



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**“Estudio óptico, estructural y composicional de películas de SiOC
modificadas con calcio (Ca) para el crecimiento de hidroxiapatita (HAp)”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

William Salazar Gómez #221570365

Dirigida por:

Dr. Crisóforo Morales Ruiz
Director

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Codirector

Dr. Erick Gastellou Hernández
Codirector Externo

©BUAP, 1 de febrero de 2026.
Todos los derechos reservados.

Beca CONACyT #810003

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi madre Josefina Gómez Díaz que siempre me apoyó, a mi papá Félix Salazar Santes que estuvo presente a su manera; a mis familiares adoptivos María Cristina Bravo Núñez y Cristian Ramírez Bravo; a mi pareja Irazema Zavaleta Sánchez y familia que siempre me animó y me echó muchas porras; a mi amiga Janet Ramírez Marquez, ya que, sin su apoyo incondicional, me ayudaron a no decaer durante este largo viaje emprendido enseñándome que con gran esfuerzo y empeño todo es posible.

AGRADECIMIENTO

Agradezco a cada uno de mis amigos que estuvieron en este recorrido, que de alguna forma me apoyaron, en pequeña y gran manera, con buenos y malos consejos. ¡siempre! Agradezco su tiempo compartido en las aventuras realizadas durante mi estadía en el Instituto, y recuerden siempre:

“LEVÁNTATE UNA Y OTRA VEZ HASTA QUE LOS CORDEROS SE CONVIERTAN EN LEONES”.

Agradezco a CONACyT por el apoyo mediante la beca otorgada para realizar el doctorado.

Agradezco a mis directores de tesis por su tiempo, dedicación y paciencia en la elaboración de este documento.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	1
II. ANTECEDENTES.....	3
III. OBJETIVOS.....	8
IV. JUSTIFICACIÓN.....	9
REFERENCIAS	12
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO.....	15
1.1. OXICARBURO DE SILICIO (SiOC).....	15
1.2. RANGO DE APLICACIONES DEL OXICARBURO DE SILICIO (SiOC).....	16
1.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE SiOC	18
1.4. TÉCNICAS CVD	19
1.4.1. TÉCNICA HWCVD	21
1.5. HIDROXIAPATITA (HAp).....	23
1.5.1. LA HIDROXIAPATITA EN APLICACIONES BIOMÉDICAS	26
1.6. LUMINISCENCIA	28
1.6.1 ¿QUÉ ES LA LUMINISCENCIA?.....	28
REFERENCIAS	31
CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
2.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS.....	37
2.2 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE OXICARBURO DE SILICIO CONTENIENDO ÁTOMOS DE CALCIO (SiOC-Ca).	39
CAPÍTULO 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
3.1. CARACTERIZACIÓN SEM DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca-HAp Y SiOC-Ca.	43
3.2. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL MEDIANTE EDS DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp.....	50
3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE XRD DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp.....	56
3.4. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL MEDIANTE XPS DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp.....	59
3.5. FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp....	65
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	68

TRABAJO A FUTURO.....	69
APÉNDICE	70
SEM.....	70
XPS.....	79
FOTOLUMINISCENCIA.....	88
EDS.....	94
XRD.....	103
REFERENCIAS.....	106
CONCLUSIONES APÉNDICE.....	108

I. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la creación de dispositivos para tecnologías emergentes depende del uso y desarrollo de materiales semiconductores. Un ejemplo claro es el avance de nuevos sistemas optoelectrónicos y fotovoltaicos. El análisis y la aplicación de sus propiedades físicas y químicas son los que permiten el progreso tecnológico. Precisamente este estudio ha impulsado su evolución constante, dando lugar a materiales con características inéditas, entre los que destacan los nanomateriales.

El silicio nanocristalino (Si-nc) incorporado en matrices dieléctricas como el óxido de silicio enriquecido en silicio (SRO por sus siglas en inglés), el nitruro de silicio enriquecido en silicio (SRN por sus siglas en inglés) y el oxicarburo de silicio (SiOC por sus siglas en inglés) ha sido ampliamente estudiado por su capacidad de generar fotoluminiscencia intensa y estable [1]. Asimismo, se ha comprobado que la emisión lumínica de estos compuestos puede ajustarse en un extenso rango de longitudes de onda con elevada eficiencia cuántica, abarcando desde la región infrarroja hasta el ultravioleta cercano.

La mayoría de las propiedades ópticas del Si-nc se asocian principalmente con mecanismos de confinamiento cuántico y con efectos originados en interfaces y defectos presentes en las capas de óxido; sin embargo, los procesos de emisión aún no han sido confirmados completamente, lo que evidencia la necesidad de un análisis más profundo [2]. Por ejemplo, la existencia de defectos puede inducir variaciones en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material.

Diversos factores pueden originar dichos defectos, entre ellos los procesos de fabricación, el estrés mecánico, las variaciones de temperatura, la irradiación y la presencia de impurezas. Asimismo, las distintas bandas de emisión han sido atribuidas a una amplia gama de defectos, como los superficiales e interfaciales, centros deficientes de oxígeno o centros de oxígeno no enlazado; estos últimos pueden deberse a impurezas, excitones autoatrapados, entre otros. No obstante, dado que aparentemente no existe una relación directa entre la intensidad de las bandas de emisión y la cantidad de un defecto específico o

trazas de elementos, la interpretación del origen de la luminiscencia en estos materiales resulta compleja.

En la actualidad, el SiOC es un material ampliamente investigado debido a sus diversas aplicaciones y usos, ya que puede emplearse como barrera de difusión, dieléctrico con baja constante dieléctrica (k), sensores de temperatura, sondas de oxígeno, diodos para conversión de energía, diodos rectificadores, y también puede utilizarse como refuerzo. Finalmente, gracias a estudios realizados, el SiOC puede aplicarse como material luminiscente. Además, se ha demostrado que el SiOC puede funcionar como anfitrión para incorporar impurezas ópticamente activas, como ocurre con la hidroxiapatita de calcio (HAp) [3].

El término oxycarburo de silicio se emplea para describir la estructura en la cual el silicio se encuentra enlazado simultáneamente al oxígeno y al carbono. Se ha informado que el oxycarburo de silicio ofrece ventajas frente a las sílices, ya que la sustitución parcial de oxígeno por especies de carbono dentro de una matriz amorfa mejora sus propiedades térmicas, químicas y mecánicas.

Diversas técnicas se han utilizado para obtener películas de SiOC, entre las que destacan el depósito químico en fase vapor a baja presión (LPCVD, Low Pressure Chemical Vapor Deposition), el depósito químico en fase vapor asistido por plasma (PECVD, Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) y el depósito químico en fase vapor asistido por alambre caliente (HWCVD, Hot Wire Chemical Vapor Deposition). Una de las ventajas de la técnica HWCVD es que permite emplear temperaturas relativamente bajas del sustrato y altas velocidades de depósito para producir películas compuestas por una matriz amorfa con pequeños granos de silicio cristalino incrustados. Estas características, junto con los costos reducidos de implementación y mantenimiento del sistema HWCVD, hacen que esta técnica resulte muy atractiva para aplicaciones industriales futuras [4].

II. ANTECEDENTES

OXICARBURO DE SILICIO (SiOC)

El concepto de oxycarburo de silicio (SiOC) se remonta a inicios del siglo XX, cuando el denominado “siloxicon” fue patentado como material aislante de alta temperatura para crisoles y hornos. La incorporación de carbono en la red del oxycarburo de silicio inhibe la difusión y cristalización a temperaturas elevadas, incrementando así la estabilidad térmica de este material [5]. Asimismo, la presencia de carbono segregado residual (también llamado “carbono libre”), tras la conversión de polímero a cerámico, otorga al material propiedades singulares tanto mecánicas como eléctricas, lo cual ha despertado recientemente gran interés en la comunidad científica [6, 7, 8]. Además, algunas propiedades del oxycarburo de silicio pueden ser modificadas y optimizadas mediante la incorporación de elementos metálicos como Fe, Hf, Pd, Mn, Zr, entre otros [9] en la red.

La reacción de compuestos metal-orgánicos con precursores de SiOC en solución se conoce como precursores de fuente única. Durante este proceso, los iones metálicos pueden distribuirse homogéneamente a nivel molecular dentro de la red del SiOC, generando in situ silicatos metálicos, siliciuros metálicos o fases secundarias metálicas, lo que da lugar a nanocompuestos basados en SiOC. Con la formación de estas especies, las propiedades generales del material se combinan con las características de la fase dispersa [10, 11, 12, 13].

La red estructural del SiOC también puede modificarse y ajustarse mediante la incorporación de metales alcalinos o alcalinotérreos, como Mg, Ca o Li, los cuales se sitúan en posiciones de SiO_4 , ya que estos sitios contienen oxígenos no enlazados [14, 15]. Tal como se muestra en la **Figura 1**, los iones Mg y Ca rompen el enlace Si-O-Si en el oxycarburo de silicio sin perder completamente la forma de la red, por lo que se espera que este efecto conduzca a un comportamiento bioactivo [13, 16]. En consecuencia, el oxycarburo de silicio puede considerarse un biomaterial potencial capaz de presentar propiedades reactivas superficiales semejantes a las de los vidrios bioactivos convencionales, los cuales están constituidos a base de silicatos [17].

Dado que los oxcarburos de silicio poseen una excelente resistencia a la desvitrificación a altas temperaturas, pueden procesarse a temperaturas relativamente más elevadas en comparación con sus contrapartes basadas en silicato y, por lo tanto, se convierten en materiales con gran potencial para expandirse en el campo de aplicación de vidrios bioactivos, como soportes de carga, implantes o recubrimientos bioactivos. Esto resulta especialmente relevante en los casos donde el uso de vidrios de silicato bioactivo puede ser complicado debido a su facilidad para cristalizar a las temperaturas de procesamiento habituales, medidas por escaneo calorimétrico en el rango de 620°-700°C, lo que reduce considerablemente el comportamiento bioactivo del vidrio [18]. En años recientes ha aumentado la cantidad de resultados derivados de investigaciones sobre el oxcarburo de silicio, con trabajos dedicados a explorar sus propiedades únicas para aplicaciones biomédicas [13, 16, 19]. Además, los estudios acerca de la utilización de este material en el área biomédica aún se encuentran en etapas iniciales y la literatura publicada sigue siendo limitada.

Los vidrios de SiOC son amorfos, como se ha determinado mediante difracción de rayos X. Cuando se sintetizan a temperaturas inferiores a 1000°C, la fase vítrea permanece metaestable. En cambio, si se sintetizan a temperaturas superiores a 1000°C, ocurre un proceso irreversible de separación de fases como resultado de la redistribución de los enlaces Si-C y Si-O [20]. A temperaturas mayores a 1200°C se produce la segregación de la fase metaestable de SiOC hacia la formación de sílice y carburo de silicio. Para temperaturas superiores a 1500°C, la sílice reacciona con el carbono libre generando más carburo de silicio y especies volátiles [21,22]. La amplia diversidad de tamaños y formas en función del tipo de aplicación final que tendrá el material hace necesario estudiar cómo influye el precursor en las características del producto obtenido, así como la técnica de síntesis que se empleará.

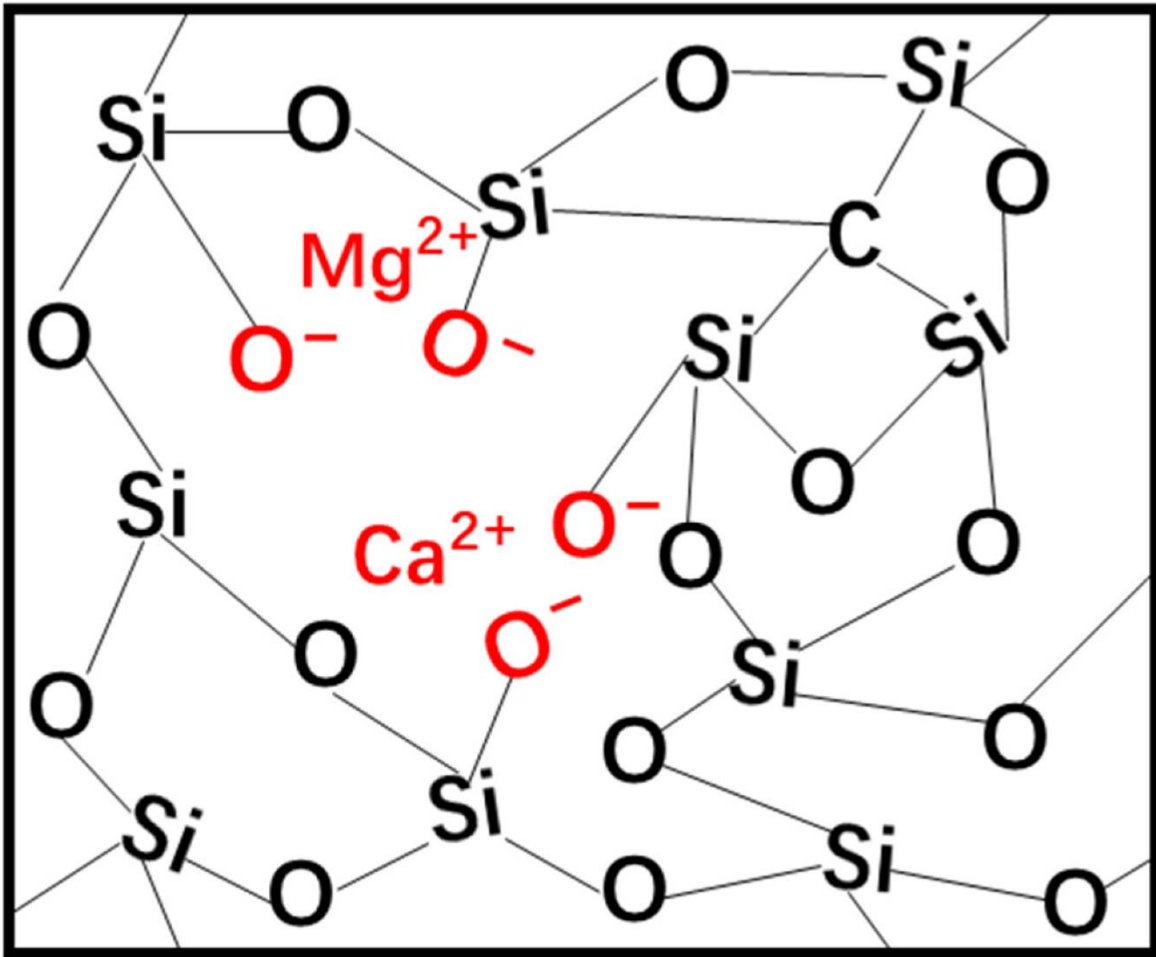


Figura 1 – Ilustración esquemática del dopaje de Ca y Mg en la estructura de la red SiOC [23].

Los oxicarburos de silicio (SiOC) constituyen una nueva familia de materiales vítreos con enlaces Si-O-Si en los que los átomos de oxígeno han sido reemplazados parcialmente por átomos de carbono. Esta incorporación de carbono dentro de la red vítrea implica un fortalecimiento de esta, lo que genera tanto una mejora de sus propiedades respecto a la sílice vítrea, como la aparición de nuevas características que anteriormente no se habían observado en este tipo de materiales.

Los vidrios de oxicarburo de silicio resultan de una modificación de vidrios oxídicos convencionales en los que el oxígeno divalente ha sido sustituido parcialmente por carbono tetravalente. Esta incorporación de carbono en la red vítrea conlleva un incremento en la densidad de los enlaces y en el entrecruzamiento respecto a los vidrios convencionales. Como

consecuencia, se obtiene una mejora en las propiedades mecánicas (módulo de Young, microdureza Vickers, tensión de fractura, tenacidad, etc.) [20], una optimización de las propiedades térmicas (resistencia a la fluencia) y una mayor resistencia frente a la oxidación y estabilidad química (resistencia al ataque de ácidos y bases) en comparación con las propiedades que presentan los vidrios oxídicos.

Uno de los primeros intentos de incorporar carbono en el vidrio fue realizado por Ellis [21] en 1951. En dicho trabajo se añadió una disolución acuosa de carbohidratos a un vidrio poroso tipo Vycor, posteriormente la mezcla fue calentada a 1200°C en atmósfera inerte, obteniéndose un vidrio con capacidad de conducir electricidad, ya que el carbón formado como resultado de la descomposición de la materia orgánica se había distribuido a través de la microestructura porosa del vidrio.

Por otra parte, Smith y Crandall [22] llevaron a cabo ensayos de prensado en caliente de una mezcla de vidrio y Carbowax (polietilenglicol) a 1000-1150°C, obteniendo un vidrio con un 1.2 % en peso de carbono. El material producido de esta manera mostraba una mayor resistencia frente a la desvitrificación, además de una densidad superior a la de la sílice vítrea. A través de estudios de oxidación del carburo de silicio, comprobaron la formación de una fase Si-O-C en la interfaz entre el carburo de silicio y la fase de sílice generada durante la oxidación. Dichos resultados fueron confirmados posteriormente por Yurkov y Polyak [24].

Lipowitz et al. [25] descubrieron que las fibras de SiC tipo NICALON obtenidas mediante la técnica de spray pirólisis de polímeros basados en policarbosilanos estaban constituidas por una fase vítrea de oxicarburo de silicio en la que se encuentran embebidos nanocristales de β -SiC (de aproximadamente 2 nm) y carbono tipo grafito con un elevado grado de desorden. Estos mismos hallazgos fueron confirmados por Porte y Sartre [26] y posteriormente por Le Coustumer et al. [27].

HIDROXIAPATITA (HAp)

El término “apatita” se utiliza para describir una familia de compuestos que poseen estructuras similares, aunque no la misma composición. La hidroxiapatita de calcio, comúnmente denominada HAp, presenta una fórmula específica $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con una relación estequiométrica Ca/P de 1,67 en porcentaje atómico; la estructura cristalina de la HAp se manifiesta en dos fases: hexagonal (P63/m) y monoclinica (P21/b), aunque la fase más frecuente es la hexagonal debido a su estabilidad estructural [28].

HAp SUSTITUIDA PARA APLICACIONES CLÍNICAS

La primera aplicación clínica exitosa de fosfato cálcico (también denominado “compuesto de fosfato cálcico triple”) para la reparación de defectos óseos fue descrita por Albee en 1920 [29]. Cincuenta años más tarde, diversos autores presentaron un método para preparar apatita cerámica y sugirieron su empleo en medicina y odontología. Las apatitas sustituidas experimentales incluyen: apatitas con fluoruro (FA), carbonato (CHA o CA), carbonato y fluoruro (CFA), además de aquellas con silicio, magnesio y estroncio. Los compuestos experimentales de HA/polímero abarcan: HAp o CHA combinadas con polímeros naturales (colágeno, quitosano) o polímeros sintéticos.

La versatilidad de la HAp también abarca la liberación controlada de fármacos, siendo utilizada como portadora en sistemas de administración de medicamentos. Este enfoque innovador aprovecha las propiedades porosas de la HAp para permitir una liberación gradual de sustancias terapéuticas, incrementando así la eficacia de tratamientos específicos. Conforme avanza la investigación en aplicaciones clínicas de la hidroxiapatita, se vislumbra un panorama prometedor en el desarrollo de nuevas terapias y dispositivos médicos que aprovechan las propiedades singulares de este compuesto para mejorar la salud y el bienestar de los pacientes.

III. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener películas de oxycarburo de silicio (SiOC) conteniendo átomos de calcio (Ca) utilizando la técnica HWCVD para obtener sustratos que tengan una superficie compatible para el crecimiento de hidroxiapatita (HAp).

OBJETIVOS PARTICULARES

- Depositar películas de SiOC conteniendo átomos de Ca mediante la técnica HWCVD sobre sustratos de silicio y vidrio Corning.
- Realizar caracterizaciones SEM, EDS, XRD para entender las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y composicionales de las películas de SiOC conteniendo Ca para ser usadas como base para crecimiento de hidroxiapatita (HAp).
- Llevar a cabo el crecimiento de hidroxiapatita sobre las películas de SiOC conteniendo Ca mediante una solución de metanol e hidroxiapatita en una relación molar de 0.5:1, dejando en solución durante 10, 15 y 20 días para tener diferentes espesores.
- Realizar la caracterización SEM, XRD, XPS y PL de las películas obtenidas para así estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y composicionales de dichas películas y observar el crecimiento de hidroxiapatita sobre los sustratos de SiOC modificados.

IV. JUSTIFICACIÓN

Los componentes electrónicos de los dispositivos analíticos que están en contacto directo con los tejidos corporales y los fluidos fisiológicos deben recubrirse o encapsularse con materiales biocompatibles para evitar no sólo la difusión de sustancias tóxicas corrosivas sino también el daño del dispositivo.

Al respecto se han considerado los materiales cerámicos como los candidatos idóneos para desempeñar esta función debido a que estos materiales presentan baja permeabilidad a los gases, baja reactividad química en ambientes altamente corrosivos y fácil obtención [30]. A pesar de que los materiales basados en oxycarburo de silicio se han estudiado para aplicaciones en semiconductores y sistemas de microelectrónica (MEMS) mayormente [31, 32, 33], también se destacan por ser biocompatibles con los fluidos fisiológicos [34], por lo que se han investigado como sustratos en biosensores debido a su alta resistencia a la corrosión. También se han reportado sensores miocárdiales, cubiertas para pruebas neuronales, así como stents de corazón coronario fabricados con materiales a base de carburos [35].

Por otro lado, es bien sabido que la sustitución de oxígeno divalente por nitrógeno trivalente en la red vítrea aumenta las propiedades mecánicas de los correspondientes vidrios de oxinitruro de silicio. De la misma manera, la sustitución parcial de oxígeno por carbono tetravalente también mejora las propiedades mecánicas y térmicas con respecto a vidrios convencionales.

Hoppe et al. [36] resumió dos métodos para evaluar la respuesta celular de los biomateriales. El primero es el método directo en donde la viabilidad celular se evalúa en soluciones de cultivo celular que se acondicionan con productos de lixiviación de biomateriales sin contacto directo entre las células y el biomaterial (**Figura 2. a, b**). El segundo método es el método indirecto, donde las células se secan directamente sobre superficies de biomateriales y, por lo tanto, las características de la superficie del material (por ejemplo, topografía de la superficie, porosidad) tienen una influencia directa sobre el crecimiento y la proliferación celular (**Figura 2. c, d, e**).

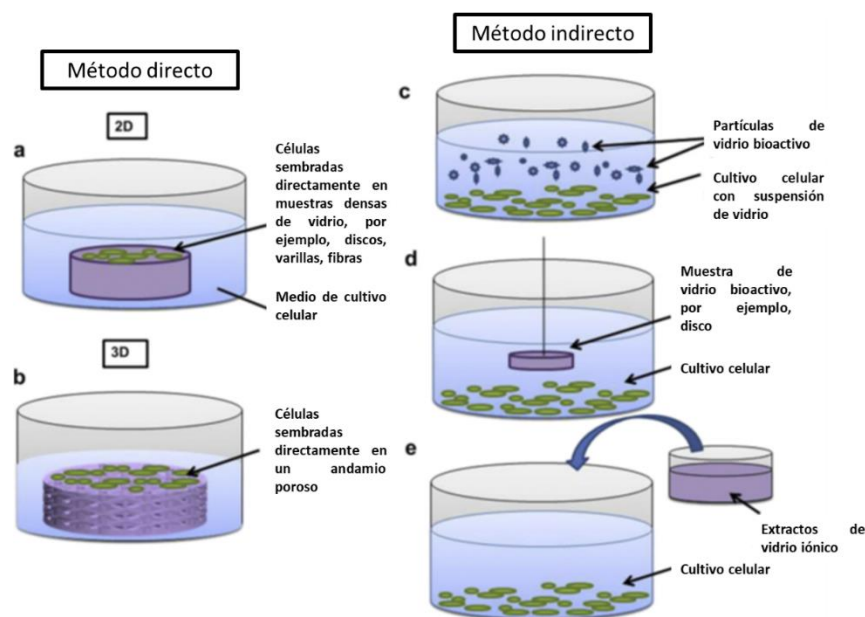


Figura 2 – Métodos para evaluar la respuesta celular de los biomateriales a) b) método directo de viabilidad celular; c), d), e) método indirecto de viabilidad celular.

Dado que la respuesta celular podría verse influenciada por la morfología de la superficie del biomaterial [37, 38], una rugosidad superficial inadecuada podría ser la razón de la viabilidad celular reducida en muestras de SiOC, como también lo confirmó Gaweda et al. [16]. Por lo tanto, las pruebas celulares directas sobre muestras de monolitos y cubiertas de SiOC son un desafío, ya que tales pruebas requieren que la superficie esté acondicionada para mejorar la adherencia de las proteínas y células. Además, también se ha considerado que la energía superficial es un factor que influencia la adherencia celular sobre la superficie del biomaterial.

Por otra parte, se ha reportado que para materiales con baja energía superficial (es decir, polímeros) un aumento de la rugosidad superficial de estos materiales tiene un efecto dominante sobre la adherencia de fibroblastos [39, 40]. Cabe mencionar que las características superficiales de los materiales cerámicos están relacionadas principalmente con la topografía de la superficie, rugosidad, cristalinidad, tamaño de grano y composición química. Aunado a esto, se ha observado que en muestras de SiOC que presentan una alta capacidad de polarización, se da un incremento de la energía libre superficial del material y consecuentemente se presenta una adhesión celular acelerada [41]. Sin embargo, hasta ahora

no se han publicado estudios que aclaren los distintos efectos que podrían tener la topografía de la superficie y la energía libre superficial de los materiales de SiOC con la unión de las células.

Un enfoque innovador que está recibiendo especial atención es la modificación del SiOC con iones terapéuticos (como Ca, Zn, Sr, etc.) que deberían mejorar el potencial del material para lograr una alta bioactividad o para producir una curación específica o un efecto terapéutico mediante la liberación controlada de tales iones. El trabajo de investigación sobre este tipo de materiales de SiOC modificados con iones terapéuticos todavía está en sus inicios, pero se espera que aumente, dado el alto potencial de liberación de iones de materiales inorgánicos para la ingeniería de huesos y tejidos blandos.

Por lo discutido anteriormente y por la experiencia obtenida durante la maestría, con el estudio del SiOC y uso de la técnica HWCVD, en esta propuesta de investigación se plantea obtener películas de SiOC conteniendo iones de calcio para modificar la estructura del material y así favorecer la formación cristalina de hidroxiapatita con una estructura hexagonal, la cual es una fase mineral equivalente a la fase de los huesos [42, 43].

Por último, algunas de las aplicaciones que tienen este tipo de material son:

- Sensor biológico: desarrollado para evaluación de sensores de plataforma, es decir, son biosensores mecánicos que usan mili, macro y nanocantilevers [44].
- Sensor termoluminiscente: están desarrollados con hidroxiapatita dopada con Eu, Dy_2O_3 , y nanopartículas de Ag, en la cual se aprovecha su capacidad de emitir luz tras ser excitada por exposición a radiación, por ejemplo, baño térmico y/o microondas [45].

REFERENCIAS

- [1] M. Carrada, A. Wellner, V. Paillard, C. Bonafos, H. Coffin, and A. Claverie, *Applied Physics Letters* 87 (25), (2005).
- [2] L. T. Canham, *Applied Physics Letters* 57 (10), 1046-1048 (1990).
- [3] Gary M., Renlund, Svante Prochazka, and Robert H. Doremus, *Silicon oxycarbide glasses: Part II. Structure and properties*, *J. Mater. Res.*, Vol. 6, No. 12, (1991), 2723-2734.
- [4] Matsumura, H., Umemoto, H., Gleason, K. K., & Schropp, R. E. I. (2019). *Catalytic chemical vapor deposition*. Wiley-VCH, Germany
- [5] A. Saha, R. Raj, D.L. Williamson, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), 2188–2195.
- [6] P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, G.D. Soraru, *Polymer-derived ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.* 93(2010), 1805–1837.
- [7] C. Stabler, E. Ionescu, M. Graczyk-Zajac, I. Gonzalo-Juan, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018), 4817–4856.
- [8] F. Roth, C. Schmerbauch, E. Ionescu, N. Nicoloso, O. Guillon, R. Riedel, *J. Sensors Sens. Syst.* 4(2015), 133–136.
- [9] E. Ionescu, C. Terzioglu, C. Linck, J. Kaspar, A. Navrotsky, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013), 1899–1903.
- [10] M. Hojamberdiev, R.M. Prasad, C. Fasel, R. Riedel, E. Ionescu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013), 2465–2472.
- [11] E. Ionescu, C. Linck, C. Fasel, M. Müller, H. Kleebe, R. Riedel, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010), 241–250.
- [12] A.H. Tavakoli, R. Campostrini, C. Gervais, F. Babonneau, J. Bill, G.D. Soraru, A. Navrotsky, *J. Am. Ceram. Soc.* 97(2014), 303–309.
- [13] I. Gonzalo-Juan, R., Detsch, S., Mathur, E., Ionescu, A., Boccaccini, R., Riedel, *Materials* (Basel) 9 (2016), 959.
- [14] E. Ionescu, S. Sen, G. Mera, A. Navrotsky, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018), 1311–1319
- [15] S. Sen, S.J. Widgeon, A. Navrotsky, G. Mera, A. Tavakoli, E. Ionescu, R. Riedel, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013), 15904–15907
- [16] M. Gaweda, P. Jelén, E. Długón, A. Wajda, M. Lésniak, W. Simka, M. Sowa, R. Detsch, A.R. Boccaccini, M. Sitarz, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018), 590–601.

- [17] L.L. Hench, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 17 (2006), 967–978.
- [18] L. Lefebvre, J. Chevalier, L. Gremillard, R. Zenati, G. Thollet, D. Bernache-Assolant, A. Govin, *Acta Mater.* 55 (2007), 3305–3313.
- [19] R. Zhuo, P. Colombo, C. Pantano, E.A. Vogler, *Acta Biomater.* 1 (2005), 583–589
- [20] G.D. Sorarú, E. Dallapiccola, G. D’Andrea, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, (1996), 2074–2079.
- [21] R. Ellis, “Method of making electrically conducting glass and articles made therefrom”, U.S. 2, 556, 616 (1951).
- [22] C.F. Smith, W.B. Crandall, “Method of making carbon-containing glasses,” U.S. 3, 378, 431 (1968).
- [23] Liu Q, Chen H, Wu X, Yan J, Yang B, Shi C, Li Y, Yu S. Microstructure and Bioactivity of Ca- and Mg-Modified Silicon Oxycarbide-Based Amorphous Ceramics. *Materials*. 2024; 17(24):6159.
- [24] A.L. Yurkov, B.I. Polyak, *J. Mater. Sci.*, 31 [10], (1996), 2729–2733.
- [25] J. Lipowitz, H.A. Freeman, R.T. Chen, E.R. Crack, *Adv. Ceram. Mater.*, 2 [2], (1987), 121–128.
- [26] L. Porte, A. Satre, *J. Mater. Sci.*, 24, (1989), 271–275.
- [27] P. Le Coustumer, M. Monthious & A. Oberlin, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 11, (1993), 95–103.
- [28] J. Jeong, J. H. Kim, J. H. Shim, N. S. Hwang, and C. Y. Heo, “Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration,” *Biomater. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 1–11, Dec. 2019.
- [29] LeGeros RZ (1991). Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Sciences, Vol 15. Myers H (Ed). Karger: Basel.
- [30] J.M.H. Morales, C. Gaude, D. Ratel, J.-C. Souriau, G. Simon, F. Berger, *Proc. World Congr. Electr. Eng. Comput. Syst. Sci. (EECSS 2015)* (2015), 13–14.
- [31] F. Roth, C. Schmerbauch, E. Ionescu, N. Nicoloso, O. Guillon, R. Riedel, *J. Sensors Sens. Syst.* 4(2015), 133–136.
- [32] R. Riedel, L. Toma, E. Janssen, J. Nuffer, T. Melz, H. Hanselka, *J. Am. Ceram. Soc.* 93(2010), 920–924.
- [33] S. Martínez-Crespiera, E. Ionescu, M. Schlosser, K. Flittner, G. Mistura, R. Riedel, H.F. Schlaak, *Sens. Actuators A Phys.* 169 (2011), 242–249.
- [34] A. Oliveros, A. Guiseppi-Elie, S.E. Saddow, *Biomed. Microdevices*, 15 (2013), 353–368.

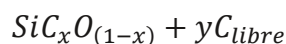
- [35] J.M. Hsu, P. [Tathireddy](#), L. Rieth, A.R. Normann, F. [Solzbacher](#), *Thin Solid Films* 516 (2007), 34–41.
- [36] A. Hoppe, N. S. [Güldal](#), A.R. Boccaccini, *Biomaterials* 32 (2011), 2757–2774.
- [37] M. [Bigerelle](#), K. Anselme, B. Noël, I. Ruderman, P. Hardouin, *Biomaterials* 23 (2002), 1563–1577.
- [38] D. Deligianni, *Biomaterials* 22 (2001), 1241–1251.
- [39] N.J. Hallab, K.J. Bundy, K. O’Connor, R.L. Moses, J.J. Jacobs, *Tissue Eng.* 7 (2001), 55–71.
- [40] L. [Ponsonnet](#), K. [Reybier](#), N. [Jaffrezic](#), V. Comte, C. [Lagneau](#), M. [Lissac](#), C. [Martelet](#), *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003), 551–560.
- [41] M. Nakamura, N. Hori, H. Ando, S. Namba, T. Toyama, N. Nishimiya, K. Yamashita, *Mater. Sci. Eng. C* 62 (2016), 283–292.
- [42] J.R. Jones, *Acta Biomater.* 23 (2015), S53–S82.
- [43] L.L. Hench, *New J. Glas. Ceram.* 03 (2013), 67–73.
- [44] A.G. Mendoza-Madrigal, J.J. Chanona-Pérez, H. Hernández-Sánchez, E. Palacios-González, G. Calderón-Domínguez, J. V. Méndez-Méndez, J. Blasco y L.A. Villa-Vargas, “MECHANICAL BIOSENSORS IN BIOLOGICAL AND FOOD AREA: A REVIEW”, *Revista Mexicana de Ingeniería Química* Vol. 12, No. 2 (2013), 205-225.
- [45] Susana López Ortiz, Ventura Rodríguez Lugo, Lesly Sabina Villaseñor Cerón, M. Isabel Reyes-Valderrama, Daniela Salado-Leza, Demetrio Mendoza-Anaya, “The [Potential of the Hydroxyapatite](#) as a [Thermoluminescent Sensor of Ionizing Radiation](#)”, *Pädi* Vol. 8 No. Especial (2020), 85–90.

