 14 V, respectivamente. Estas diferencias las atribuimos a diferencias en la disipación térmica con la superficie de Au, que actúa como sumidero de calor.

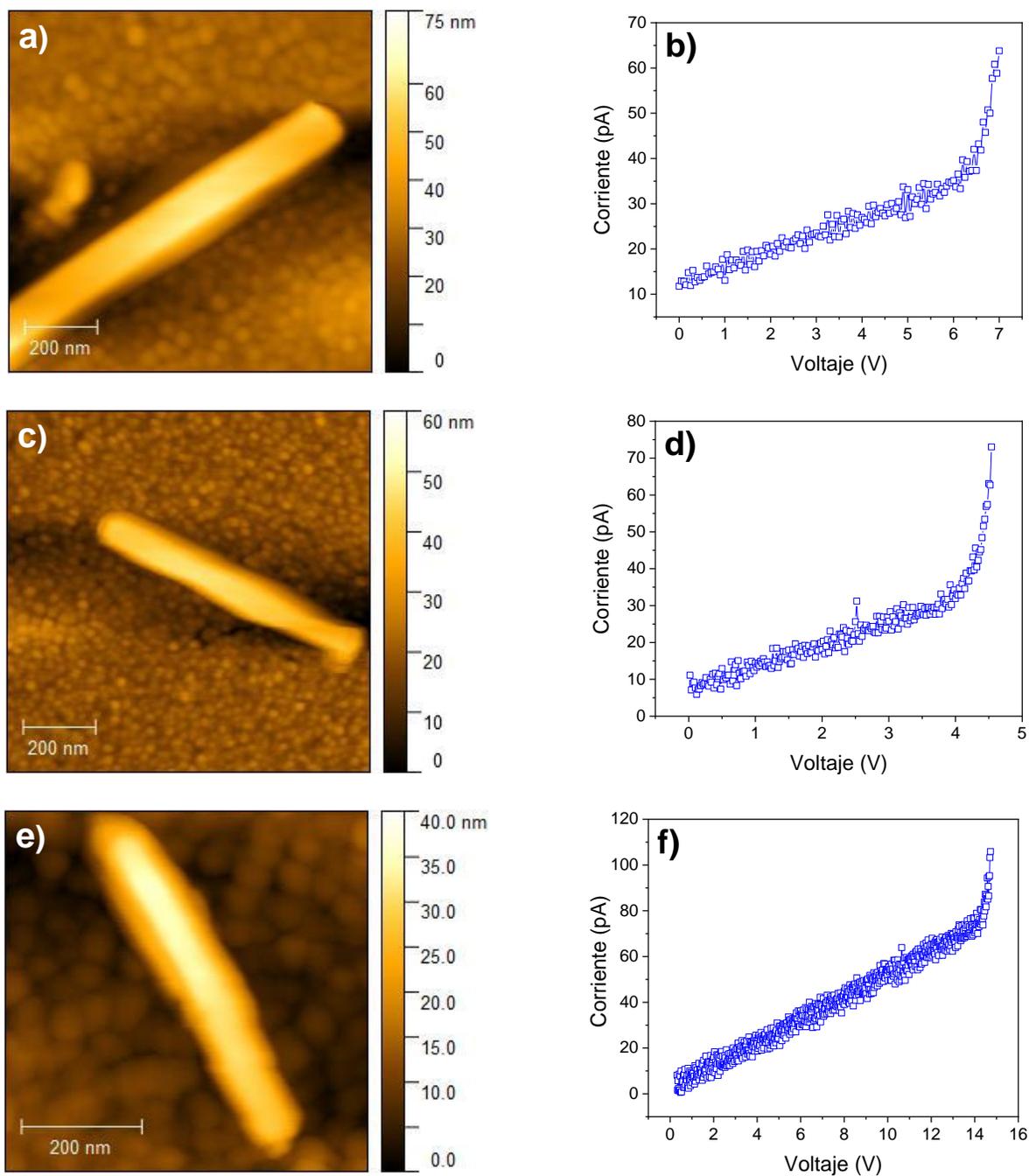


Figura 37. a), c) y e) Imágenes de topografía y b), d) y f) curvas I-V de las muestras HAp1, HAp3 y HAp4, respectivamente.

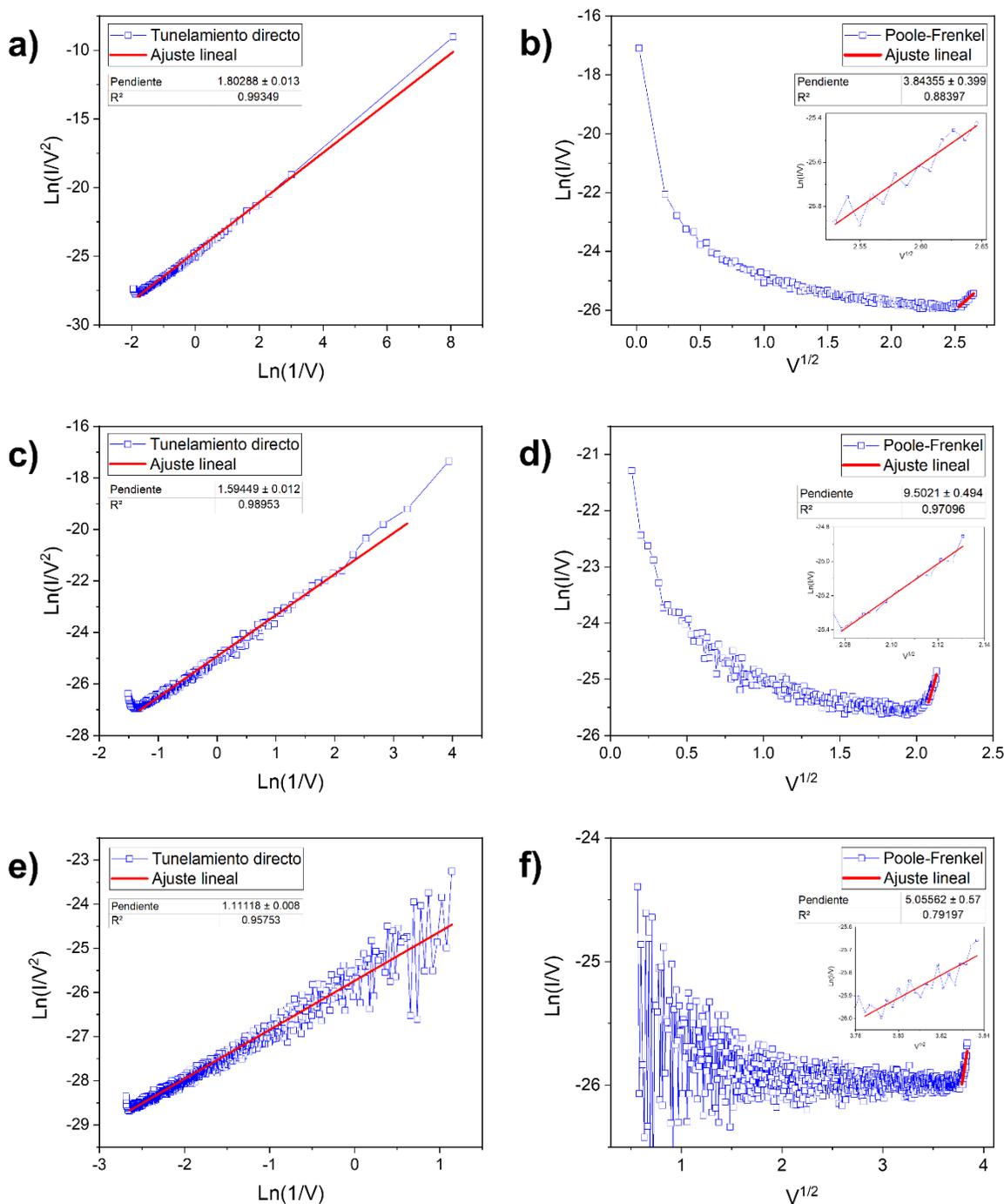


Figura 38. Ajustes de curvas I-V para emisión tipo a), c) y e) tunelamiento directo, y b), d) y f) Poole-Frenkel, de las muestras HAP1, HAP3 y HAP4, respectivamente.

En otras palabras, se espera que dada la naturaleza policristalina de la superficie de Au las nanocintas de HAp depositadas sobre ésta muestren diferentes valores en el área efectiva de contacto, y por tanto diferencias en la disipación de calor durante su polarización. La Figura 37e revela que la nanocinta HAP4 fue depositada sobre una superficie de Au compuesta por granos con alturas regulares, asegurando un área de contacto grande efectivo y una disipación de calor eficiente; registrando así una activación térmica

en sus portadores de carga a voltajes altos (mayores a 14 V). El mecanismo de conducción PF es descrito por la ecuación empírica:

$$I = \frac{qN_c\mu V}{d} \exp\left(\frac{\beta_{PF}V^{1/2} - q\phi_{PF}}{k_B T}\right), \quad (4)$$

$$\beta_{PF} = mk_B T = \sqrt{\frac{e^3}{d\pi\epsilon_0\epsilon_r}}, \quad (5)$$

donde N_c es la densidad de estados en la banda de conducción, μ es la movilidad electrónica, ϕ_{PF} es la altura de la barrera para la emisión de electrones desde el estado atrapado (Poole-Frenkel), d es el grosor de la nanoestructura, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y β_{PF} es el coeficiente relacionado con la permitividad relativa estática de un material mediante la Ecuación 4, donde e es la carga del electrón, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y ϵ_r es la constante dieléctrica del material (Herrera et al., 2018). La Ecuación 4 se puede expresar también como:

$$\ln\left(\frac{I}{V}\right) = \ln\left(\frac{qN_c\mu}{d}\right) - \frac{q\phi_{PF}}{k_B T} + \frac{\beta_{PF}V^{1/2}}{k_B T}. \quad (6)$$

De acuerdo con la relación anterior, el mecanismo PF ocurre cuando se obtiene una dependencia lineal al graficar los datos en términos de $\ln(I/V)$ vs $V^{1/2}$, con valores de pendiente (m) variables ya que éstos dependen del valor de β_{PF} (como se muestra en la Ecuación 5), que a su vez se relaciona con la constante dieléctrica del material ϵ_r , por lo que el valor de pendiente recae fuertemente en el material de estudio (Schroeder, 2015). Dado que no existen reportes sobre las características I-V de micro- o nanoestructuras de HAp, calculamos el valor de ϵ_r usando los valores de pendiente obtenidos y comparamos con valores de ϵ_r publicados para HAp, y así sustentar adecuadamente nuestra propuesta sobre la participación del mecanismo PF. En las Figuras 38b, 38d y 38f se observa que el ajuste lineal arroja un valor de pendiente de 3.84, 9.50 y 5.05, que corresponden a una nanocinta de la muestra HAp1, HAp3 y HAp4, respectivamente. Estas diferencias se atribuyen principalmente a la diferencia en grosor de cada una de las nanocintas medidas, ya que los valores de grosor fueron de 40, 50 y 60 nm, respectivamente. Con estos datos es posible obtener los valores de ϵ_r correspondientes a cada nanocinta; para ello despejamos ϵ_r de la Ecuación 5:

$$\epsilon_r = \frac{e^3}{(\beta_{PF})^2 d\pi\epsilon_0} = \frac{e^3}{(mk_B T)^2 d\pi\epsilon_0} \quad (7)$$

sustituimos los valores de m y d para cada nanocinta en la Ecuación 7, y obtenemos:

$$\varepsilon_{r(HAp1)} = \frac{e^3}{[m_{(HAp1)}k_B T]^2 d_{(HAp1)} \pi \varepsilon_0} = 14.58, \quad (7a)$$

$$\varepsilon_{r(HAp3)} = \frac{e^3}{[m_{(HAp3)}k_B T]^2 d_{(HAp3)} \pi \varepsilon_0} = 1.90, \quad (7b)$$

$$\varepsilon_{r(HAp4)} = \frac{e^3}{[m_{(HAp4)}k_B T]^2 d_{(HAp4)} \pi \varepsilon_0} = 5.61. \quad (7c)$$

A través de estos cálculos se encontró que la constante dieléctrica de estas nanocintas de HAp varía entre 1.90 y 14.58, valores que se encuentran dentro del rango de valores de ε_r reportados para nanoestructuras de HAp, que va desde 1 hasta 25 aproximadamente, ya que dependen de las dimensiones de la nanoestructura y la frecuencia en la que se realizaron las medidas de ε_r (Badran et al., 2017; Chavan et al., 2010; Jogiya et al., 2016; Tank et al., 2014; Verma et al., 2019). Gracias a estos resultados es posible determinar que el mecanismo Poole-Frenkel es el que está ocurriendo a voltajes mayores a 4.5 V. Además, estas nanocintas de HAp poseen diversas vacancias que actúan como trampas, que son las que promueven este mecanismo de conducción.

La configuración experimental de Au/HAp/Pt (Figura 39a) y los mecanismos de conducción eléctrica propuestos para describir las características I-V de nanocintas de HAp individuales, se presenta en el esquema de la Figura 39, donde se parte de que los 3 materiales presentan una energía de Fermi similar ya que las funciones trabajo son de 5.1-5.45 eV para el Au (C. Li et al., 2009; Sachtler et al., 1966), ~5.1 para la HAp (V S Bystrov et al., 2011; Slepko & Demkov, 2013) y 5.65 eV para el Pt (B. Kumar et al., 2014; Michaelson, 1977). Una vez aplicado un V_{dc} positivo entre los contactos metálicos de Au y Pt, sus valores de energía de Fermi se desnivelan y generan un flujo de electrones entre los contactos Pt/HAp y Au/HAp en las direcciones que muestran las flechas en la Figura 39b. Este proceso de transferencia de carga eléctrica lo identificamos como TD modificado, en el sentido que ocurre únicamente entre los contactos metálicos y la superficie de las nanocintas de HAp que forman el contacto eléctrico, y no a través de la sección transversal de las nanocintas. Como consecuencia de este primer mecanismo de conducción por TD, las superficies de la HAp en contacto con cada contacto metálico acumulan carga eléctrica de signo opuesto (positivo en el contacto con Au y negativo en el contacto con Pt). Así, al incrementar el V_{dc} entre los contactos de Au y Pt se espera que la carga eléctrica en las superficies de la HAp aumente y se genere una polarización eléctrica en el material como muestra la Figura 39c. Una vez que la nanocinta de HAp es excitada térmicamente, el campo eléctrico presente en el interior de la HAp promueve un transporte de

carga vía *hopping* (salto) entre los estados locales de energía (trampas) generados por los defectos cristalinos presentes en el material (Figura 39c). Estos últimos típicamente son formados por vacancias como las que están presentes en las nanocintas de HAp.