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

1.1. OXICARBURO DE SILICIO (SiOC)

El oxycarburo de silicio (SiOC) puede considerarse una nueva familia de materiales vítreos con enlaces Si-O-Si en los que los átomos de oxígeno son reemplazados parcialmente por átomos de carbono [1]. La incorporación de carbono en esta red vítrea fortalece la estructura, lo que conduce tanto a una mejora de sus propiedades respecto al vidrio de óxido de silicio como a la aparición de nuevas características no observadas previamente en este tipo de materiales [2]. Entre las propiedades que presentan estos materiales se incluyen buenas propiedades mecánicas [3, 4, 5, 6] y térmicas (resistencia a la fluencia a altas temperaturas) [7, 8], además de resistencia frente a la oxidación [9, 10, 11, 12] y estabilidad química a temperaturas elevadas frente al ataque de ácidos y bases [13, 14].

En años recientes se ha encontrado, además, que los vidrios de SiOC presentan un comportamiento viscoelástico a altas temperaturas [15] y también propiedades piezoeléctricas [16]. El SiOC (vidrio de oxycarburo) se forma mediante una redistribución aleatoria de enlaces Si-O y Si-C [17, 18], generando diferentes unidades estructurales ([SiO₄], [SiCO₃], [SiC₂O₂], [SiC₃O] y [SiC₄]), en las cuales no se observan enlaces Si-Si, C-O o C-C. Debido al proceso de formación de su estructura ocurre la transformación orgánico-inorgánica del material, originándose de esta manera el vidrio de oxycarburo y, adicionalmente, lo que se conoce como carbono libre, que corresponde a carbono tipo grafito embebido en la matriz vítrea [19]. La siguiente fórmula estequiométrica describe este tipo de materiales, mostrando tanto la fase oxycarburo como la fase adicional de carbono libre [20].



Dado que el oxycarburo de silicio posee una densidad atómica mayor que la del SiO₂, presenta una estabilidad térmica y química superior. Esto se debe a la sustitución parcial de oxígeno en la red Si-O, es decir, a la sustitución parcial de los enlaces Si-O de la sílice pura por enlaces Si-C, lo que incrementa la densidad de enlace y fortalece la red vítrea. Por otra parte, la obtención de vidrios de oxycarburo de silicio no se limita únicamente al silicio, pues,

al igual que ocurre en los vidrios convencionales, es posible preparar vidrios de sílice en los que se incorporen otros elementos como Ti, Al, Zr, B, Ta, entre otros, dentro de la estructura.

Cuando a los vidrios de sílice se les incorporan pequeñas cantidades (generalmente inferiores al 10%) de Ti, Zr o Al, se producen modificaciones en sus propiedades físicas [21]. Por ejemplo, la incorporación de pequeñas cantidades de Al evita la desvitrificación del vidrio y aumenta su microdureza; la adición de Zr confiere mayor resistencia al ataque alcalino; mientras que la incorporación de Ti provoca un incremento en el índice de refracción y una disminución en el coeficiente de expansión térmica. Estos mismos cambios también han sido observados en vidrios de oxycarburo de silicio [9, 22].

En general, los materiales de SiOC se han obtenido mediante pirólisis de cerámicos poliméricos o por procesos sol-gel empleando materiales híbridos (orgánico-inorgánicos). En ambos casos, uno de los principales inconvenientes es la formación de porosidad transitoria durante el pirólisis, la cual ocurre en el rango de 400–800°C. Para evitar la generación de esta porosidad se han propuesto diferentes estrategias. Una de las más utilizadas consiste en el empleo de rellenos activos (Ti, Cr, V, MoSi₂, AlN, etc.), que pueden añadirse a los cerámicos poliméricos durante la etapa de reacción.

1.2. RANGO DE APLICACIONES DEL OXICARBURO DE SILICIO (SiOC)

La incorporación de carbono en sílice mediante el proceso tradicional de síntesis por fusión resulta complicada debido a la oxidación. Por ello, no sorprende que la sustitución de carbono haya sido más exitosa inicialmente mediante pirólisis (sol-gel o resina) de precursores poliméricos que contienen enlaces Si-C y Si-O. Este método permitió incorporar hasta un 10% en peso de carbono [23]. Las propiedades termoquímicas y termomecánicas de los vidrios dependen de los precursores y han sido estudiadas en detalle [24, 25]. Estos vidrios de oxycarburo mostraron buena resistencia a la oxidación, elevada resistencia a la fractura en el rango de 153 ± 20 a 385 ± 227 MPa, alta resistencia a la desvitrificación (1400–1500°C), coeficiente de expansión térmica cercano a $3.14 \times 10^{-6}/K$ y una constante dieléctrica de aproximadamente 4.4 en el rango de frecuencia de 10 a 10^7 Hz. Esta tecnología de síntesis

puede aplicarse como material de alta temperatura, matriz para compuestos de fibra, empaques microelectrónicos y aplicaciones estructurales de bajo peso [26], o desarrollarse aún más para obtener vidrios porosos, polvos, vitrocerámicas o compuestos [27, 28, 29, 30, 31].

Otra aplicación potencial del SiOC derivado de polímeros es su uso como material de ánodo. Se ha demostrado que posee una alta capacidad reversible de almacenamiento de litio de hasta 800 mAh/g, lo cual es casi tres veces superior a la de los ánodos grafiticos [32]. Se considera que el carbono libre [33], la fase amorfa de SiOC o su estructura microporosa [34] pueden actuar como sitios de almacenamiento de Li^+ . Hasta el momento, no se dispone de un informe definitivo acerca del mecanismo de almacenamiento electroquímico de litio en SiOC.

La investigación sobre SiOC como película delgada preparada mediante CVD comenzó a principios del siglo XXI y se orientó hacia nuevas aplicaciones como materiales de baja constante dieléctrica, recubrimientos antirreflectantes para litografía y películas de barrera dieléctrica. El dióxido de silicio, con una constante dieléctrica de 3.9, dejó de ser adecuado como material dieléctrico intermetal. Entre las diversas alternativas propuestas para materiales de bajo k, el óxido de silicio dopado con carbono que contiene grupos alquilo ha despertado gran interés debido a su mayor estabilidad térmica y mecánica.

La reducción de la constante dieléctrica (k) en SiOC:H suele lograrse disminuyendo la densidad general del material mediante la introducción de poros en la película. La investigación para esta aplicación específica se ha centrado principalmente en sistemas PECVD para su obtención [35, 36, 37] y en técnicas de depósito por recubrimiento rotacional [38]. Por primera vez, el SiOC:H como material de baja k fue integrado con éxito en chips VLSI en un nodo tecnológico de 90 nm en 2004, empleándose una k efectiva de aproximadamente 2.8 a 3.0. Actualmente, los investigadores dirigen sus esfuerzos hacia los próximos desafíos, buscando reducir el valor de k hasta 2.0 o menos.

El SiOC también se considera una cubierta antirreflectante (ARC) gracias a sus propiedades dieléctricas libres de nitrógeno. La fotolitografía empleada para modelar y grabar capas fotorresistentes constituye una técnica esencial en la fabricación de circuitos integrados (IC). El control de las dimensiones críticas en los IC requiere patrones

fotorresistentes bien definidos. Sin embargo, las limitaciones de la fotolitografía, como el efecto de oscilación y las muescas reflectantes (producidas por la luz reflejada en la superficie del sustrato y en estructuras como las capas de cobre), restringen la resolución alcanzable. El uso de SiOC con composición graduada, depositado mediante la técnica PECVD entre el material fotorresistente y el sustrato subyacente, permite eliminar dichos efectos.

También se ha mostrado interés en el uso de SiOC como capa de barrera frente al ataque con agua regia en el proceso de eliminación de Cu, con el fin de reducir la formación de huecos en materiales de baja k y disminuir la constante dieléctrica efectiva (k_{eff}) [39]. La constante dieléctrica puede reducirse incrementando el contenido de oxígeno; sin embargo, ello disminuye las propiedades de resistencia al ataque químico. Por lo tanto, el contenido óptimo de oxígeno para esta aplicación específica resulta de gran interés y ha sido objeto de estudio por distintos grupos de investigación [40, 41].

Por otro lado, se investiga el empleo de SiOC en aplicaciones biomédicas, como biomateriales y recubrimientos para implantes médicos, gracias a su biocompatibilidad y resistencia química.

En conclusión, las propiedades del SiOC dependen por completo del precursor utilizado, de la técnica de síntesis, de los parámetros del proceso y de los átomos dopantes incorporados en la red del material.

1.3. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE SiOC

El oxicarburo de silicio ha sido obtenido mediante diversas técnicas. En la década de 1950 se registraron los primeros reportes de síntesis de este material. Dichos trabajos iniciales consistían en la mezcla de polvos de sílice con grafito, los cuales eran combinados y sometidos a tratamientos térmicos a temperaturas de 1250°C [42]. Con la necesidad de obtener SiOC en forma de película delgada se propusieron otros métodos. Uno de los más empleados consiste en la preparación de películas de SiC amorfo hidrogenado, que posteriormente son sometidas a procesos de oxidación a baja temperatura [43]. Sin embargo, bajo este esquema resulta difícil controlar los porcentajes de

concentración de oxígeno y carbono, además de presentarse gradientes de concentración de oxígeno, con mayor contenido en la superficie

Vasin et al. obtuvieron muestras con distintos rangos de composición empleando la técnica de RF-Sputtering reactivo [44]. Por otra parte, reportes previos mostraron la obtención de películas de SiOC mediante la técnica de HW-CVD utilizando diferentes precursores de base orgánica, como tetraetilortosilicato (TEOS), monometilsilano (MMS), vinilsilano, hexametildisilano (HMDSO), entre otros. No obstante, en estos depósitos no existe un control preciso sobre el contenido de oxígeno en las películas, ya que este proviene de los precursores empleados o se encuentra presente como contaminante en las cámaras de reacción [45, 46].

Elegimos la técnica HWCVD debido a la experiencia adquirida durante la maestría en la obtención de películas delgadas de SiOC, lo que nos facilita la producción rápida de dichas películas, con tiempos estimados de entre 3 y 5 minutos por depósito.

1.4. TÉCNICAS CVD

El uso de la técnica de depósito químico en fase vapor, o CVD (Chemical Vapor Deposition, por sus siglas en inglés), para la obtención de materiales en forma de película delgada alcanzó su mayor desarrollo en la década de 1970, a partir de las aplicaciones que se le dieron en la microelectrónica, donde esta técnica se empleó de manera tradicional para producir una amplia variedad de películas delgadas de distintos materiales (conductores, semiconductores y aislantes). En la actualidad, existe una gran diversidad de materiales que pueden obtenerse mediante esta técnica.

El proceso de CVD puede definirse como la reacción de uno o varios compuestos en forma gaseosa o de vapor para producir un material sólido. Estos compuestos son introducidos en la cámara de reacción en proporciones adecuadas con el fin de obtener el material deseado.

Un esquema de las etapas básicas que pueden ocurrir en un sistema CVD se muestra en la Figura 1.1. En dicha figura, los gases precursores empleados durante el proceso de depósito

son alimentados a través de una compuerta de entrada hacia el reactor. Al mismo tiempo, los subproductos gaseosos generados durante la reacción se eliminan mediante una compuerta de salida conectada a un sistema de evacuación apropiado [47].

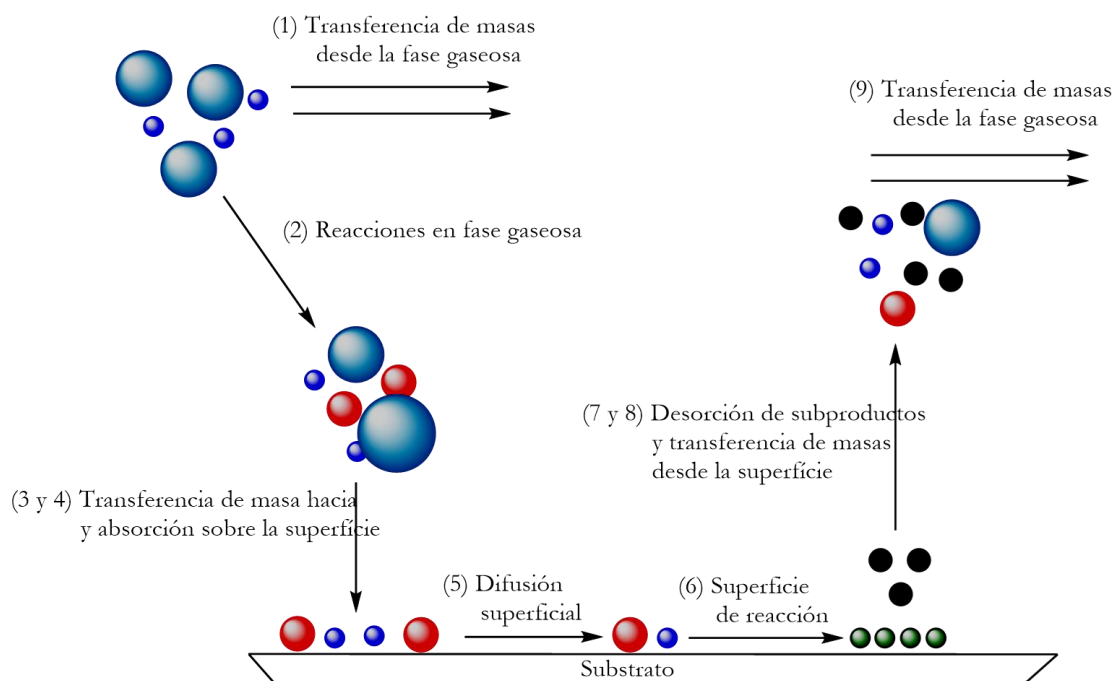


Figura 1.1 – Representación esquemática de las etapas básicas en un proceso de depósito químico en fase de vapor (CVD). *

Las nucleaciones que se generan en un sistema CVD suelen clasificarse en homogéneas y heterogéneas. En una nucleación homogénea se forman partículas de diámetro muy reducido (alcanzando niveles nanométricos e incluso angstroms), que se depositan por gravedad sobre el sustrato, aunque también pueden acumularse en otras zonas del reactor, incluyendo las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Una nucleación heterogénea conduce a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor. Las reacciones que tienen lugar en el interior del sistema CVD, dependiendo de la naturaleza de los reactivos, suelen agruparse en diferentes tipos. En la **Tabla 1.1** se presenta una clasificación de las reacciones típicas que se observan en la síntesis

de materiales empleados en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, junto con algunos ejemplos característicos [48].

Reacción	Ejemplos
Pirólisis	$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$
Reducción	$\text{WF}_6(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{W}(\text{s}) + 6\text{HF}$
Oxidación	$\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Hidrólisis	$\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{ClH}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})$
Formación nitruro	$3\text{SiH}_4(\text{g}) + 4\text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{s}) + 12\text{H}_2$
Formación Carburo	$\text{TiCl}_4(\text{g}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{TiC}(\text{g}) + 4\text{HCl}(\text{g})$
Desproporción	$2\text{GeI}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ge}(\text{s}) + \text{GeI}_4(\text{g})$
Reac. Organometálicos	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}(\text{g}) + \text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{GaAs}(\text{s}) + 3\text{CH}_4(\text{g})$
Transporte	$6\text{GaAs}(\text{s}) + 6\text{ClH}(\text{g}) \rightarrow \text{As}_4(\text{g}) + \text{As}_2(\text{g}) + 6\text{GaCl}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$

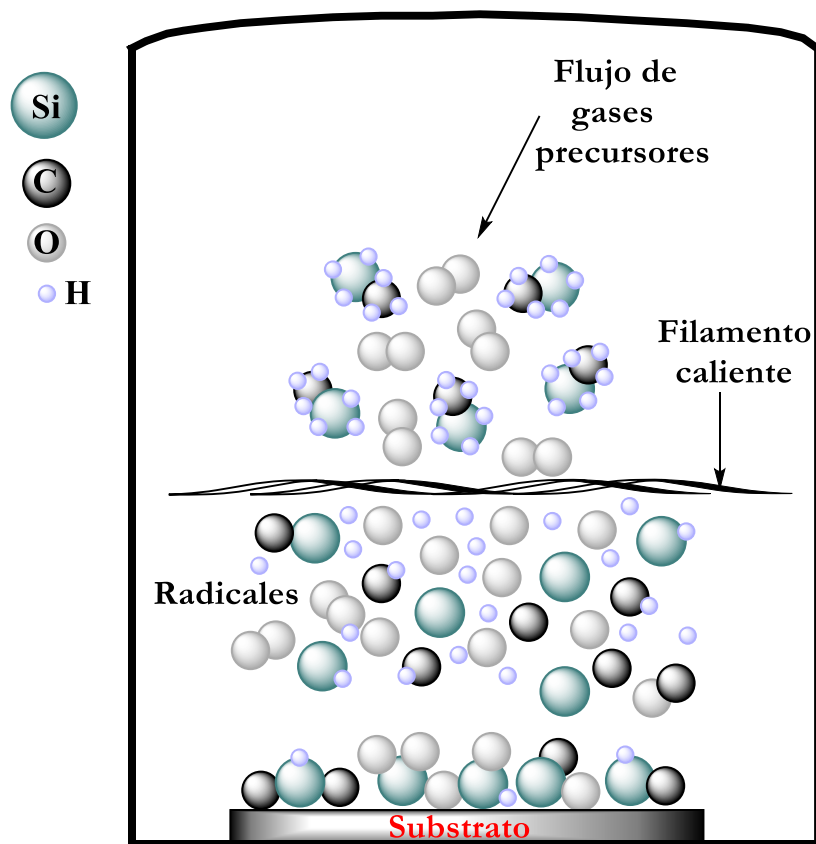
*Tabla 1.1 – Ejemplos de diferentes tipos de reacciones del CVD. **

1.4.1. TÉCNICA HWCVD

La técnica de HWCVD, también conocida como Cat-CVD, consiste básicamente en la interacción de precursores gaseosos con la superficie de un filamento incandescente (W, Mo, Ta, C), donde, por efectos catalíticos, las moléculas de los materiales precursores se disocian. Esto da lugar a reacciones secundarias de los productos generados entre el filamento y el sustrato, donde finalmente ocurre la nucleación y adsorción sobre la superficie del sustrato, generando el depósito de las películas. Existen diversos parámetros de los que dependen la calidad y las propiedades del material, tales como: gases precursores, flujos de los gases, temperatura del filamento, temperatura del sustrato, distancia sustrato-filamento, presión de la cámara y tiempos de depósito. En la **Figura 1.2** se muestra un diagrama esquemático del sistema HWCVD utilizado.

La configuración de HWCVD ha demostrado ventajas frente a otras modalidades de CVD. En primer lugar, permite evitar daños inducidos por plasma o carga en los sustratos o

en las películas (comparado con sistemas PECVD) [49]. Esta ventaja resulta especialmente útil para depositar películas de pasivación en semiconductores compuestos o dispositivos orgánicos. Otra ventaja es la facilidad para ampliar el área de depósito incrementando simplemente el área cubierta por el filamento, lo que hace que esta técnica sea fácilmente adaptable a escala industrial [50]. Por otro lado, quizá la ventaja más relevante es que la eficiencia en el uso de los gases precursores es superior respecto a otras configuraciones de CVD, siendo de 5 a 10 veces mayor que en PECVD [51]. Además, al tratarse de un sistema de paredes frías, esta técnica permite trabajar a temperaturas de depósito bajas, cercanas a la temperatura ambiente [52], lo que posibilita el crecimiento sobre prácticamente cualquier tipo de sustrato, haciéndola idónea para el desarrollo de tecnologías en sustratos flexibles. Finalmente, se ha demostrado que con esta técnica pueden emplearse precursores gaseosos, líquidos e incluso sólidos, ampliando considerablemente la gama de materiales que es posible obtener [53, 54].



*Figura 1.2 – Diagrama esquemático del sistema de HWCVD. **

Dentro de esta técnica, la configuración denominada O-Cat-CVD ha despertado gran interés en la investigación. Esta variante es esencialmente idéntica a la del Cat-CVD convencional, pero con la particularidad de emplear compuestos metal-orgánicos como precursores [55]. Mediante el uso de estos precursores es posible obtener de manera directa diversos materiales funcionales, como carburos metálicos, óxidos y nitruros dopados con carbono, entre otros. Se eligió esta técnica de obtención debido a la experiencia adquirida durante la formación de maestría en dispositivos semiconductores (Salazar, 2021). Asimismo, se empleó esta técnica porque resulta sencilla de manipular, las variables pueden modificarse controlando una sola condición —ya sea flujo o tiempo de depósito— y, además, el consumo de recursos es mínimo.

1.5. HIDROXIAPATITA (HAp)

La hidroxiapatita tiene sus orígenes en diversas investigaciones dentro de la mineralogía y la biología. A finales del siglo XIX y principios del siglo XX se realizaron estudios sobre la composición de huesos y dientes, destacando la presencia de fosfatos de calcio. No obstante, la identificación precisa de la hidroxiapatita como principal componente mineral de estos tejidos se consolidó progresivamente a lo largo del siglo XX.

En la década de 1920, la hidroxiapatita comenzó a reconocerse como el mineral predominante en el esmalte dental y en los huesos. Los avances en técnicas de caracterización, como la difracción de rayos X, permitieron una descripción más precisa de la estructura cristalina de la hidroxiapatita. A medida que se profundizaba la comprensión de sus propiedades, se abrieron nuevas perspectivas en campos como la odontología y la medicina regenerativa.

Desde entonces, la hidroxiapatita ha sido objeto de múltiples investigaciones y aplicaciones. La década de 1980 representó un hito relevante con la introducción de la hidroxiapatita sintética en productos biomédicos, como implantes dentales y ortopédicos. Este avance abrió la puerta a una amplia gama de aplicaciones clínicas y científicas que

continúan evolucionando en la actualidad, incluyendo la ingeniería de tejidos, la liberación controlada de fármacos y la investigación en nanotecnología biomédica.

Las sustituciones en la estructura de la apatita (por ejemplo, Sr por Ca, Mg por Ca, F por OH, Cl por OH, CO_3 por PO_4 o CO_3 por OH) modifican sus propiedades, como los parámetros de red, las características espectrales, el tamaño y la morfología del cristal, y a su vez influyen en su estabilidad química (solubilidad) y estabilidad térmica; la magnitud del efecto depende tanto del tamaño como de la cantidad del ion sustituyente.

Además, la estructura de la apatita puede incorporar diversos iones como sustituyentes, no solo en el sitio del OH^- , sino también en los de Ca^{2+} y $(\text{PO}_4)^{3-}$, sin producir cambios significativos en su simetría. Estas modificaciones se reflejan en sus propiedades, tales como parámetros de red, morfología, solubilidad, entre otras. Las características fisicoquímicas de la HAp se presentan en la Tabla 1.2. Cabe destacar que la HAp es altamente soluble a pH cercano a 4, pero resulta insoluble en condiciones de pH básico [56].

Parámetro	Valor
Parámetros de red	$a = 9.422 \text{ \AA}$, $c = 6.881 \text{ \AA}$
Densidad	3.156 g/cm ³
Solubilidad	43.56 $\mu\text{g/L}$ a 37 °C
Punto de fusión	1650 °C
Dureza	0.8-1.2 MPa•m ^{1/2}
Ancho de banda prohibida	3.1-6.0 eV

Tabla 1.2 – Características fisicoquímicas de la hidroxiapatita.

La composición de la HAp pura corresponde a 39.68 %wt de Ca y 18.45 %wt de P, lo que proporciona una relación Ca/P en porcentaje en peso de 2.151 o en porcentaje atómico de 1.667 [57]. La estructura cristalina de la HAp se presenta en dos fases: hexagonal ($\text{P6}_3/\text{m}$) y monoclinica ($\text{P2}_1/\text{b}$); sin embargo, la fase más frecuente es la hexagonal debido a su mayor estabilidad estructural [58]. En la Figura 1.3 a) y b) se muestra la estructura cristalina de cada una de las fases de la HAp pura; en general, ambas se componen de grupos fosfato

tetraédricos, en los cuales los iones P^{5+} ocupan el centro del tetraedro y los oxígenos se localizan en los vértices [59].

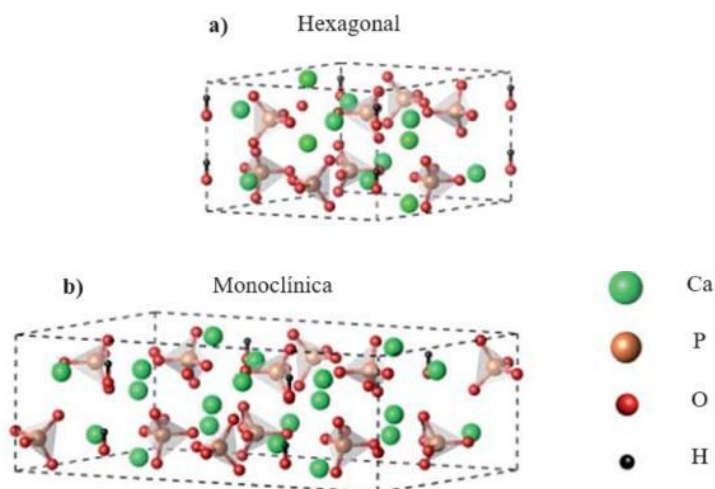


Figura 1.3 – Estructuras cristalinas de la hidroxiapatita en fase a) hexagonal y b) monoclinica.

A su vez, los grupos fosfato se encuentran rodeados por iones Ca^{2+} ; el Ca^1 se localiza entre dos planos perpendiculares al eje c, mientras que el Ca^2 conforma un canal centrado en dicho eje [60]. La diferencia entre cada fase radica en la orientación de los grupos OH: en la fase hexagonal los OH apuntan en direcciones distintas a lo largo del eje c, mientras que en la fase monoclinica los OH se orientan en la misma dirección, aunque esta se invierte en la siguiente columna del eje c [61].

Los huesos humanos constituyen la fuente más reconocida de HAp; este mineral también se encuentra en el esqueleto de vertebrados [62] y en el agua de mar [63]. Los primeros reportes sobre el estudio de las propiedades de los fosfatos de calcio datan de 1917, cuando se demostró su presencia en el esmalte dental y en la dentina [64], [65]. Posteriormente, en 1991, Hench realizó una recopilación de trabajos centrados en el uso de biocerámicos como implantes para reparar partes del cuerpo, destacando a la hidroxiapatita como el segundo recubrimiento biocerámico más relevante en aplicaciones clínicas [66].

En consecuencia, el estudio y la aplicación de la hidroxiapatita abren nuevos horizontes en la investigación científica y en la mejora de la salud humana. Su capacidad para imitar y potenciar procesos biológicos esenciales, junto con su versatilidad en la fabricación de materiales, la convierten en un componente fundamental en la interfaz entre biología e ingeniería. La investigación continua en torno a la hidroxiapatita seguirá impulsando el desarrollo de materiales avanzados con aplicaciones en múltiples áreas científicas e industriales.

1.5.1. LA HIDROXIAPATITA EN APLICACIONES BIOMÉDICAS

La hidroxiapatita (HAp) ha encontrado múltiples aplicaciones biomédicas gracias a sus propiedades únicas y a su elevada compatibilidad con los tejidos biológicos. Entre las aplicaciones más relevantes se incluyen:

- **Implantes dentales y ortopédicos:** La hidroxiapatita se emplea ampliamente en la fabricación de implantes dentales y ortopédicos. Su estructura cristalina y composición química semejante al tejido óseo favorecen la integración con el hueso circundante, promoviendo la osteointegración y mejorando la estabilidad de los implantes [67].
- **Recubrimientos superficiales:** En cirugías ortopédicas y dentales, la HAp se utiliza como recubrimiento en dispositivos médicos, tales como tornillos, placas y prótesis. Este recubrimiento potencia la adhesión celular y disminuye la posibilidad de rechazo del implante por parte del organismo [68].
- **Regeneración ósea:** La hidroxiapatita se aplica en procedimientos de regeneración ósea para tratar defectos y fracturas. Se ha demostrado que estimula la formación de nuevo tejido óseo y acelera el proceso de cicatrización [69].
- **Liberación controlada de fármacos:** La porosidad de la hidroxiapatita permite la carga y liberación controlada de fármacos, convirtiéndola en un vehículo eficaz para la administración localizada de agentes terapéuticos. Este enfoque se emplea en tratamientos contra cáncer, infecciones y otras patologías [70].

- **Ingeniería de tejidos:** En este campo, la HAp actúa como matriz para el crecimiento celular. Los andamios de hidroxiapatita proporcionan un entorno tridimensional que favorece la proliferación y diferenciación celular, siendo esenciales en la creación de tejidos y órganos artificiales [71].
- **Nanotecnología biomédica:** La hidroxiapatita también se utiliza en investigaciones de nanotecnología biomédica para el desarrollo de nanopartículas y sistemas nanocompuestos con aplicaciones en diagnóstico, terapia y monitoreo de enfermedades [72].

La hidroxiapatita ha demostrado ser un material versátil y valioso en el ámbito biomédico, contribuyendo de manera significativa a áreas que abarcan desde la odontología hasta la ingeniería de tejidos y la nanotecnología. Su capacidad para interactuar favorablemente con los tejidos biológicos la convierte en una herramienta esencial para mejorar tratamientos y avanzar en la medicina regenerativa.

Existen diversos métodos de recubrimiento cerámico [73-75], siendo la atomización por plasma el más utilizado; sin embargo, presenta limitaciones intrínsecas, ya que en el proceso intervienen altas temperaturas, lo que restringe su aplicación a fases estables e impide la incorporación de factores que estimulen la regeneración ósea.

Por otra parte, se ha reportado el depósito de apatitas sobre recubrimientos híbridos PMMA-sílice obtenidos mediante sol-gel [76, 77]. En estos recubrimientos híbridos se integra una estructura inorgánica con otra orgánica a escala molecular, lo que les confiere una combinación de propiedades derivadas de ambas. Además, dichos recubrimientos presentan grupos OH en su superficie, los cuales actúan como sitios activos para iniciar procesos de nucleación y mejorar la adhesión de la hidroxiapatita.

La aplicación de recubrimientos híbridos sobre implantes metálicos permite conferirles biocompatibilidad y la posibilidad de ser funcionalizados con partículas bioactivas, capaces de estimular la nucleación y el crecimiento de una capa de hidroxiapatita cuando se encuentran inmersos en un fluido fisiológico simulado (SBF) [78, 79]. Nuestra investigación se orientó hacia el estudio y comportamiento de la HAp en sustratos de silicio y vidrio

Corning, con miras a un futuro empleo en regeneración ósea, dada su composición mineral semejante a la del tejido óseo natural y su capacidad de integrarse con el hueso circundante.

1.6. LUMINISCENCIA

Desde tiempos inmemorables se conocían sustancia y animales que resplandecían en las sombras, por lo que despertaban la curiosidad y las supersticiones, también el avistamiento de luminosidad en los mares tropicales dio lugar a extrañas leyendas y su reporte era tomado como falacias.

1.6.1 ¿QUÉ ES LA LUMINISCENCIA?

La luminiscencia es el proceso por el cual un material genera radiación no térmica dependiendo de las características del tipo de material. Así la luminiscencia es la emisión de la luz por medios diferentes a la combustión y por eso ocurre a temperaturas más bajas que las requeridas por la combustión. La luminiscencia contrasta con la incandescencia, en que es la producción de luz por materiales calentados.

Cuando ciertos materiales absorben varios tipos de energía, una parte de la energía se emite como la luz y este proceso tiene dos pasos que son:

- La energía incidente hace que los electrones de los tomos del material absorbente existan y salten de las orbitas internas de los átomos a las orbitas exteriores.
- Cuando los electrones caen de nuevo a su estado original, emiten un fotón de luz.

El intervalo entre los dos pasos puede ser corto (menos de 0.0001 segundos) o largo (muchas horas). Si el intervalo es corto, el proceso se llama fluorescencia y casi siempre es producido a menores energías, es decir, de longitud de onda más larga que la luz excitante.