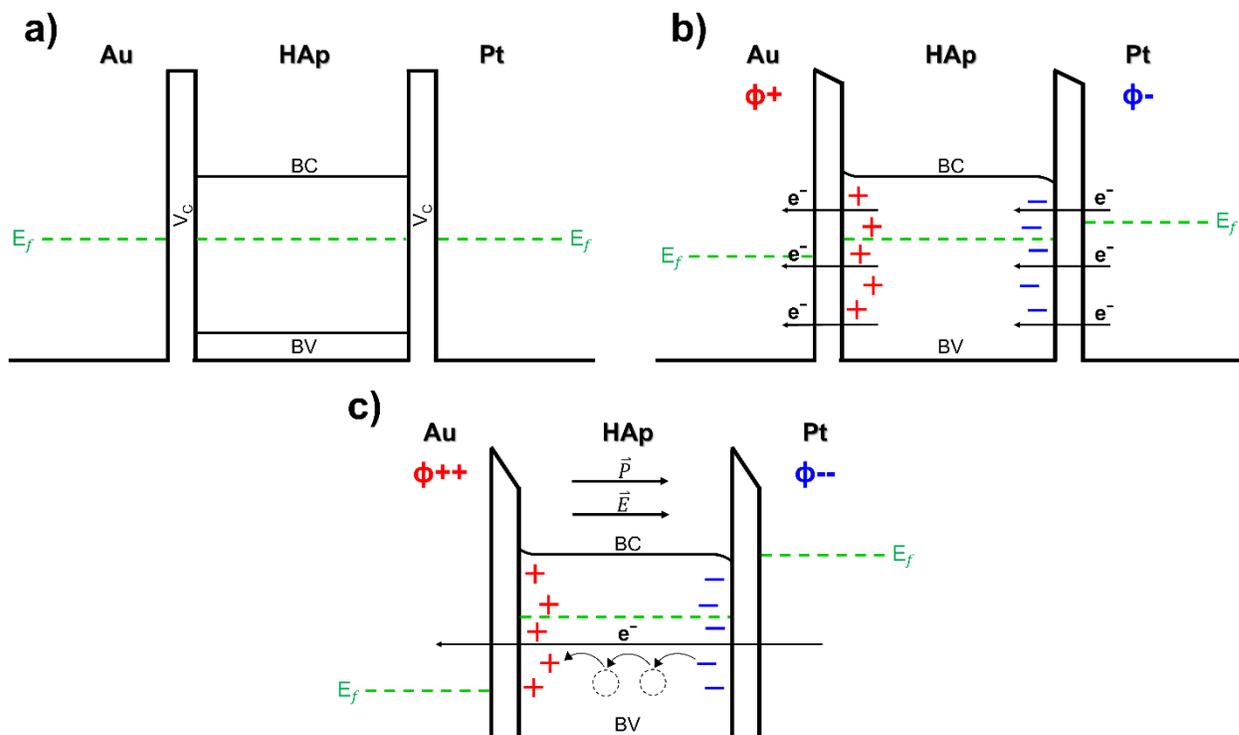


Figura 39. Representación esquemática de a) la configuración de sustrato/nanocinta/punta (Au/HAp/Pt) y los mecanismos de conducción a) tunelamiento directo modificado y b) Poole-Frenkel, presentes en las nanocintas de HAp. V_c es el potencial de contacto, BC es la banda de conducción, BV la banda de valencia, E_f la energía de Fermi, \vec{E} el campo eléctrico y \vec{P} la polarización. Los círculos con líneas punteadas representan trampas de electrones.

4.2 Ferroelectricidad

Debido a que en nuestro modelo para explicar el mecanismo de conducción eléctrica PF en las nanocintas de HAp hemos propuesto que estas presentan una polarización eléctrica, fue importante corroborar si además presentan ferroelectricidad, ya que esta propiedad permite el cambio de polarización espontánea bajo la aplicación de un campo eléctrico externo (Ivanov et al., 2016). Para ello se tomaron imágenes mediante la técnica Microscopía de Fuerza de Piezorespuesta (PFM), ya que todos los materiales ferroeléctricos son también piezoelectricos y, por ende, se puede obtener una respuesta piezoelectrica si el material es ferroeléctrico. Con el uso de la PFM es posible investigar estas propiedades a nanoescala; las imágenes de amplitud nos permiten observar los límites de un dominio ferroeléctrico, así como las imágenes de fase nos indican la orientación de la polarización de cada dominio. En la Figura 40 se muestran

las imágenes de topografía, PFM amplitud y PFM fase de una nanocinta de HAp de la muestra HAp1, obtenidas con un V_{ac} de 0.8 V y una frecuencia de resonancia de contacto (FRC) de 195.5 kHz. Las imágenes de PFM de las nanocintas de las muestras HAp3 y HAp4 se presentan en el Anexo F como Figuras 54 y 55, respectivamente.

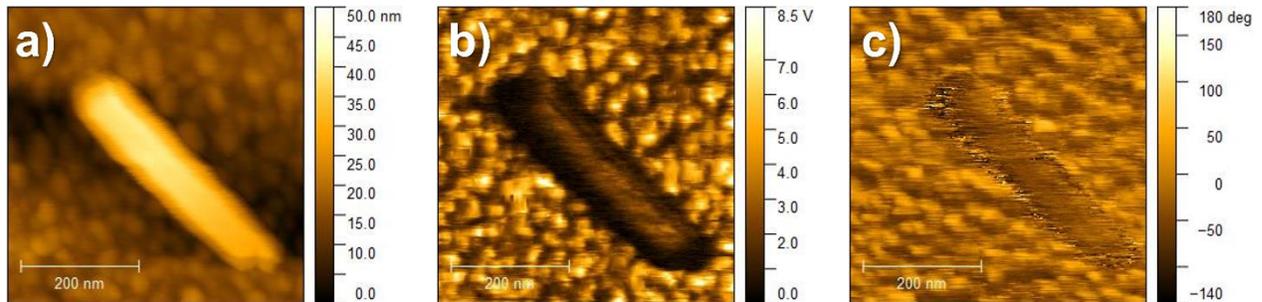


Figura 40. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HAp1.

Como se mencionó anteriormente, las imágenes de amplitud nos permiten identificar los límites de los dominios ferroeléctricos, dado que se puede observar un contraste entre la periferia (normalmente oscuro) y el centro (normalmente claro) de un dominio. Basados en dicha información, al revisar la imagen de amplitud (Figura 40b) se pudo inferir que la nanocinta de HAp presenta respuesta piezoeléctrica conformado por un solo dominio ferroeléctrico. Esta imagen revela un contraste en la señal entre la periferia de dicho dominio (tono oscuro) y su centro (tono brillante). Sin embargo, la imagen de fase (Figura 40c) no brindó información suficiente, ya que no presenta el típico contraste de fase de $\sim 180^\circ$ esperado como diferencia en la orientación entre un dominio y otro, lo que sugiere la presencia de lo que podría ser un solo dominio ferroeléctrico a lo largo de toda la nanocinta monocristalina de HAp.

Debido a que las imágenes de PFM solo indican de manera ambigua una posible respuesta piezoeléctrica por parte de las nanocintas de HAp, se realizaron mediciones de amplitud-voltaje y fase-voltaje usando también la técnica de PFM, con el objetivo de obtener lazos de histéresis. Estos lazos representan un comportamiento característico de los materiales ferroeléctricos (Gruverman et al., 2019; Herrera-Pérez et al., 2018; Uršič & Prah, 2019), por lo que es una forma muy conocida y utilizada para corroborar si un material presenta ferroelectricidad. Estas mediciones se realizaron aplicando un V_{ac} de 0.8 V, un voltaje en corriente directa (V_{dc}) de 7 V y una FRC de 184.6 kHz, para generar las gráficas de la Figura 41. Aunque resulta difícil discernir si el material es ferroeléctrico o no a partir de estas gráficas, se pueden observar lazos de histéresis delgados, comportamiento que se asemeja con lo reportado para materiales (por ejemplo, polímeros) denominados “relajantes ferroeléctricos”, que se componen de un nanodominio con unos cuantos dipolos y exhiben una polarización remanente débil (L. Zhu, 2014), como parece estar

ocurriendo en estas nanocintas de HAp. Además, se reportó que estos materiales presentan una transición de fase amplia del estado paraeléctrico al ferroeléctrico y una dependencia fuerte de la frecuencia de la constante dieléctrica, es decir, relajación dieléctrica (Uchino, 2012).

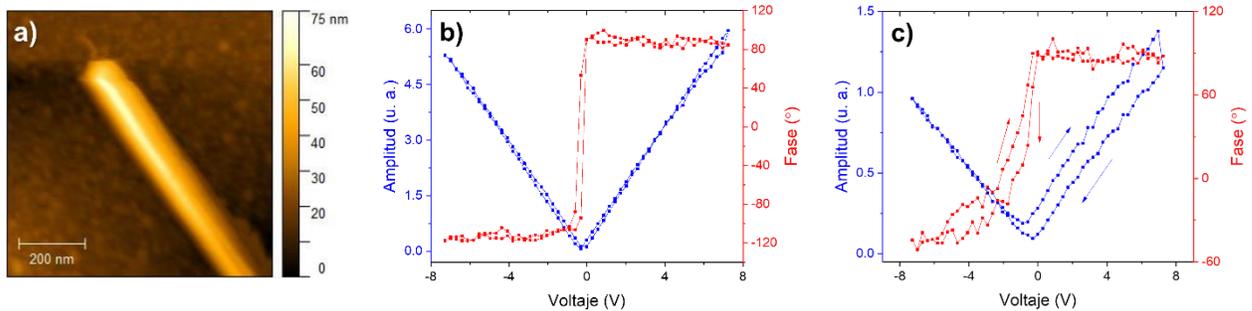


Figura 41. a) Imagen de topografía de la nanocinta (muestra HAp1) donde se obtuvieron los lazos de amplitud-voltaje y fase-voltaje b) con campo aplicado y c) sin campo aplicado.

Por otra parte, diversos trabajos advierten sobre la complejidad para determinar la existencia de ferroelectricidad en un material a nanoescala mediante estas mediciones, dado que existen materiales que no poseen dicha propiedad, aunque muestran lazos de histéresis (Kim et al., 2016; Vasudevan et al., 2017). Tal es el caso de Chen et al. (2014), quienes realizaron estas mediciones en circonato-titanato de plomo o PZT (ferroeléctrico) y vidrio (no ferroeléctrico), y encontraron que ambos presentaban lazos de histéresis (Anexo G, Figura 56), a pesar de que solo el PZT es ferroeléctrico. Estos resultados indicaron que tanto los dipolos inducidos de un material no ferroeléctrico, como los dipolos espontáneos (de un material ferroeléctrico, pueden presentar una deformación que en este caso resultó en la formación de un lazo de histéresis. A partir de estos resultados, Chen y colaboradores propusieron un método que consiste en diferenciar entre un material ferroeléctrico y un material no ferroeléctrico, de acuerdo con la diferencia de amplitud entre los picos correspondientes a las frecuencias de resonancia en contacto (FRC) del primer y segundo armónico del material en cuestión. Para un material ferroeléctrico se espera que la respuesta de deformación sea lineal al campo AC aplicado, mientras que, para un material no ferroeléctrico se espera una respuesta de deformación significativa cuadrática al campo AC aplicado. Esto se traduce en una diferencia de aproximadamente un orden de magnitud entre la amplitud del pico de FRC del 1er armónico y la amplitud del pico de FRC del 2do armónico para un material ferroeléctrico, y amplitudes comparables entre los picos de FRC del 1er y 2do armónico para un material no ferroeléctrico. Sin embargo, esta condición solo se cumple cuando se utiliza una punta de AFM rígida (constante de fuerza $k > 1$ N/m), o solo para V_{ac} pequeños si se utiliza una punta flexible ($k < 1$ N/m), como la que se utilizó para nuestras mediciones (punta con $k = 0.2$ N/m).

Como una solución a las limitaciones del método de Chen, Gervacio y colaboradores desarrollaron un método que permite distinguir un material ferroeléctrico de uno no ferroeléctrico, basado en una diferencia de fase en lugar de amplitud (Gervacio-Arciniega et al., 2020). Este método se fundamenta en la ley de Rayleigh para la magnetización, ecuación que se ha modificado para expresar la deformación x que sufre un material ferroeléctrico cuando se le aplica un campo eléctrico oscilante $E = E_0 \sin(\omega t)$:

$$x(E) = \beta d_0 E_0 + \beta' d_0 E_0^2 + (d_0 + \alpha_d E_0) E_0 \sin(\omega t) + \frac{4\alpha_d E_0^2}{3\pi} \cos(\omega t) - \frac{\beta d_0 E_0 + \beta' d_0 E_0^2}{2} \cos(2\omega t) + \frac{4\alpha_d \omega t E_0^2}{15\pi} \cos(3\omega t) - \dots, \quad (8)$$

donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, d_0 es el coeficiente dieléctrico reversible, α_d es el coeficiente Rayleigh irreversible para propiedades piezoeléctricas, β y β' son factores de escala, ω es la frecuencia y t es el tiempo. En la Ecuación 8 se observa que el tercer término, que corresponde con una deformación a una frecuencia ω del primer armónico (H1), presenta una diferencia de fase de 90° con el cuarto término (también relacionado con el primer armónico) y el quinto término, que se relaciona con una deformación a una frecuencia 2ω del segundo armónico (H2). Por ende, estas características deben estar presentes en las contribuciones de la señal de PFM de un material ferroeléctrico (Gervacio-Arciniega et al., 2020). Cabe resaltar que, el cuarto término no se toma en consideración debido a que su contribución es despreciable respecto a la del tercer término.

En este trabajo se aplicaron ambas metodologías, con la restricción de utilizar un valor de V_{ac} pequeño para el primer método, que consistió en hacer un barrido de frecuencia para encontrar una FRC para el H1 (que se presenta como un pico) y verificar si era mayor en amplitud que el pico de una FRC obtenida para el H2. El segundo experimento consistió en restar la fase de las FRC de H1 y H2, y observar si hay una diferencia de fase constante de $\sim 90^\circ$ a lo largo del barrido de frecuencia cerca de la FRC. Si estas condiciones se cumplen, el material es ferroeléctrico, de lo contrario, no lo es. Los resultados de ambos experimentos realizados en una nanocinta de HAp de la muestra HAp1, se muestran en la Figura 42, los cuales se obtuvieron usando un V_{ac} de 0.8 V. En la Figura 42b se observa como la señal para el H1 es mayor en amplitud que la señal del H2, mientras que en la Figura 42c se observa el desfase constante de 90° entre la señal para H1 y la señal para H2. Ambos experimentos, en conjunto con las imágenes de amplitud y fase, y lazos de histéresis adquiridos y discutidos previamente, confirman que las nanocintas de HAp presentan ferroelectricidad. Aunque existen pocos reportes hasta la fecha sobre la naturaleza ferroeléctrica de la HAp, se ha publicado que ésta se debe al ordenamiento ferroeléctrico de aniones OH^- , que se encuentran

a lo largo de la dirección [001] (eje c) de la red hexagonal de hidroxiapatita (Hu et al., 2017; Lang et al., 2013). Sin embargo, se tiene poca información en la literatura que abunde más en el mecanismo que da origen a la ferroelectricidad en HAp y como las vacancias u otro tipo de defectos cristalinos afectan o pueden afectar esta propiedad.

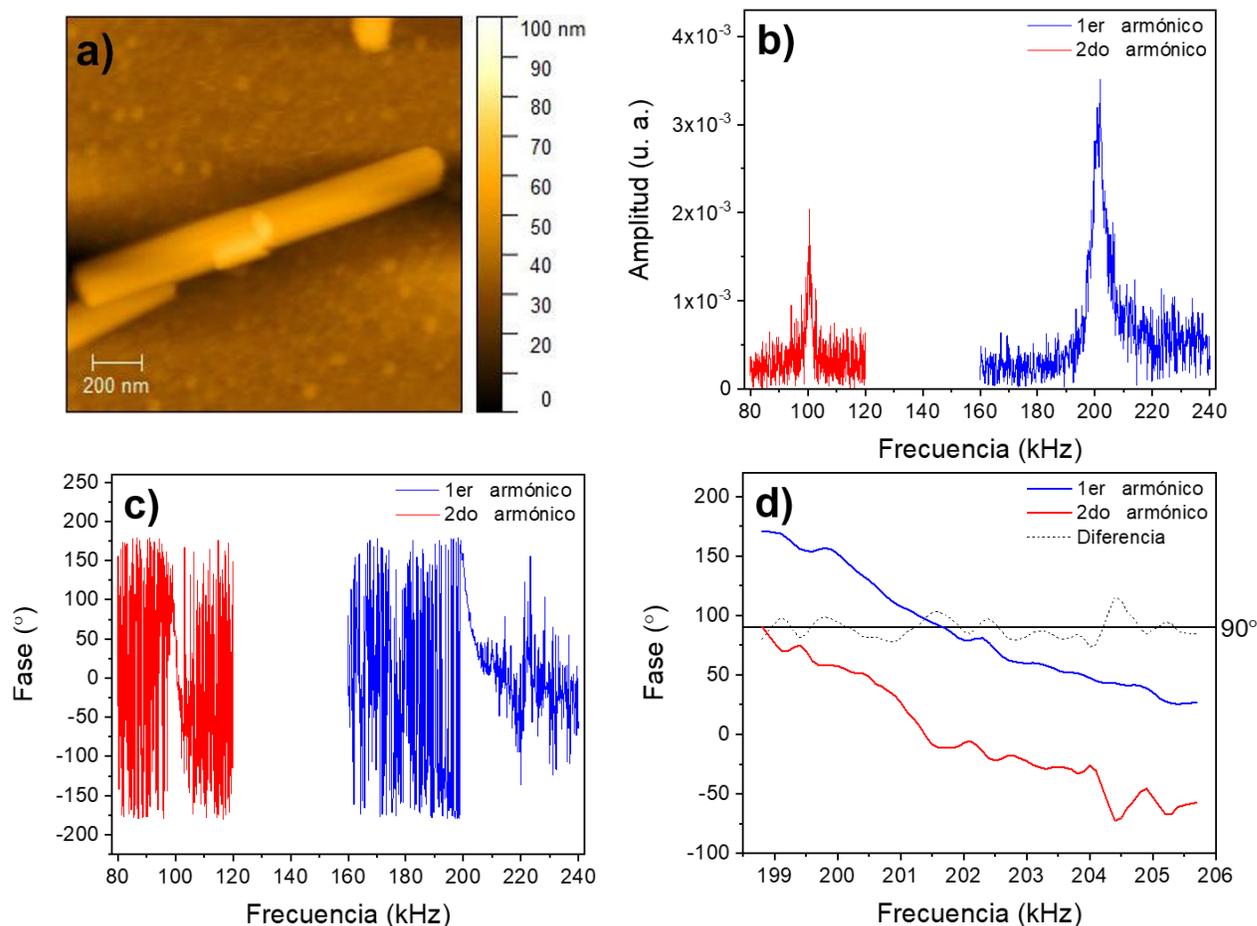


Figura 42. a) Imagen de topografía de la nanocinta de HAp donde se obtuvieron las gráficas de b) amplitud vs frecuencia, c) fase vs frecuencia y d) la resta de fase de H1 y H2.

Una vez comprobado que las nanocintas de HAp presentan ferroelectricidad, se decidió obtener su coeficiente piezoeléctrico (d_{33}), ya que todos los materiales ferroeléctricos exhiben un efecto piezoeléctrico por no ser centrosimétricos. Para obtener este coeficiente, se partió de la Ecuación 9:

$$d_{33(HAp)} = \frac{m_{(HAp)} * d_{33(PZT)}}{m_{(PZT)}}, \quad (9)$$

donde $d_{33(PZT)}$ y $m_{(PZT)}$ son el coeficiente piezoeléctrico y la pendiente de una película de circonato-titanano de plomo (PZT) usada como muestra blanco, y $m_{(HAp)}$ es la pendiente de la muestra problema, que aquí es

una nanocinta de HAp. Para obtener las pendientes, se analizó la respuesta de amplitud del pico de FRC (centrado alrededor de 200 kHz), con respecto a un rango de voltaje aplicado (0.2 – 0.6 V) tanto en una nanocinta de HAp (muestra HAp1) como en la película de PZT (Figuras 43a y 43c).

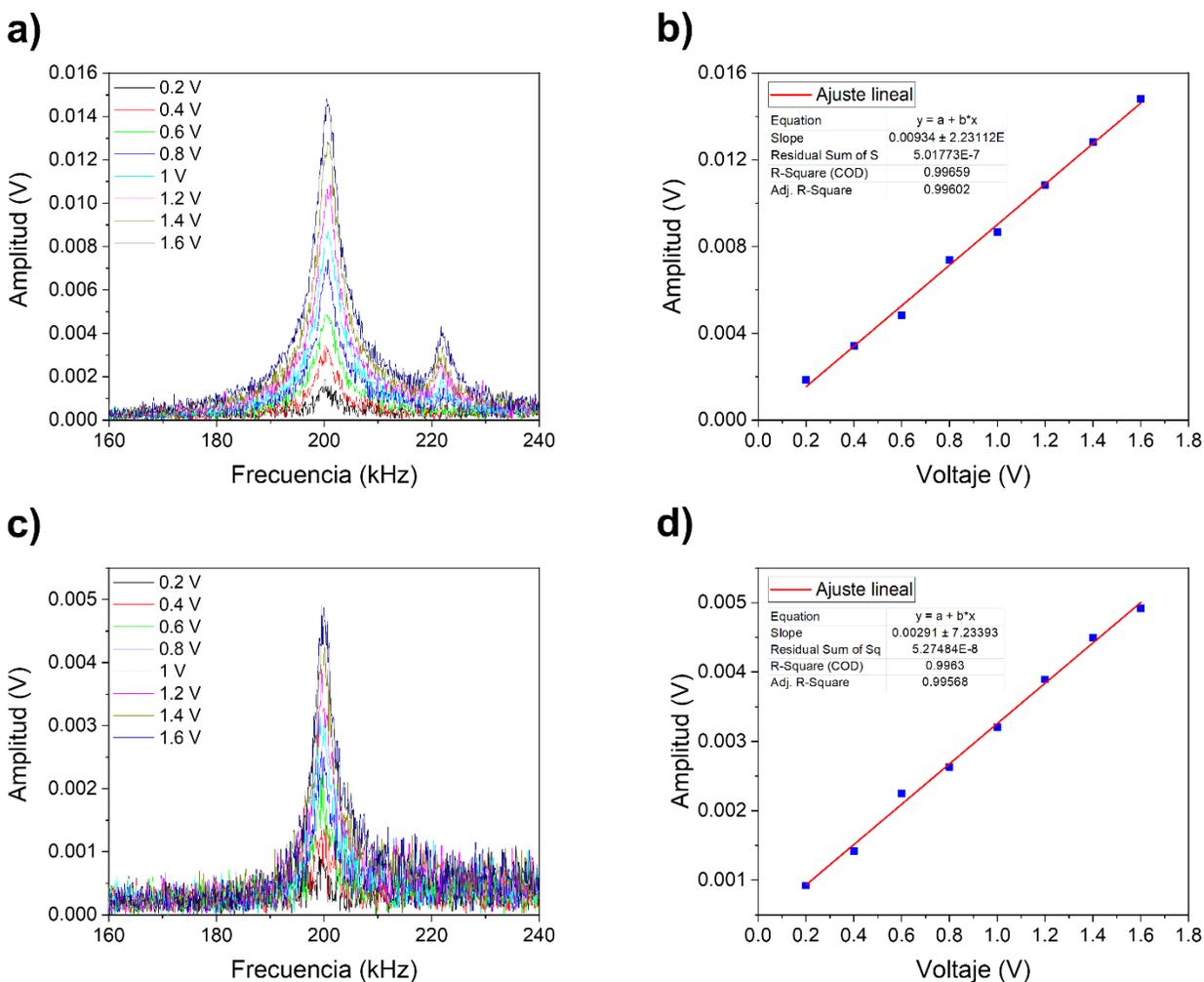


Figura 43. a) Gráfica amplitud-frecuencia y b) ajuste lineal de amplitudes máximas para la película de PZT. c) Gráfica de amplitud-frecuencia y d) ajuste lineal de amplitudes máximas para una nanocinta de HAp (muestra HAp1).

Se realizó un ajuste lineal con los valores de amplitud máxima obtenida para cada voltaje, con el que se obtuvo la pendiente para ambas muestras (Figuras 43b y 43d). Se sustituyeron los valores de pendiente calculados y el valor d_{33} de la película de PZT en la Ecuación 9, propuesta por Meng-wei et al. en 2004, y se obtuvo el coeficiente piezoeléctrico para una nanocinta de HAp:

$$d_{33(HAp)} = \frac{m_{(HAp)} \cdot d_{33(PZT)}}{m_{(PZT)}} = \frac{0.00291 \cdot 52.98 \text{ pm/V}}{0.00934} = 16.50 \text{ pm/V}. \quad (9a)$$

Este valor de coeficiente piezoeléctrico se encuentra en el rango de valores reportados para otras nanoestructuras individuales como nanoalambres de nitruro de galio (GaN) con un d_{33} alrededor de 13 pm/V (Minary-Jolandan et al., 2011) y nanocintas de óxido de zinc (ZnO) con un d_{33} que varía de 14 a 27 pm/V ya que este valor depende de la frecuencia utilizada para obtenerlo (Zhao et al., 2004). Estas nanoestructuras piezoeléctricas podrían aplicarse como recolectores de energía en nanogeneradores, y en el caso particular de nuestras nanocintas de HAp, utilizarse como un nanodispositivo bioactivo y compatible con el tejido humano.

Capítulo 5. Irradiación con haz de electrones y iones de galio

En este capítulo se presentan los resultados de los experimentos de irradiación con electrones y iones de galio (Ga^{3+}) en nanocintas de HAp compactas en forma de pastilla (ver Tabla 5), esto último con la finalidad de exponer una superficie plana de HAp a las irradiaciones. El propósito de irradiar las nanocintas de HAp fue modificar su estructura de defectos para evaluar posibles cambios en su respuesta catodoluminiscente, asociados a variaciones en las densidades de defectos cristalinos en el material. Las irradiaciones de electrones se realizaron en el SEM con una energía de haz de 15 keV (haz de electrones de baja energía, LEEBI por sus siglas en inglés), mientras que las irradiaciones con iones de galio se realizaron usando un cañón de iones focalizado (FIB, por sus siglas en inglés) operado a 30 keV.

5.1 Irradiación con el haz de electrones de baja energía (LEEBI)

Los experimentos de LEEBI fueron realizados en nanocintas compactadas HAp1-P1 (ver Tabla 5) aplicando dos valores diferentes de densidad de corriente del haz de electrones (J): 1.0×10^{-11} y 2.2×10^{-11} $\text{A}/\mu\text{m}^2$, para fines comparativos. Cabe señalar que durante el proceso de irradiación se obtuvieron curvas de intensidad de CL tanto pancromáticas como monocromáticas. Las curvas monocromáticas correspondieron a las energías de emisión de la HAp 2.57, 2.95, 3.32, y 3.37 eV, que se identifican como las 4 señales más significativas en el espectro de CL (ver Figura 25). Las curvas pancromáticas obtenidas durante los experimentos de LEEBI para los dos valores de densidad de corriente (J) aplicados en la muestra HAp1-P1 se muestran en la Figura 44, las cuales resultaron ser cualitativamente similares. Así, se tiene que la Figura 44a muestra que al irradiar la HAp con una densidad de corriente de 1.0×10^{-11} $\text{A}/\mu\text{m}^2$ la intensidad de CL pancromática incrementó durante los primeros 70 segundos de 300 a 330 kcps, para posteriormente decaer exponencialmente hasta un valor de 210 kcps después de 800 segundos. Este mismo comportamiento se observó al irradiar las nanocintas de HAp con una densidad de corriente de 2.2×10^{-11} $\text{A}/\mu\text{m}^2$, ya que el incremento de la intensidad de CL ocurrió de 360 hasta 408 kcps durante los primeros 60 segundos como muestra la Figura 3b, es decir, más rápido y con mayor intensidad. Esta dependencia entre el incremento de la intensidad de CL por el incremento en la densidad de corriente del haz de electrones durante los primeros segundos de irradiación, lo atribuimos a un proceso de activación de los centros radiativos de la HAp. El proceso de activación de centros radiativos por LEEBI se ha estudiado en el nitruro de galio (GaN) y consiste en remover hidrógeno débilmente enlazado a impurezas y vacancias, formando complejos tipo aceptor-H y vacancia-H (Amano et al., 1988; X. Li & Coleman, 1996; Nakamura et al., 1992;

Nykänen et al., 2013; Van de Walle, 1997; Wei et al., 2018). Dado que la formación y estabilidad química de los complejos tipo vacancia-H se ha reportado en diversos materiales (Čížek et al., 2009; Czelej et al., 2018; Tateyama & Ohno, 2003; Vekilova et al., 2009; X. Zhu et al., 2019), no descartamos la posibilidad de que durante la síntesis de la HAp se hayan formado complejos tipo V_O-H y $V_{OH}-H$. Por ende, proponemos que la irradiación con electrones en la HAp activa las V_O y V_{OH} de la HAp mediante el rompimiento de los enlaces de hidrógeno en dichos complejos.

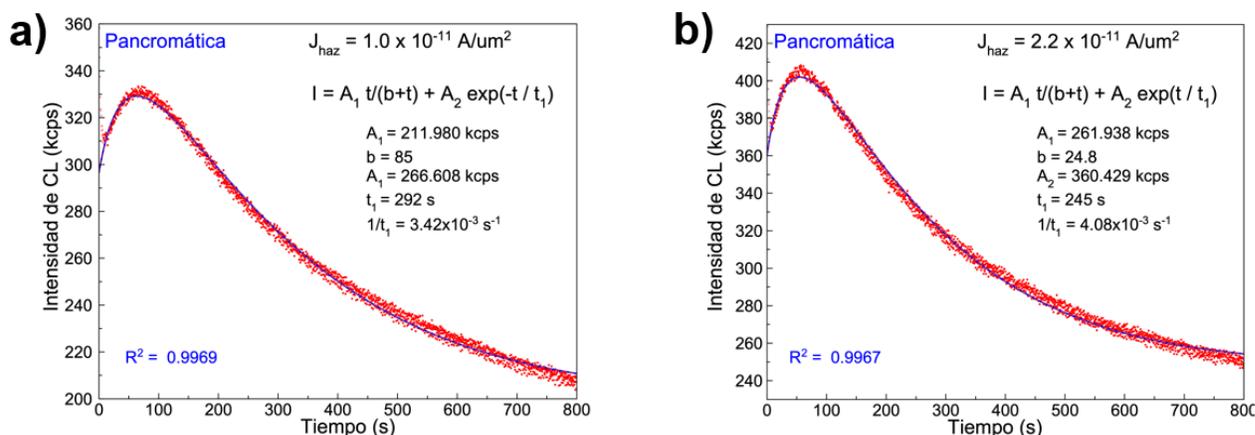


Figura 44. Curvas de LEEBI pancromáticas obtenidas de la muestra HAp1-P1 aplicando densidades de corriente de a) 1.0×10^{-11} y b) $2.2 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$.