La luminiscencia en sólidos es un fenómeno en el cual los estados electrónicos del material son excitados por algún tipo de energía externa y dicha energía es liberada en forma de radiación óptica. Una particularidad de este fenómeno está relacionada con los

mecanismos de excitación y su influencia en las características de la luminiscencia resultante, por lo que los tipos de luminiscencia se clasifican precisamente por el tipo de fuente de excitación que es requerida para que suceda la emisión, en dependencia de la clase de excitación que produce la luminiscencia se le asignan diferentes nombres que se mencionan a continuación:

- **Quimioluminiscencia:** Es causada por reacciones químicas, por ejemplo, cuando el fósforo amarillo se oxida en el aire, emitiendo una luminiscencia verde.
- **Bioluminiscencia:** Es la emisión de la luz por organismos vivientes, sin calor apreciable. La luz resulta de una reacción química de enzimas y otras ciertas sustancias en los organismos.
- **Roentgenluminiscencia:** Es producida por rayos X de alta energía al bombardear ciertos materiales, un ejemplo es la incidencia de los rayos X en una pantalla fluoroscópica.
- **Triboluminiscencia:** La luminiscencia que resulta del rompimiento, rascado o despedazado de ciertos materiales; la palabra viene del griego tribu que quiere decir frotar, consiste en la mayoría de los casos en descargas eléctricas que tienen lugar entre las diferentes partes del sólido, cuando estas se separan por acciones mecánicas externas.
- **Catodoluminiscencia o electroluminiscencia** y es debida a la excitación por electrones. Tiene lugar cuando ocurren descargas eléctricas en presencia de gases enrarecidos o con vapores de ciertas sustancias. De ahí los llamados rayos catódicos que se utilizan en las pantallas de diferentes tipos de dispositivos como: televisores, computadoras, osciloscopios, radares, etc.
- **Ánodoluminiscencia e ionoluminiscencia:** Corresponden a la luminiscencia en ánodos debida a la acción de iones positivos sobre la sustancia.
- **Fotoluminiscencia:** Es la emisión de luz producida por ciertos materiales que son irradiados por luz ultravioleta.
- **Sonoluminiscencia:** Es la luminiscencia producida por ondas sonoras de ultra altas frecuencias o ultrasonidos.

- **Termoluminiscencia:** Se da mediante el calentamiento de un material que previamente ha sido sometido a la absorción de algún tipo de radiación.
- **Lioluminiscencia:** Este fenómeno sucede cuando el material se usa en solución, no obstante, también requiere de absorción de luz previa (rayos catódicos).

REFERENCIAS

- [1] Pantano C.G., Sinhg A.K., Zhang H., J. Sol-Gel Sci. Tech., 14, 7-25 (1999).
- [2] Renlund G.M., Prochazka S., Doremus F.H., Journal Mater. Res., 6[12], 2723-34 (1991).
- [3] Sorarú G.D., Dallapiccola E., D'Andrea G., Journal Am. Ceram. Soc., 79, 2074-79 (1996).
- [4] Suyal N., Krajewski T., Menning M., "Sol-gel synthesis and microstructural characterization of silicon oxycarbide glass sheets with high fracture strength and high modulus," J. Sol-Gel Sci. Tech., 13, 995-999 (1998).
- [5] Walter S., Sorarú G.D., Bréquel H., Enzo S., "Microstructural and mechanical characterization of sol gel-derived S1-0-C," J. Eur. Ceram. Soc., 22, 2389-2400, (2002).
- [6] Moysan C., Riedel R., Harshe R., Rouxel T., Augereau F., Journal Eur. Ceram. Soc., 27, 397-403 (2007).
- [7] Sorarú G.D., Suttor D., J. Sol-Gel. Sci. Tech., 14, 69-74 (1999).
- [8] Rouxel T., Massouras G., Sorarú G.D., Journal Sol-Gel. Sci. Tech., 14, 87-94 (1999).|
- [9] Renlund G.M., Prochazka S., Doremus F.H., J. Mater. Res., 6[12], 2716-22 (1991).
- [10] Brewer C.M., Bujalski D.R., Parent V.E., Su K., Zank G.A., J. Sol-Gel. Sci. Tech., 14, 49-68, (1999).
- [11] Chollon G., Journal Eur. Ceram. Soc., 20, 1959-74, (2000).
- [12] Modena S., Sorarú G.D., Blue Y., Raj R., J. Am. Ceram. Soc., 88 [2], 339-345, (2005).
- [13] Wilson A.M., Zank G., Eguchi K., Xing W., Yates B., Danh J. R., Chem. Mater., 9, 2139-2144, (1997).
- [14] Sorarú G.D., Modena S., Guadagnino E., Colombo P., Egan J., Pantano C., J. Am. Ceram. Soc., 85 [6], 1529-36, (2002).
- [15] Scarmi A., Sorarú G.D., Raj R., J. Non-Cryst. Solids, 351, 2238-2243, (2005).

- [16] Riedel R., Toma L., Janssen E., Nuffer J., Melz T., Hanselka H., J. Am. Ceram. Soc., 93 [4], 920-924, (2010).
- [17] Sorará G.D., J. Sol-Gel Sci. Tech., 2, 843-848 (1994).
- [18] Corriu R. J. P., Leclercq D., Mutin P. H., Vioux A., J. Mater. Sci., 30, 2313-18 (1995).
- [19] Kleebe H-J., Blum Y.D., J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1037-1042 (2008.)
- [20] Sorará G.D., D'Andrea G., Campostrini R., Babonneua F., Mariotto G., J. Am. Ceram. Soc., 78[2], 379-87 (1995).
- [21] Fernández Navarro J. M., “El vidrio”, Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid. 2003.
- [22] Renlund G., Prochazka S., R. Doremus H., J. Mater. Res, 6, [12], 2723 (1991).
- [23] Zhang H., Pantano C.G., J. Am. Ceram. Soc., 73, 958 (1990).
- [24] Bois L., Maquet J., Babonnead F., Chem. Mater. 6, 796 (1994)
- [25] Zhang H., Pantano C. G., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 271, 783 (1992)
- [26] Colombo P., Modesti M., J. Sol-Gel. Sci. Tech., 14, 103 (1999)
- [27] Pivin J.C., Colombo P., J. Mater. Sci., 32, 6175 (1997)
- [28] Hurwitz F.L, Farmer S.C., Terepka F.M., Leonhardt T.A., J. Mater. Sci. 26, 1247 (1991)
- [29] Hurwitz F.I., Hyatt L., Gorecki J., D'Amore L., Ceram. Eng. Sci. Proc., 8, 732 (1987)
- [30] Suyal N., Krajewski T., Mennig M., Journal of Sol-Gel Science and Technology, 13, 995 (1998).
- [31] Renlund G.M., Prosazka S., Doremus R.H., J. Mat. Res., 6, 2723 (1991)
- [32] Fukui H., Hisashi O., Hino T., Kanamura K., Appl. Mater. Interface, 4, 998 (2010)
- [33] Kaspar J., Graczyk-Zajac M., Riedel R., Journal of power sources, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.086>
- [34] Fukui H., Ohsuka H., Hino T., Kiyoshi Kanamura, Chemistry Letters, 38, 86 (2009)

- [35] Yang Chang Sil, Kannan Méera, Choi Chi Kyu, Surfaced Coating Technology, 200, 1624 (2005)
- [36] Kim Young Chang, [Navamathavan R.](#), Ju Lee Heon, Choi Chi-Kyu, Surface Coating Technology, 202, 5688 (2008).
- [37] Heo J., Kim H.J., Han J.H., Shon J-W, Thin Solid Films, 515, 5035 (2007)
- [38] Zenasni A., [Remiat B.](#), Waldfried C., Le [Cornec Ch.](#), [Jousseau V.](#), [Passemard G.](#), Thin Solid Films, 516, 1097 (2008)
- [39] Le S. G., Yoshie T., Sudo Y., Soda E., Yoneda K., Yoon B. U., Kobayashi H., Kageyama S., Misawa K., Kondo S., [Nasuno T.](#), [Matubara Y.](#), Ohashi N., N. Kobayashi, 0- 7803-8308-7/04/\$20.0002004 IEEE]
- [40] Koh Y.W. and Loh K.P., Rong L., A. T. S. Wee, L. Huang, J. [Sudijono](#), Journal of Applied Physics, 93, 1241 (2003)
- [41] Ishimaru T., [Shioya Y.](#), [Ikakura H.](#), Nozawa M., [Ohgawara S.](#), [Ohdaira T.](#), Suzuki R., Maeda K., Journal of The Electrochemical Society, 150, F83 (2003)
- [42] Miyazaki H., [Jpn. J. Appl. Phys.](#), 47, 8287 (2008)
- [43] Ding Y., Shirai H., He D., Thin Solid Films, 519, 2513 (2011)
- [44] Ellis R.B., US Pat. 2,556,616 (1951).
- [45] Vasin A. V., Ishikawa Y., Kolesnik S.P., [Konchits A.A.](#), Lysenko V.S., Nazarov A.N., and Rudko G.Y., Solid State Sci. 11, 1833 (2009).
- [46] Dutt A., Matsumoto Y., [Godavarthi S.](#), Santana-Rodríguez G., Santoyo-Salazar J., and Escobosa A., Mater. Lett. 131, 295 (2014).
- [47] Nakaya M., Yasuhara S., Maeda T., and Hotta A., Surf. Coatings Technol. 344, 21 (2018).
- [48] Vázquez A., de Damborenea González Juan J., Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales, editorial: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 329-332 (2000).

- [49] Dautremont-Smith W.C. and Feldman L.C., *Thin Solid Films*, 105, 187 (1983).
- [50] Schropp R.E.L, *Thin Solid Films* 517, 3415 (2009).
- [51] Matsumura H. and Ohdaira K., *Thin Solid Films*, 516, 537 (2008).
- [52] Rath J.K., de Jong M., and Schropp R.E.L., *Thin Solid Films*, 516, 751 (2008).
- [53] Nakayama H. and Hata T., *Thin Solid Films*, 501, 190 (2006).
- [54] Ramos J.R., Morales C., García G., Diaz T., Rosendo E., Santoyo J., Oliva A.I., and Galeazzi
- [55] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis”, *Coord. Chem. Rev.*, 347, 48–76, 2017.
- [56] P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching, “Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: Hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite”, *Phys. Rev. B*, 70, 15, 155104(1–8), 2004.
- [57] G. Ma and X. Y. Liu, “Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic?”, *Cryst. Growth Des.*, 9, 7, 2991–2994, 2009.
- [58] D. Mcconnell, “Inorganic constituents in the shell of the living Brachiopod lingula,” *Geol. Soc. Am. Bull.*, 74, 1, 363–364, 1963.
- [59] J. R. Kramer, “Sea Water: Saturation with Apatites and Carbonates,” *Science*, 146, 3644, 637–638, 1964.
- [60] Varela-Caselis Jenaro L., Reyes-Cervantes Eric, Rubio-Rosas Efraín, “Crecimiento en fluido fisiológico simulado de hidroxiapatita sobre películas de PMMAsílice-CaO”, *Superficies y Vacío* 24(3) 92-95, 2011.
- [61] A. Srivastava, O. N. Srivastava, S. Talapatra, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, “Carbon nanotube filters,” *Nat. Mater.*, vol. 3, no. 9, pp. 610–614, Sep. 2004.
- [62] K. K. S. Lau et al., “Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 1701–1705, Dec. 2003.
- [63] S. Li, C. Liu, P.-X. Hou, D.-M. Sun, and H.-M. Cheng, “Enrichment of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes by Carbothermic Reaction for Use in All-Nanotube Field Effect Transistors,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9657–9661, Nov. 2012.

- [64] H. Bassett, "LVI - The phosphates of calcium. Part IV. The basic phosphates," J. Chem. Soc. Trans., 111, 620–642, 1917.
- [65] W. D. Armstrong and P. J. Brekhuis, "Composition of Enamel and Dentin," J. Biol. Chem., 120, 677–687, 1937.
- [66] L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," J. Am. Ceram. Soc., 74, 7, 1487–1510, 1991.
- [67] PEREIRA G, Álvaro y OLIVA M, Patricio. Eficacia de la Hidroxiapatita en la Cicatrización de Injertos Óseos e Implantes Dentales: una Revisión Sistemática de la Literatura. Int. J. Odontostomat. 2014, vol.8, pp.425-432.
- [68] J. Faig-Martía y F.J. Gil-Murb; Los recubrimientos de hidroxiapatita en las prótesis articulares, Rev. esp. cir. ortop. traumatol. 2008; 52:113-20.
- [69] Morejón Alonso, Lizette; Rodríguez Montero, Hilda M.; Delgado García-Menocal, José Angel; Varela Morales, Bárbara; Cepero Cañas, Janet, "Hidroxiapatita sustituida con estroncio: plataforma para regeneración ósea con actividad antimicrobiana", Actual Med.2024; 109(818):20-38.
- [70] V. Rodríguez-Lugoa, D. Salado-Lezab, S. López-Ortiza, D. Mendoza-Anayac, L. S. Villaseñor-Cerón, M. I. Reyes-Valderrama, "Revisión de la Hidroxiapatita Nanoestructurada como Alternativa para Tratamiento de Cáncer", Publicación Semestral Pädi Vol. 8 No. Especial (2020) 115–127.
- [71] Lara-Rico, R., Claudio-Rizo, J. A., Múzquiz-Ramos, E. M., & Lopez-Badillo, C. M., "Hidrogeles de colágeno acoplados con hidroxiapatita para aplicaciones en ingeniería tisular", Revista Especializada En Ciencias Químico-Biológicas, 23. <https://doi.org/10.22201/fesz.23958723e.2020.0.224>
- [72] García-Menocal, José Angel; Mendizábal Mijares, Eduardo, "Síntesis de nanohidroxiapatita dopada con iones estroncio: influencia del Sr^{2+} en las propiedades estructurales de las nanopartículas y de biomateriales cerámicos microporosos", CENIC Ciencias Químicas, vol. 54, 2023, pp. 027-043
- [73] Rouxel T, Massouras G, Soraru GD., "High-temperature behavior of a gel-derived SiOC glass: elasticity and viscosity". J Sol-Gel Sci Techn. 1999; 14:87–94.
- [74] Soraru GD, Dallapiccola E, Dandrea G., "Mechanical characterization of sol-gel derived silicon oxycarbide glasses". J Am CeramSoc. 1996; 79:2074–80.
- [75] Walter S, Soraru GD, Brequel H., "Microstructural and mechanical characterization of sol-gel derived Si-O-C glasses". J Eur Ceram Soc. 2002; 22:2389–400.

[76] Manso-Silván M, Langlet M, Jiménez C, Fernández M, Martínez-Duart JM. Calcium phosphate coatings are prepared by aerosol-gel. J Eur Ceram Soc. 2003; 23:243.

[77] Wang Y, Jiang Z, Yao Z, Tang H. Microstructure and corrosion resistance of ceramic coating on carbon steel prepared by plasma electrolytic oxidation. Surf Coat Technol. 2010; 204:1685.

[78] Wang C, Chen Z, Guan L, Liu Z, Wang P, Zheng S, et al. Surf Coat Technol. 2000;130:39.

[79] Peitl O, Zanotto ED, Hench LL. J Non-Cryst Solids. 2001; 292:115.

*Salazar W., Morales C., Rosendo E., Preparación y caracterización óptico – estructural de SiOC impurificado con erbio por la técnica HWCVD usando SBA-15, 2021

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para la obtención de películas de oxycarburo de silicio con contenido de calcio (SiOC-Ca) se empleó la técnica Hot Wire Chemical Vapor Deposition (HWCVD). Como precursores se utilizaron tetraetil-ortosilicato (TEOS, Sigma-Aldrich, grado reactivo 98%) y silicato de calcio (CaSiO_3 , Sigma-Aldrich, 12–22% Ca base, $\geq 87\%$ SiO_2 base). Los parámetros que pueden modificarse en el sistema HWCVD incluyen la temperatura del sustrato, la distancia fuente-filamento, la distancia sustrato-filamento, la fuente sólida y los flujos de hidrógeno. En este trabajo únicamente se ajustó la distancia filamento-sustrato, realizando variaciones en los flujos de hidrógeno con el fin de obtener las mejores características.

En el siguiente capítulo se presenta la metodología experimental empleada en esta investigación. En la primera sección se describe la obtención de películas de oxycarburo de silicio con incorporación de átomos de calcio (SiOC-Ca); en la segunda sección se expone el procedimiento para el crecimiento de hidroxiapatita de calcio (HAp) sobre las películas de SiOC-Ca previamente obtenidas.

2.1 LIMPIEZA DE LOS SUSTRATOS

Se usaron sustratos de silicio tipo n, orientación [100], con una resistividad de 1-10 $\Omega\text{-cm}$; también se utilizaron sustratos de vidrio Corning. Con el objeto de eliminar las impurezas orgánicas e inorgánicas se realizó una limpieza de los sustratos.

La limpieza de los sustratos de silicio se realizó de la siguiente manera:

2.1.1 Eliminación de grasa en la superficie de las obleas.

Los sustratos de silicio se depositaron primero en xileno y se mantuvieron en agitación ultrasónica durante diez minutos y posteriormente se enjuagaron con agua desionizada,

posteriormente se depositaron en acetona y metanol realizando el mismo procedimiento anteriormente expresado.

2.1.2 Eliminación de óxido nativo en la superficie.

Los sustratos se introducen en una solución de HF al 10% dejando pasar un minuto aproximadamente. Enseguida se enjuaga con agua desionizada.

2.1.3 Eliminación de compuestos orgánicos.

Se prepara una solución RCA I, con los siguientes reactivos H_2O , H_2O_2 y NH_4OH con una proporción de (5:1:1). La oblea se sumerge en la solución y se calienta a $80^{\circ}C$ por 20 minutos, pasado este tiempo se enjuaga con agua desionizada.

2.1.4 Eliminación de compuestos inorgánicos.

Se emplea una solución RCA II, se prepara con los reactivos H_2O , H_2O_2 y HCl , con una proporción de (6:1:1). Se sumerge la oblea en la solución y se calienta a $90^{\circ}C$ por 20 minutos, inmediatamente se enjuaga con abundante agua desionizada, y por último se sumerge en HF para eliminar el óxido nativo.

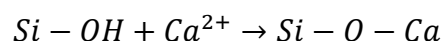
La limpieza de los sustratos de vidrio corning se realizó de la siguiente manera:

2.1.5 Eliminación de grasa en la superficie del vidrio.

Se utilizó xileno, acetona y metanol. Los sustratos se colocaron en cada solución, iniciando por xileno, pasando por acetona y por último metanol, cada proceso se dejó en agitación ultrasónica durante quince minutos y al finalizar cada proceso se enjuagaron con agua desionizada.

2.2 OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE OXICARBURO DE SILICIO CONTENIENDO ÁTOMOS DE CALCIO (SiOC-Ca).

Como primer paso se realizó una solución con TEOS y CaSiO_3 que se utilizó en un burbujeador, el cual está conectado al sistema de HWCVD, la solución fue hecha en una relación molar 1:2; el TEOS es un alcóxido de silicio que actúa como precursor de sílice, el CaSiO_3 es una fuente de calcio que puede integrarse en la red de sílice. Durante la condensación, los grupos Si-OH pueden coordinarse con Ca^{2+} , formando enlaces Si-O-Ca:



Esto genera una matriz híbrida, con propiedades capaz de liberar iones Ca^{2+} y formar apatita.

Posteriormente, como se muestra en la **Figura 2.1** (esquema del proceso HWCVD para la obtención de películas de SiOC-Ca). En la parte superior de este esquema podemos observar de forma gráfica como es el ingreso de la mezcla de TEOS y CaSiO_3 , esta mezcla pasa a través de un burbujeador, para después ingresar al sistema y ser dispersado por una regadera instalada en el interior; al filamento de tungsteno se le suministró un voltaje de ~72V para llevarlo hasta los 2000°C aplicando a través de un transformador variable (VARIAC) mientras se hacía pasar un flujo constante de H_2 de 30sccm al interior del reactor, la temperatura del sustrato fue de ~300 °C; el tiempo de depósito de todas las películas fue de 5 minutos; la distancia entre filamento y sustrato fue de ~3cm, manteniendo un vacío en la cámara de ~20psi.

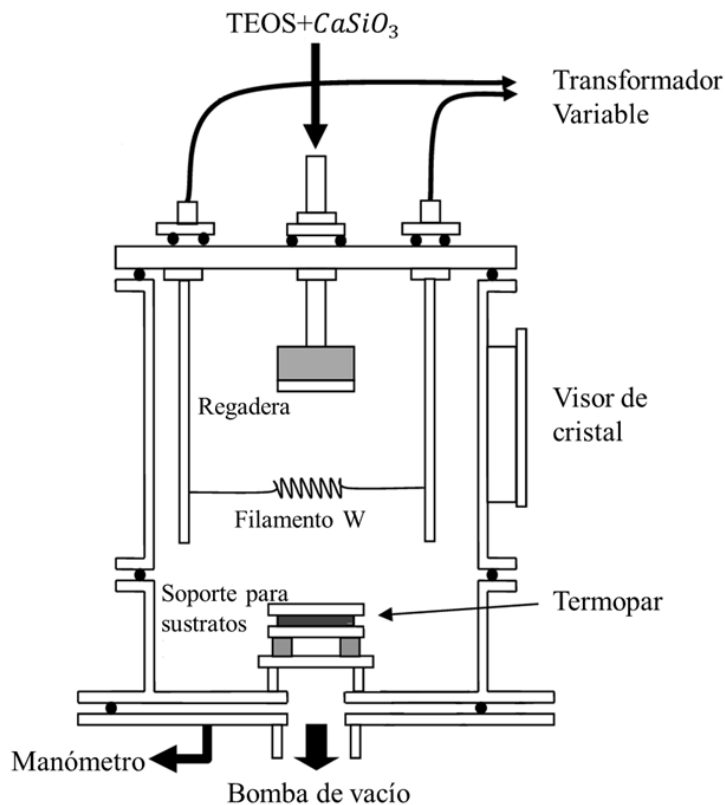


Figura 2.1 – Diagrama esquemático del sistema HWCVD para el depósito de películas de SiOC-Ca .

Se usaron sustratos de silicio (100) tipo n con una resistividad de $1\text{-}10\Omega$ y sustratos de vidrio Corning.

2.3 CRECIMIENTO DE HIDROXIAPATITA SOBRE PELÍCULAS DE OXICARBURO DE SILICIO CONTENIENDO ÁTOMOS DE CALCIO (SiOC-Ca-HAp).

Después de haber obtenido las películas de SiOC-Ca , se preparó en un vaso de precipitado una solución a base de metanol e hidroxiapatita de calcio (HAp) ($\text{Ca}_5\text{OH}_{13}\text{P}_3$ de Sigma-Aldrich polvo $5\mu\text{m}$), en una relación molar de 0.5:1; la solución se dejó en agitación magnética durante 24 horas a una temperatura de $\sim 24^\circ\text{C}$ para asegurar la correcta dispersión de las partículas de hidroxiapatita en el metanol, como se muestra en la **Figura 2.2**.



Figura 2.2 – Esquema para la obtención de la solución de metanol e hidroxiapatita.

Cabe mencionar que la HAp no es al 100% soluble en metanol, sin embargo, nos ayuda a tener una mejor adsorción superficial dada por los puentes de hidrógeno generados por los grupos OH de la HAp.

Las películas de oxycarburo de silicio conteniendo calcio obtenidas previamente se colocaron en una base de teflón como se muestra en la **Figura 2.3**, después de sumergir las películas de SiOC-Ca en la solución de metanol e hidroxiapatita estas se dejaron en la solución y se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente completamente selladas para evitar contaminación con el medio ambiente. Posteriormente los sustratos se sacaron de la solución seccionándolos después de haber pasado 10, 15 y 20 días, esto para obtener diferentes espesores de (HAp) sobre los sustratos.

Los espesores obtenidos fueron los siguientes:

Muestra	Espesor
SiOC-Ca-HAp-10 días	239nm
SiOC-Ca-HAp-15 días	338nm
SiOC-Ca-HAp-20 días	858nm

Con estos resultados se comprende que, a mayor tiempo de inmersión de los sustratos en la solución, se obtienen espesores superiores.

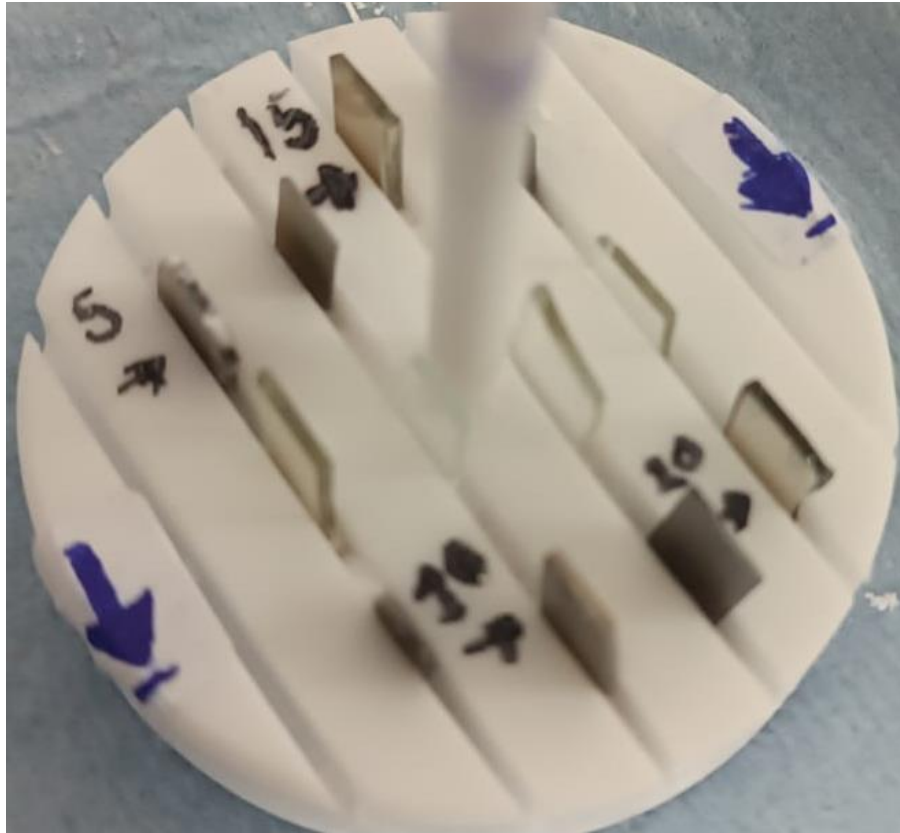


Figura 2.3 – Base de teflón conteniendo películas de SiOC-Ca sobre sustratos de silicio y vidrio Corning.

CAPÍTULO 3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las siguientes caracterizaciones: SEM, XPS, EDS, XRD y PL realizadas a las películas de SiOC-Ca-HAp y SiOC-Ca como referencia.

Con SEM esperamos observar y evaluar la homogeneidad de la película con ello hacer una comparación amplia en todas las muestras, así como el crecimiento superficial de la HAp; en EDS podemos obtener el porcentaje en peso elemental de las películas; con los resultados de XPS podemos corroborar la cantidad elemental de las películas depositadas, así como el crecimiento de HAp; con los resultados de XRD nos permitirá analizar la estructura cristalina de nuestra película, y nos permite evaluar su composición; y por ultimo con PL nos servirá para observar los rangos en los que se puede emitir luz.

3.1. CARACTERIZACIÓN SEM DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca-HAp Y SiOC-Ca.

La caracterización de SEM fueron realizadas sobre sustratos de silicio; en la micrografía presentada en la **Figura 5a**), se muestra la imagen a una escala de 10 μ m, con un voltaje de 2kV y una amplificación de 2,000 veces de una película de oxycarburo de silicio que contiene calcio (SiOC-Ca); se puede observar que la película es compacta y está compuesta por granos cuasi-esféricos, los cuales están aglomerados y distribuidos de forma uniforme sobre la superficie del sustrato; en la **Figura 5b**) se muestra una imagen amplificada 20,000 veces a una escala de 1 μ m, con el mismo voltaje de medición; en la que podemos observar con mejor detalle los granos cuasi-esféricos y la aglomeración que tienen estos granos sobre el sustrato, el tamaño de grano es de $\sim$ 130-160nm.

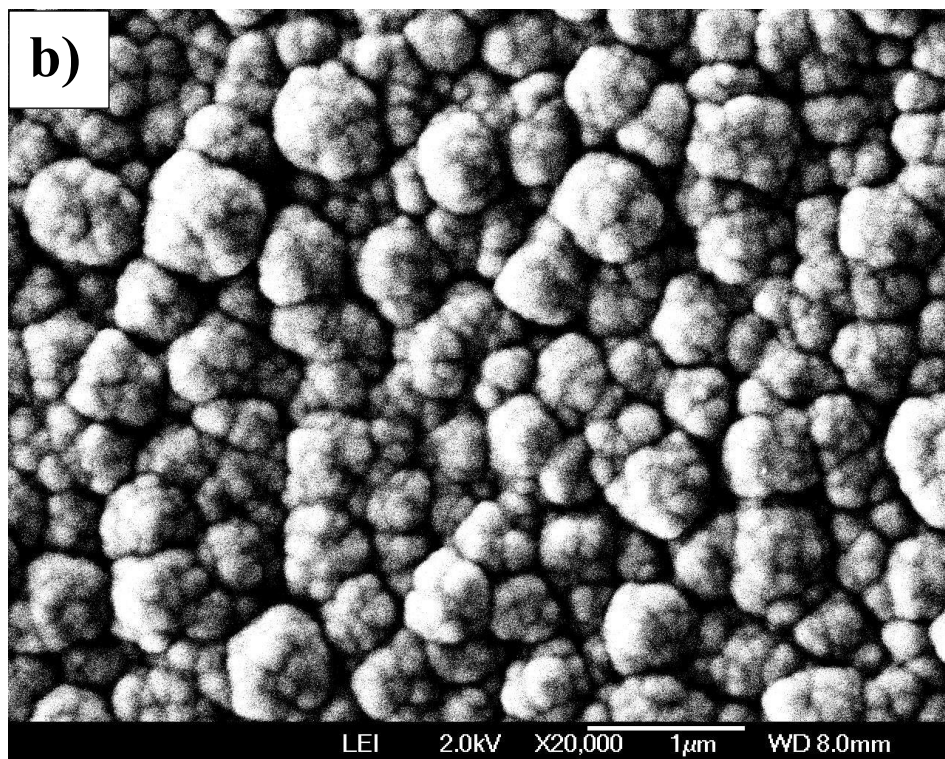
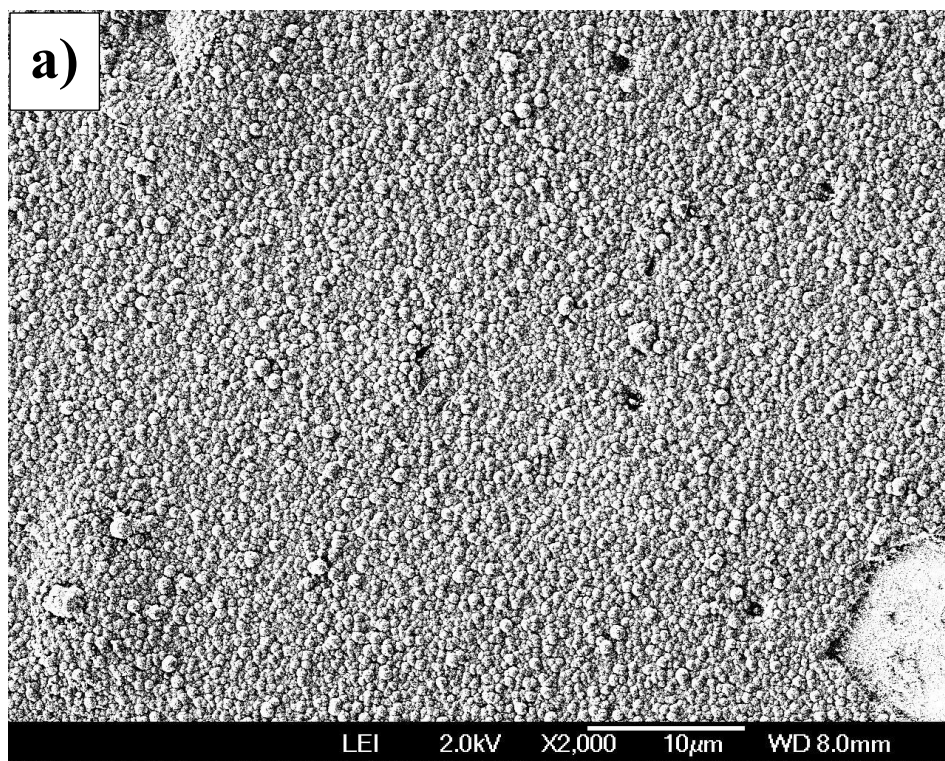


Figura 5 – Imágenes SEM de la película SiOC-Ca obtenido utilizando TEOS y CaSiO_3

En la **Figura 6** se presenta una imagen SEM de una película de oxycarburo de silicio (SiOC) sin incorporación de átomos de calcio en la red. En esta figura podemos observar que la película, aparentemente, también es compacta y presenta granos cuasi-esféricos, como en el caso de las películas de SiOC-Ca. Sin embargo, en esta imagen los granos son en menor cantidad que en la Figura 5, lo que indica que la incorporación de átomos de calcio favorece el crecimiento de dichos granos.