Para evaluar la tasa de activación de vacancias por LEEBI, hemos ajustado las curvas mostradas en la Figura 44 para los primeros segundos de irradiación usando la ecuación de Monod, típicamente usada para modelar sistemas compuestos por especies que crecen en número como función del tiempo, encontrándose inmersas en un ambiente limitado:

$$I_{CL} = I_{sat} \frac{t}{b+t} = I_{sat} \frac{t/b}{1+t/b}, \quad (10)$$

donde I_{sat} es la intensidad de CL de saturación, $1/b$ corresponde a la tasa de incremento de la intensidad de CL, y t el tiempo de irradiación de la HAp (Y. Liu et al., 2003). La Figura 44 revela que la tasa de incremento de la intensidad de CL, que en nuestro caso corresponde a la tasa de activación de vacancias, toma valores de 11.7×10^{-3} y $13.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ al irradiar con densidad de corriente de 1.0×10^{-11} y $2.2 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$, respectivamente. Cabe señalar que para el uso de la ecuación de Monod hemos considerado que el ambiente limitado de nuestro sistema corresponde a la cantidad de vacancias presentes en las nanocintas de HAp. Las curvas LEEBI también revelan un decaimiento exponencial de la intensidad de CL posterior al proceso de activación de vacancias. Este decaimiento se ajustó con la función:

$$I_{CL} = Ae^{-\frac{t}{t_1}}, \quad (11)$$

donde A es una amplitud, y $1/t_1$ es la tasa de decaimiento de la intensidad de CL. Este decaimiento lo atribuimos a un proceso de recocido de los defectos cristalinos de la HAp debido al calentamiento generado durante la irradiación. Los valores para la tasa de recocido de defectos fueron de 3.42×10^{-3} y de $4.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ al irradiar con 1.0×10^{-11} y $2.2 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$, respectivamente. Los ajustes mostrados en las Figuras 44a y 44b se calcularon sumando las Ecuaciones (10) y (11), lo que dio como resultado valores para el coeficiente de determinación R^2 de 0.9969 y 0.9967, respectivamente.

Asimismo, la Figura 45 presenta las curvas LEEBI monocromáticas obtenidas con una densidad de corriente del haz de electrones de $2.2 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ que revelan que no todas las componentes de la HAp se rigen por el mismo comportamiento. Se observa que para las componentes de 2.57 y 2.95 eV (Figuras 45a y 45b), al inicio de la irradiación ocurre una activación de defectos seguido por la extinción de estos, mientras que las componentes de 3.32 y 3.67 eV (Figuras 45c y 45d) solo muestran un decaimiento exponencial de la intensidad de CL, es decir, solo registran un proceso de extinción de defectos por recocido. Así, se tiene que las componentes de 2.57 y 2.95 eV mostraron valores para la tasa de activación de defectos de 40×10^{-3} y $333 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, y valores para la tasa de extinción de defectos de 3.74×10^{-3} y $3.44 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente; mientras que las componentes de 3.32 y 3.67 eV mostraron valores para la tasa de extinción de defectos de 2.34×10^{-3} y $3.19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Al observar el diagrama de niveles de energía de la HAp mostrado en la Figura 45e podemos identificar que la componente de 2.57 eV es generada por transiciones electrónicas entre niveles generados por defectos tipo V_{OH+H_i} y V_O en grupos PO_4 , mientras que la componente de 2.95 eV es generada por defectos de V_{OH} , y V_O en grupos OH (Huerta et al., 2020). Además, identificamos que la componente de 3.32 eV involucra la participación de V_O en PO_4 y la componente de 3.67 eV la participación de V_{OH} . Por ende, los resultados mostrados en las Figuras 45a y 45b sugieren que solo los defectos tipo V_{OH+H_i} y V_O presentes en los grupos OH de la HAp fueron activados por LEEBI mediante la remoción de hidrógeno, además de que la activación de V_O en grupos OH ocurre con una tasa ocho veces mayor que la observada para defectos tipo V_{OH+H_i} . Las curvas LEEBI monocromáticas obtenidas con una densidad de corriente de $1.0 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ mostraron cualitativamente el mismo comportamiento que las curvas LEEBI monocromáticas de la Figura 45, por lo que se colocaron en la sección de Anexos (Anexo H, Figura 57) de esta tesis.

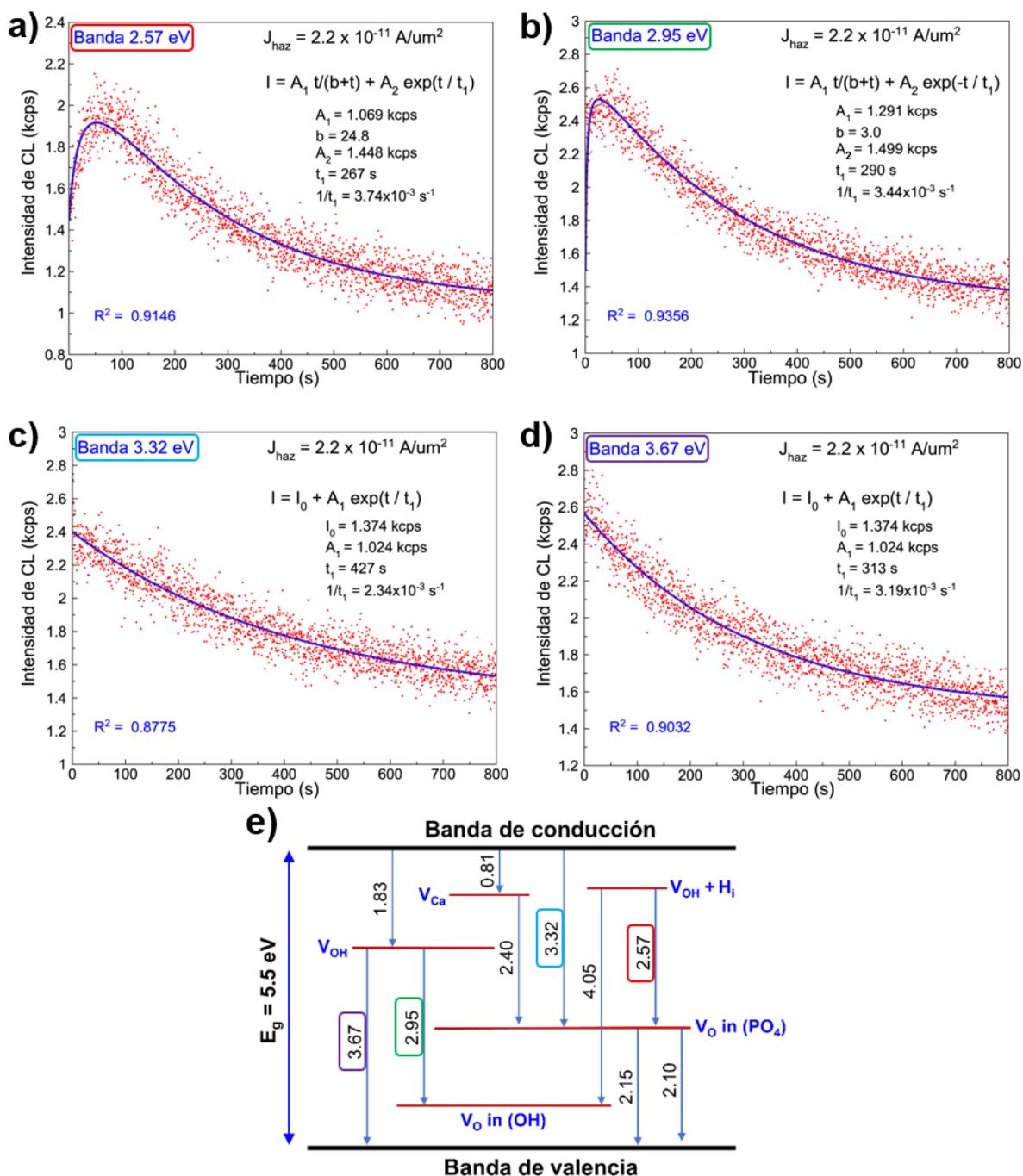


Figura 45. Curvas de CL temporal monocromáticas obtenidas con $J = 2.2 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$ para las energías a) 2.57, b) 2.95, c) 3.32 y d) 3.67 eV. e) Esquema electrónico de la HAp que señala las transiciones correspondientes a las energías analizadas.

5.2 Irradiación con haz de iones de galio

Como parte final de este trabajo hemos irradiado las nanocintas de HAp con iones de galio dado que es un proceso que transfiere una gran cantidad de energía a los sólidos, produciendo su calentamiento y

posterior evaporación. Esto se debe a que los iones de Ga^{3+} al poseer una masa de 1.16×10^{-22} gr, y por tanto ser 127 mil veces más masivos que los electrones, transfieren una gran cantidad de momento a los sólidos al ser irradiados. La finalidad de irradiar las nanocintas de HAp con un haz de Ga^{3+} fue generar un proceso de recocido puro para estudiar el proceso de extinción de los defectos de la HAp y así identificar los defectos más estables. Estos estudios fueron realizados en la misma muestra prensada HAp1-P1 para evaluar las variaciones en la intensidad de CL como función del tiempo de irradiación con iones de galio. En estos experimentos la pastilla de HAp se irradió con una densidad de corriente del haz de iones de Ga^{3+} de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 durante 5, 10, 15 y 20 minutos. Se eligió este valor en la densidad de corriente del haz de iones de Ga^{3+} para asegurarnos que a dichos tiempos de irradiación la HAp presentara una erosión controlada. La Figura 46a muestra cuatro regiones irradiadas en la pastilla de HAp revelando claramente un incremento en el grado de erosión conforme aumentó el tiempo de irradiación, indicado en la Figura 46b.

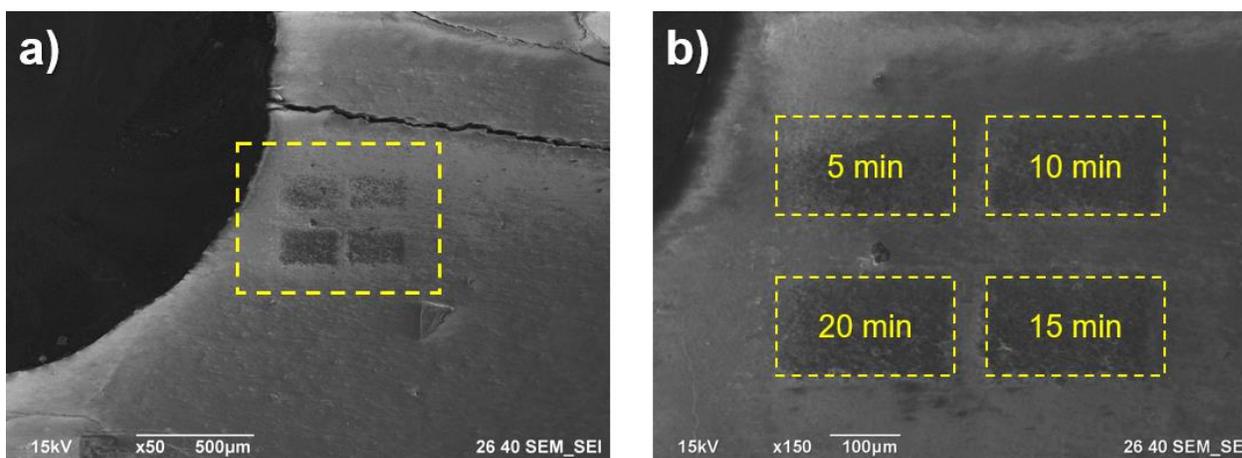


Figura 46. a) Micrografía de SEM y b) ampliación de 4 zonas irradiadas con iones de Ga^{3+} aplicando una densidad de corriente del haz de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 durante 5, 10, 15 y 20 min.

Las Figuras 47b–e muestran los espectros de CL adquiridos después de irradiar la muestra de HAp durante 5, 10, 15 y 20 minutos, respectivamente, observando que este proceso produce un decremento en la intensidad de CL en todas las componentes de la HAp, comportamiento esperado durante la erosión de un sólido (Bozheyev et al., 2020). La Figura 48 muestra los valores registrados para la intensidad de CL máxima de las componentes mostradas en la Figura 47 para cada tiempo de irradiación. En general estos valores revelan el decaimiento en la luminiscencia de la HAp debido al recocido de los defectos cristalinos de la HAp, que ocurre de forma exponencial para las componentes de 2.16 y 2.57 eV, y lineal para las componentes de 1.83, 2.95, 3.32, 3.67 y 4.05 eV. Asimismo, considerando el diagrama de transiciones electrónicas de la Figura 45d este resultado revela que las V_o en grupos PO_4 asociados a las emisiones de

2.16 y 2.57 eV resultan ser los defectos que presentan mayor resiliencia al ser recocidos durante la irradiación, revelando ser los más estables en la red cristalina de la HAP.

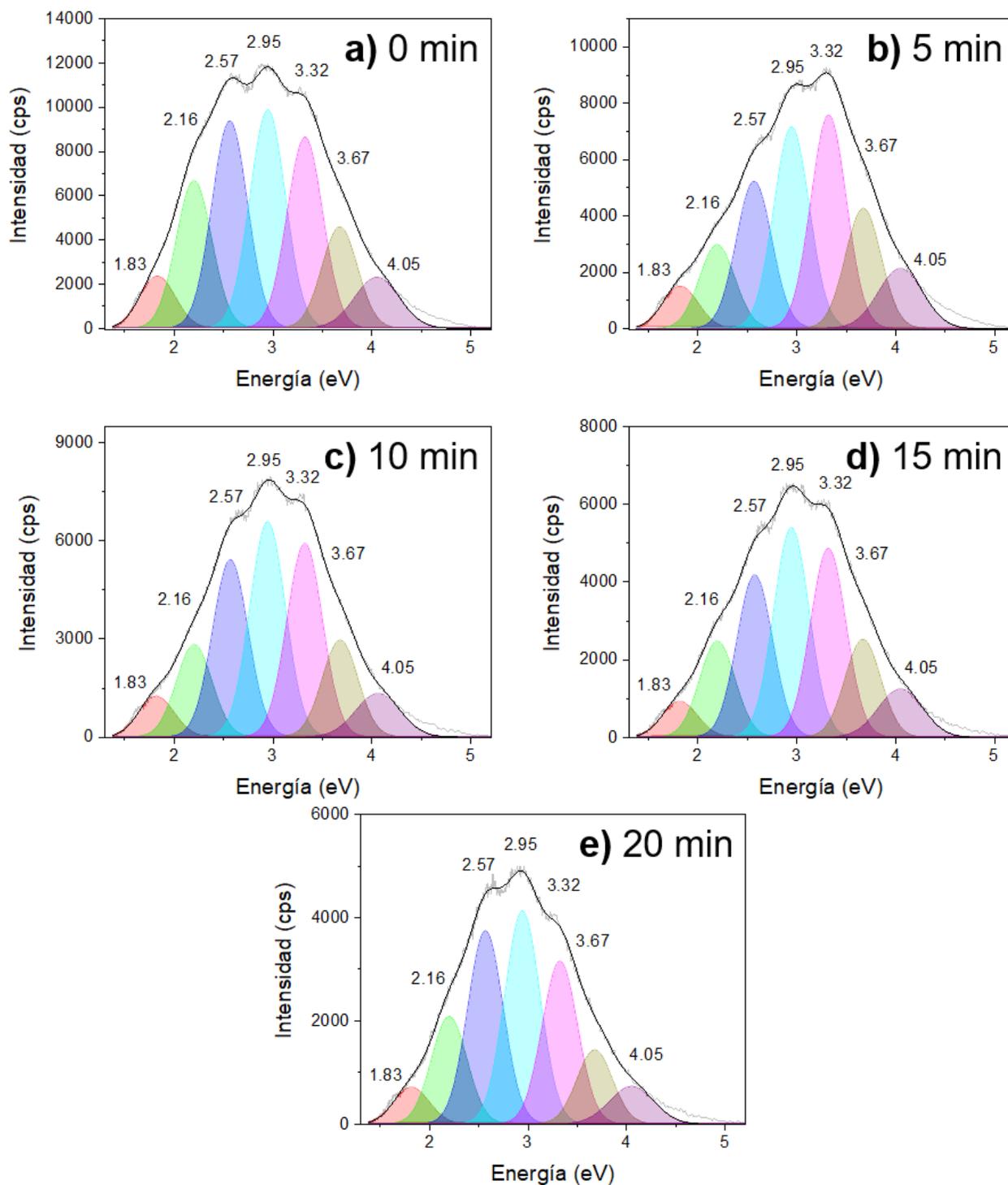


Figura 47. Espectros de CL de la pastilla posterior a a) 0 min (sin irradiar), b) 5 min, c) 10 min, d) 15 min y e) 20 min de irradiación con una densidad de corriente del haz de iones de galio de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 .

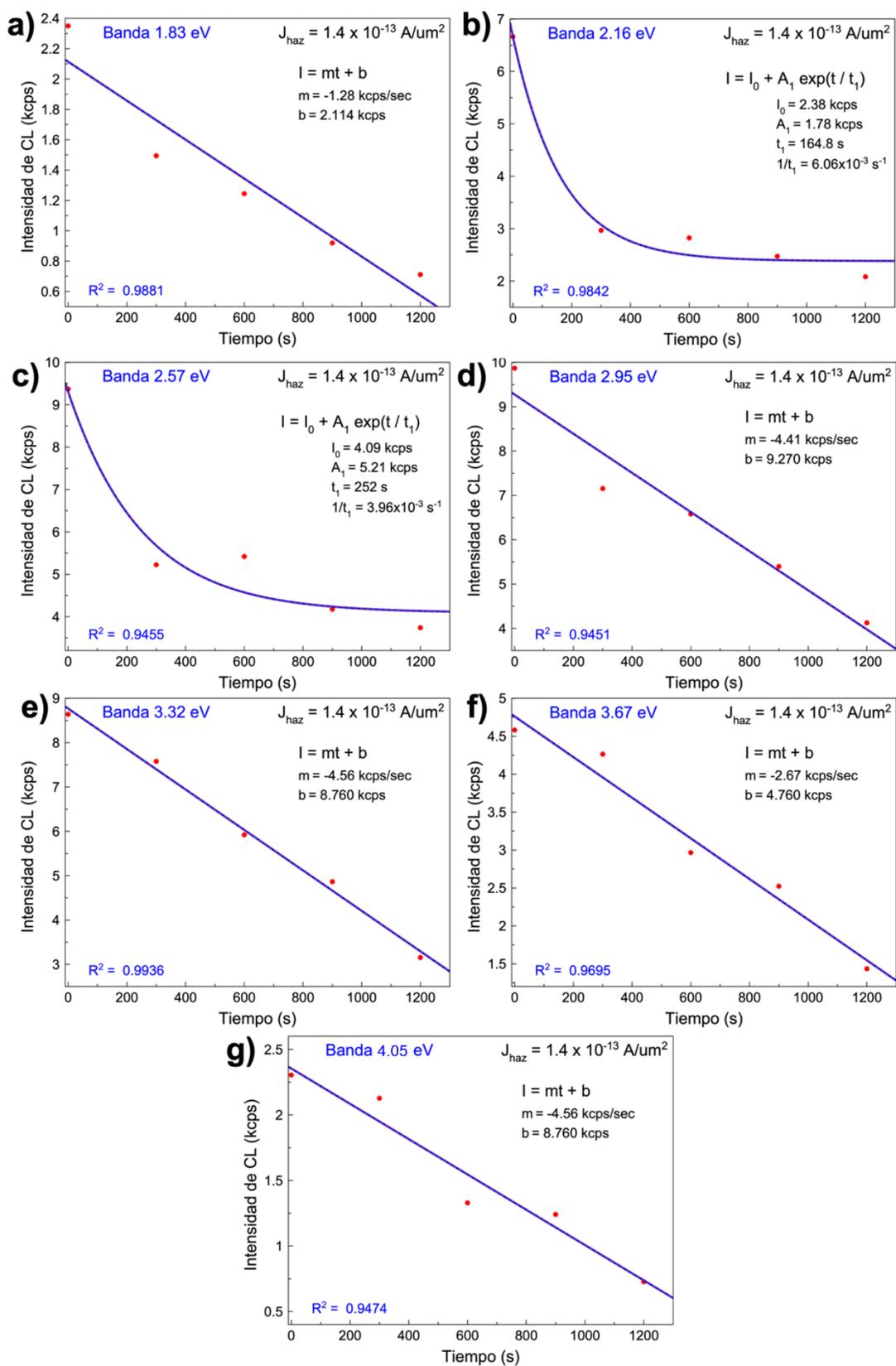


Figura 48. Decaimiento de la intensidad de CL de las componentes de a) 1.83, b) 2.16, c) 2.57, d) 2.95, e) 3.32, f) 3.67 y g) 4.05 eV de la HAP por la irradiación con iones de galio.

Capítulo 6. Conclusiones

Se sintetizaron nanocintas de hidroxiapatita no estequiométrica altamente cristalinas con anchuras de 20-50 nm, longitudes de 1-3 mm y espesores de 20-50 nm, a través del método hidrotermal donde los parámetros óptimos de reacción fueron una temperatura de 100 °C y un tiempo de 36 h.

Se estudió la emisión de luz de nanocintas de HAp en el rango visible, caracterizada a través de sus espectros de fotoluminiscencia y catodoluminiscencia, que mostraron una emisión ancha compuesta de varios picos centrados en las energías de 1.83, 2.10, 2.16, 2.40, 2.57, 2.95, 3.32, 3.67 y 4.05 eV, originados por la presencia de defectos tipo vacancias de calcio (Ca), oxígeno (O) y grupos hidroxilo (OH). Asimismo, se obtuvieron espectros de catodoluminiscencia en el rango infrarrojo cercano, que mostraron una emisión ancha centrada en 0.81 eV, que se atribuye a la presencia de vacancias de Ca. Gracias a esta información, fue posible proponer un esquema electrónico para la hidroxiapatita.

Se determinaron los mecanismos de conducción eléctrica presentes en nanocintas de HAp individuales a partir de curvas de corriente-voltaje (I-V) tomadas en una configuración transversal Au/HAp/Pt. Estas curvas mostraron que, una vez polarizada la nanocinta, la corriente incrementa linealmente hasta un valor umbral, a partir del cual la corriente incrementa de forma exponencial. Esto sugirió la participación de dos mecanismos de conducción distintos. Se encontró que, a partir de la polarización de la nanocinta hasta llegar al valor umbral, ocurre un mecanismo tipo tunelamiento directo de los electrones en las barreras de potencial de la HAp con los contactos metálicos de Au y Pt. Posteriormente, al rebasar dicho valor, ocurre un mecanismo de conducción tipo Poole-Frenkel, generado por electrones provenientes de las vacancias presentes en la nanocinta de HAp, las cuales actúan como trampas de electrones.

Se determinó que las nanocintas de HAp presentan ferroelectricidad mediante la técnica de PFM, aplicando el método de fase-frecuencia que se fundamenta en la ecuación de Rayleigh. Este método consistió en realizar un barrido de frecuencia alrededor de la frecuencia de resonancia en contacto (FRC) del 1er y 2do armónico de las nanocintas de HAp. Las nanocintas presentaron una diferencia de fase constante de $\sim 90^\circ$ a lo largo del barrido de frecuencia cerca de la FRC del 1er y 2do armónico, condición que solo se cumple si un material es ferroeléctrico de acuerdo con la ecuación de Rayleigh.

Se demostró la respuesta piezoeléctrica de las nanocintas de hidroxiapatita mediante la técnica de PFM, al hacer un análisis de su respuesta de amplitud del pico de FRC con respecto a un rango de voltaje aplicado. Esto se logró usando un material con un coeficiente piezoeléctrico (d_{33}) ya conocido como

muestra blanco, que en este caso fue una película de circonato-titanato de plomo (PZT). De esta manera se calculó un d_{33} de ~ 16 pm/V para las nanocintas de HAp, valor que se encuentra a la par de otras nanoestructuras, principalmente de semiconductores como el GaN y ZnO, lo que las convierte en candidatas para el diseño de nanodispositivos reservorios de energía.

Se modificó la estructura de defectos de las nanocintas de HAp mediante la irradiación con haz de electrones de baja energía (LEEBI). Para ello se compactaron 100 mg de polvo de nanocintas de HAp aplicando 3 valores de presión distintos, 22.28×10^7 , 29.71×10^7 y 37.14×10^7 Pa, para así realizar dichos estudios de irradiación en superficies planas usando densidades de corriente de electrones de 1.0×10^{-11} y 2.2×10^{-11} A/ μm^2 . Estas irradiaciones revelaron la generación de defectos tipo vacancias de O y vacancias de OH (asociadas con las transiciones de 2.57 y 2.95 eV), así como un decremento en la intensidad CL pancromática para tiempos prolongados de exposición debido a un efecto de recocido de las vacancias presentes en la HAp.

Se estudió el proceso de extinción de los distintos defectos de las nanocintas de HAp mediante la irradiación con el haz de iones de Ga^{3+} en las nanocintas de HAp compactadas. Se encontró que a partir de 5 minutos de irradiación usando una densidad de corriente de iones de Ga^{3+} de 1.4×10^{-13} A/ μm^2 , las nanocintas de HAp se erosionan significativamente. Asimismo, conforme aumenta el tiempo de irradiación hasta 20 minutos, la intensidad CL pancromática disminuye notoriamente debido al recocido de los defectos presentes. Por otra parte, los estudios de decaimiento de la intensidad de CL a distintos tiempos de irradiación revelaron que las V_{O} presentes en los grupos PO_4 de la HAp, responsables de las emisiones de 2.16 y 2.57 eV, resultan ser los defectos más estables en la red cristalina de este material, ya que presentan mayor resiliencia al ser recocidos por la irradiación con iones de Ga^{3+} .

Finalmente, las conclusiones anteriores corroboraron lo establecido en la hipótesis de este trabajo de tesis.

Literatura citada

- Agarwal, B. K. (1991). *X-Ray Spectroscopy: An Introduction* (2nd ed.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
- Amano, H., Akasaki, I., Kozawa, T., Hiramatsu, K., Sawaki, N., Ikeda, K., & Ishii, Y. (1988). Electron beam effects on blue luminescence of zinc-doped GaN. *Journal of Luminescence*, 40–41(C), 121–122. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(88\)90117-2](https://doi.org/10.1016/0022-2313(88)90117-2)
- An, L., Li, W., Xu, Y., Zeng, D., Cheng, Y., & Wang, G. (2016). Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. *Ceramics International*, 42(2), 3104–3112. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.099>
- Badran, H., Yahia, I. S., Hamdy, M. S., & Awwad, N. S. (2017). Lithium-doped hydroxyapatite nanocomposites: Synthesis, characterization, gamma attenuation coefficient and dielectric properties. *Radiation Physics and Chemistry*, 130, 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.08.001>
- Boggs, S., & Krinsley, D. (2006). *Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks* (1st ed.). Cambridge University Press. <https://www.ptonline.com/articles/how-to-get-better-mfi-results>
- Bonnell, D. A., Kalinin, S. V., Kholkin, A. L., & Gruverman, A. (2009). Piezoresponse Force Microscopy: A Window into Electromechanical Behavior at the Nanoscale. *MRS Bulletin*, 34(9), 648–657. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.176>
- Bozheyev, F., Nemkayeva, R., Guseinov, N., Kaikanov, M., & Tikhonov, A. (2020). Photoluminescence quenching of WS₂ nanoflakes upon Ga ion irradiation. *Journal of Luminescence*, 217, 116786. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2019.116786>
- Brydson, R. (2011). *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119978848>
- Bumrah, G. S., & Sharma, R. M. (2016). Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, 6(3), 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.ejfs.2015.06.001>
- Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289–299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>
- Bystrov, V. S., Coutinho, J., Bystrova, A. V., Dekhtyar, Y. D., Pullar, R. C., Poronin, A., Palcevskis, E., Dindune, A., Alkan, B., Durucan, C., & Paramonova, E. V. (2015). Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(19). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/19/195302>
- Bystrov, V. S., Piccirillo, C., Tobaldi, D. M., Castro, P. M. L., Coutinho, J., Kopyl, S., & Pullar, R. C. (2016). Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.014>

- Bystrov, V S, Paramonova, E., Dekhtyar, Y., Katashev, A., Karlov, A., Polyaka, N., Bystrova, A. V, Patmalnieks, A., & Kholkin, A. L. (2011). Computational and experimental studies of size and shape related physical properties of hydroxyapatite nanoparticles. *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(6). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/6/065302>
- Bystrov, Vladimir S., Avakyan, L. A., Paramonova, E. V., & Coutinho, J. (2019). Sub-Band Gap Absorption Mechanisms Involving Oxygen Vacancies in Hydroxyapatite. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(8), 4856–4865. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11350>
- Bystrova, A. V., Dekhtyar, Y. D., Popov, A. I., Coutinho, J., & Bystrov, V. S. (2015). Modified hydroxyapatite structure and properties: Modeling and synchrotron data analysis of modified hydroxyapatite structure. *Ferroelectrics*, 475(1), 135–147. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995580>
- Chatterjee, S., Gadad, S. S., & Kundu, T. K. (2010). Atomic Force Microscopy: a tool to unveil the mystery of biological systems. *Resonance*, 15(7), 622–642. <https://doi.org/10.4011/shikizai.93.321>
- Chavan, P. N., Bahir, M. M., Mene, R. U., Mahabole, M. P., & Khairnar, R. S. (2010). Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: Formation and growth of apatite. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 168(1), 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.11.012>
- Chen, Q. N., Ou, Y., Ma, F., & Li, J. (2014). Mechanisms of electromechanical coupling in strain based scanning probe microscopy. *Applied Physics Letters*, 104(24), 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4884422>
- Chiu, F. (2014). A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 1–18. <http://eds.a.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?vid=4&sid=5e5d80fd-ae57-4301-901b-487ad3996e6b%40sessionmgr4001&hid=4110>
- Chung, R. J., Hsieh, M. F., Panda, R. N., & Chin, T. S. (2003). Hydroxyapatite layers deposited from aqueous solutions on hydrophilic silicon substrate. *Surface and Coatings Technology*, 165(2), 194–200. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00731-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00731-4)
- Chusuei, C. C. (1999). Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS. *Analytical Chemistry*, 71(1), 149–153. <https://doi.org/10.1021/ac9806963>
- Čížek, J., Procházka, I., Daniš, S., Brauer, G., Anwand, W., Gemma, R., Nikitin, E., Kirchheim, R., Pundt, A., & Islamgaliev, R. K. (2009). Hydrogen-vacancy complexes in electron-irradiated niobium. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(5), 1–18. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.054108>
- Cuscó, R., Guitián, F., De Aza, A., & Artús, L. (1998). Differentiation between hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate by means of μ -Raman spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, 18(9), 1301–1305. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(98\)00057-0](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(98)00057-0)
- Czelej, K., Zemła, M. R., Śpiewak, P., & Kurzydłowski, K. J. (2018). Quantum behavior of hydrogen-vacancy complexes in diamond. *Physical Review B*, 98(23), 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.235111>