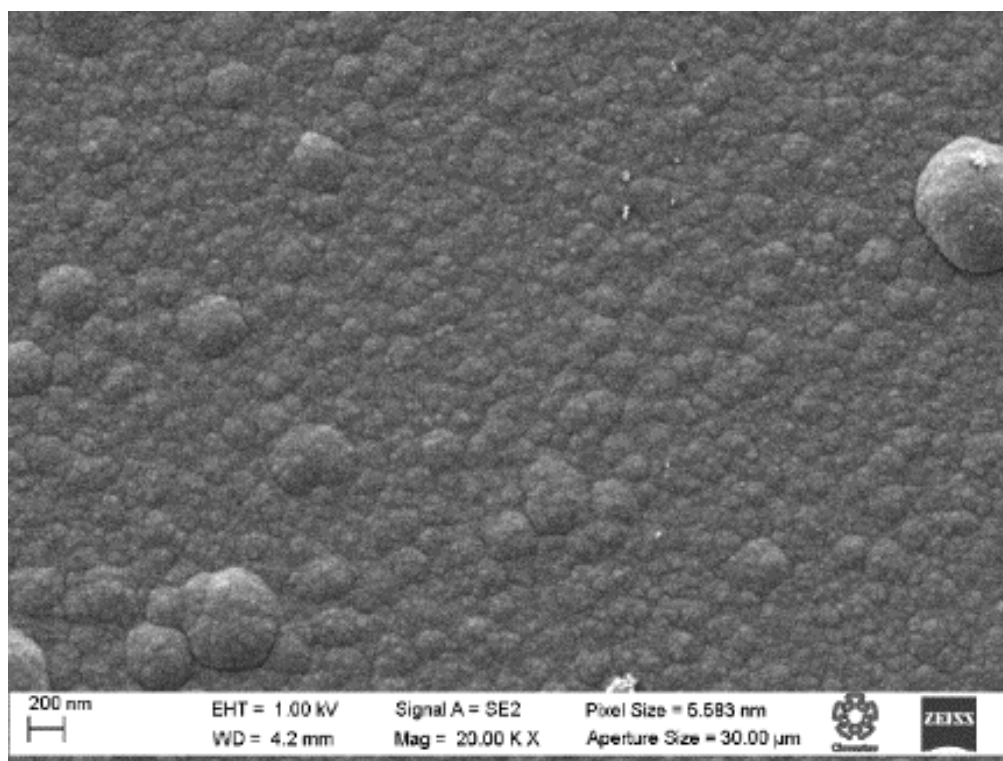
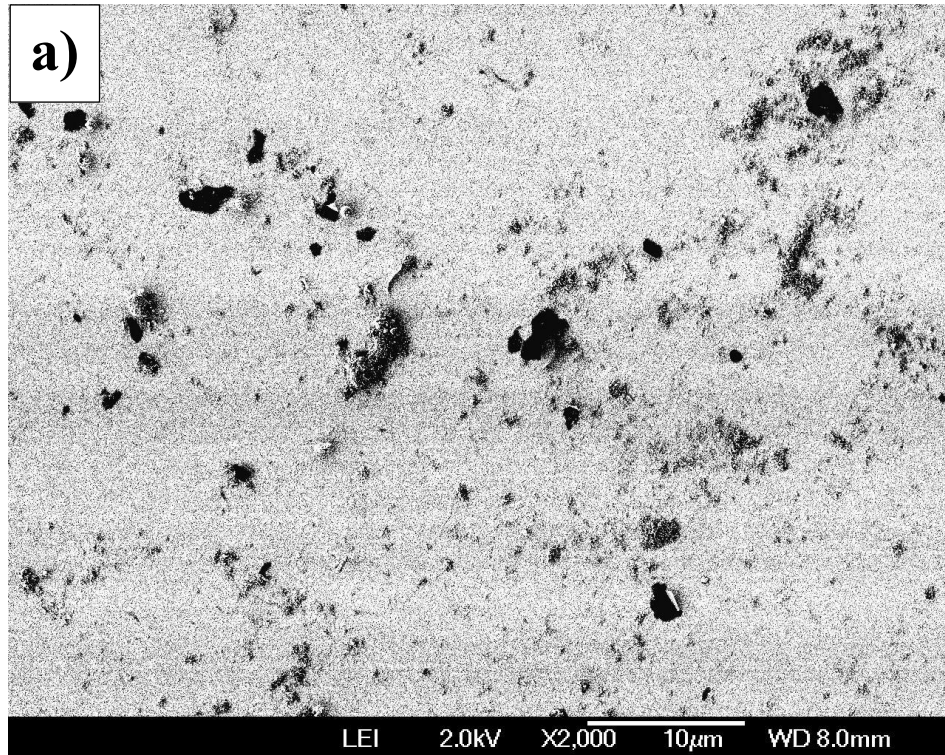


Figura 6 – Imagen SEM de película SiOC usando únicamente TEOS sobre sustrato de silicio.

A continuación, se presentan las imágenes SEM a una escala de 10 μm , 1 μm , con amplificación de 2,000, 20,000 veces, respectivamente, con un voltaje de 2 kV, obtenidas de películas de SiOC-Ca con crecimiento de hidroxiapatita (HAp) después de pasar en la solución por 10, 15 y 20 días.

En la imagen SEM de la **Figura 7a**), se puede observar la presencia de varios cúmulos dispersos sobre la superficie del sustrato, en la **Figura 7b**), con la amplificación de 20,000 veces podemos observar con más nitidez estos cúmulos, se ven como una especie de filamentos unidos. Estos cúmulos resultan de un leve crecimiento de HAp sobre la superficie de la película, con un tamaño de $\sim 100\text{-}200\text{nm}$; también se observó una morfología compacta similar a la observada en la **Figura 6**.



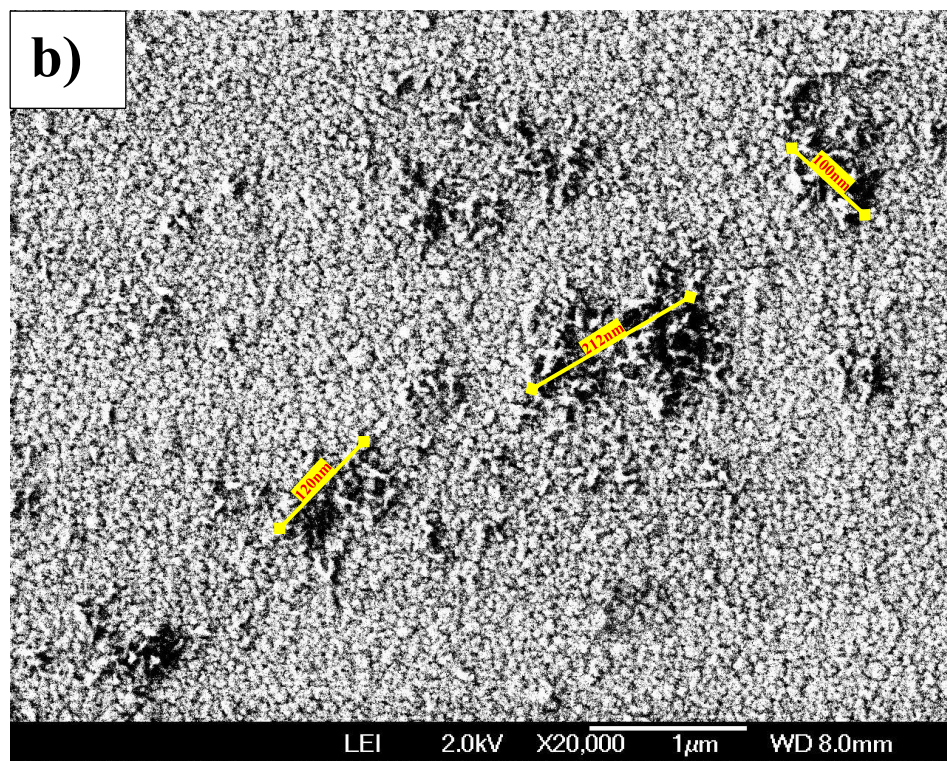


Figura 7 – Imágenes SEM de la película SiOC-Ca un sustrato de silicio a 10 días de crecimiento de HAp

En la **Figura 8a)** podemos observar la imagen SEM de la película de SiOC-Ca con el crecimiento de la HAp durante un periodo de 10 días. De esta figura podemos ver la presencia de granos de distintos tamaños, distribuidos de manera no uniforme en toda la superficie de la muestra. En la **Figura 8b)** se presenta una imagen SEM con una amplificación de 20,000 veces. De esta figura podemos observar aglomerados grandes que van de $\sim 5\text{-}20\mu\text{m}$ recuadro rojo y filamentos sobre toda la superficie de la muestra con un tamaño de $\sim 0.3\text{-}0.5\mu\text{m}$ recuadro azul, posiblemente debido al crecimiento de la HAp sobre la superficie de SiOC-Ca.

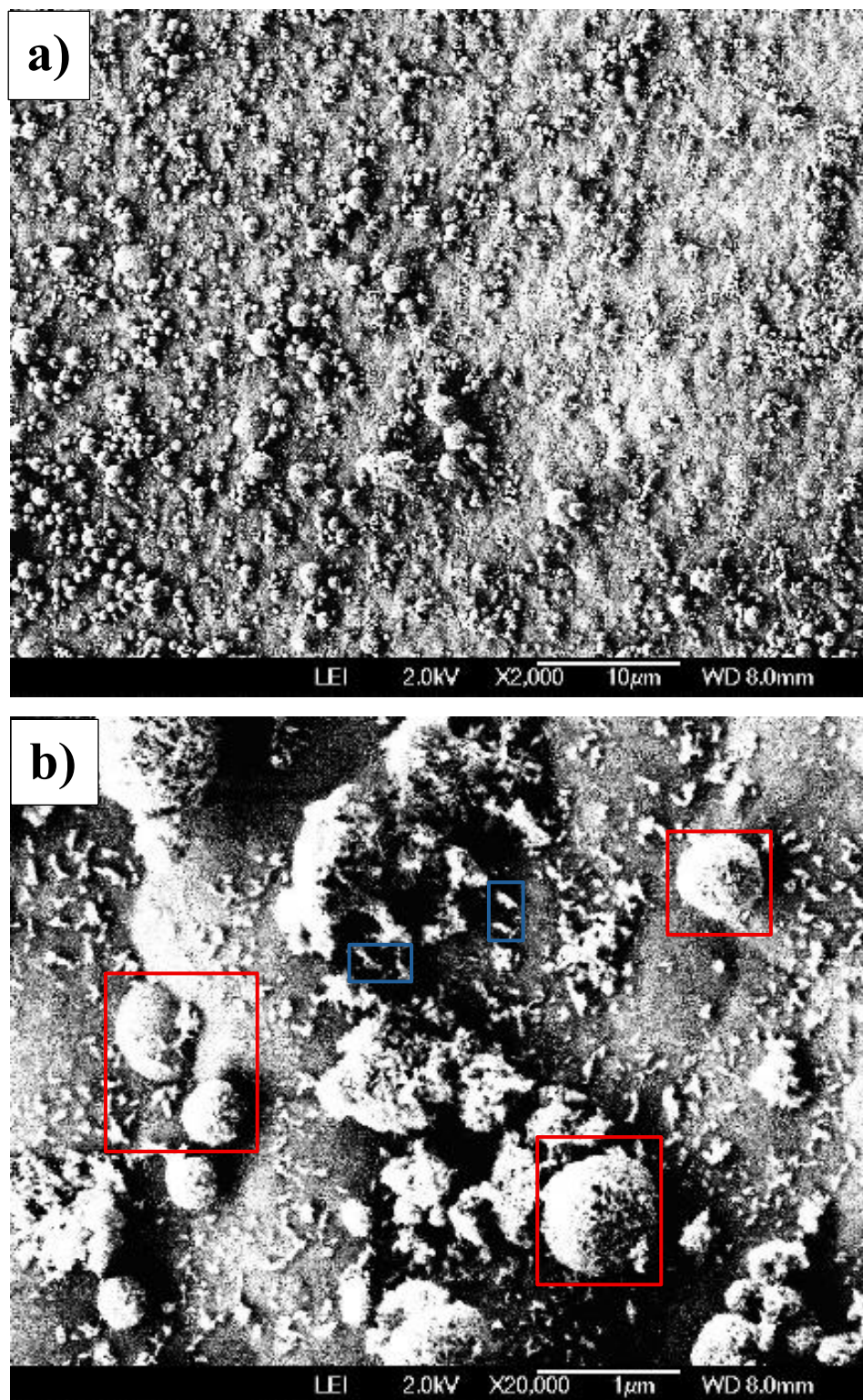
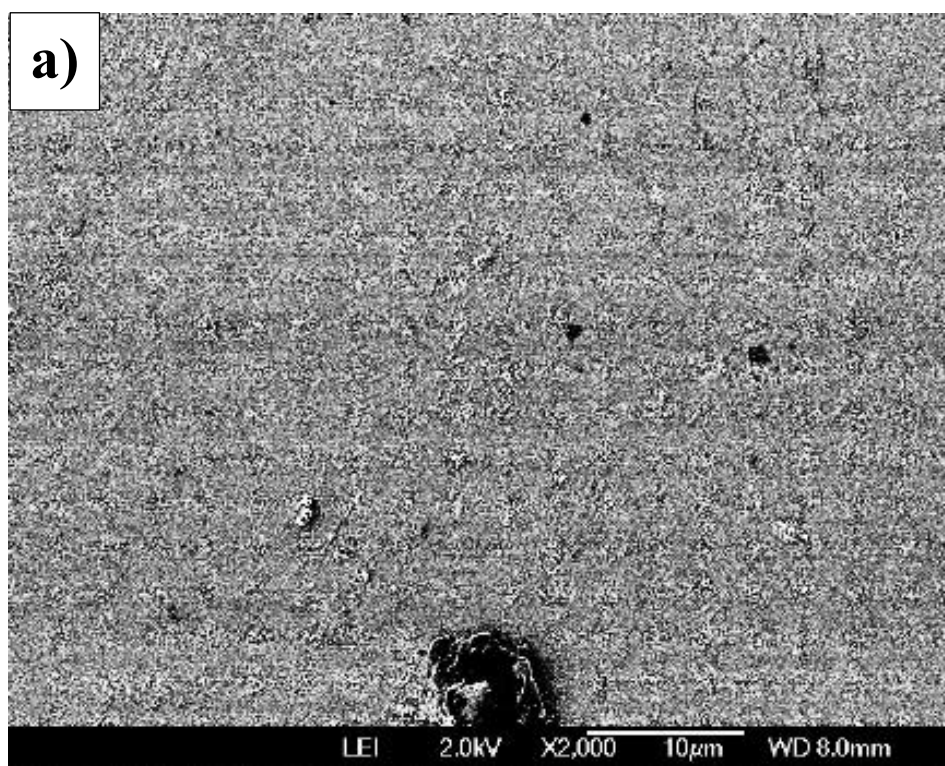


Figura 8 – Imágenes SEM de la película SiOC-Ca un sustrato de silicio a 15 días de crecimiento de HAp.

En la **Figura 9a)** podemos observar que el crecimiento es mucho más homogéneo sobre la superficie de las muestras, respecto a las obtenidas a tiempos de 10 y 15 días (previamente discutidas). La **Figura 9b)** muestra con mayor detalle el crecimiento en la HAp sobre la superficie de la película de SiOC-Ca; ésta presenta pequeños aglomerados distribuidos de forma aleatoria que denotan tamaños de $\sim 0.2\text{-}0.5\mu\text{m}$ con longitudes de $\sim 0.8\text{-}2\mu\text{m}$ mostrados en los círculos rojos.



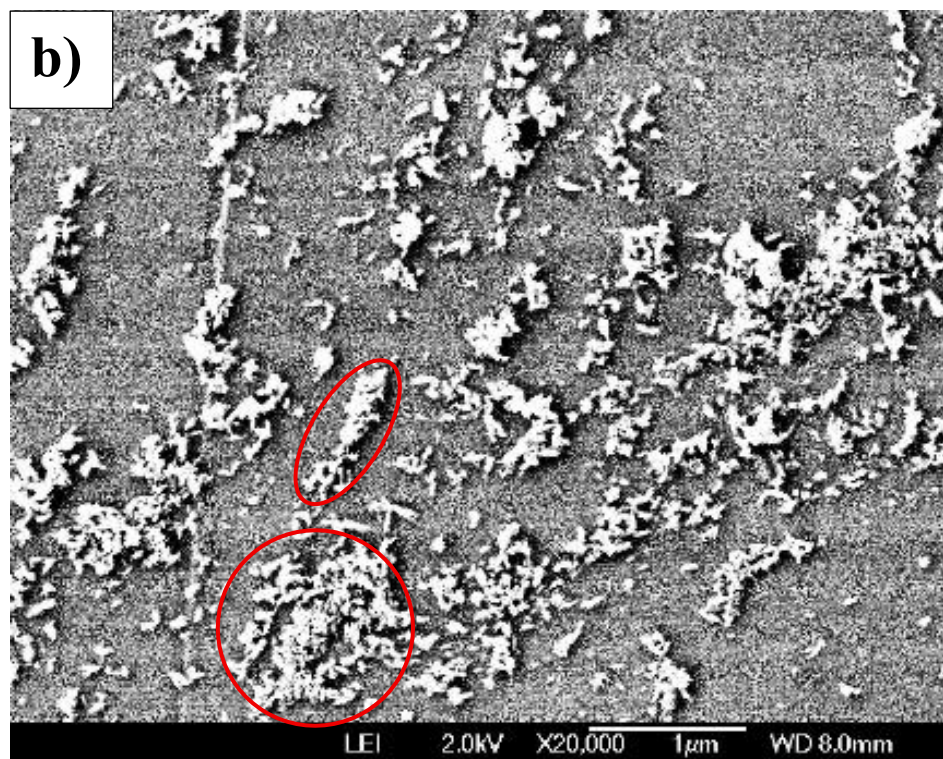


Figura 9 – Imágenes SEM de la película SiOC-Ca un sustrato de silicio a 20 días de crecimiento de HAp

3.2. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL MEDIANTE EDS DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp.

La caracterización de EDS fue realizada sobre sustratos de silicio; en la **Figura 10**, se presenta el espectro EDS obtenido de la película de SiOC obtenida solo con TEOS, en esta gráfica se puede ver que la especie que presenta una mayor intensidad y por lo tanto un mayor contenido porcentual en la película es el oxígeno con un 45% en peso, seguido del silicio con un 28% en peso y finalmente el carbono con un 7.45% en peso; en la **Tabla 1** se muestran los valores en porcentaje en peso como los porcentajes atómico de los elementos que componen a nuestra película.

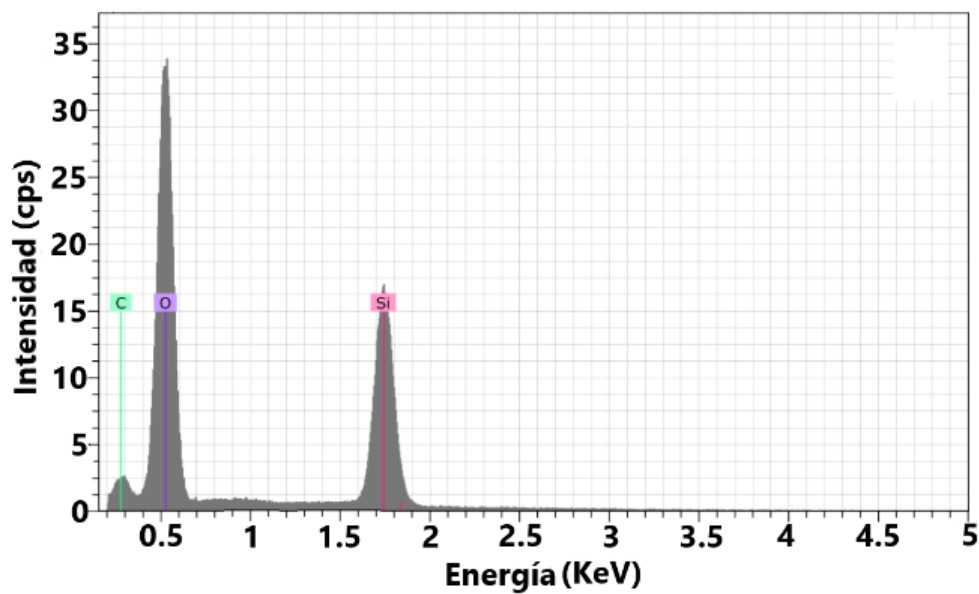


Figura 10 – Espectro EDS de películas de SiOC depositadas usando únicamente TEOS

SiOC					
% en peso			% atómico		
Si	O	C	Si	O	C
28	45	7.45	25	69	5.2

Tabla 1 – Análisis composicional para las películas SiOC

En la **Figura 11** se presenta una gráfica representativa del análisis EDS de la película SiOC-Ca. De esta gráfica podemos observar que, nuevamente, el oxígeno es la especie química con mayor presencia en las películas; incluso, el porcentaje es ligeramente mayor, posiblemente debido a la presencia de calcio, aunque muy pequeña, está presente en la película; aunque el conteo es significativo, es posible debido por el carbono ya que $K\alpha$ del carbono es $\sim 0.28\text{keV}$, y del calcio esta entre $\sim 0.34\text{-}0.35\text{keV}$ esto puede producir atenuación y dificulta su deconvolución (Seddio et al. 2023); en la **Tabla 2** se muestra el registro de los porcentajes en peso y los porcentajes atómicos de los elementos que componen la película.

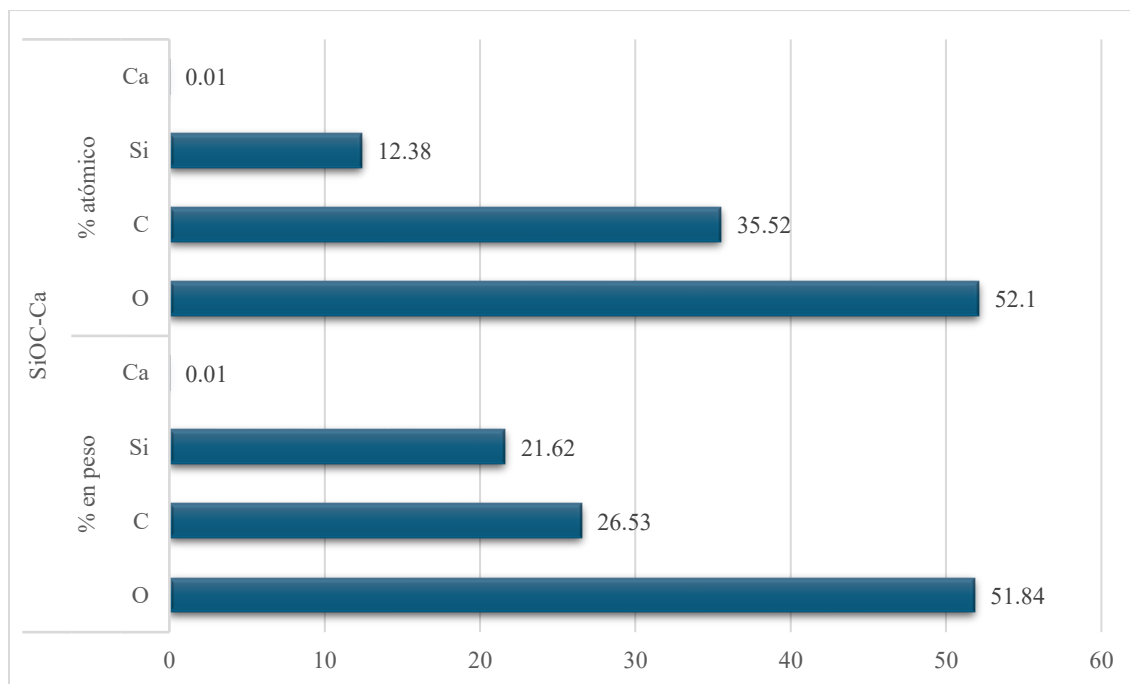


Figura 11 – Gráfica representativa EDS de películas de SiOC-Ca depositadas usando CaSiO_3 y TEOS

SiOC-Ca							
% en peso				% atómico			
O	C	Si	Ca	O	C	Si	Ca
51.84	26.53	21.62	0.01	52.10	35.52	12.38	0.01

Tabla 2 – Análisis composicional de la película SiOC-Ca

En la **Figura 12**, es la gráfica obtenida de los resultados de la película de SiOC-Ca después de estar en solución de HAp por 10 días, podemos observar los elementos de silicio, oxígeno, carbono, calcio y fósforo.

En este gráfico se muestra el porcentaje en peso, podemos observar en el gráfico una cantidad pequeña de fósforo, nos indica que puede existir un crecimiento sobre la película, también se

nota el aumento de calcio, ya que la hidroxiapatita también hace aporte de este elemento, observamos el aumento de silicio, mientras que los demás elementos han decrecido. En la **Tabla 3** se muestra el registro de los porcentajes en peso y los porcentajes atómicos de los elementos que componen la película.

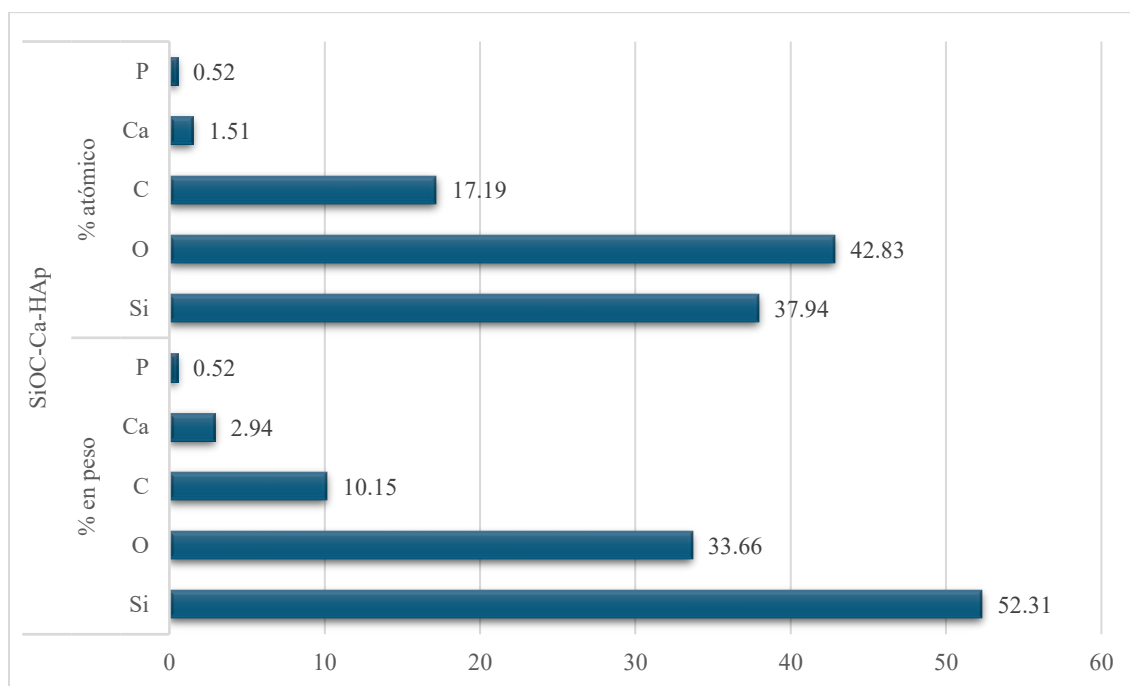


Figura 12 – Gráfica representativa EDS de la película SiOC-Ca-HAp 10 días

SiOC-Ca-HAp									
% en peso					% atómico				
Si	O	C	Ca	P	Si	O	C	Ca	P
52.31	33.66	10.15	2.94	0.52	37.94	42.83	17.19	1.51	0.52

Tabla 3 – Análisis composicional de la película SiOC-Ca-HAp 10 días

En la **Figura 13**, es la gráfica obtenida de los resultados de la película de SiOC-Ca después de estar en solución de hidroxiapatita por 15 días; podemos observar los elementos de silicio, oxígeno, carbono, calcio y fósforo.

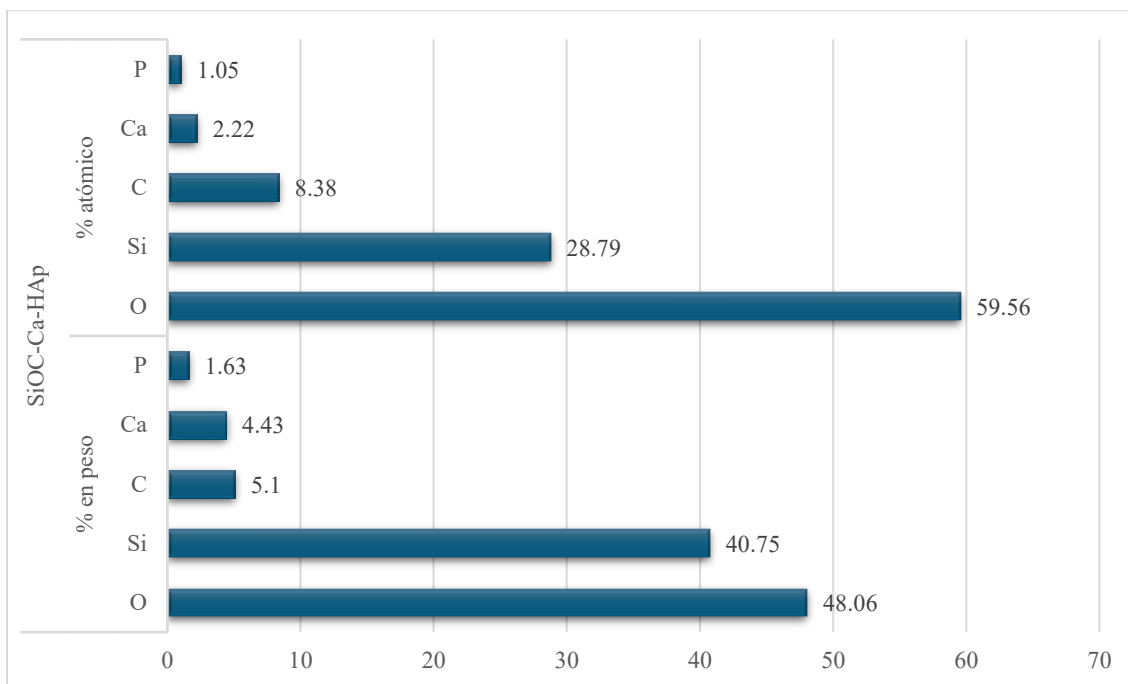


Figura 13 – Gráfica representativa EDS de la película SiOC-Ca-HAp 15 días

SiOC-Ca-HAp									
% en peso					% atómico				
O	Si	C	Ca	P	O	Si	C	Ca	P
48.06	40.75	5.10	4.43	1.63	59.56	28.79	8.38	2.22	1.05

Tabla 4 – Análisis composicional de la película de SiOC-Ca-HAp 15 días

En este gráfico se muestra el porcentaje en peso; podemos observar en él el aumento del elemento fósforo, con ello podemos suponer un crecimiento de la hidroxiapatita sobre la película, también se nota el aumento de calcio, mientras que el silicio y oxígeno han tenido un aumento en su porcentaje, observamos cómo disminuyó el carbono en la muestra. En la **Tabla 4** se muestra el registro de los porcentajes en peso y los porcentajes atómicos de los elementos que componen la película.

La **Figura 14** es la gráfica obtenida de los resultados de la película de SiOC-Ca después de estar en solución de hidroxiapatita por 20 días, podemos observar los elementos de silicio, oxígeno, carbono, calcio y fósforo.

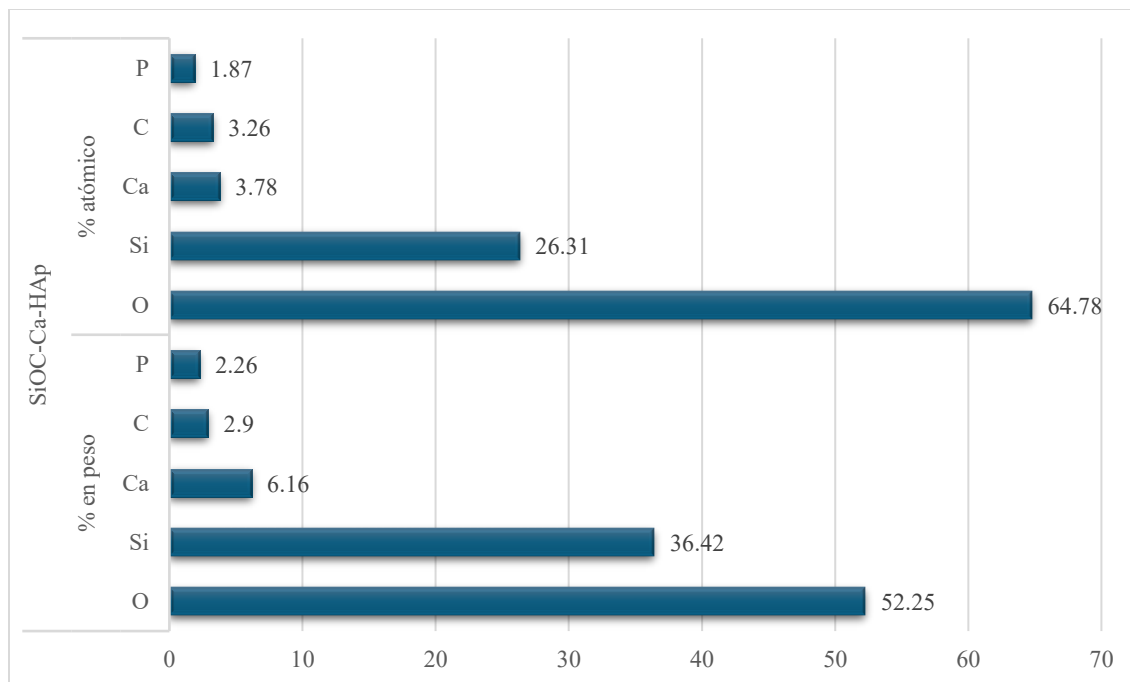


Figura 14 – Gráfica representativa EDS de la película SiOC-Ca-HAp 20 Días

SiOC-Ca-HAp									
% en peso					% atómico				
O	Si	Ca	C	P	O	Si	Ca	C	P
52.25	36.42	6.16	2.90	2.26	64.78	26.31	3.78	3.26	1.87

Tabla 5 – Análisis composicional de la película de SiOC-Ca-HAp 20 días

En este gráfico se muestra el porcentaje en peso, podemos observar una cantidad pequeña de fósforo como de carbono, sin embargo, observamos una cantidad de calcio mayor comparada con las muestras anteriores, también observamos que tanto oxígeno como silicio quedan en porcentaje igual a la muestra anterior. En la **Tabla 2** se muestra el registro de los porcentajes en peso y los porcentajes atómicos de los elementos que componen la película.