- De Aza, P. N., Guitián, F., Santos, C., De Aza, S., Cuscó, R., & Artús, L. (1997). Vibrational Properties of Calcium Phosphate Compounds. 2. Comparison between Hydroxyapatite and β -Tricalcium Phosphate. *Chemistry of Materials*, *9*(4), 916–922. <https://doi.org/10.1021/cm9604266>
- Díaz, J. N., Graeve, O. A., Fernández, P., Novitskaya, E., Herrera, M., & Zavala, L. A. (2017). Interconfigurational and intraconfigurational transitions of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions in hydroxyapatite: A cathodoluminescence study. *Acta Materialia*, *135*, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.003>
- Egerton, R. F. (2005). Physical principles of electron microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. In *Materials Today* (1st ed., Vol. 8, Issue 12). Springer-Verlag US. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(05\)71290-6](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(05)71290-6)
- Fleck, R. A., & Humbel, B. M. (2019). *Biological Field Emission Scanning Electron Microscopy*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118663233>
- Flores-Ruiz, F. J., Gervacio-Arciniega, J. J., Murillo-Bracamontes, E., Cruz, M. P., Yáñez-Limón, J. M., & Siqueiros, J. M. (2017). An alternative scheme to measure single-point hysteresis loops using piezoresponse force microscopy. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, *108*, 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.05.046>
- Gandhi, A. A., Wojtas, M., Lang, S. B., Kholkin, A. L., & Tofail, S. A. M. (2014). Piezoelectricity in poled hydroxyapatite ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, *97*(9), 2867–2872. <https://doi.org/10.1111/jace.13045>
- Gervacio-Arciniega, J. J., Murillo-Bracamontes, E. A., Toledo-Solano, M., Fuentes, J., Portelles, J., Cruz-Valeriano, E., Palomino-Ovando, M. A., Ramirez-Sarabia, J. A., Hernandez-Gonzalez, L., & Cruz, M. P. (2020). Discrimination of a ferroelectric from a non-ferroelectric response in PFM by phase analyses at the harmonics of the applied Vac. *Journal of Applied Physics*, *127*(19), 194102. <https://doi.org/10.1063/1.5142490>
- Gfroerer, T. H. (2006). Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (pp. 1–23). <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2510>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (4th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Gruverman, A., Alexe, M., & Meier, D. (2019). Piezoresponse force microscopy and nanoferroic phenomena. *Nature Communications*, *10*(1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09650-8>
- Haverty, D., Tofail, S. A. M., Stanton, K. T., & McMonagle, J. B. (2005). Structure and stability of hydroxyapatite: Density functional calculation and Rietveld analysis. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *71*(9), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.094103>
- Herrera-Pérez, G., Castillo-Sandoval, I., Solís-Canto, O., Tapia-Padilla, G., Reyes-Rojas, A., & Fuentes-Cobas, L. E. (2018). Local piezo-response for lead-free Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ electro-ceramic by switching spectroscopy. *Materials Research*, *21*(2), e20170605. <http://www.scielo.br/pdf/mr/v21n2/1516-1439-mr-1980-5373-MR-2017-0605.pdf>

- Herrera, M., Maestre, D., & Cremades, A. (2018). Surface Dielectric Tunnel Barrier Induced by Mn Doping in SnO₂ Micro- and Nanostructures. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 215(19), 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800275>
- Horiuchi, N., Nakaguki, S., Wada, N., Nozaki, K., Nakamura, M., Nagai, A., Katayama, K., & Yamashita, K. (2014). Polarization-induced surface charges in hydroxyapatite ceramics. *Journal of Applied Physics*, 116(1), 14902–14107. <https://doi.org/10.1063/1.4886235>
- Hu, S., Jia, F., Marinescu, C., Cimpoesu, F., Qi, Y., Tao, Y., Stroppa, A., & Ren, W. (2017). Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory. *RSC Advances*, 7(35), 21375–21379. <https://doi.org/10.1039/C7RA01900A>
- Huerta, V. J., Fernández, P., Gómez, V., Graeve, O. A., & Herrera, M. (2020). Defect-related luminescence properties of hydroxyapatite nanobelts. *Applied Materials Today*, 21, 100822. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100822>
- Iqbal, Z., Tomaselli, V. P., Fahrenfeld, O., Möller, K. D., Ruzsala, F. A., & Kostiner, E. (1977). Polarized Raman scattering and low frequency infrared study of hydroxyapatite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(8), 923–927. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(77\)90132-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(77)90132-9)
- Ishikawa, K., Ducheyne, P., & Radin, S. (1993). Determination of the Ca/P ratio in calcium-deficient hydroxyapatite using X-ray diffraction analysis. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 4(2), 165–168. <https://doi.org/10.1007/BF00120386>
- Ivanov, M., Kopyl, S., Tofail, S. A. M., Ryan, K., Rodriguez, B. J., Shur, V. Y., & Kholkin, A. L. (2016). Ferroelectricity in synthetic biomaterials: Hydroxyapatite and polypeptides. In *Electrically Active Materials for Medical Devices* (pp. 149–166). https://doi.org/10.1142/9781783269877_0011
- Jagtap, R. N., & Ambre, A. H. (2006). Overview literature on atomic force microscopy (AFM): Basics and its important applications for polymer characterization. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 13(8), 368–384.
- James, S., Powell, L., & Wright, C. (2016). Atomic Force Microscopy of Biofilms—Imaging, Interactions, and Mechanics. In D. Dhanasekaran & N. Thajuddin (Eds.), *Microbial Biofilms - Importance and Applications* (pp. 95–118). IntechOpen. <https://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics>
- Jogiya, B. V., Jethava, H. O., Tank, K. P., Raviya, V. R., & Joshi, M. J. (2016). Impedance and modulus spectroscopic study of nano hydroxyapatite. *AIP Conference Proceedings*, 1728(May). <https://doi.org/10.1063/1.4946278>
- Kačulis, S., Mattogno, G., Pandolfi, L., Cavalli, M., Gnappi, G., & Montenero, A. (1999). XPS study of apatite-based coatings prepared by sol-gel technique. *Applied Surface Science*, 151(1), 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00267-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00267-6)
- Kalinin, S. V., Setter, N., & Kholkin, A. L. (2009). Electromechanics on the nanometer scale: Emerging phenomena, devices, and applications. *MRS Bulletin*, 34(9), 634–642. <https://doi.org/10.1557/mrs2009.174>
- Kantharia, N., Naik, S., Apte, S., Kheur, M., Kheur, S., & Kale, B. (2014). Nano-hydroxyapatite and its contemporary applications. *Journal of Dental Research and Scientific Development*, 1(1), 15.

<https://doi.org/10.4103/2348-3407.126135>

- Kim, B., Seol, D., Lee, S., Lee, H. N., & Kim, Y. (2016). Ferroelectric-like hysteresis loop originated from non-ferroelectric effects. *Applied Physics Letters*, *109*(10). <https://doi.org/10.1063/1.4962387>
- Kumar, A., Das, M., & Mukherjee, S. (2018). Oxide Based Memristors: Fabrication, Mechanism, and Application. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (pp. 1–17). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.10384-4>
- Kumar, B., Kaushik, B. K., & Negi, Y. S. (2014). Perspectives and challenges for organic thin film transistors: Materials, devices, processes and applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *25*(1), 1–30. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1550-2>
- Kumar, G., Girija, E., & Thamizhavel, A. (2013). Synthesis and Photoluminescence Study of Flower-like Hydroxyapatite Nanostructure for Bioprobe Applications. *AIP Conference Proceedings*, *1512*, 250–251. <https://doi.org/10.1063/1.4914792>
- Kumar, G. S., Girija, E. K., & Thamizhavel, A. (2013). Synthesis and photoluminescence study of flower-like hydroxyapatite nanostructure for bioprobe applications. *AIP Conference Proceedings*, *1512*(February), 250–251. <https://doi.org/10.1063/1.4791005>
- Lang, S. B., Tofail, S. A. M., Gandhi, A. A., Gregor, M., Wolf-Brandstetter, C., Kost, J., Bauer, S., & Krause, M. (2011). Pyroelectric, piezoelectric, and photoeffects in hydroxyapatite thin films on silicon. *Applied Physics Letters*, *98*(10), 123703-1-123703–3. <https://doi.org/10.1063/1.3262628>
- Lang, S. B., Tofail, S. A. M., Kholkin, A. L., Wojtaś, M., Gregor, M., Gandhi, A. A., Wang, Y., Bauer, S., Krause, M., & Plecenik, A. (2013). Ferroelectric Polarization in Nanocrystalline Hydroxyapatite Thin Films on Silicon. *Scientific Reports*, *3*(1), 2215. <https://doi.org/10.1038/srep02215>
- Li, C., Pan, F., Wang, X., Wang, L., Wang, H., Wang, H., & Yan, D. (2009). Effect of the work function of gate electrode on hysteresis characteristics of organic thin-film transistors with Ta₂O₅/polymer as gate insulator. *Organic Electronics*, *10*(5), 948–953. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2009.05.001>
- Li, X., & Coleman, J. J. (1996). Time-dependent study of low energy electron beam irradiation of Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, *69*(11), 1605–1607. <https://doi.org/10.1063/1.117045>
- Liu, C. (1997). Evaluation of the biocompatibility of a nonceramic hydroxyapatite. *Journal of Endodontics*, *23*(8), 490–493. [https://doi.org/10.1016/S0099-2399\(97\)80307-X](https://doi.org/10.1016/S0099-2399(97)80307-X)
- Liu, Y., Lin, Y. M., & Yang, S. F. (2003). A thermodynamic interpretation of the Monod equation. *Current Microbiology*, *46*(3), 233–234. <https://doi.org/10.1007/s00284-002-3934-z>
- Lu, H. B., Campbell, C. T., Graham, D. J., & Ratner, B. D. (2000). Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS. *Analytical Chemistry*, *72*(13), 2886–2894. <https://doi.org/10.1021/ac990812h>
- Maachou, H., Genet, M. J., Aliouche, D., Dupont-Gillain, C. C., & Rouxhet, P. G. (2013). XPS analysis of chitosan-hydroxyapatite biomaterials: From elements to compounds. *Surface and Interface Analysis*, *45*(7), 1088–1097. <https://doi.org/10.1002/sia.5229>
- Machado, T. R., Sczancoski, J. C., Beltrán-Mir, H., Li, M. S., Andrés, J., Cordoncillo, E., Leite, E., & Longo, E.

- (2018). Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes. *Ceramics International*, *44*(1), 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.164>
- Marconi, A., Anopchenko, A., Wang, M., Pucker, G., Bellutti, P., & Pavesi, L. (2009). High power efficiency in Si-nc/SiO₂ multilayer light emitting devices by bipolar direct tunneling. *Applied Physics Letters*, *94*(22). <https://doi.org/10.1063/1.3147164>
- Martínez, A. B. V. (2011). *Biomateriales Híbridos: Poliuretano- Nanohidroxiapatita, Síntesis Y Caracterización*. Cnetro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Meng-wei, L. I. U., Wei-jie, D., Jian-hua, T., Jing, W., Yan, C. U. I., Tian-hong, C. U. I., & Li-ding, W. (2004). Measurement of Longitudinal Piezoelectric Coefficients (d_{33}) of Pb(Zr_{0.50}Ti_{0.50})O₃ Thin Films with Atomic Force Microscopy. *3rd International Symposium on Instrumentation Science and Technology*, *111*, 352–356.
- Michaelson, H. B. (1977). The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, *48*(11), 4729–4733. <https://doi.org/10.1063/1.323539>
- Minary-Jolandan, M., Bernal, R. A., & Espinosa, H. D. (2011). Strong piezoelectricity in individual GaN nanowires. *MRS Communications*, *1*(1), 45–48. <https://doi.org/10.1557/mrc.2011.14>
- Mostafa, N. Y., & Brown, P. W. (2007). Computer simulation of stoichiometric hydroxyapatite: Structure and substitutions. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *68*(3), 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.12.011>
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (J. Chastain (ed.)). Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp.
- Nakamura, S., Iwasa, N., Senoh, M., & Mukai, T. (1992). Hole Compensation Mechanism of P-Type GaN Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, *31*(5R), 1258–1266. <https://doi.org/10.1143/JJAP.31.1258>
- Ngo, P. D. (1999). Energy Dispersive Spectroscopy. In *Failure Analysis of Integrated Circuits* (pp. 205–215). https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4919-2_12
- Nykänen, H., Suihkonen, S., Sopanen, M., & Tuomisto, F. (2013). Thermally assisted recovery of low energy electron beam irradiation induced optical degradation of GaN. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, *10*(3), 461–463. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200573>
- Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: An introduction* (3rd ed.). Springer. <https://doi.org/10.2493/jjspe.52.446>
- Proksch, R., & Kalinin, S. (2017). *Piezoresponse Force Microscopy with Asylum Research AFMs*. <http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/66839%5Cnhttp://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/66839/757753448.pdf?sequence=1%0Ahttp://dx.doi.org/10.1039/C7RA06117J%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.053%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.isci.2018.01.002%0A>
- Sachtler, W., Dorgelo, G., & Holscher, A. (1966). The work function of gold. *Surface Science*, *5*, 221–229. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(66\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(66)90083-5)
- Sadat-Shojai, M., Khorasani, M. T., Dinpanah-Khoshdargi, E., & Jamshidi, A. (2013). Synthesis methods for

- nanosized hydroxyapatite with diverse structures. In *Acta Biomaterialia* (Vol. 9, Issue 8, pp. 7591–7621). Acta Materialia Inc. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.04.012>
- Schroeder, H. (2015). Poole-Frenkel-effect as dominating current mechanism in thin oxide films - An illusion?! *Journal of Applied Physics*, *117*(21). <https://doi.org/10.1063/1.4921949>
- Shin, H. Y., Jung, J. Y., Kim, S. W., & Lee, W. K. (2006). XPS analysis on chemical properties of calcium phosphate thin films and osteoblastic HOS cell responses. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *12*(3), 476–483.
- Slepko, A., & Demkov, A. A. (2013). First principles study of hydroxyapatite surface. *Journal of Chemical Physics*, *139*(4). <https://doi.org/10.1063/1.4813828>
- Sun, J. P., Song, Y., Wen, G. W., Wang, Y., & Yang, R. (2013). Softening of hydroxyapatite by vacancies: A first principles investigation. *Materials Science and Engineering C*, *33*(3), 1109–1115. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.12.001>
- Tanaka, Y., Nakamura, M., Nagai, A., Toyama, T., & Yamashita, K. (2009). Ionic conduction mechanism in Ca-deficient hydroxyapatite whiskers. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, *161*(1–3), 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.01.016>
- Tank, K. P., Jogiya, B. V., Kanchan, D. K., & Joshi, M. J. (2014). Dielectric properties of pure and strontium doped nano-hydroxyapatite. *Solid State Phenomena*, *209*, 151–155. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.209.151>
- Tateyama, Y., & Ohno, T. (2003). Stability and clusterization of hydrogen-vacancy complexes in (formula presented) An ab initio study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, *67*(17), 1–2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.174105>
- Teichert, C., & Beinik, I. (2011). Conductive atomic-force microscopy investigation of nanostructures in microelectronics. *NanoScience and Technology*, *116*, 691–721. https://doi.org/10.1007/978-3-642-10497-8_23
- Tougaard, S. (2019). Surface analysis | X-ray Photoelectron Spectroscopy. In *Encyclopedia of Analytical Science* (Issue March, pp. 400–409). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.00527-8>
- Uchino, K. (2012). Piezoelectric ceramics for transducers. In *Ultrasonic Transducers: Materials and Design for Sensors, Actuators and Medical Applications* (pp. 70–116). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857096302.1.70>
- Uršič, H., & Prah, U. (2019). Investigations of ferroelectric polycrystalline bulks and thick films using piezoresponse force microscopy. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *475*(2223). <https://doi.org/10.1098/rspa.2018.0782>
- Uskoković, V. (2015). The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite. *RSC Advances*, *5*(46), 36614–36633. <https://doi.org/10.1039/C4RA17180B>
- Uskoković, V., & Uskoković, D. P. (2011). Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents. *Journal of Biomedical*