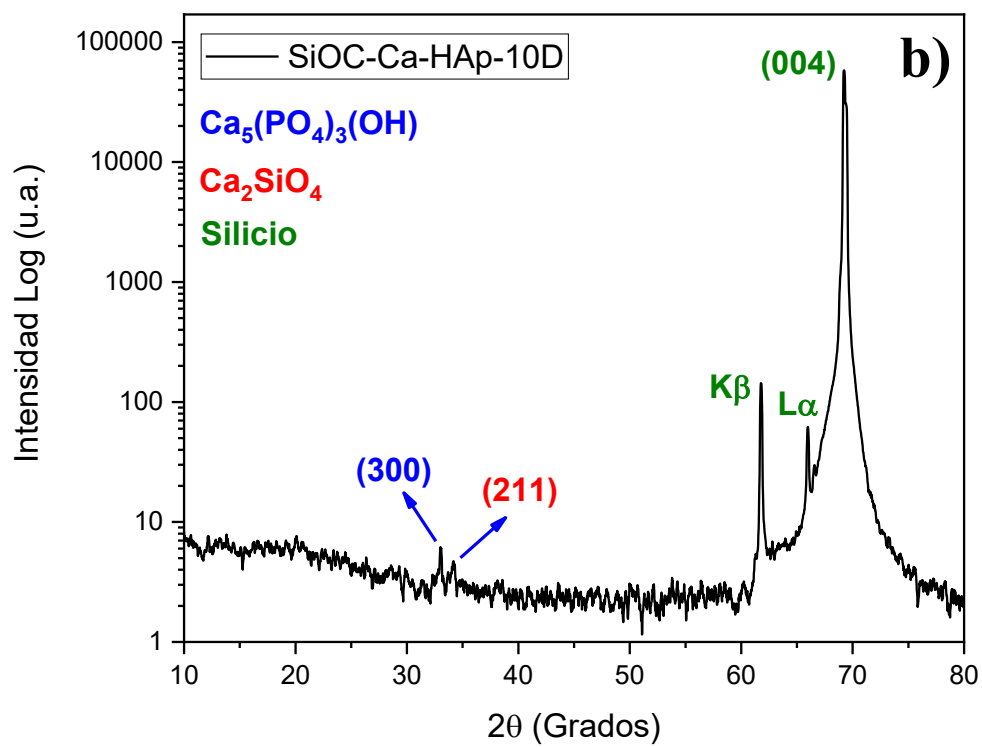
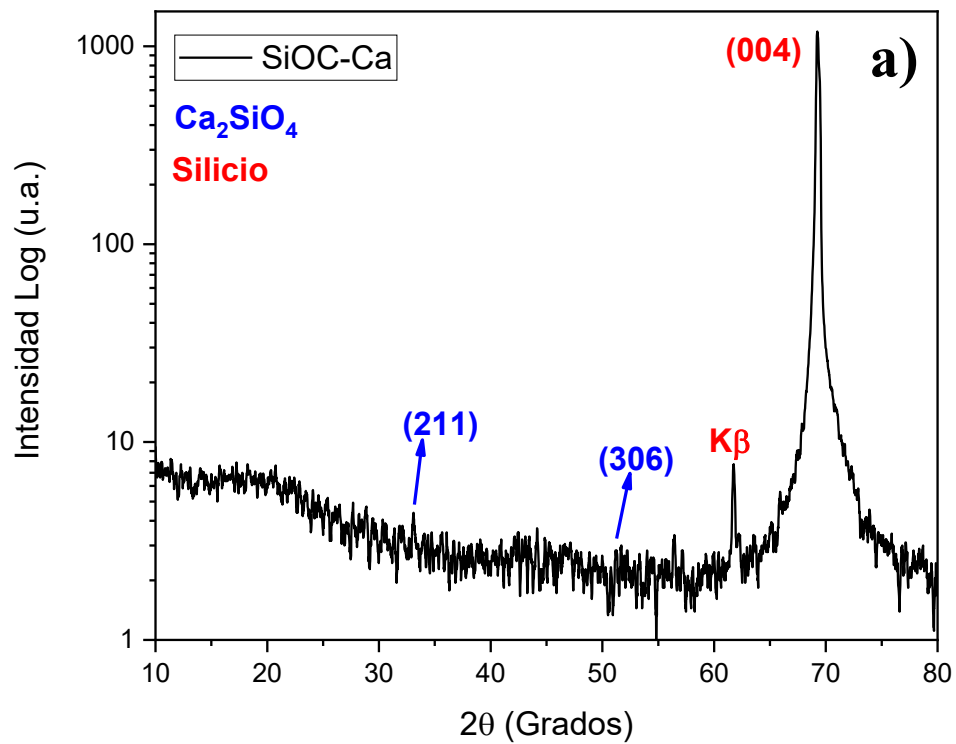
3.3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE XRD DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp

Las caracterizaciones fueron realizadas sobre sustratos de silicio; en la **Figura 15** se presentan los difractogramas XRD de las películas de SiOC-Ca y SiOC-Ca-HAp. En la **Figura 15a)**, es posible observar la presencia de los planos (211), (306), (004) y $K\beta$, los cuales corresponden al silicato de calcio (Ca_2SiO_4) de Yu et al. (Springer, 2020) y al silicio (Si) de Cortazar Martínez (INAOE, 2015), respectivamente.

La **Figura 15b)** muestra el difractograma XRD de la película SiOC-Ca con hidroxiapatita (HAp) con un tiempo en solución de 10 días. Como podemos observar de esta figura, en dicha muestra se encuentran presentes el plano cristalográfico (300) correspondiente a los fosfatos de calcio de la HAp de Martínez-Valencia et al. (SciELO México, 2008); el (211) y (004) corresponden a Ca_2SiO_4 y Si, como en la **Figura 15a)**.

Para la **Figura 15c)**, es la muestra con un tiempo de depósito de 15 días; es posible observar el plano cristalino (300) como en la **Figura 15b)** que corresponde a los fosfatos de calcio de la HAp; los planos cristalográficos (211) y (306) corresponden a la especie de Ca_2SiO_4 y el plano cristalográfico (004) propio del Si. Ca_2SiO_4

Finalmente, en la **Figura 15d)**, es la muestra con un tiempo en solución de 20 días; se puede observar la presencia de los planos (026), (211) y (306) correspondientes al silicato de calcio (Ca_2SiO_4) de Yu et al. (Springer, 2020), y los planos de HAp como del Si, siguen presentes. Los cambios observados en la figura **15d)** corroboran que efectivamente la HAp está siendo depositada sobre la superficie del sustrato de SiOC-Ca.



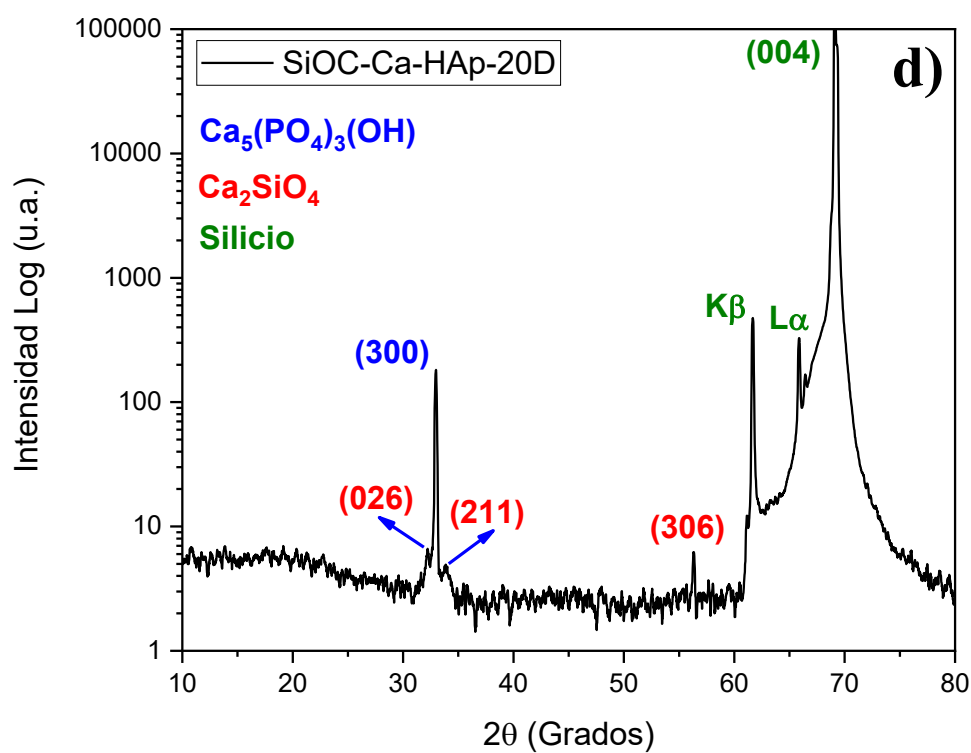
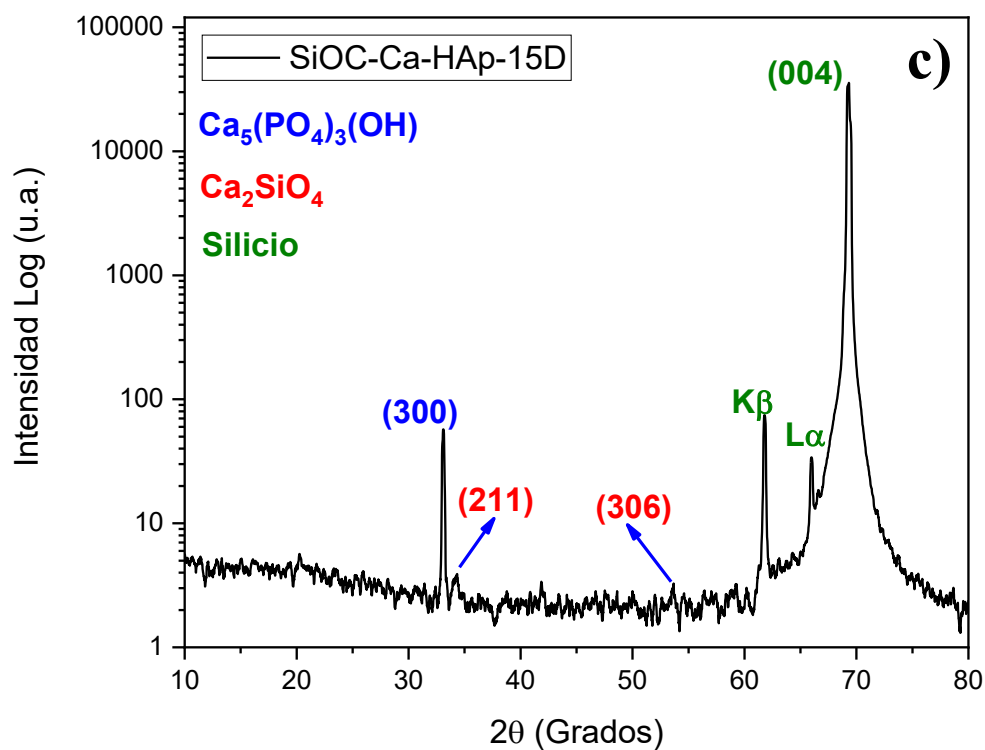


Figura 15 – Espectros de XRD, **a)** película de SiOC-Ca, películas de SiOC-Ca-HAp en solución por **b)** 10 días, **c)** 15 días y **d)** 20 días

3.4. CARACTERIZACIÓN COMPOSICIONAL MEDIANTE XPS DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp.

Se realizó caracterización de XPS sobre sustratos de vidrio Corning, con el fin de verificar la composición de nuestras películas, tanto de la película crecida con átomos de calcio, así como la película con crecimiento de hidroxiapatita.

En la **Figura 16**, se muestra el espectro XPS de baja resolución de una muestra representativa de SiOC-Ca. En esta imagen es posible observar la presencia de oxígeno (1s) en $\sim 530\text{eV}$, carbono (1s) en $\sim 280\text{eV}$, silicio (2p) en $\sim 99\text{eV}$ y (2s) en $\sim 102\text{eV}$, calcio (2p) en $\sim 340\text{eV}$ y (2s) en $\sim 427\text{eV}$, los picos dobles de estos últimos elementos nos corroboran la presencia en la película; los picos de tungsteno que observamos son debido a una contaminación dada por la degradación del filamento utilizado en el depósito de estas películas.

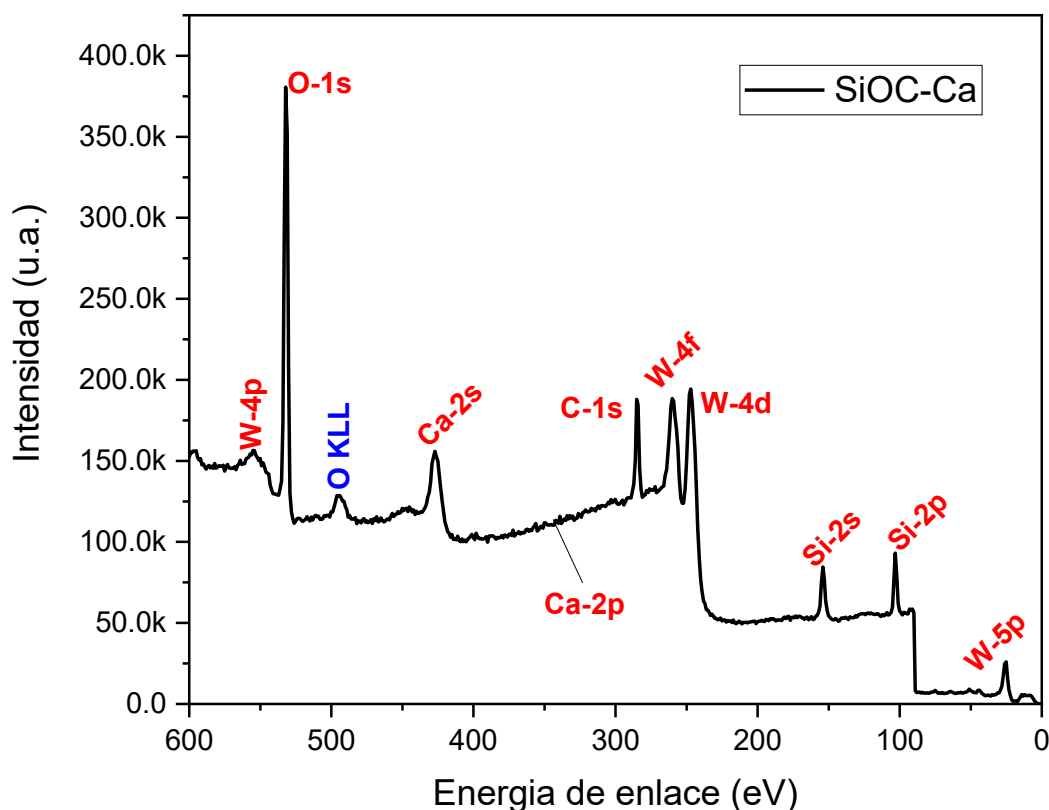
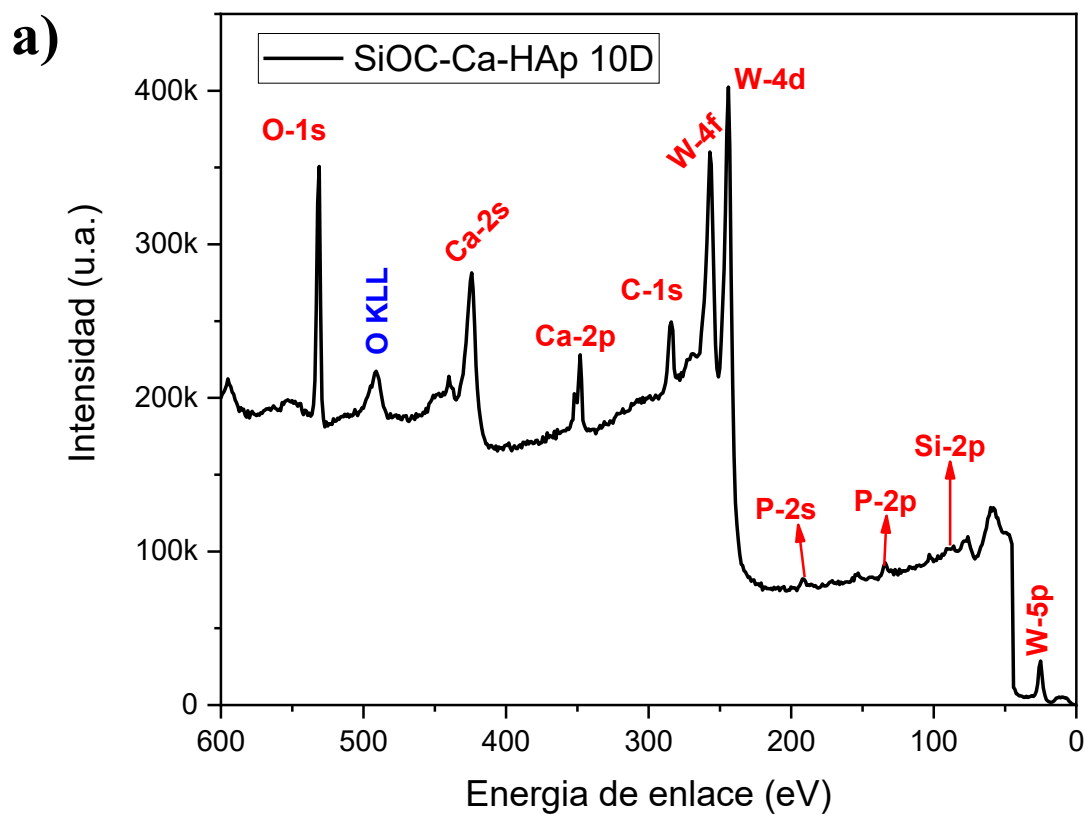


Figura 16 – Espectro XPS de película SiOC-Ca

En la **figura 17a)** se muestra el espectro de baja resolución de la película de SiOC-Ca después de estar en solución de HAp con un tiempo de depósito de 10 días. De esta figura, podemos observar la presencia de oxígeno (1s), calcio (2p, 2s), carbono (1s), silicio (2p) y fósforo (2p, 2s), éste último, aunque se encontró en pequeñas intensidades su presencia y pico doble es un indicativo de que efectivamente se está depositando HAp sobre la superficie de la película de SiOC-Ca ya que el fósforo forma parte de la composición química de la HAp.



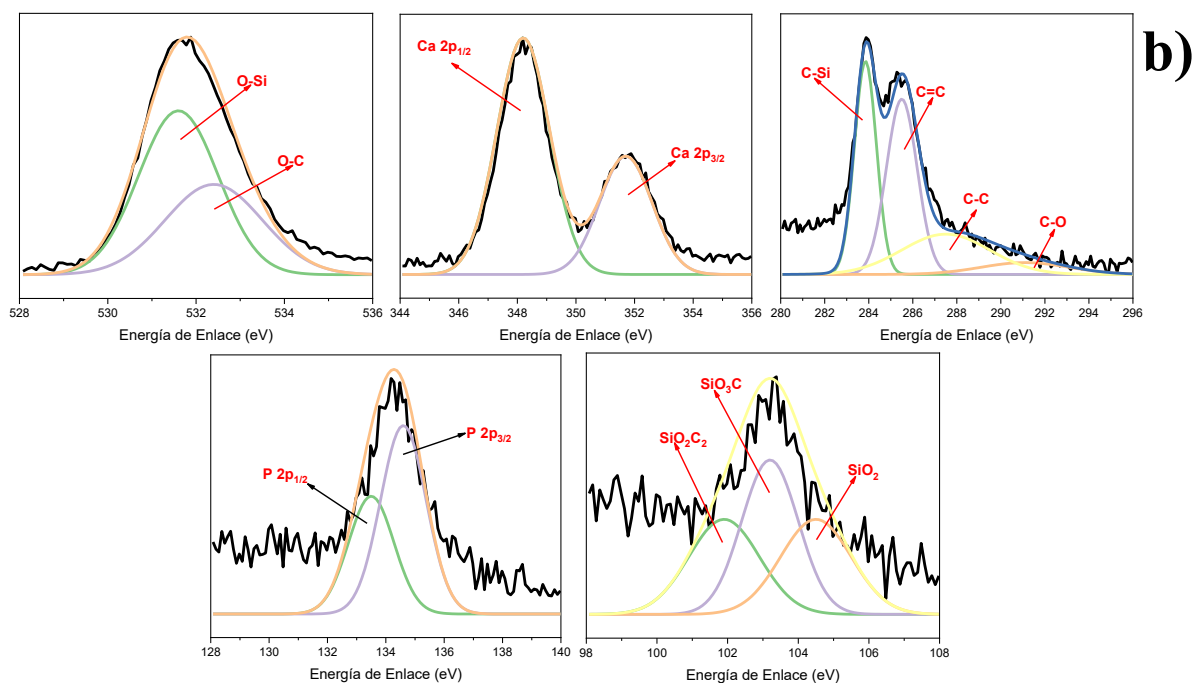


Figura 17 – Espectros XPS de *baja* (a) y *alta* (b) resolución para la muestra de SiOC-Ca-HAp con un tiempo de depósito de 10 días.

La presencia de las especies antes mencionadas se puede observar con mayor claridad en las deconvoluciones realizadas a los espectros XPS de alta resolución (**Figura 17b**). En dicha figura es posible observar con mayor claridad la presencia de Ca-2p que no había sido observada anteriormente en la **Figura 16**, además de las especies de Si, O, C y P, las cuales son un indicativo de que efectivamente se ha depositado una película de HAp sobre la superficie de SiOC.

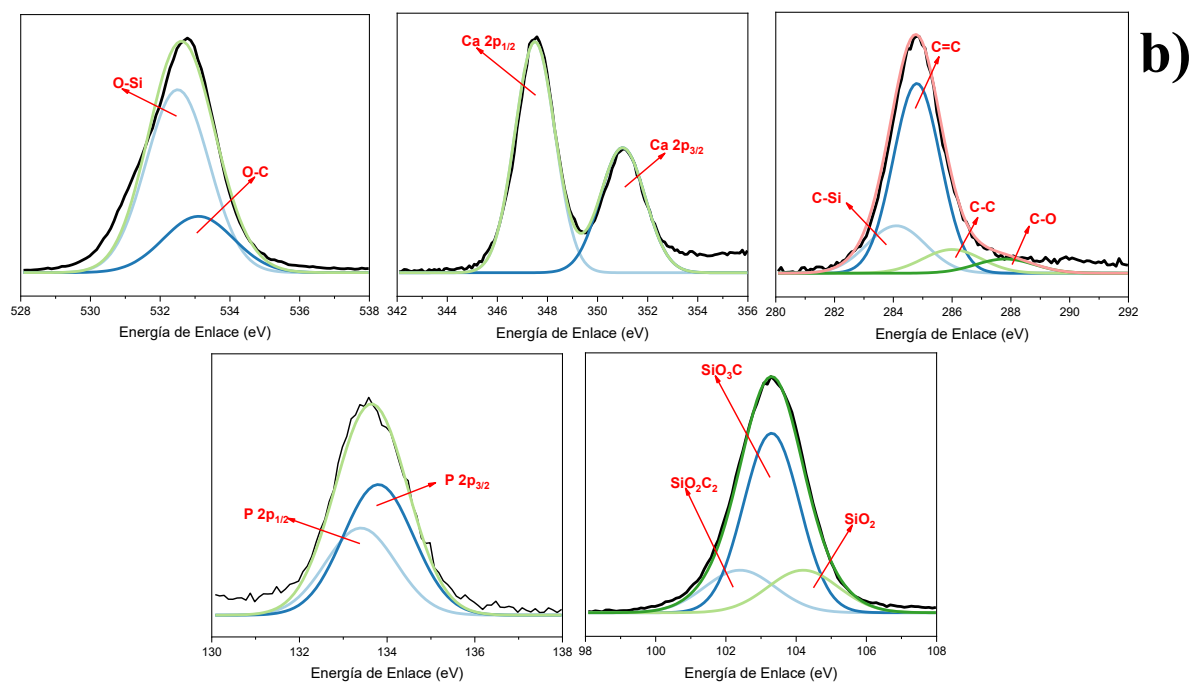
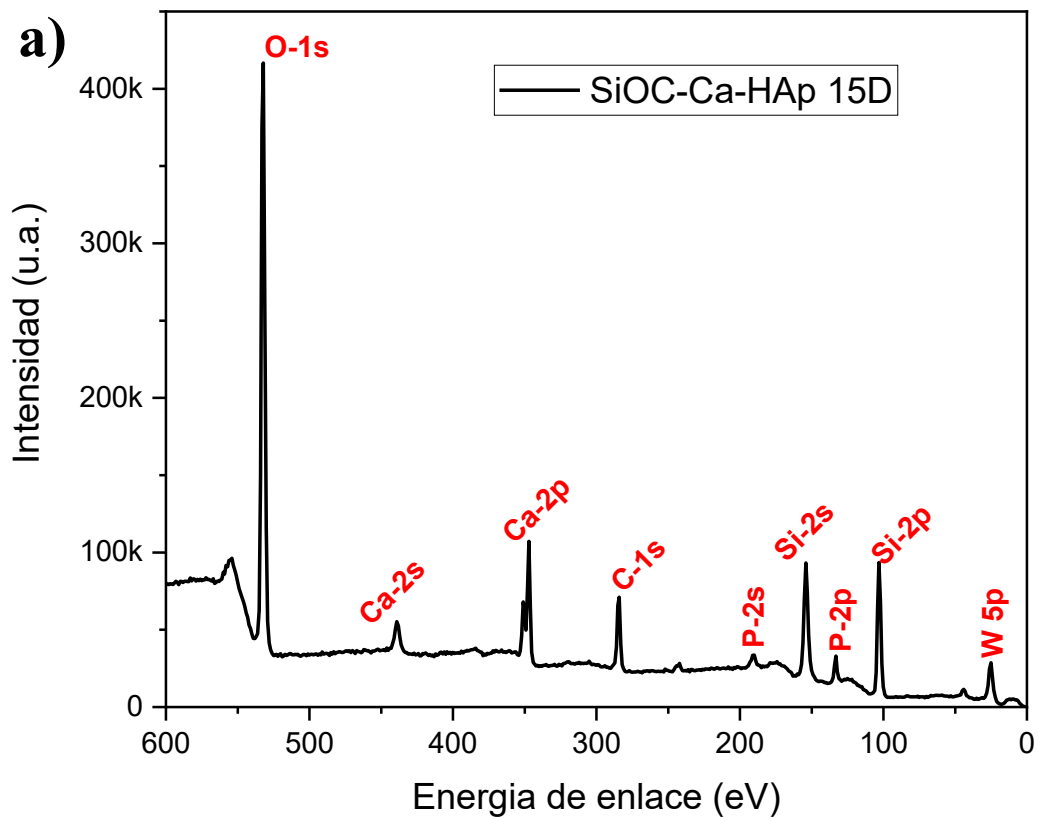
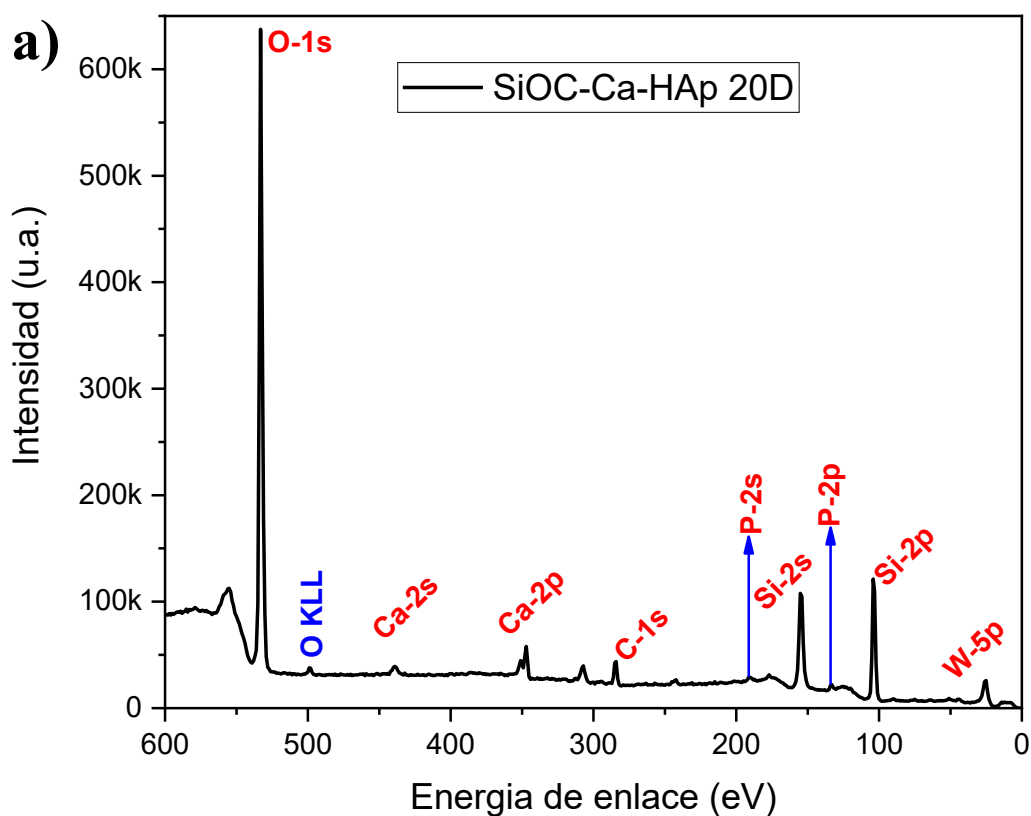


Figura 18 – Espectros XPS de *baja* (a) y *alta* (b) resolución para la muestra de SiOC-Ca-HAp con un tiempo de depósito de 15 días.

En el espectro XPS mostrado en la **Figura 18a)** se puede observar un ligero incremento en la intensidad de los elementos de Si, O, Ca, C y P, para la muestra obtenida a 15 días de depósito de HAp, respecto a los presentados en la **Figura 17a)**. Este incremento de la intensidad de las especies presentes en la muestra podría deberse a un mayor espesor de la película de HAp, la cual, como se mencionó anteriormente, fue depositada durante 15 días. La presencia de las especies antes mencionadas se puede observar con mayor claridad en las deconvoluciones realizadas a los espectros XPS de alta resolución (**Figura 18b)**).



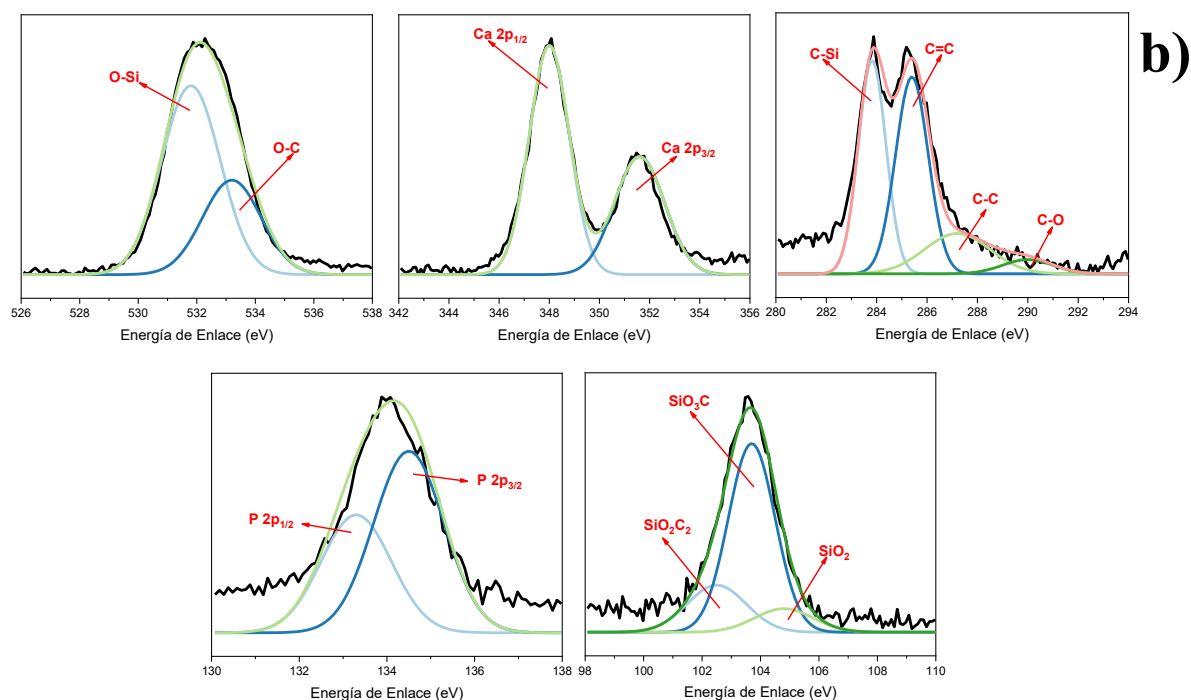


Figura 19 – Espectros XPS de *baja (a) y alta (b) resolución* para la muestra de SiOC-Ca-HAp con un tiempo de depósito de 20 días.

En la **Figura 19a) y b)** se muestran los espectros XPS de baja y alta resolución para las muestras de SiOC-Ca-HAp obtenidas a un tiempo de depósito de 20 días. Desde esta figura se puede observar nuevamente un ligero incremento del oxígeno y una ligera disminución de calcio y carbono respecto a los encontrados en la **Figura 17a)**. La disminución de estas especies podría estar relacionado con el incremento del espesor de la película de HAp, lo cual al tener un mayor espesor 3 μ m (10 días) a 20 μ m (30 días) [63], los haces de electrones del XPS sólo detectarían las especies superficiales pertenecientes a la HAp lo que daría lugar a una menor detección de las especies pertenecientes a la superficie de la película de SiOC-Ca. Por otra parte, el fósforo y el silicio se mantuvieron en intensidad constante. En la **Figura 19b)** se tienen espectros XPS de alta resolución que se han deconvoluido para saber la aportación de cada elemento.

3.5. FOTOLUMINISCENCIA DE PELÍCULAS DE SiOC-Ca Y SiOC-Ca-HAp

Las caracterizaciones se realizaron sobre sustratos de vidrio Corning; en la **Figura 20** se muestra el espectro de fotoluminiscencia de las películas de SiOC-Ca y SiOC-Ca-HAp depositadas a los 10, 15 y 20 días, respectivamente. En esta figura que podemos observar tres contribuciones principales, la primera en aproximadamente 390 nm, la cual corresponde a una emisión en la región ultravioleta, la segunda de menor intensidad en aproximadamente 513 nm, la cual se encuentra en la región verde del espectro visible y la tercera con una intensidad intermedia en aproximadamente 700 nm, la cual corresponde a la región roja del espectro visible.

Es interesante observar desde la **Figura 20** que la presencia de la HAp no provoca ningún corrimiento en los máximos de emisión, sino que incrementa la intensidad de estos. Este comportamiento podría estar asociado al intercambio superficial de iones de oxígeno favoreciendo los defectos relacionados con esta especie en el sustrato de SiOC-Ca, lo que explicaría el incremento de la cantidad de oxígeno observado en los espectros XPS de las **Figuras 17a), 18a) y 19a).**

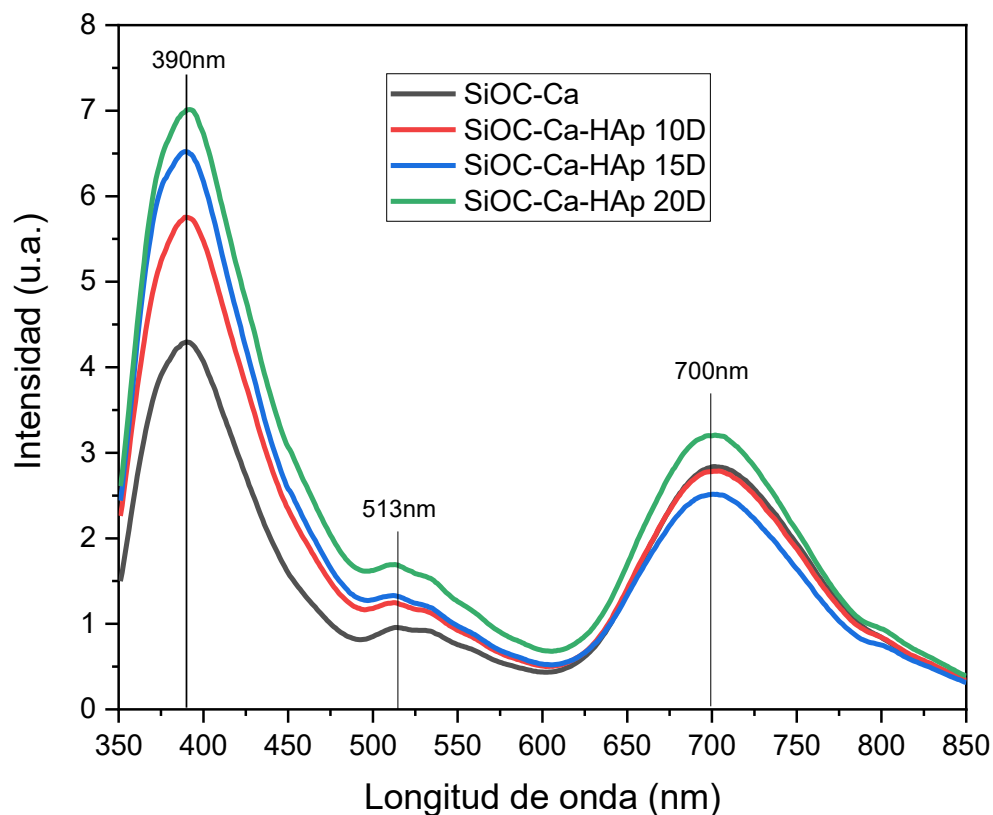


Figura 20 – Espectro de fotoluminiscencia de las muestras de SiOC-Ca y SiOC-Ca-HAp

Los resultados obtenidos sugieren que el crecimiento de hidroxiapatita (HAp) influye significativamente en las propiedades fotoluminiscentes del material, especialmente en la región ultravioleta y roja del espectro visible.

Con estos resultados de fotoluminiscencia, la emisión en ultravioleta ($\sim 390\text{nm}$) podría estar asociada con defectos en la estructura del material, la emisión verde ($\sim 515\text{nm}$) puede ser causada por transiciones electrónicas o por la influencia del calcio, y la emisión que se observa a $\sim 700\text{nm}$, en esta longitud de onda podría indicar una mayor eficiencia de emisión en la región roja del espectro visible, potencialmente debido a una mayor concentración de calcio.

En la **Figura 21**, se muestra la deconvolución del espectro de mayor intensidad de la muestra SiOC-Ca-HAp obtenida a un tiempo de depósito de 20 días. En esta figura podemos observar la contribución que se encuentra en estas regiones, sobresaliendo la emisión en ultravioleta y violeta.

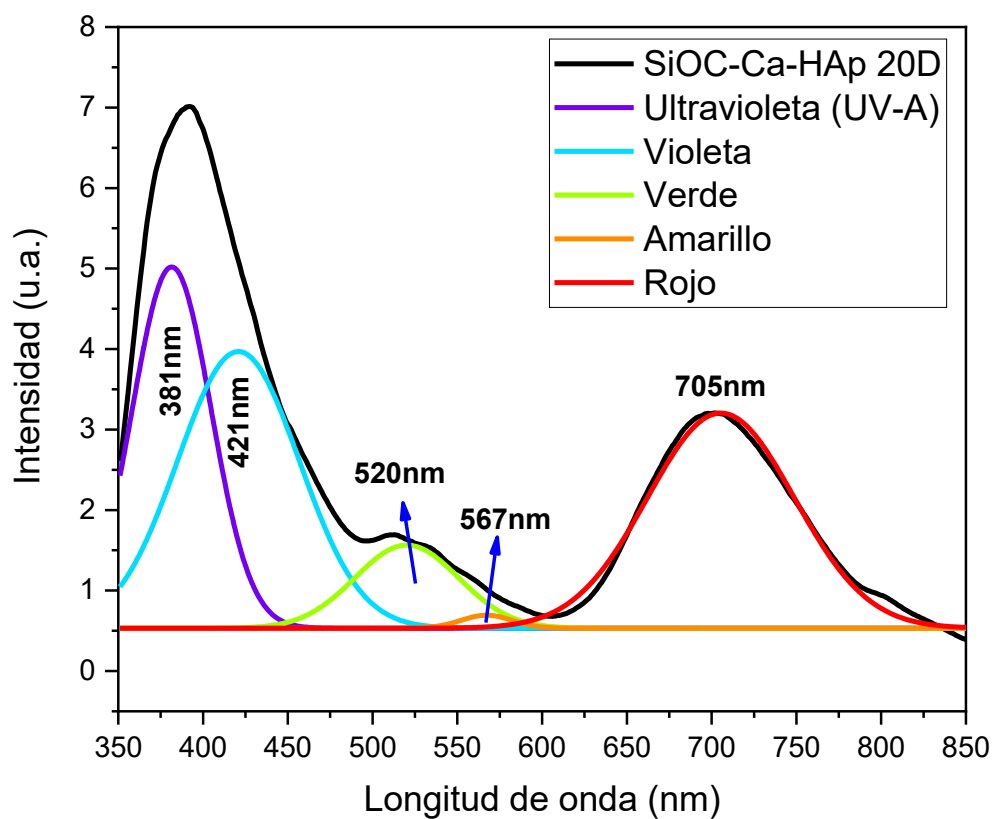


Figura 21 – Deconvolución espectro de fotoluminiscencia

CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES

En este trabajo, se obtuvieron películas de SiOC y SiOC-Ca por la técnica HWCVD utilizando TEOS y CaSiO_3 ; además, se realizó un crecimiento de HAp sobre las películas de SiOC-Ca para comprender cómo afectan las propiedades ópticas a las películas. De esta investigación, las conclusiones son las siguientes.

Es factible obtener películas de SiOC y SiOC-Ca empleando TEOS y CaSiO_3 como fuentes de átomos de silicio, oxígeno, carbono y calcio mediante la técnica HWCVD. Asimismo, la incorporación de calcio facilitó el crecimiento de HAp sobre su superficie.

A través de las imágenes SEM, se pudo examinar la morfología superficial del crecimiento de la HAp sobre la película de SiOC-Ca y cómo evoluciona la morfología en función del tiempo de depósito de la HAp.

En los patrones XRD, encontramos los planos característicos de Si, HAp, CaSiO_3 , que son los representativos de estos elementos, por lo que podemos sugerir que la película tiene una estructura semicristalina, porque la estructura del SiOC es amorfa.

Con los espectros XPS, corroboramos la presencia de calcio, oxígeno, carbono y silicio en las películas depositadas; también pudimos observar la presencia de fósforo debido al crecimiento de hidroxiapatita sobre las películas de SiOC-Ca.

El cambio de la intensidad de PL parece ser que está relacionado con el contenido de Ca en la película y posiblemente con defectos de oxígeno, los cuales son favorecidos cuando el espesor de la película de HAp incrementa

TRABAJO A FUTURO

- Crecimiento de HAp a diferentes temperaturas (30°, 40°, 50° C) y estudiar el comportamiento del crecimiento sobre las películas.
- Mejorar y modificar la base de teflón para poder tener agitación continua en la solución de metanol y HAp, para evitar sedimentación en la solución.
- Buscar otras opciones de precursores para obtener películas de SiOC conteniendo átomos de Mg y Ca, y así obtener películas con una mejor superficie activa.
- Modificar y mejorar el sistema para tener un depósito de la película en los sustratos con mejor superficie activa.

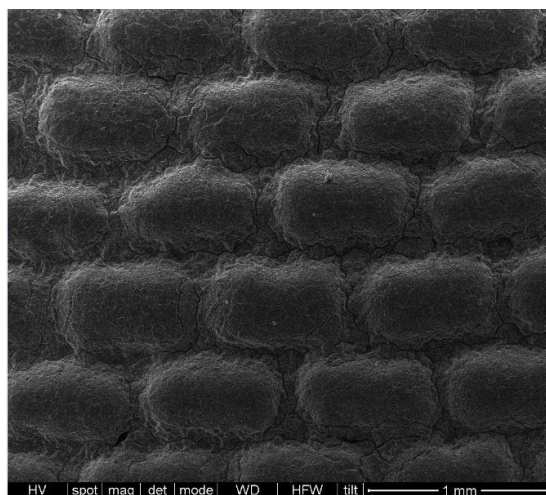
APÉNDICE

SEM

La microscopía electrónica se fundamenta en el barrido de un haz de electrones sobre la muestra, los cuales interactúan con ella generando distintos tipos de señales que son captadas por detectores. Posteriormente, la información registrada por los detectores se transforma para producir una imagen de alta definición, con una resolución comprendida entre 0.4 y 20 nanómetros. En conclusión, se obtiene una imagen de alta resolución de la topografía superficial de la muestra.

Con esta técnica es posible estudiar diversos tipos de materiales (más adelante se mostrará que su preparación no es idéntica en todos los casos):

- **Metales:** acero, aluminio, titanio, cobre, metales preciosos, aleaciones, ...
- **Cerámicas:** vidrio, hormigón, alúmina, zirconio, carburo, piedra, porcelana...
- **Polímeros:** termoplásticos como PP, PE, Nylon; termoestables como melamina, poliamidas; elastómeros como goma, silicona; ...
- **Composites:** fibra de carbono, fibra de vidrio, grafito, composites cerámicos, resinas
- **Orgánicas:** algodón, madera, bacterias, células, ...



Los microscopios electrónicos de barrido (SEM) cuentan con un filamento que genera un haz de electrones dirigido hacia la muestra. Dichos electrones interactúan con la superficie estudiada y producen diversas señales que son interpretadas por distintos detectores. A partir de esta información es posible obtener datos superficiales relacionados con:

- Forma y topografía
- Textura
- Composición

La interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra se representa en forma de “pera”, como se observa en la imagen inferior. La profundidad de penetración depende del voltaje de aceleración (kV) utilizado; de manera estándar, se alcanza una penetración de aproximadamente 1–5 micras.

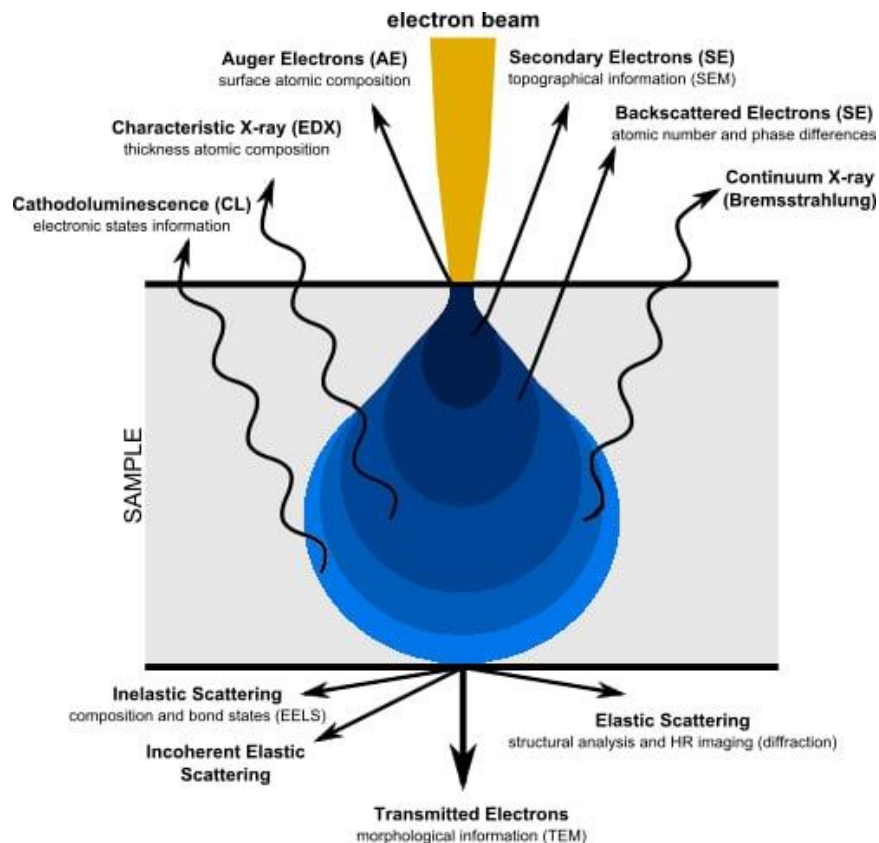


Imagen 1 – Interacción haz electrones con la muestra, modelo ‘pera’

DETECTORES EN UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Detector de electrones secundarios (SE)

Registra la energía proveniente de los electrones secundarios generados en el material por la interacción con el haz de electrones. Estos aportan información sobre la textura y la topografía más superficial, al originarse en la capa externa (la región más cercana a la superficie en la “pega” de interacción).

Detector de electrones retrodispersados (BSE)

Registra la energía proveniente de los electrones retrodispersados (segunda capa de la “pega”). Aunque ofrece menor resolución superficial, es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie y, por tanto, a la composición. Se observa un contraste en tonos de gris según el peso atómico: los elementos más pesados aparecen más claros, ya que emiten mayor energía y generan un mayor brillo.

Detector de Rayos X (EDX, EDS o EDAX)

Este detector registra la energía proveniente de los rayos X generados en la superficie (tercera capa de la “pega”), los cuales son característicos de cada elemento presente en la muestra, aportando información sobre su composición elemental. A diferencia de los BSE, proporciona datos de un mayor volumen de la muestra y permite conocer de manera semicuantitativa la composición superficial. Los análisis EDX pueden realizarse en un punto específico de la superficie o en un área determinada. Cuando se aplica sobre un área, es posible obtener un mapa de distribución de los diferentes elementos presentes, representando cada uno con un color distinto. Un ejemplo de este tipo de representación se muestra en la imagen de uno de nuestros proyectos más abajo.

Detector de Rayos X (WDS)

Similar al EDX, pero en lugar de recibir la energía de todos los rayos X a la vez, únicamente mide la señal que genera un solo elemento. Se trata de una técnica más lenta pero más sensible y precisa.

Detector de electrones retrodispersados difractados (BSED)

Este detector recibe la energía de los electrones difractados por la superficie que cumplen la ley de Bragg y aportan información de la estructura cristalina de la muestra.

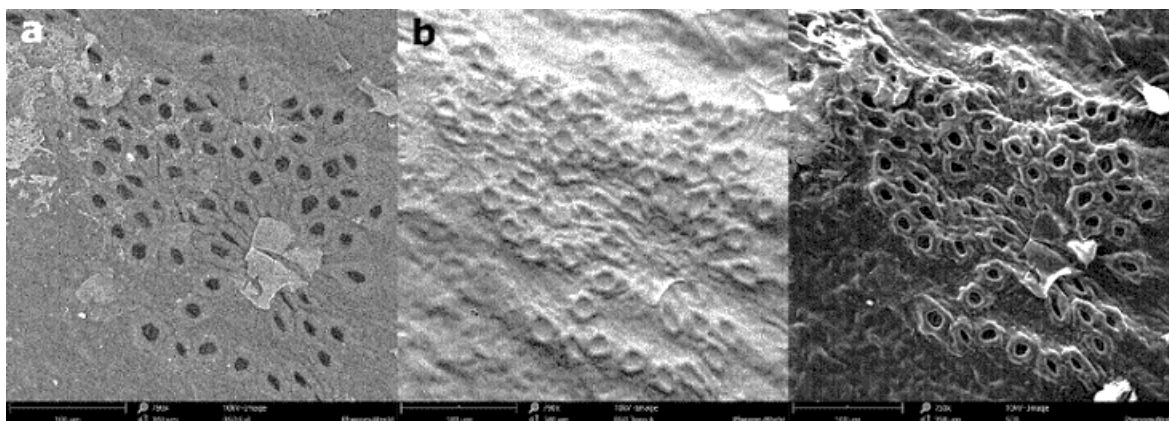


Imagen 2 – Izq. Detector SE; Dcha. Detector BSE

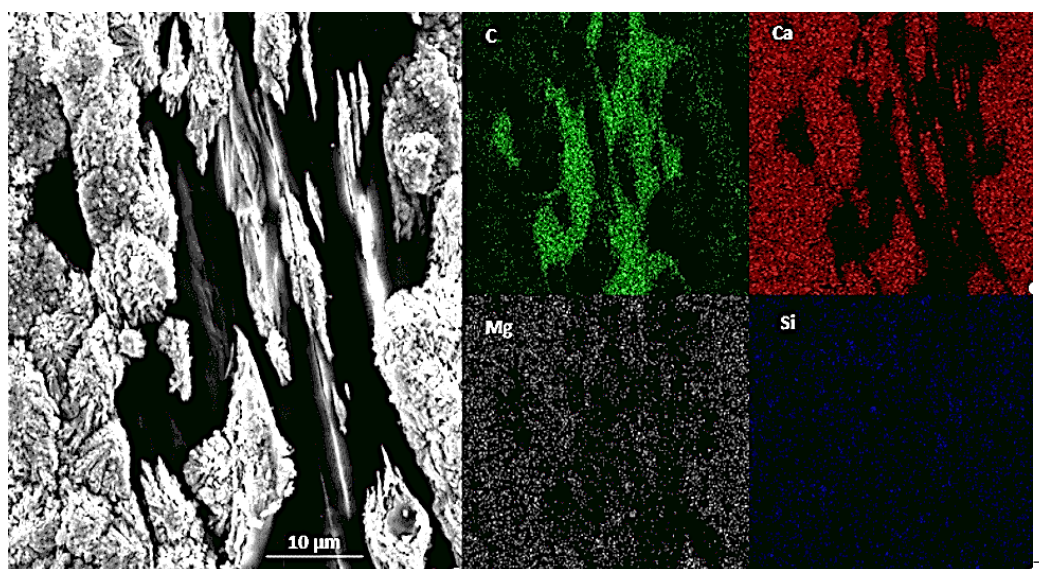


Imagen 3 – EDX con microscopio FEI

Tipos de microscopía electrónica de barrido según fuente

FE-SEM (Field Emission SEM's o SEM de emisión de campo)

Son la evolución y poseen como fuente de electrones un cañón de emisión de campo para proporcionar los haces de electrones de alta y baja energía. Al ser estos haces muy focalizados, permiten una mejor resolución.

Dual Beam o FIB-SEM (Microscopio de Doble Haz o Focused Ion Beam SEM's o SEM de Iones Focalizados)

Posee dos columnas, una de iones y otra a 52° de electrones. La columna de iones utiliza un haz de iones de Galio (Ga^+). Los iones de Ga^+ son 130.000 más pesados que los electrones por lo que la interacción con la muestra es más fuerte, aunque su penetración es menor. Además, es posible realizar cortes mediante los iones para visualizar las capas internas.

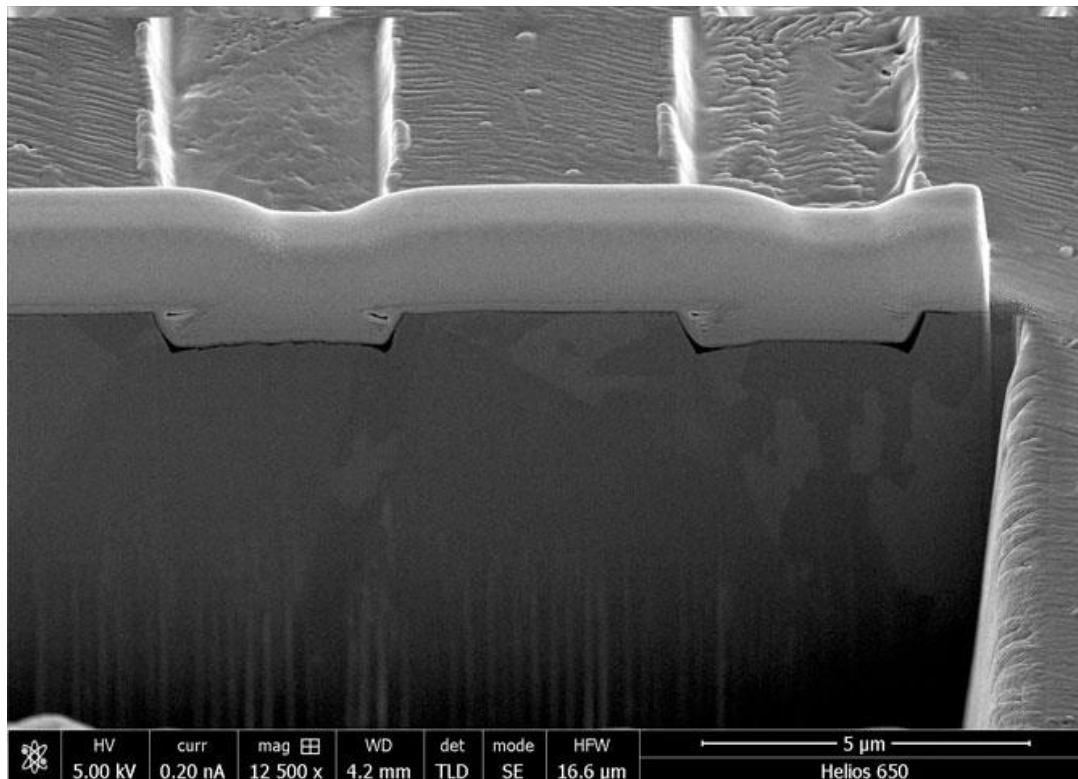


Imagen 4 – Imagen con Dual Beam en la que se realizó un corte por iones

Tipos de microscopía electrónica de barrido según vacío

Según el tipo de vacío existen varios tipos de SEM:

- **Alto vacío SEM:** se necesita que la muestra esté seca y sea conductora. Para las muestras no conductoras, estas se pueden recubrir con una capa de sputtering de carbono o metales.
- **No vacío o environmental SEM (ESEM):** no se necesita preparación de muestra. SE pueden analizar muestras biológicas y no conductoras sin necesidad de recubrir.

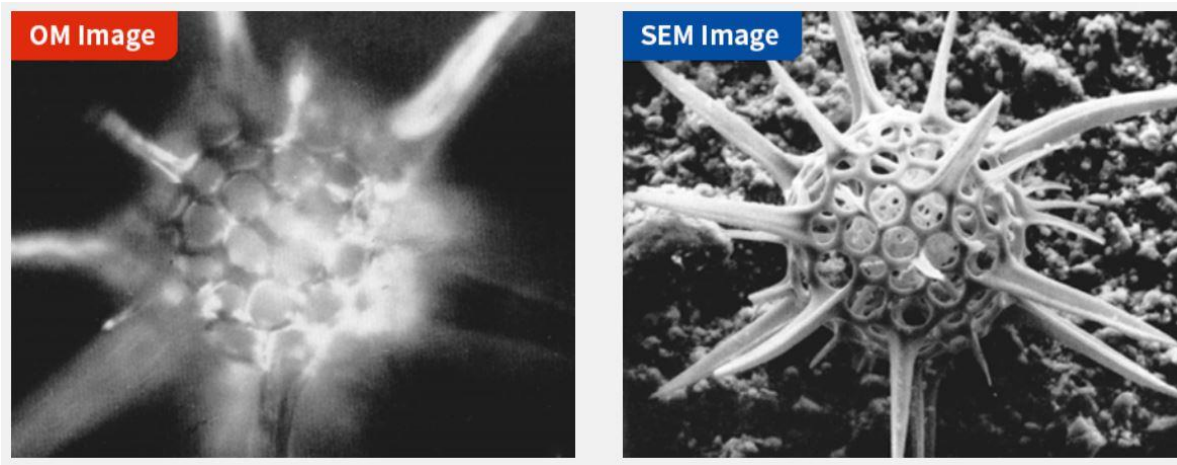


Imagen 5 – Izq. Imagen con microscopio óptico; Dcha. Imagen con SEM con nanoimágenes microscopio.

Ventajas de la microscopía electrónica frente a otras técnicas de caracterización

La microscopía electrónica es una técnica muy útil en la caracterización de materiales ya que se necesita muy poca cantidad de muestra y se trata de una técnica no destructiva (mientras no haya que cortar la muestra para que quepa en el portaobjetos o recubrir), es decir, la muestra no se ve perjudicada y se puede recuperar.

El único requisito que implica la utilización de esta tecnología es que la muestra debe ser conductora, ya que la obtención de la imagen es producto de la interacción de los electrones emitidos por el equipo y la muestra. Si nuestra muestra no es conductora, no hay ningún problema como ya hemos visto, ya que pueden utilizar equipos metalizadores de muestras que depositan por medio de deposición física de vapor una capa de pocos nanómetros de un

elemento conductor, permitiendo de esta forma la obtención de imágenes por microscopía electrónica de barrido y composición a través de EDX. Las imágenes que se obtienen tienen una gran resolución.

Tanto la parte más puramente de imagen como su detector EDX son técnicas no destructivas y de respuesta rápida, por lo que son consideradas potentes herramientas en la caracterización de todo tipo de materiales, ya que nos permiten conocer qué tipo de topología superficial tiene nuestra muestra, sus defectos y su composición con la obtención de una sola imagen.

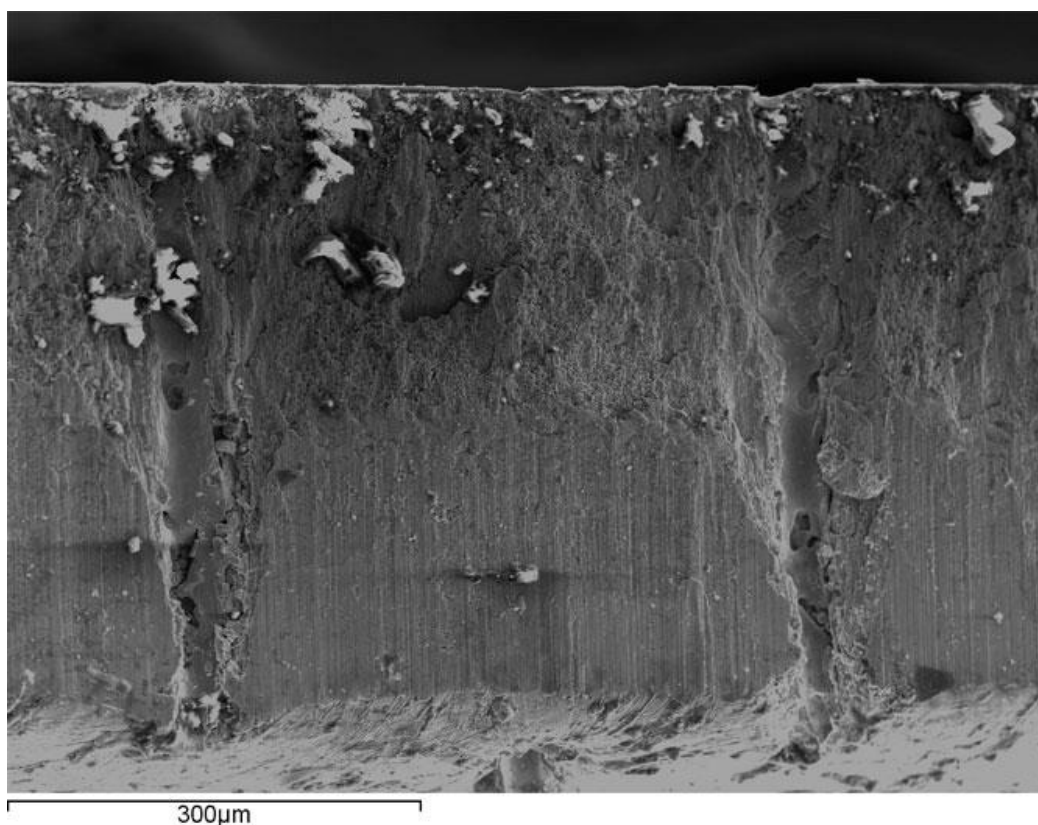


Imagen 6 – Microperforaciones fabricadas por láser y observadas por FESEM

Aplicaciones de la microscopía electrónica de barrido SEM

En ATRIA, la microscopía electrónica es una herramienta ampliamente utilizada y conocida al detalle. Este tipo de técnicas se utilizan en distintos sectores como automoción, construcción, bienes de consumo, retail, defensa, odontología o packaging entre otros.

La microscopía electrónica puede ser utilizada para aplicaciones tan variadas como:

Estudio de contaminantes

Gracias al detector de EDX es posible encontrar contaminantes no deseados en las muestras, que causan problemas de adherencia, pintado o fallos estructurales. Podéis ver un ejemplo de Proyecto que hemos realizado sobre el estudio de contaminantes en pinturas con el que vimos diferencias clave mediante EDX.

Estudio morfológico y estructural

Se trata de la identificación y análisis de las fases cristalinas y transiciones en distintos materiales como metales, polímeros, cerámicas, minerales o composites. Gracias al SEM es posible estudiar el tipo de degradación como fatiga, corrosión, fisuras...

Análisis de competidores

La técnica del SEM también es utilizada para estudiar los productos de la competencia y realizar benchmarking.

Análisis de fallo de diseño de productos

Para conocer porqué se ha producido un fallo, por ejemplo, en este Proyecto se caracterizaron la morfología y la composición de defectos que aparecían en las pruebas de calidad de un producto. Otro tipo de fallos que se pueden estudiar son: delaminaciones, adhesión, ...

Caracterización de texturizado superficial

Cuando se quiere conocer la topografía y estructura que se ha generado, por ejemplo, con muestras a través de tecnología láser, el SEM es una herramienta muy útil, en este Proyecto además permitió la optimización de los parámetros laser de marcado.

Análisis de defectos superficiales y control de calidad

Mediante el SEM es posible visualizar los defectos, conocer la tipología, por ejemplo, en este Proyecto estudiamos los defectos que aparecen bajo el comportamiento normal de uso de los productos.