Materials Research - Part B Applied Biomaterials, 96 B(1), 152–191.
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31746>

- Van de Walle, C. G. (1997). Interactions of hydrogen with native defects in GaN. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 56(16), R10020–R10023.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.R10020>
- Vasudevan, R. K., Balke, N., Maksymovych, P., Jesse, S., & Kalinin, S. V. (2017). Ferroelectric or non-ferroelectric: Why so many materials exhibit “ferroelectricity” on the nanoscale. *Applied Physics Reviews*, 4(2). <https://doi.org/10.1063/1.4979015>
- Vekilova, O. Y., Bazhanov, D. I., Simak, S. I., & Abrikosov, I. A. (2009). First-principles study of vacancy-hydrogen interaction in Pd. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 80(2), 1–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024101>
- Verma, N., Zafar, S., & Pathak, H. (2019). Microwave-Assisted composite fabrication of nano-hydroxyapatite reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composite. *Materials Research Express*, 6(11). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4b28>
- Wang, C., Liu, D., Zhang, C., Sun, J., Feng, W., Liang, X. J., Wang, S., & Zhang, J. (2016). Defect-Related Luminescent Hydroxyapatite-Enhanced Osteogenic Differentiation of Bone Mesenchymal Stem Cells Via an ATP-Induced cAMP/PKA Pathway. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(18), 11262–11271. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01103>
- Waseda, Y., Matsubara, E., & Shinoda, K. (2011). X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems. In *Scientia Sinica: Physica, Mechanica et Astronomica* (1st ed., Vol. 46, Issue 1). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1360/SSPMA2015-00359>
- Wei, Y., Li, X., Yang, J., Liu, C., Zhao, J., Liu, Y., & Dong, S. (2018). Interaction between hydrogen and gallium vacancies in β -Ga₂O₃. *Scientific Reports*, 8(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28461-3>
- Yacobi, B. G., & Holt, D. B. (1986). Cathodoluminescence scanning electron microscopy of semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 59(4). <https://doi.org/10.1063/1.336491>
- Yacobi, B. G., & Holt, D. B. (1990). *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids* (1st ed.). Springer.
- Yamini, D., Devanand Venkatasubbu, G., Kumar, J., & Ramakrishnan, V. (2014). Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(August), 299–303. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.07.064>
- Zavala-Sanchez, L. A., Hirata, G. A., Novitskaya, E., Karandikar, K., Herrera, M., & Graeve, O. A. (2015). Distribution of Eu²⁺ and Eu³⁺ Ions in Hydroxyapatite: A Cathodoluminescence and Raman Study. *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 1(12), 1306–1313.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.5b00378>
- Zhang, C., Yang, J., Quan, Z., Yang, P., Li, C., Hou, Z., & Lin, J. (2009). Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: Controllable synthesis and luminescence properties. *Crystal Growth and Design*, 9(6), 2725–2733. <https://doi.org/10.1021/cg801353n>
- Zhao, M., Wang, Z., & Mao, S. X. (2004). Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope. *Nano Letters*, 4(4), 587–590.

<https://doi.org/10.1021/nl035198a>

- Zhu, L. (2014). Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(21), 3677–3687. <https://doi.org/10.1021/jz501831q>
- Zhu, R., Yu, R., Yao, J., Wang, D., & Ke, J. (2008). Morphology control of hydroxyapatite through hydrothermal process. *Journal of Alloys and Compounds*, 457(1–2), 555–559. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.081>
- Zhu, X., Wang, C., Meng, Z., Wang, Y., Deng, H., Duan, W., & Yang, L. (2019). First-principles study of hydrogen-vacancy complexes in Be₁₂Ti. *Journal of Nuclear Materials*, 525, 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.07.020>

Anexos

Anexo A

Tabla 6. Parámetros experimentales empleados en la precipitación química de HAp.

Grupo de muestras	Etiqueta de la muestra	Método de mezcla	Velocidad de adición del precursor de fosfato (mL/min)	pH final
Con adición de NH₄OH	BIP	Bomba de inyección	0.15 (Lenta)	9.5 – 10.0
	BPP	Bomba peristáltica	7.00 (Moderada)	9.5 – 10.0
	BOB	En un paso	600.00 (Rápida)	9.5 – 10.0
Sin adición de NH₄OH	AIP	Bomba de inyección	0.15 (Lenta)	4.5 – 5.0
	APP	Bomba peristáltica	7.00 (Moderada)	4.5 – 5.0
	AOB	En un paso	600.00 (Rápida)	4.5 – 5.0

Anexo B

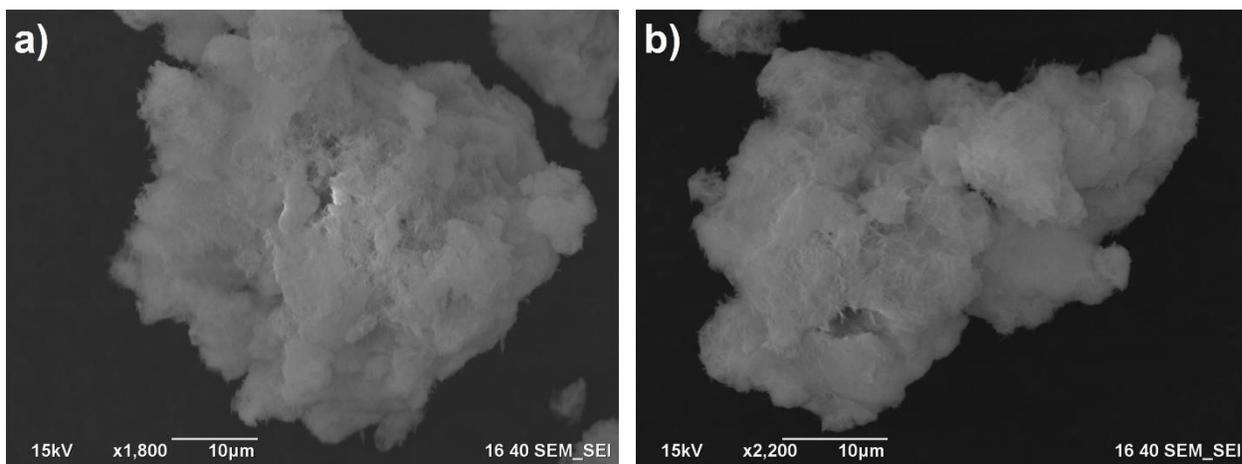


Figura 49. Imágenes de SEM de distintas zonas de la muestra HAp2 (40 h).

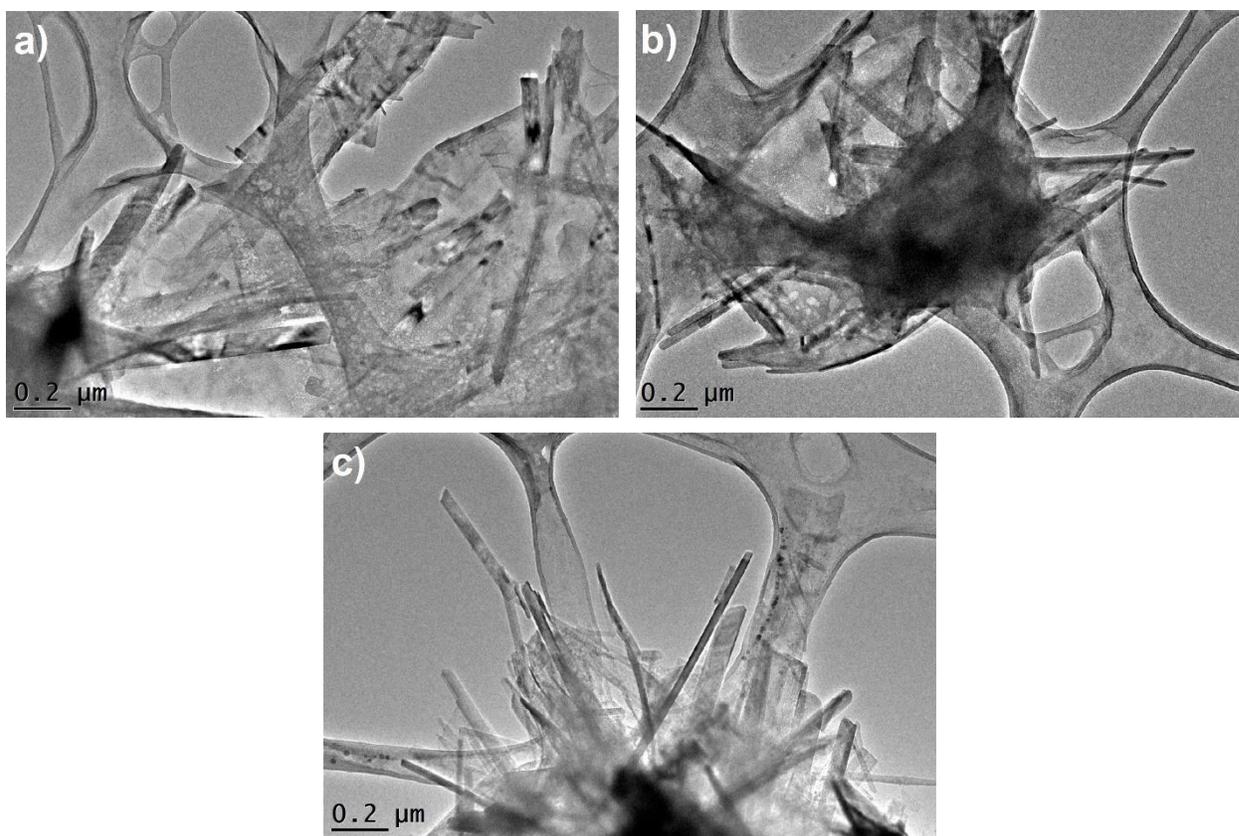


Figura 50. Imágenes de TEM de las muestras a) HAp5, b) HAp6 y c) HAp7.

Anexo C

Ficha PDF #09-0432 correspondiente a hidroxiapatita

Name and formula

Reference code:	00-009-0432
Mineral name:	Hydroxylapatite, syn
Compound name:	Calcium Phosphate Hydroxide
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	Ca ₅ HO ₁₃ P ₃
Chemical formula:	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9.4180
b (Å):	9.4180
c (Å):	6.8840
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm ³):	3.16
Measured density (g/cm ³):	3.08
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	528.80
Z:	2.00
RIR:	-

Subfiles and quality

Subfiles:	Common Phase Inorganic Mineral Pharmaceutical
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue
Creation Date:	1/1/1970
Modification Date:	1/1/1970
Color:	Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue. I/I ₁ are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections
Sample Source or Locality:	Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., <i>Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.</i> , 10 156 (1938). Validated by calculated data 24-33
Additional Patterns:	To replace 34-10
Optical Data:	B=1.651, Q=1.644, Sign=-
Additional Patterns:	See ICSD 22059, 22060, 24240, 26204, 26205 and 34457 (PDF 73-293, 73-294, 73-1731, 74-565, 74-566 and 76-694).

References

Primary reference:	de Wolff, P., Technisch Physische Dienst, Delft, The Netherlands., <i>ICDD Grant-in-Aid Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.</i> , II , 879
Optical data:	

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8.17000	10.820	12.0
2	1	0	1	5.26000	16.842	6.0
3	1	1	0	4.72000	18.785	4.0
4	2	0	0	4.07000	21.820	10.0
5	1	1	1	3.88000	22.902	10.0
6	2	0	1	3.51000	25.354	2.0
7	0	0	2	3.44000	25.879	40.0
8	1	0	2	3.17000	28.127	12.0
9	2	1	0	3.08000	28.967	18.0
10	2	1	1	2.81400	31.774	100.0
11	1	1	2	2.77800	32.197	60.0
12	3	0	0	2.72000	32.902	60.0
13	2	0	2	2.63100	34.049	25.0
14	3	0	1	2.52800	35.481	6.0
15	2	1	2	2.29600	39.205	8.0
16	3	1	0	2.26200	39.819	20.0
17	2	2	1	2.22800	40.453	2.0
18	3	1	1	2.14800	42.030	10.0
19	3	0	2	2.13400	42.319	4.0
20	1	1	3	2.06500	43.805	8.0
21	4	0	0	2.04000	44.370	2.0
22	2	0	3	2.00000	45.306	6.0
23	2	2	2	1.94300	46.713	30.0
24	3	1	2	1.89000	48.104	16.0
25	3	2	0	1.87100	48.624	6.0
26	2	1	3	1.84100	49.469	40.0
27	3	2	1	1.80600	50.494	20.0
28	4	1	0	1.78000	51.285	12.0
29	4	0	2	1.75400	52.102	16.0
30	0	0	4	1.72200	53.145	20.0
31	1	0	4	1.68400	54.442	4.0
32	3	2	2	1.64400	55.881	10.0
33	3	1	3	1.61100	57.129	8.0
34	5	0	1	1.58700	58.075	4.0
35	4	2	0	1.54200	59.940	6.0
36	3	3	1	1.53000	60.459	6.0
37	2	1	4	1.50300	61.662	10.0
38	5	0	2	1.47400	63.013	12.0
39	5	1	0	1.46500	63.445	4.0
40	3	0	4	1.45200	64.080	13.0
41	5	1	1	1.43300	65.033	9.0
42	4	2	2	1.40700	66.388	4.0
43	5	1	2	1.34800	69.701	3.0
44	4	3	1	1.31600	71.653	5.0
45	5	2	0	1.30600	72.288	4.0
46	4	2	3	1.28000	73.997	7.0
47	3	2	4	1.26500	75.025	3.0
48	2	1	5	1.25700	75.586	9.0
49	4	3	2	1.24900	76.156	1.0
50	5	1	3	1.23500	77.177	11.0
51	5	2	2	1.22100	78.230	9.0

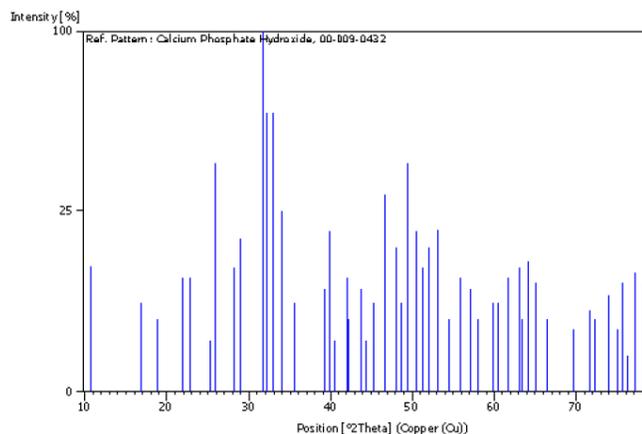


Figura 51. Patrón de difracción de rayos X para la red cristalina hexagonal de hidroxapatita.