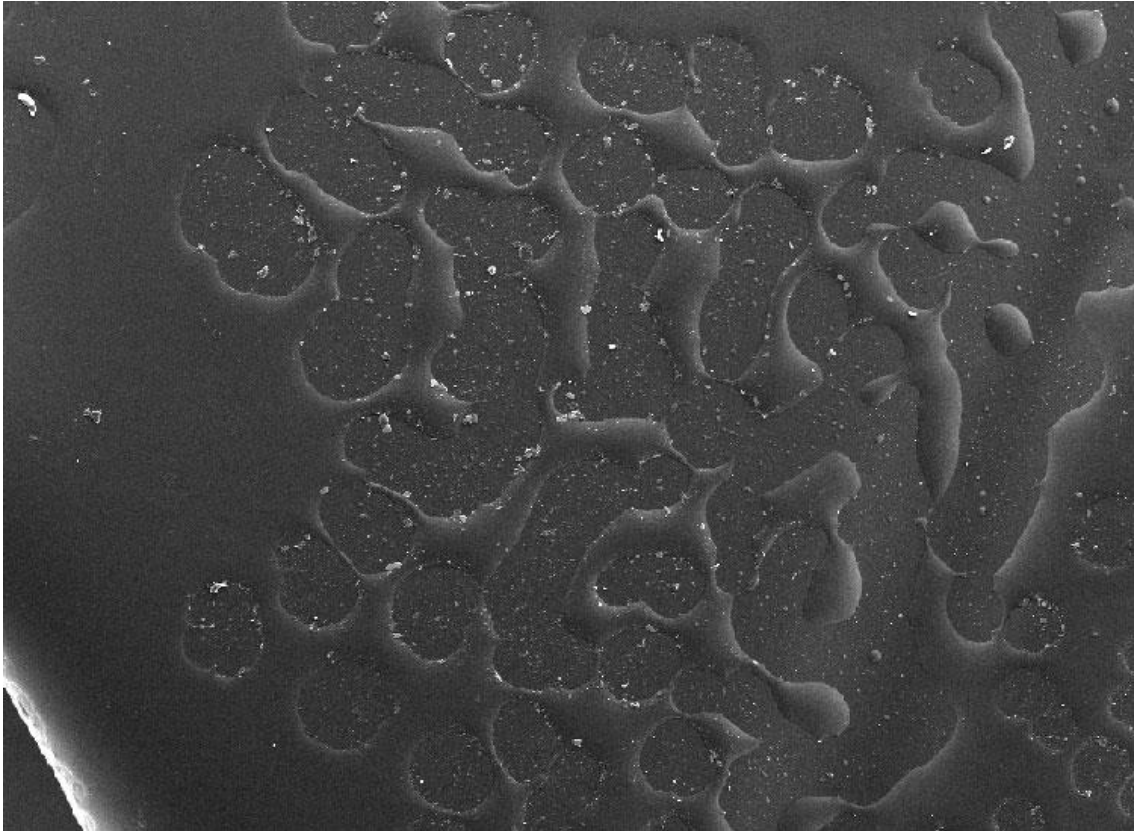


Imagen 7 – *Imagen SEM en la que podemos apreciar la contaminación superficial como puntos más brillantes que no deberían aparecer por lo que se tiene una mala adherencia de la pintura.*

XPS

Espectroscopía de fotoemisión

La espectroscopía de fotoelectrones (PES, por sus siglas en inglés) es una técnica experimental que se utiliza para determinar la energía relativa de los electrones en átomos y moléculas.

Los espectrómetros de fotoemisión funcionan ionizando muestras con radiación de alta energía (tales como rayos UV o rayos X) y luego midiendo la energía cinética (E_c) de los electrones emitidos.

Dada la energía de la radiación incidental ($h\nu$) y la E_c de los fotoelectrones, la energía de enlace (BE), por sus siglas en inglés) de cada electrón arrancado se puede calcular con la siguiente ecuación: $BE = h\nu - KE_{electrón}$

El espectro PES es una gráfica del recuento de fotoelectrones vs la energía de enlace.

Los picos en el espectro PES corresponden a los electrones en las diferentes subcapas del átomo. Los de menor energía de enlace corresponden a los electrones de valencia, mientras que los de mayor energía de enlace corresponden a los electrones internos o del núcleo.

La espectroscopía de fotoelectrones (PES) es una técnica experimental que mide la energía relativa de los electrones en átomos y moléculas. Los científicos suelen usar la PES para estudiar la composición elemental de los materiales o para caracterizar los enlaces en las moléculas. Sin embargo, en este artículo vamos a utilizar la PES para profundizar nuestro entendimiento de la estructura atómica: al observar los datos de la PES para muestras puras de los elementos, veremos cómo la espectroscopía fotoelectrónica apoya directamente los conceptos de capas y subcapas electrónicas, las configuraciones electrónicas y más.

Los fundamentos de la espectroscopía de fotoelectrones

La espectroscopía de fotoelectrones se basa en el efecto fotoeléctrico, un fenómeno físico caracterizado por primera vez por Albert Einstein en 1905. El efecto fotoeléctrico consiste en lo siguiente: cuando los electrones en un metal son expuestos a luz de radiación suficiente,

son expulsados de la superficie metálica. Si conocemos la energía cinética de los electrones emitidos (conocidos como fotoelectrones) y la energía de la radiación incidental, podemos calcular la energía de los electrones en el sólido metálico. [Para más detalles, mira este artículo sobre el efecto fotoeléctrico.]

La espectroscopía de fotoelectrones sencillamente aplica el efecto fotoeléctrico a átomos libres o moléculas en lugar de metales. En la PES, se bombardea una muestra con energía de alta radiación, generalmente rayos UV o rayos X, que causan la expulsión de electrones de la muestra. Los electrones emitidos viajan de la muestra al analizador de energía, y luego a un detector que cuenta el número de fotoelectrones a varias energías cinéticas. Un diagrama simplificado de este proceso se muestra a continuación.

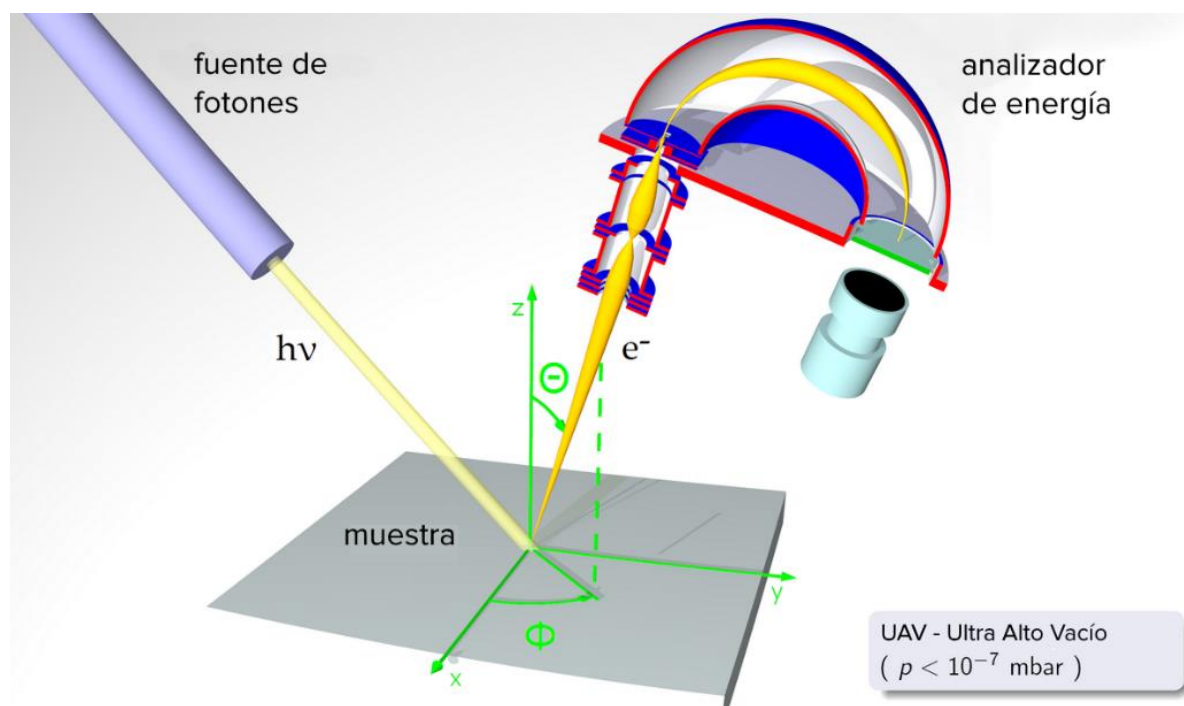


Imagen 7 – Diagrama de un espectrómetro de fotoelectrones. Se usa radiación UV o rayos X para ionizar una muestra, y el analizador de energía registra la energía cinética de los electrones emitidos.

La energía necesaria para expulsar un electrón de la muestra se conoce como la energía de ionización o energía de enlace del electrón. Conocemos la energía de la radiación $h\nu$ usada para emitir el electrón. Por lo tanto, al medir la energía cinética del fotoelectrón $KE_{\text{electrón}}$, podemos calcular la energía de enlace BE del electrón en la muestra:

$$EE = h\nu - KE_{\text{electrón}}$$

La energía de enlace de un electrón en un átomo depende de su ubicación alrededor del núcleo. Los electrones en la capa más externa (electrones de valencia) están apantallados y más lejanos en promedio del núcleo, por lo que tienen la menor energía de enlace de todos los electrones en un átomo. En contraste, los electrones en las capas internas (electrones internos o del núcleo) están menos apantallados y más cercanos al núcleo en promedio, por lo que su energía de enlace es más alta. Como veremos en la siguiente sección, entender la relación entre la energía de enlace de un electrón y su ubicación es esencial para la interpretación de los datos de la PES.

Analizar un espectro PES

Los datos de los experimentos de PES se expresan como gráficas de recuento de fotoelectrones vs energía de enlace, donde la energía de enlace suele darse en unidades de electronvoltios (eV) o mega Joules (MJ) por mol. Para ayudar con su interpretación, los datos de PES para los elementos suelen graficarse de manera que la energía de enlace disminuye a medida que nos movemos hacia la derecha sobre el eje horizontal, lo que permite que pensemos que el origen representa el núcleo del átomo.

Un espectro PES típico incluye picos a distintas energías de enlace. Dado que los electrones en una subcapa en particular de un átomo tienen la misma energía de enlace, cada uno de esos picos corresponde a electrones en una subcapa diferente. La energía de enlace de un pico nos dice cuánta energía se necesita para quitar un electrón de la subcapa, y la intensidad del pico nos dice el número relativo de electrones en la subcapa.

Para ilustrar esto, veamos algunos datos de PES. Los datos reales de una PES son complicados y difíciles de interpretar por aquellos que no son expertos, así que examinaremos espectros ideales en donde los datos han sido simplificados para que sean más comprensibles.

El espectro PES del litio

Comencemos con el espectro de PES para el litio, **Li**. Como referencia, la configuración electrónica de estado basal para el litio es $1s^2 2s^1$.

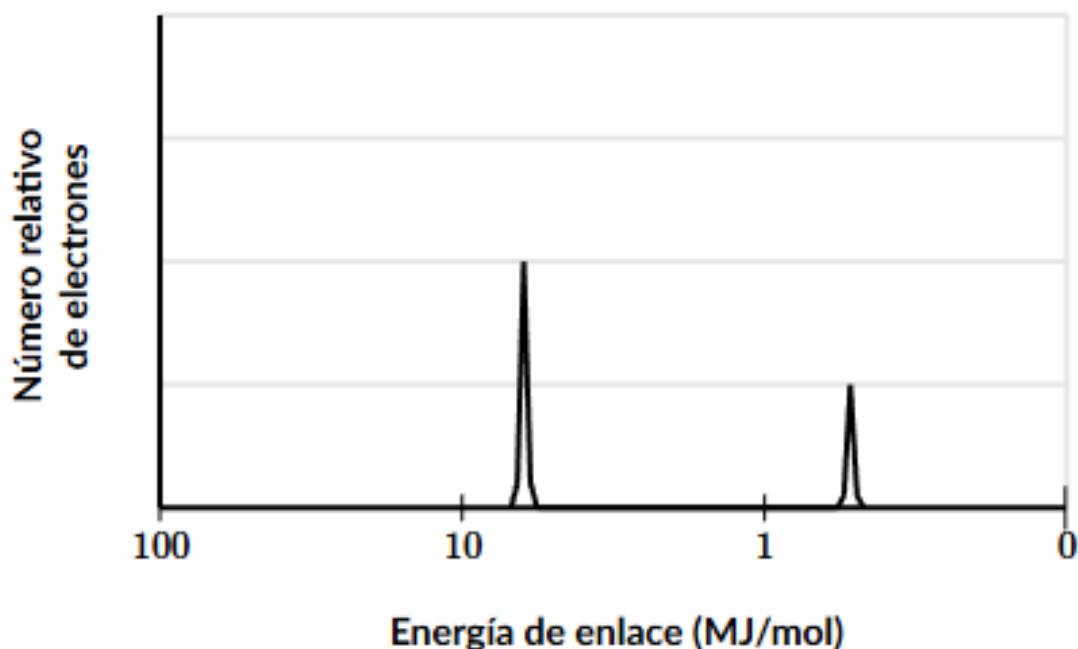


Imagen 8 – Espectro de PES idealizado del litio.

El espectro PES muestra dos picos que representan electrones en las 2 diferentes subcapas del litio (**1s** y **2s**). El pico que está más cerca del origen es dos veces más intenso que el pico más lejano. La subcapa **1s** del litio contiene dos veces más electrones que la subcapa **2s** (2 contra 1), por lo que el pico más cercano al origen debe corresponder a la subcapa **1s** del litio.

Esto también tiene sentido en términos de energías de enlace: sabemos que los electrones en la subcapa **1s** del litio están más cerca del núcleo y menos apantallados que el electrón en la subcapa **2s**. Como resultado, se requiere más energía para remover los electrones de **1s**. Esto es congruente con el hecho de que el pico **1s** en el espectro de PES está en una energía de enlace mayor.

Toma en cuenta que la energía de enlace del pico **2s** del litio es igual a la primera energía de ionización del litio, es decir, la cantidad de energía necesaria para remover el electrón más externo o el menos estrechamente unido al átomo de litio. Sin embargo, la energía de enlace

del pico **1s** no es igual a la energía de segunda ionización del litio. Una vez que se remueve el primer electrón del litio, el núcleo atrapa aún más fuertemente los electrones **1s**, lo que aumenta su energía de enlace.

Espectro PES del oxígeno

Ahora, consideremos un elemento con más electrones. A continuación, se muestra el espectro PES idealizado para el oxígeno, **O**. Como referencia, la configuración electrónica de estado basal del oxígeno es $1s^2 2s^2 2p^4$.

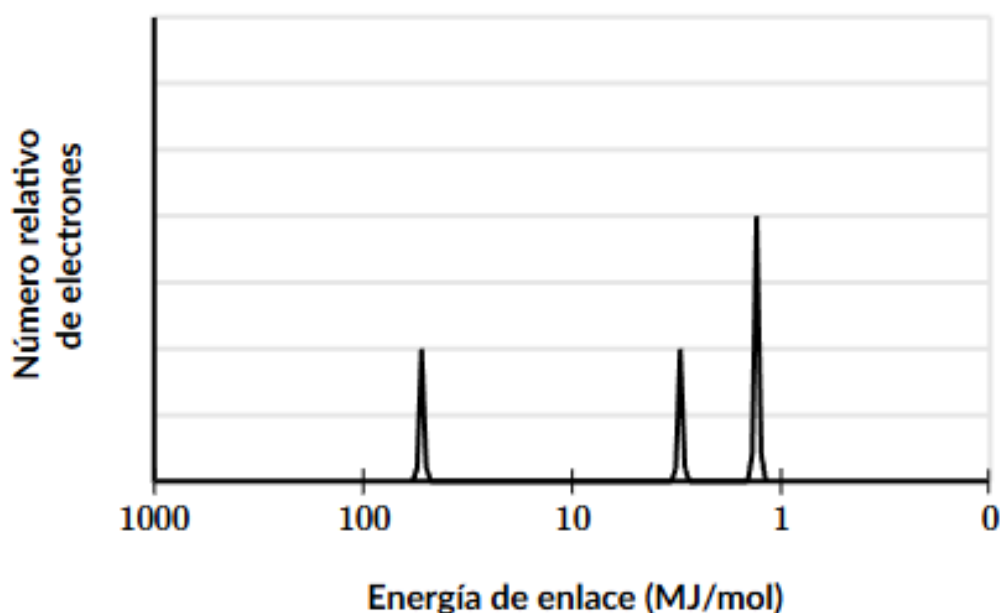


Imagen 10 – Espectro PES idealizado del oxígeno.

En este espectro, hay tres picos, y cada uno representa los electrones en una subcapa diferente del oxígeno (**1s**, **2s** o bien **2p**). En términos de la energía de enlace, esperaríamos que el pico con la energía de enlace más alta (el pico más a la izquierda) corresponda a los electrones en la subcapa **1s**, ya que están más cerca del núcleo y menos apantallados que los de las subcapas **2s** o **2p**. El pico con la siguiente energía de enlace más alta debe corresponder a la subcapa **2s**, y el pico con la menor energía de enlace (el pico más a la derecha) a la subcapa **2p**.

Podemos volver a comprobar lo que asignamos a los picos al considerar la intensidad de cada uno de ellos: la subcapa **2p** del oxígeno contiene dos veces más electrones que las subcapas **1s** o **2s** (4 contra 2. Como resultado esperaríamos que el pico **2p** fuera dos veces más intenso que los picos **1s** o **2s**, que es lo que vemos en el espectro.

Finalmente, mira cómo los picos que corresponden a los electrones **2s** y **2p** tienen energías de enlace bastante similares (ambas entre 1 y **10 MJ/mol**), mientras que el pico que corresponde a los electrones **1s** tiene una energía de enlace mucho mayor (más cercana a **100 MJ/mol**). Los electrones en la misma capa electrónica tienen energías similares, por lo que esperaríamos que los picos que representan a los electrones en la misma capa estuvieran agrupados juntos en el espectro PES. Estar pendiente de estos "grupos" puede ayudarte a distinguir entre los electrones de valencia y los electrones del núcleo en un espectro PES.

Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (espectroscopía XPS o ESCA) es una técnica analítica de superficie para análisis de la composición, tanto cualitativa como cuantitativa, que además permite determinar el estado químico de los elementos en la superficie de un material. Adecuada para el estudio de superficies e interfaces.

Disponibles seis métodos diferentes de registros para la acumulación de datos XPS. Estos métodos son: survey, múltiplex, perfil de profundidad, perfil variando el ángulo, línea y mapa.

- **Survey:** espectro de barrido amplio (de 0 a 1200 eV), para identificar los elementos químicos presentes en un punto o área de la muestra, la mayoría de los elementos tienen sus picos en este intervalo.
- **Múltiplex:** Se caracterizan por seleccionar varias regiones espectrales, con una ventana de energía con intervalo de 20-30 eV, obteniéndose picos de alta resolución, que dan lugar a espectros de mejor calidad. Para el estudio del estado químico, permiten realizar un ajuste de la señal con curvas gaussianas-lorentzianas y separar las contribuciones químicas que estén parcialmente solapadas.

- **Modos de adquisición línea y mapa:** son similares al modo múltiplex salvo que los datos se recogen de varios puntos sobre la superficie. El modo de adquisición línea recoge datos sobre un área unidimensional (línea) en la superficie. El modo de adquisición mapa recoge puntos de datos sobre un área bidimensional (cuadrícula) sobre la muestra (imagen química).
- **Perfiles de profundidad:** realizan alternativamente la adquisición de espectros con un bombardeo iónico (decapado), para obtener información composicional en función de la profundidad en la muestra. El bombardeo iónico puede ser con Ar^+ o con clústeres C_{60}^+ , adecuado para perfilar capas finas de muestras inorgánicas el primero y muestras orgánicas el segundo. Se dispone de rotación Zalar, que consiste en rotar la muestra durante el desbastado iónico.
- **Perfil variando el ángulo:** para la obtención de perfiles de profundidad no destructivos se usa la técnica ARXPS (Angle-Resolved XPS) también conocida como ADXPS (angle-dependent XPS). Esta técnica de análisis varía el ángulo de salida de los electrones, y por lo tanto la profundidad en la muestra. Se dispone de variación eucéntrica del ángulo, esto significa que se mantiene la misma posición de área de análisis durante todos los ángulos del análisis ARXPS.

Además de estos tipos de análisis, se pueden registrar imágenes SXI (Scanning X-ray Imaging), para detectar contaminantes y características químicas no visibles con el microscopio óptico. Esta imagen permite seleccionar varios puntos de análisis (análisis multipuntos) en áreas pequeñas.

La técnica de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X con lámpara de luz ultravioleta (UPS-XPS) permite la caracterización química y eléctrica de materiales en superficie con una profundidad máxima de análisis de hasta 10 nm. Su fundamento físico está basado en el efecto fotoeléctrico que causa la irradiación con rayos X de baja energía sobre la superficie de una muestra la cual causa la fotoionización de los átomos de la misma permitiendo la emisión de fotoelectrones a partir de los niveles de energía determinados por la estructura electrónica del material. El registro de las energías cinéticas y el número de estos fotoelectrones que escapan de la parte superior de 0 a 10 nm del material analizado proporciona información acerca de la distribución y población de los niveles de energía

electrónicos con lo que es posible determinar qué elementos están presentes en la muestra, qué estados químicos son y en qué cantidades están presentes.

Cuando la irradiación se produce con fuente de luz ultravioleta, de menor incidencia energética que los rayos X, la emisión de los fotoelectrones emitidos permite, en este caso, estudiar los niveles de energía más débilmente ligados y menos localizados obteniendo información sobre los estados electrónicos de estructuras de bandas energéticas como la banda de valencia y el nivel de Fermi.

Entre los tipos de análisis que se pueden llevar a cabo a través del instrumental correspondiente destacan:

- Registros XPS de espectro general para el análisis cualitativo de la composición química de la superficie.
- Registros XPS detallado de los átomos que componen la superficie de una muestra para el análisis semicuantitativo de su composición y el análisis de los estados de oxidación de dichos átomos.
- Registros ARXPS en función del ángulo de incidencia de los rayos X sobre la superficie de la muestra que permite el análisis de las capas más superficiales del material.
- Registros de espectros UPS para determinar propiedades eléctricas de los materiales como pueden ser el nivel de Fermi y la banda de valencia.

La técnica de espectrometría de masas de neutros secundarios (SNMS) permite la caracterización química de materiales sólidos en forma de capa o multicapas con una resolución en profundidad inferior a 1 nm. Su fundamento físico está basado en el bombardeo de la superficie de la muestra a través de un plasma de iones primarios acelerados (0,5 a 20 KeV) produciendo la emisión de partículas secundarias ionizadas (iones secundarios) que son detectadas mediante un espectrómetro de masas.

El principio es semejante al del SIMS, pero incorporando un proceso de separación e ionización de los neutros una vez que han sido extraídos de la muestra lo que permite usar el SNMS como técnica de cuantificación analítica. Entre sus características de análisis más

importantes se encuentran su alta sensibilidad para la detección de la mayoría de los elementos de la tabla periódica incluidos los más ligeros (< 1 ppm), su capacidad para distinguir isótopos, y su alta resolución en profundidad (< 1 nm).

Entre los tipos de análisis que se pueden llevar a cabo se encuentran:

- Espectros de masas atómicas e isótopos para la identificación química y el análisis cualitativo de los materiales.
- Perfiles de distribución en profundidad de masas atómicas y moleculares de multicapas e intercaras en procesos de difusión, control impurezas y trazas, entre otros (poner Figura 6. Espectro SNMS Depth profile de una multicapa Ti/ZnO:Al/Ag/Ti/ZnO:Al/Ag soportada sobre silicio).
- Análisis semicuantitativo de la composición química en función de la profundidad.

FOTOLUMINISCENCIA

La fotoluminiscencia (FL) es la emisión radiante de una muestra previamente estimulada mediante radiación láser. Esta emisión se origina a partir de los distintos procesos de recombinación entre los pares electrón-hueco fotoexcitados en el material. La técnica de FL se emplea ampliamente para determinar propiedades intrínsecas y extrínsecas de semiconductores; resulta útil para evaluar la calidad cristalina, la influencia del nivel de dopaje en la deformación, la energía de activación de impurezas y las brechas de energía, entre otros aspectos. A continuación, se presenta una breve descripción de los fundamentos físicos de los procesos de recombinación que generan la fotoluminiscencia.

Cuando se hace incidir radiación láser sobre un material semiconductor, la energía suministrada provoca la excitación de un electrón hacia un estado permitido de mayor energía. En la banda de valencia se genera una vacancia de carga negativa, producto de la ausencia del electrón, conocida como hueco. Tanto el electrón como el hueco se consideran portadores de carga; estos portadores fotoexcitados tienden a alcanzar un equilibrio energético con la red, y en este proceso de termalización se distinguen tres etapas temporales:

- Primera etapa ($\tau \approx 10$ fs): los portadores pierden la energía en exceso y llegan a un equilibrio térmico entre ellos, pero con una diferencia de temperatura con relación a la red. Estos electrones o huecos son conocidos como portadores calientes.
- Segunda etapa ($\tau \approx 200$ fs): la temperatura de los portadores tiende a la temperatura de la red mediante mecanismos como fonones ópticos, plasmones y dispersión intervalles.
- Tercera etapa ($\tau \approx 1$ ns): el sistema completo, tanto portadores como red, llega a un equilibrio termodinámico a través de la emisión de fonones acústicos.

Los efectos descritos anteriormente ocurren antes (etapas 1 y 2) y durante (etapa 3) los procesos de recombinación radiante de los portadores. A continuación, se explicarán algunos de estos procesos considerando una estructura de bandas bien definida. El proceso de recombinación radiante puede describirse como el decaimiento de un electrón, con un determinado tiempo de vida, hacia un estado de menor energía, sin requerir la intervención

de un fotón (recombinación espontánea). De acuerdo con la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo, la tasa de emisión espontánea desde un estado con alta densidad electrónica (ocupado) hacia un estado con baja densidad electrónica (desocupado) está dada por:

$$dW_{mn} = \frac{1}{t} \left| a_{mn}^{(1)} \right|^2 dv = \frac{\pi}{2\hbar} |V_{mn}(0)|^2 \delta(E_m - E_n^0 - \hbar\omega) dv$$

Teniendo en cuenta que la razón de emisión dependerá de la probabilidad de ocupación y vacancias de los estados, la expresión se puede escribir como:

$$dW_{mn} = \frac{1}{t} \left| a_{mn}^{(1)} \right|^2 dv = \frac{\pi}{2\hbar} P_0 P_v |V_{mn}(0)|^2 \delta(E_m - E_n^0 - \hbar\omega) dv$$

donde P_0 y P_v son la probabilidad de que el estado con mayor energía se encuentre ocupado y que el de menor energía se encuentre desocupado, respectivamente; $|V_{mn}(0)|^2$ es el elemento de matriz de la perturbación y por último, $\delta(E_m - E_n^0 - \hbar\omega)$ es la restricción sobre los estados en los que ocurre la transición. Reescribiendo la ecuación anterior en términos de la función distribución de Fermi-Dirac f_0 se obtiene:

$$dW_{mn} = \frac{\pi}{2\hbar} f_0 (1 - f_0) |V_{mn}(0)|^2 \delta(E_m - E_n^0 - \hbar\omega) dv$$

En el equilibrio térmico, la función de ocupación para los estados electrónicos permitidos está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac, donde la energía depende de la temperatura y de las propiedades del sistema.

Considerando un material semiconductor en equilibrio termodinámico, se puede decir que la razón de generación óptica de pares electrón-hueco es igual a la razón de recombinaciones radiantes. Por lo tanto, la razón de emisión a frecuencia ν en el intervalo $\nu+d\nu$ puede ser escrita como:

$$R(\nu)d\nu = P(\nu)\rho(\nu)d\nu$$

donde $P(\nu)$ es la probabilidad en unidad de tiempo de ser absorbido un fotón de energía $h\nu$, y $\rho(\nu)$ es la densidad de fotones que tienen asociada una energía en el intervalo $(\nu+d\nu)$. Esta última expresión está dada por la siguiente ecuación:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 n^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1} d\nu$$

siendo n el índice de refracción, k la constante de Boltzmann y T la energía cinética media de las moléculas. La probabilidad de absorción es inversamente proporcional al tiempo de vida medio $\tau(\nu)$ del fotón en el sólido. A su vez, el tiempo de vida medio puede ser calculado utilizando el camino libre medio ($1/\alpha(\nu)$) de un fotón viajando con una velocidad $v=c/n$; por simplicidad en los cálculos se considera que el índice de refracción no depende de la frecuencia de la radiación. De acuerdo con las consideraciones expuestas anteriormente, la probabilidad de absorción toma la forma:

$$P(\nu) = \alpha(\nu)v = \alpha(\nu)\frac{c}{n}$$

Así, la ecuación anterior puede ser escrita en términos del camino libre medio, el índice de refracción, la velocidad de la luz y la ley de Planck de la radiación de cuerpo negro, de la siguiente manera:

$$R(\nu)d\nu = \frac{\alpha(\nu)8\pi\nu^2 n^2}{c^2 \left(\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right)}$$

Técnica de fotoluminiscencia

La luminiscencia en sólidos es el fenómeno en el cual los estados electrónicos de un sólido son excitados por alguna fuente de energía externa, emitiendo luz visible al relajarse dichos estados. Cuando esta energía proviene de luz de longitud de onda corta, generalmente luz UV (200 - 400nm), el fenómeno es llamado fotoluminiscencia.

Luminiscencia intrínseca

Dentro de la luminiscencia intrínseca se observa, de manera habitual, un tipo denominado banda-banda. Esta luminiscencia se origina en la recombinación de un par electrón-hueco: el electrón, al ser excitado, pasa de la banda de valencia a la banda de conducción y, al relajarse, produce una emisión característica de la brecha de energía. Dicho electrón puede permanecer

un breve lapso en niveles intermedios dentro de la brecha energética (E_g), generados por vacancias o impurezas del material. Al par electrón-hueco se le denomina excitón, una partícula compuesta por un electrón excitado y un hueco que interactúan como un dipolo. El excitón posee libertad de movimiento y capacidad de transportar energía a través de la red cristalina; como consecuencia de este desplazamiento, se produce una emisión luminiscente al excitar el sólido. La luminiscencia intrínseca se observa principalmente en semiconductores y aislantes. Algunos ejemplos de materiales que la presentan son: Si, Ge, GaAs y compuestos de los grupos IIIB-VB. También se ha identificado en vanadatos, tungstatos, cristales orgánicos moleculares y ciertas sales complejas

Para poder explicar la luminiscencia intrínseca se usa el modelo de banda de energía. La banda de energía representa la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La **Figura 1** muestra el diagrama de la emisión luminiscente producida por un material luminiscente semiconductor, por ejemplo, en ZnO, ZnS, CdS y GaAs.

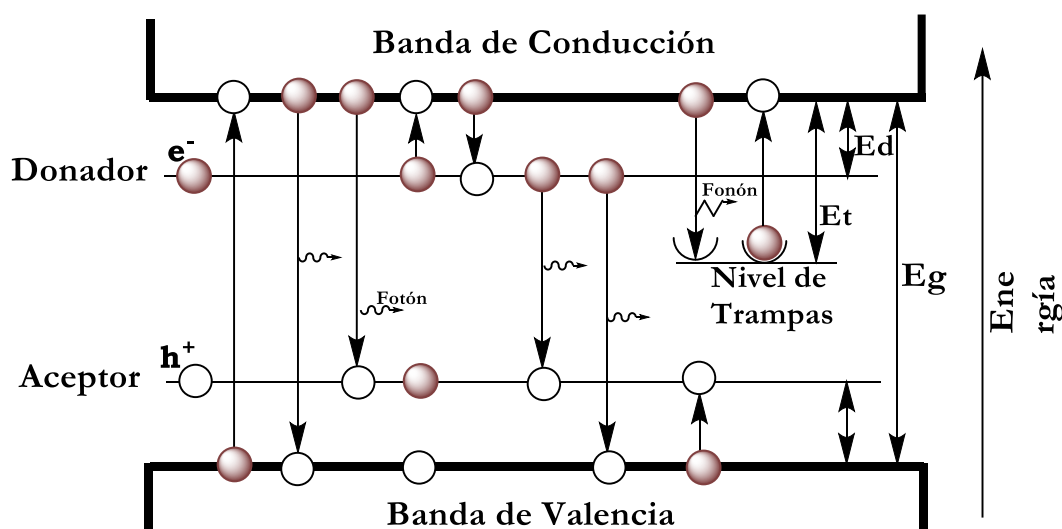


Figura 1. Esquema del modelo de banda de energía. Posibles transiciones de absorción y emisión en un material luminiscente semiconductor, conteniendo nivel de aceptores, donadores y trampas.

Cuando un material luminiscente semiconductor se impurifica con elementos que poseen un estado de oxidación distinto al de la red anfitriona, se generan niveles de energía dentro de la brecha energética (E_g). Estos niveles se denominan aceptor, donador y trampa,

como se muestra en la **Figura 1**. Los aceptores son niveles capaces de captar electrones y suelen localizarse muy próximos a la banda de valencia; su energía se indica como E_a . Los donadores son niveles que pueden ceder un electrón y se ubican cerca de la banda de conducción; su energía se mide como E_d . Las trampas, por su parte, se localizan próximas al centro de la brecha energética, contienen un elevado número de aceptores y su energía se representa como E_t .