Anexo D

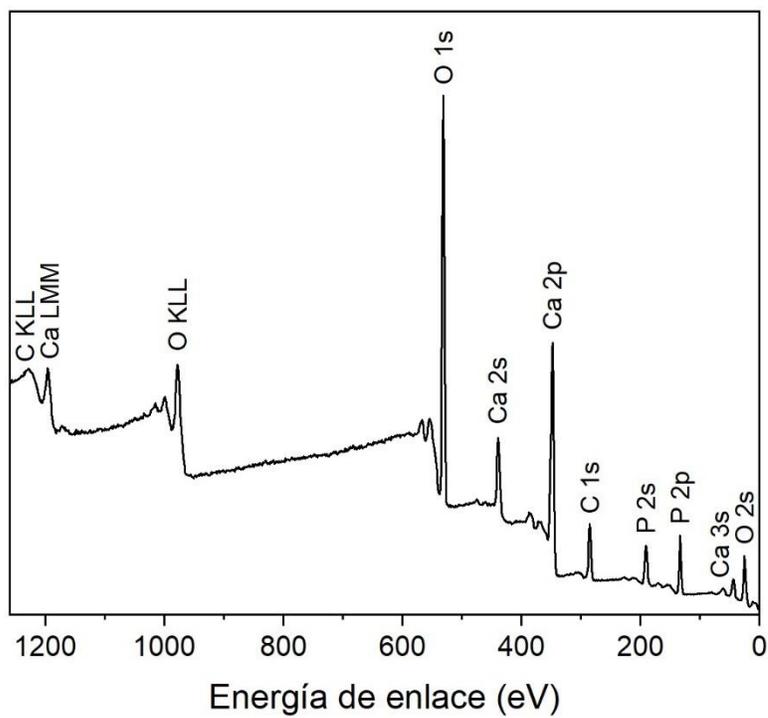


Figura 52. Espectro de XPS a baja resolución de la muestra en polvo HAP3.

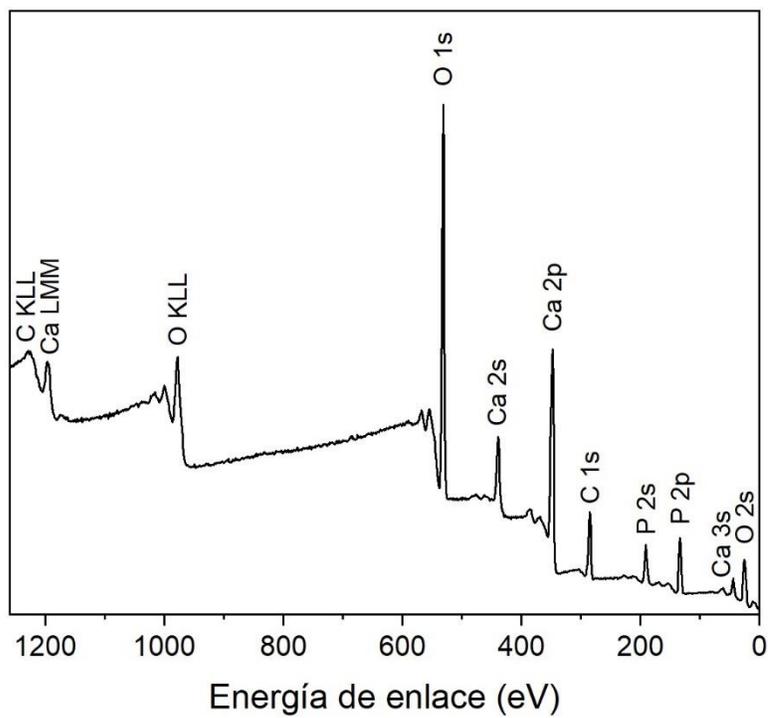


Figura 53. Espectro de XPS a baja resolución de la muestra en polvo HAP4.

Anexo E

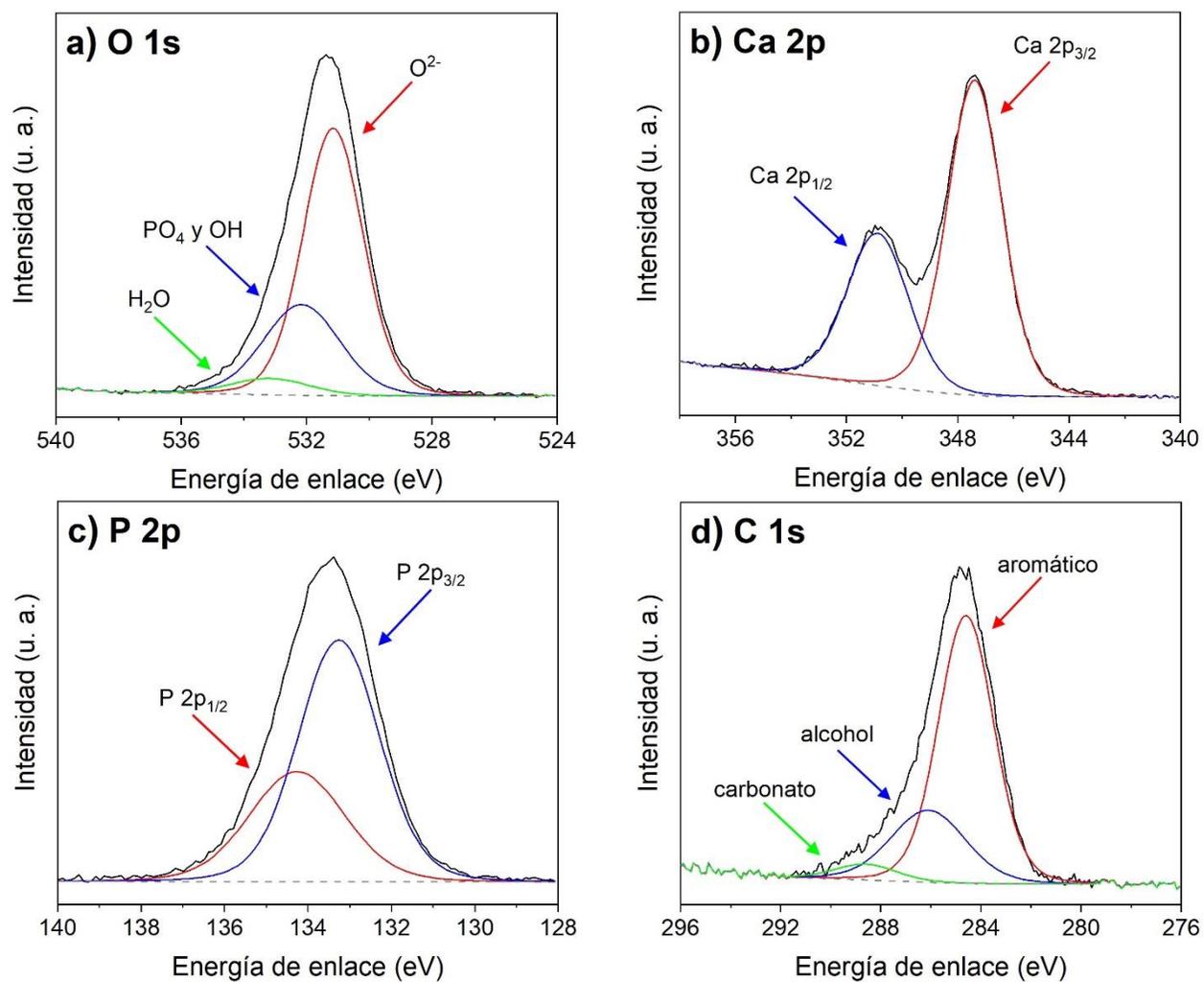


Figura 54. Espectros de XPS de alta resolución de las señales a) O 1s, b) Ca 2p, c) P 2p y d) C 1s, correspondientes a la muestra HAp1-P1 (3 ton-fuerza).

Anexo F

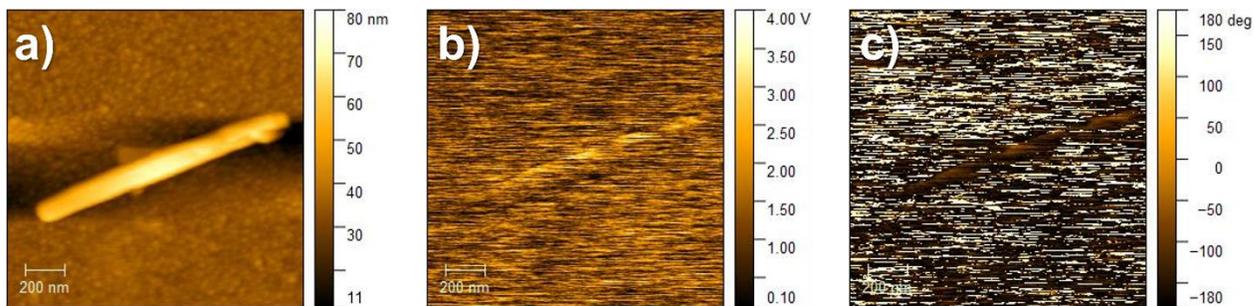


Figura 55. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HP3, tomadas con un V_{ac} de 0.8 V y una frecuencia de resonancia de 329.7 kHz.

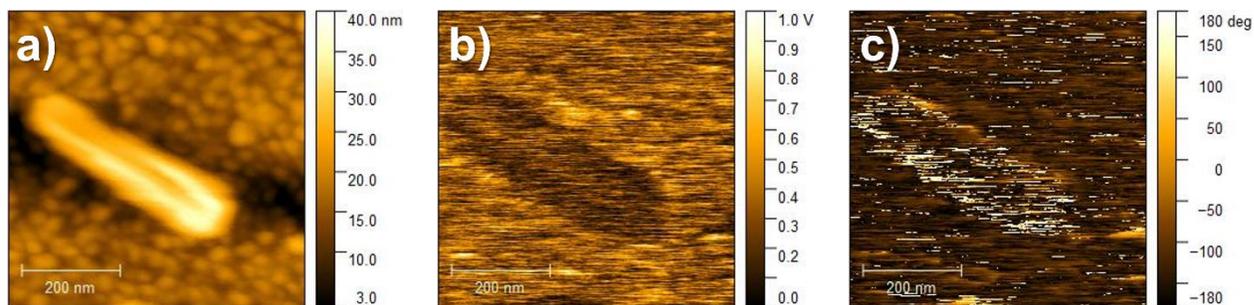


Figura 56. Imágenes de a) topografía, b) amplitud y c) fase de una nanocinta de HAp de la muestra HP4, tomadas con un V_{ac} de 0.8 V y una frecuencia de resonancia de 333.4 kHz.

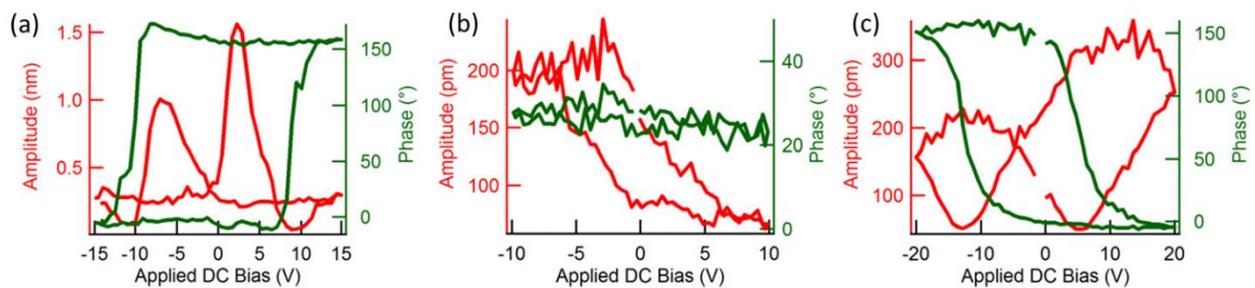
Anexo G

Figura 57. Lazos de fase-voltaje y amplitud-voltaje de tres materiales representativos: a) circonato-titanato de plomo (PZT), b) litio ferro-fosfato (LFP) y c) vidrio (Chen et al., 2014).

Anexo H

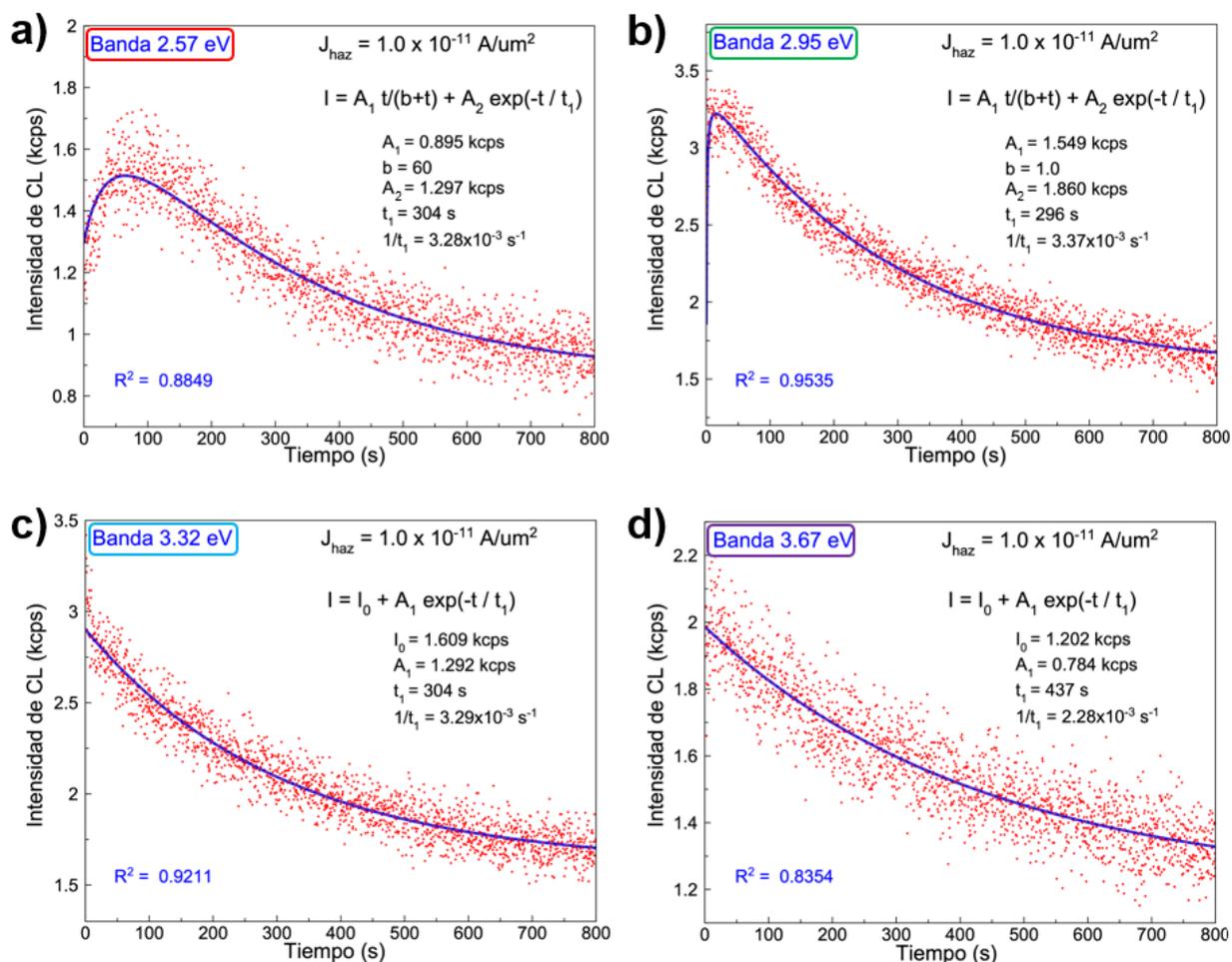


Figura 58. Espectros de CL temporal para las energías a) 2.57, b) 2.95, c) 3.32 y d) 3.67 eV, obtenidos al momento de irradiar una pastilla de nanocintas de HAP (HAP-P1) utilizando un haz de electrones con $J = 1.0 \times 10^{-11} \text{ A}/\mu\text{m}^2$.