En estos niveles, los electrones permanecen atrapados durante largos periodos de tiempo y únicamente pueden interactuar con fonones o vibraciones de la red, siendo liberados por estos para retornar a la banda de conducción y continuar participando en el proceso de luminiscencia. Cuando el nivel de trampas se encuentra próximo a la banda de conducción, la energía térmica disponible a temperatura ambiente puede suministrar la energía necesaria para una liberación lenta de los electrones, lo que da lugar al fenómeno luminoso denominado fosforescencia. Si la energía requerida para la liberación de los electrones es mayor, se puede permitir su escape.

Luminiscencia extrínseca

La luminiscencia extrínseca puede ser de dos tipos: (a) luminiscencia deslocalizada y (b) luminiscencia localizada.

- a) **Luminiscencia deslocalizada.** Los electrones y los huecos de la red anfitrión, así como, los electrones libres en la banda de conducción y los huecos libres en la banda de valencia participan en el proceso luminoso transfiriendo energía al ion activador o centro luminoso.
- b) **Luminiscencia localizada.** Es producida únicamente por el ion o centro luminiscentes al absorber energía directamente (sin transferencias) de la fuente de excitación. Varios tipos de impurezas de tierras raras y metálicas se incorporan intencionalmente en aislantes y semiconductores, generalmente para producir luminiscencia localizada en centro luminiscentes. Algunos tipos de defectos también actúan como centros luminiscentes. Estas impurezas pueden producir transiciones en los iones o defectos que se clasifican en: (i) transiciones prohibidas y (ii) transiciones permitidas, como consecuencia de atracciones eléctricas tipo dipolo (13).

Las transiciones eléctricas de dipolo pueden tomar lugar entre los niveles de energía con diferentes paridades. La regla de selección para esta transición en átomos es el número cuántico azimutal $\Delta\ell = \pm 1$. Cuando iones son incorporados en cristales, el carácter prohibitivo de las transiciones tipo dipolo es alterada por la perturbación del efecto del campo cristalino de la red anfitrión, así que esas transiciones prohibidas se vuelven permitidas en cierto grado.

A continuación, en la **Tabla I** algunos ejemplos de iones metálicos y de tierras raras que tienen como función ser activadores de la luminiscencia en las redes anfitrión. Los clasificaremos de acuerdo con el tipo de transición, longitud de excitación y color de emisión que generan.

Tipo de transición	Niveles electrónicos involucrados	Ion activador	Estructura anfitriona	Color de emisión
permitida	$s \leftrightarrow sp$	Tl ⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺	Ca ₅ (PO ₄)(F, Cl):S ³⁺	Azul
permitida	$f \leftrightarrow d$	Eu ²⁺ , Ce ³⁺	SrFCl:Eu ²⁺	Azul-verde
No permitida	$d \leftrightarrow d$	Ti ³⁺ , Cr ³⁺ , Cr ⁴⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	Al ₂ O ₃ :Cr ³⁺	rojo
No permitida	$f \leftrightarrow f$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Sm ³⁺ , Eu ³⁺ , Tb ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	YVO ₄ :Eu ³⁺	Rojo

Tabla I – Algunos iones activadores, color de emisión, tipo de transición y red anfitrión

EDS

La espectroscopia de energía dispersiva (EDS) es una técnica microanalítica popular que se utiliza para identificar y cuantificar los elementos presentes en una muestra. Al trabajar con un microscopio electrónico de barrido (MEB) o un microscopio electrónico de transmisión de barrido (STEM), la EDS permite crear mapas elementales de las muestras.

Debido a su popularidad, la EDS tiene muchos nombres, desde el más convencional EDS hasta la espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX o EDXS) o, a veces, incluso el análisis de rayos X por dispersión de energía (EDAX).

El mapeo elemental permite a los investigadores ver sus muestras en color: regiones de interés que antes eran invisibles de repente pueden volverse claras, se puede detectar contaminación o se puede recuperar información que puede ayudar a desarrollar la comprensión de la historia de la muestra, las condiciones de formación y las propiedades macroscópicas.

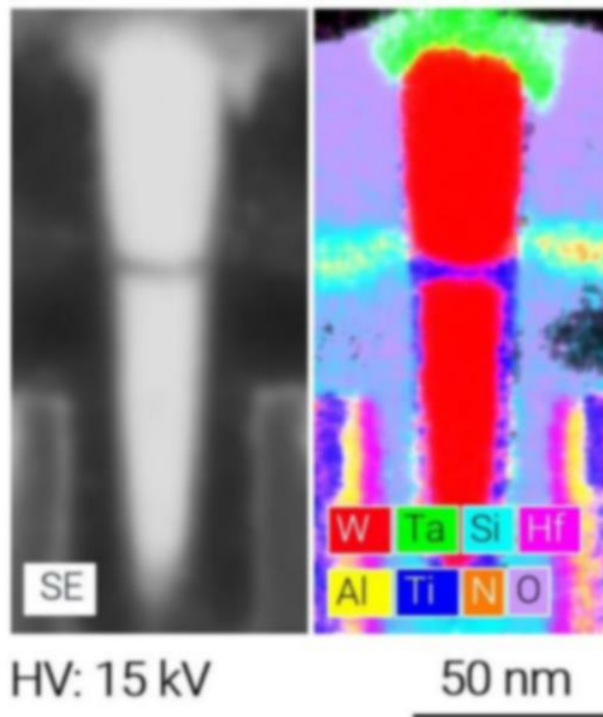


Figura 1: Una imagen SEM estándar de una característica de semiconductor (izquierda) junto a un mapa elemental compuesto de la misma estructura tomada con EDS (derecha).

¿Cómo funciona el EDS?

La EDS funciona midiendo la energía y la intensidad de los rayos X que emite una muestra al exponerse al haz de electrones de un microscopio electrónico. Según se utilice un microscopio electrónico de barrido (SEM) o un microscopio electrónico de transmisión (TEM), la técnica se denomina SEM EDS o TEM EDS.

Durante el análisis EDS, el haz de electrones de alta energía del microscopio interactúa con los átomos de la muestra. Esta interacción tiene múltiples efectos; uno de ellos es la expulsión del electrón de la capa interna de un átomo, lo que crea una vacante electrónica, que es rápidamente ocupada por un electrón de la capa externa, de mayor energía. A medida que el electrón de la capa externa desciende a una capa inferior, pierde energía y este exceso se emite en forma de rayos X (**Figura 2**).

Los rayos X emitidos durante este proceso se denominan rayos X característicos, ya que sus energías son únicas para cada elemento. La detección y medición de estos rayos X característicos permite determinar qué elementos están presentes en una muestra y en qué cantidad.

La detección y medición de los rayos X emitidos se realiza mediante un SDD (detector de deriva de silicio) y, para cada píxel de medición, se registran las energías e intensidades de los rayos X. Posteriormente, se utiliza un software y una biblioteca espectral para identificar los elementos presentes en función de las energías características de los rayos X medidas y su cantidad en función de las intensidades respectivas.

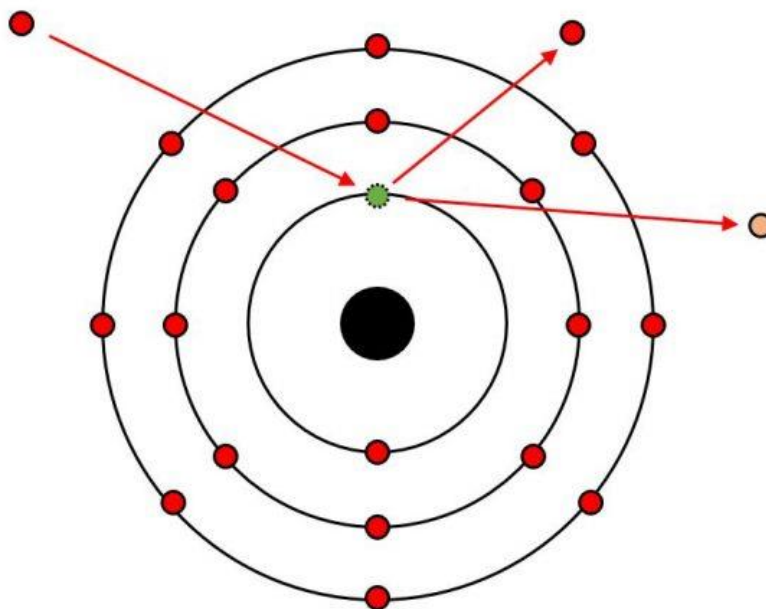


Figura 2a: Un electrón incidente del haz de electrones del SEM colisiona con un electrón de la capa interna de un átomo de la muestra. Esto provoca la emisión de un electrón del núcleo interno, dejando una vacante en la capa interna.

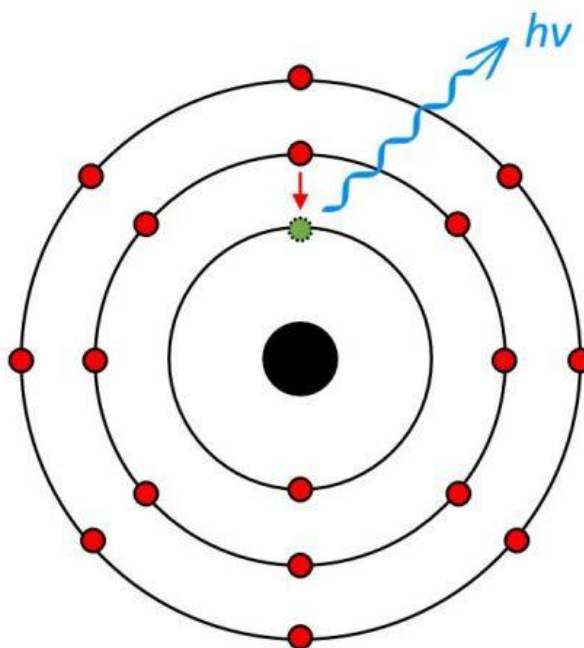


Figura 2b: Un electrón de la capa externa se relaja para ocupar la vacante recién creada en la capa interna. Durante la relajación, se emite un rayo X característico, de energía $h\nu$, igual a la energía de la transición electrónica

¿Qué es el mapeo elemental?

El mapeo elemental es una técnica que se utiliza para visualizar y caracterizar la distribución espacial de los elementos dentro de una muestra. Proporciona una representación detallada de cómo se distribuyen los diferentes elementos en la superficie de la muestra, lo que permite a los usuarios comprender mejor su estructura.

Los mapas elementales se crean combinando información elemental punto por punto recopilada durante SEM EDS o STEM EDS. En el mapa elemental, la intensidad o escala de color representa la concentración de un elemento específico en cada punto. Las intensidades altas o los colores más brillantes indican regiones con mayores concentraciones del elemento, mientras que las intensidades bajas o los colores más oscuros representan regiones con concentraciones más bajas.

El proceso detrás de la creación de un mapa elemental se puede ver en la figura 3. Este ejemplo muestra un HyperMap, también conocido como imagen espectral, obtenido mediante imágenes hiperespectrales.

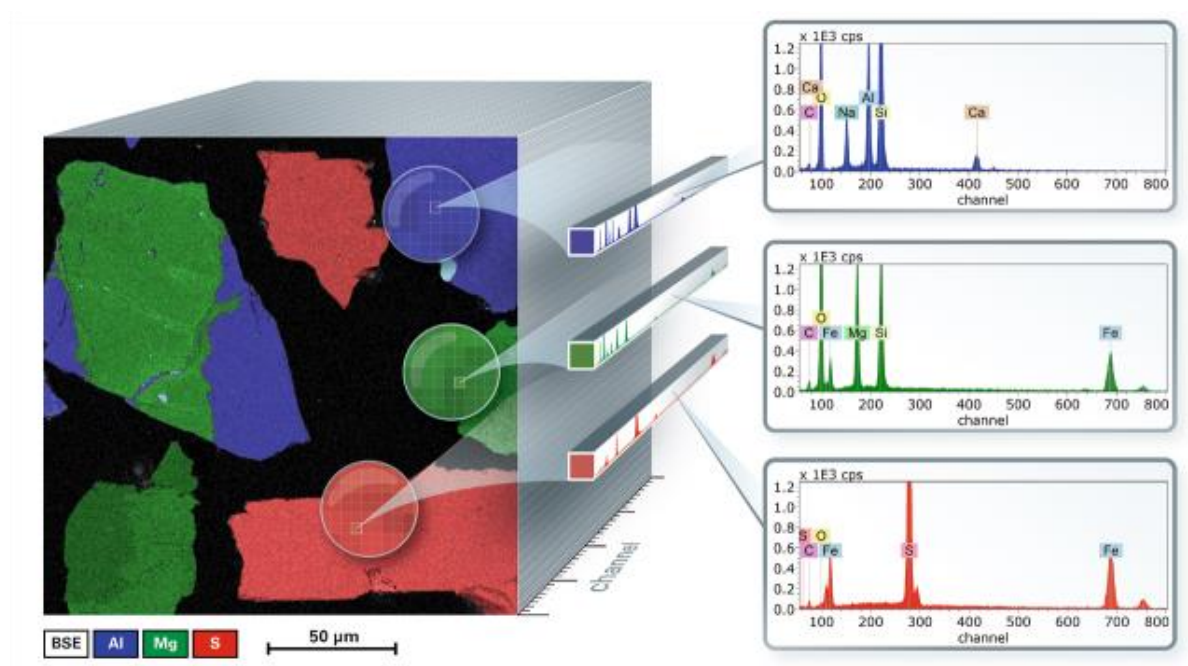


Figura 3: Mapa elemental obtenido mediante EDS SEM con espectros asociados para tres puntos seleccionados. Estos datos se procesaron con el software ESPRIT HyperMap

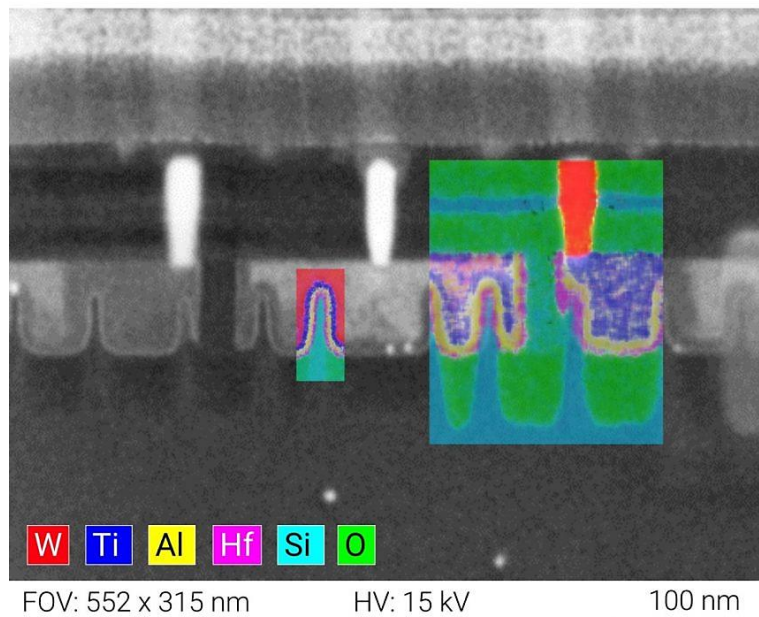


Figura 4: Mapas elementales obtenidos durante el SEM EDS, superpuestos a una imagen SEM más grande. Esta imagen muestra las características a nanoescala de un dispositivo FinFET basado en semiconductores.

Casi todos los sistemas EDS modernos emplean detectores de deriva de silicio (SDD). Los SDD consisten en un disco de silicio, generalmente de unos pocos cientos de micras de espesor, con una compleja disposición de electrodos en su superficie. Esta estructura genera un campo eléctrico que dirige los electrones, creados por la interacción de los rayos X dentro del SDD, hacia el electrodo de lectura.

Cuando un fotón de rayos X emitido por la muestra incide en el SDD, se generan pares electrón-hueco. El número de electrones producidos es proporcional a la energía de los rayos X. Idealmente, todos los electrones se desplazan hacia el electrodo de lectura, permitiendo medir la energía de los rayos X. La naturaleza del SDD posibilita una recolección extremadamente rápida de múltiples rayos X, lo que se traduce en un rendimiento ultraalto y en la obtención de mapas elementales a alta resolución en tiempos muy reducidos.

La última generación de detectores EDS de Bruker, XFlash® 7 , es un SDD avanzado con varias características que permiten un análisis elemental más rápido y preciso que nunca. Bruker también ofrece una gama de detectores para usuarios que desean obtener el mejor ángulo sólido posible para un mayor rendimiento.

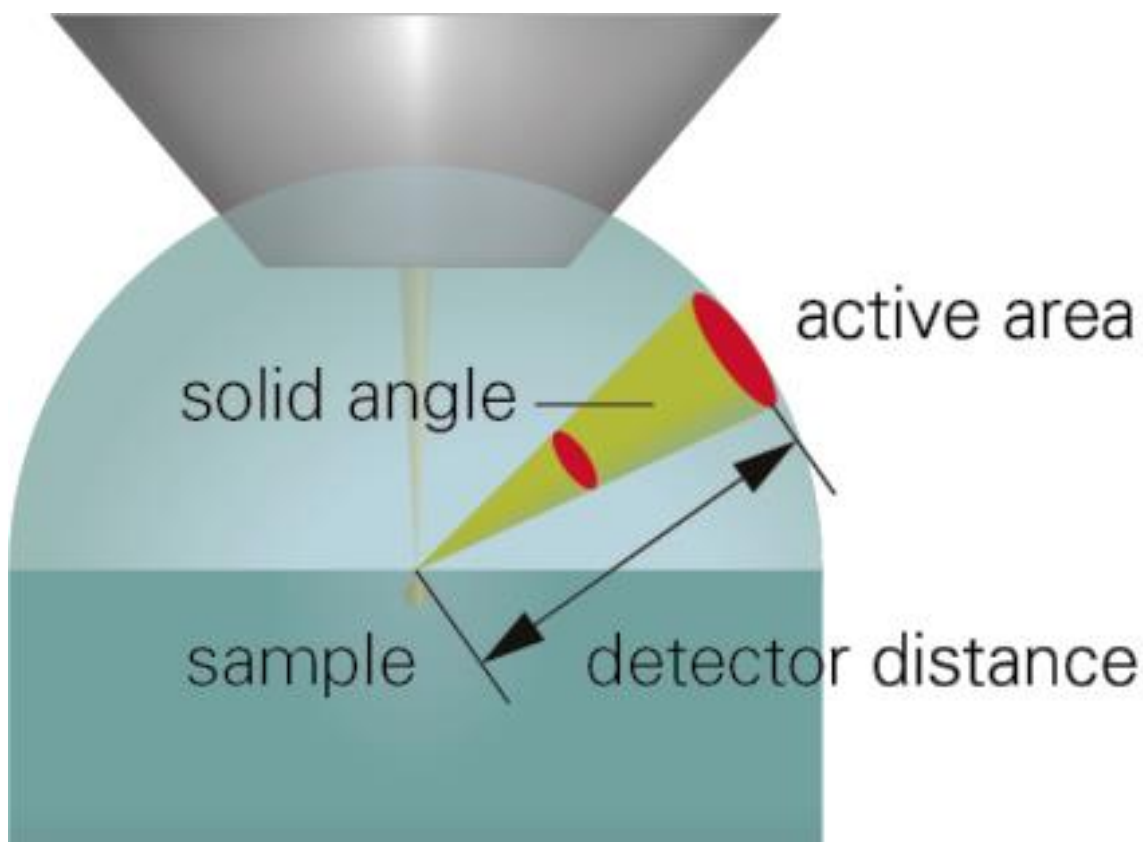


Figura 5: Diagrama que ilustra el concepto de ángulo sólido.

El ángulo sólido en EDS se refiere al rango angular en el que un detector EDS puede recolectar rayos X emitidos por la muestra; el ángulo sólido a menudo se describe utilizando el estereorradián, sr, que es un equivalente tridimensional de un radián.

El ángulo sólido es, en efecto, una medida del campo de visión del detector para la detección de rayos X. Dado que describe la superficie de una esfera alrededor del punto de análisis disponible para la detección de rayos X, tiene un impacto directo en la eficiencia de recolección del detector.

Al trabajar con un ángulo sólido mayor, los usuarios pueden ampliar aún más las posibilidades de la EDS. Además de permitir la recopilación de datos más precisos con mayor rendimiento, un ángulo sólido mayor mejora la sensibilidad de la medición de EDS, lo que permite realizar análisis de EDS a energías más bajas. Esto resulta especialmente útil al

analizar muestras sensibles al haz, es decir, aquellas que se degradarían bajo haces de electrones de alta energía, como muestras biológicas y algunos semiconductores.

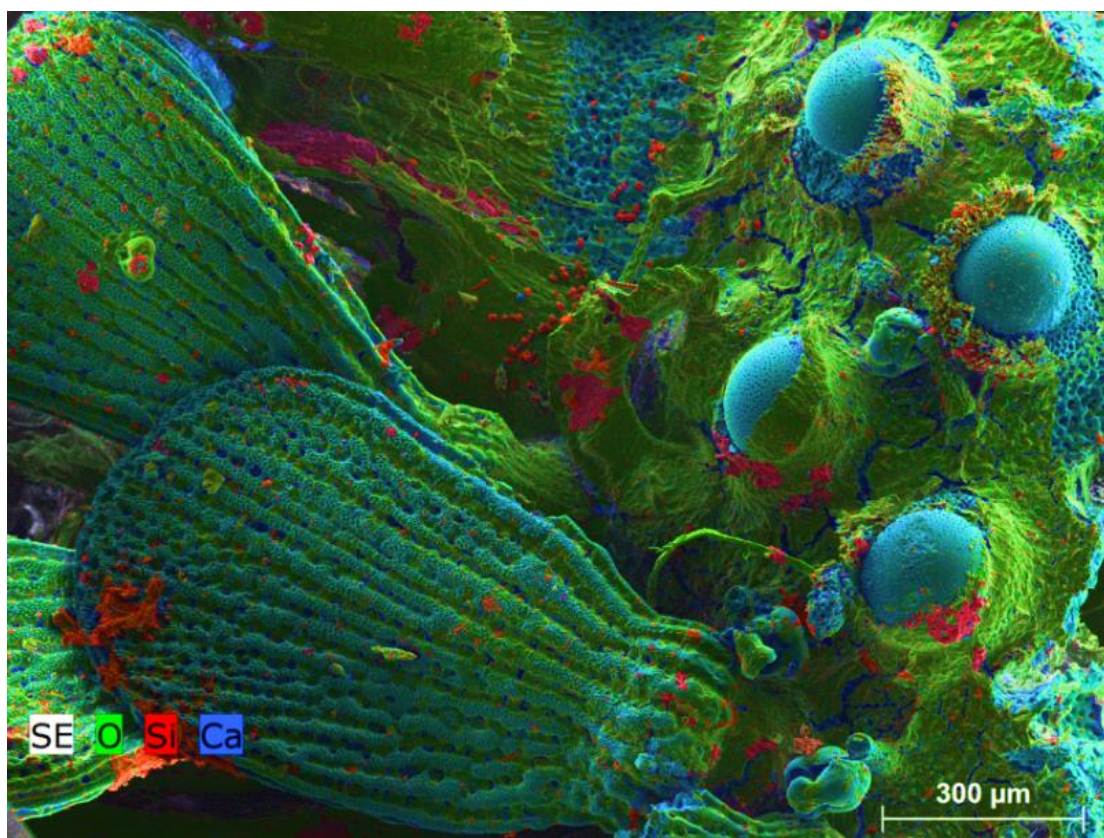


Figura 6: Mapa elemental de alta resolución de un erizo de mar obtenido con un detector FlatQUAD. La maximización del ángulo sólido permite ejecutar EDS a menor energía, lo que permite mapear la distribución elemental en muestras biológicas delicadas.

¿Para qué aplicaciones se utiliza EDS?

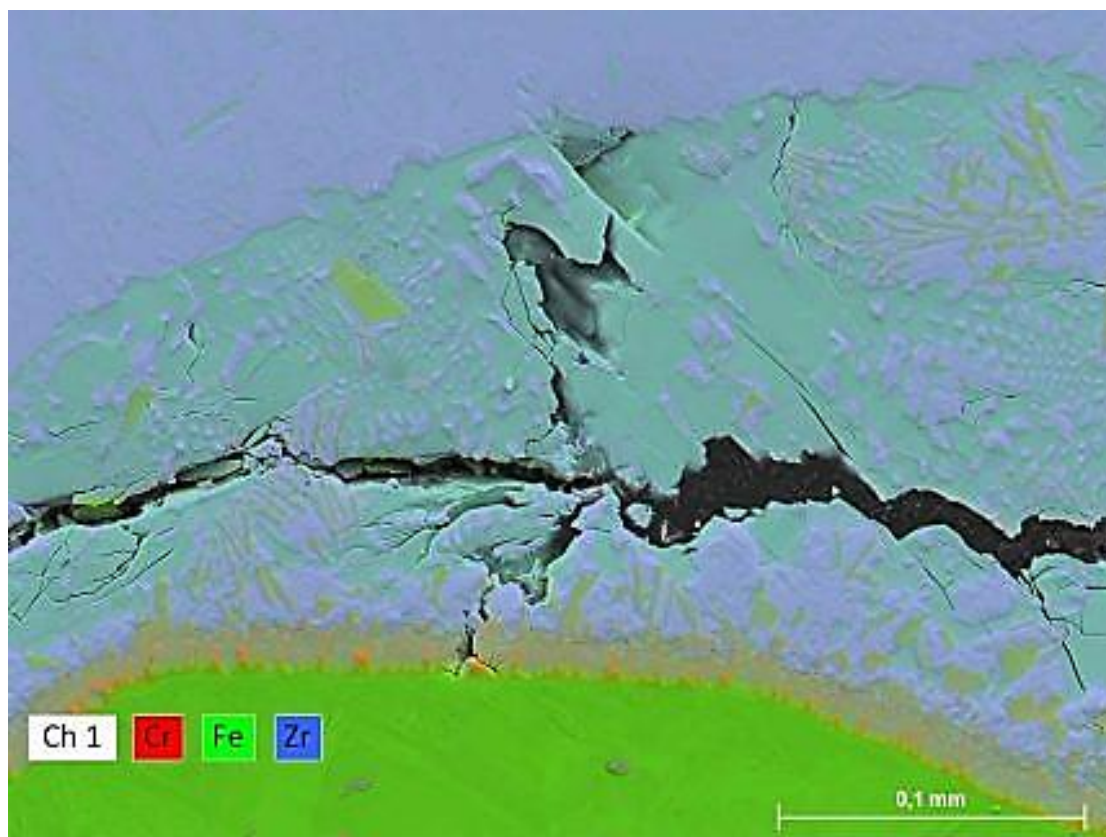


Figura 7: Mapa elemental de una costura de soldadura fallida tomado utilizando SEM EDS.

La espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS) se puede utilizar en muchas aplicaciones diferentes en los campos científico e industrial.

Un área de aplicación importante es la ciencia de los materiales. EDS permite a los usuarios identificar diferentes fases en los materiales de interés y crear mapas de composición de una amplia gama de materiales, como metales, aleaciones, cerámicas y polímeros. EDS puede utilizarse para examinar las características microestructurales de una muestra, examinar la contaminación superficial y caracterizar películas delgadas y recubrimientos. La capacidad de analizar la composición y distribución elemental con alta resolución espacial convierte a EDS en un recurso invaluable para comprender los materiales.

En industrias de alta tecnología, como las de semiconductores y baterías, el EDS es una herramienta invaluable que se utiliza tanto para investigación y desarrollo (I+D) como para control de calidad (CC).

La EDS permite a los investigadores observar la distribución de los elementos en los dispositivos semiconductores más avanzados y la detección localizada de contaminantes que podrían afectar su rendimiento. En la industria de las baterías, la EDS se utiliza para caracterizar los materiales de los electrodos, analizar la composición de los electrolitos e investigar los mecanismos de degradación para mejorar el rendimiento y la vida útil de las baterías.

Los usos potenciales del mapeo elemental son enormes y, como tal, el EDS se puede utilizar en muchas más aplicaciones, desde la ciencia forense hasta la mineralogía, desde la arqueología hasta la metalurgia.

XRD

La difracción de rayos X (XRD) es una herramienta analítica que nos permite determinar la geometría tridimensional de materiales cristalinos. Implica el uso de radiaciones electromagnéticas, es decir, rayos X, para elaborar el espacio interatómico dentro de un cristal. Desde sus inicios, este método se ha utilizado ampliamente con fines de investigación científica y desarrollo industrial. Hoy en día, esta técnica de suma importancia se está aplicando eficazmente en diversos sectores industriales, como la fabricación de cemento, la metalurgia y la industria farmacéutica.

Difractómetro de rayos X: ¿Cómo funciona?

El detector registra la entrada de rayos X en forma de pico, cuya altura corresponde a la intensidad de la radiación impactante. Se han desarrollado programas informáticos que utilizan estos datos para determinar la distancia específica entre dos planos atómicos consecutivos. Utilizando un sistema de referencia estandarizado, se puede determinar el elemento correspondiente a esta distancia interplana particular.

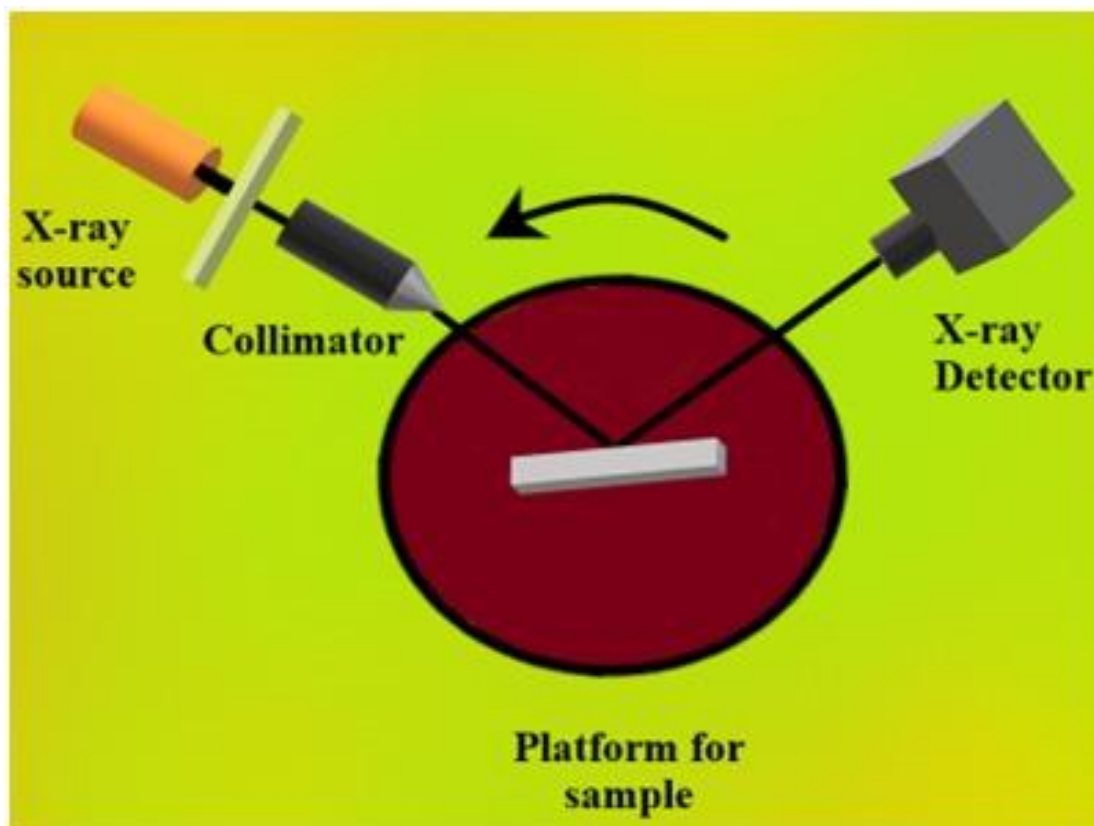


Figura 8: Esquema de difracción de rayos X y difractograma típico.

Un breve trasfondo histórico; Von Laue y los Braggs:

Poco después de su asombroso descubrimiento, los rayos X se convirtieron en lo más buscado en el campo de la física. En la segunda década del siglo XX, los rayos X ya habían despertado el interés de algunos cristalógrafos de renombre. Von Laue estudió por primera vez el patrón de difracción de los rayos X. Obtuvo la primera evidencia de interferencia constructiva y destructiva sufrida por estas radiaciones luego de emerger a través del cristal. Más tarde W.L. Bragg y W.H. Bragg propuso una ley para explicar esta intrigante propiedad de los rayos X, ahora comúnmente denominada Ley de Bragg.

La XRD revolucionó por completo las técnicas cristalográficas y en las décadas posteriores a su invención, se determinaron las estructuras de una serie de macromoléculas complejas como penicilina, ADN, hemoglobina, etc. Incluso hoy en día, es la primera y principal elección de un físico para realizar un análisis de estructuras macromoleculares.

Aplicaciones industriales:

La técnica de difracción de rayos X permite un análisis cualitativo y cuantitativo del cemento paso a paso. Por lo tanto, los fabricantes pueden controlar estrictamente la composición de las materias primas (incluido el yeso y la piedra caliza) a medida que se transforman lentamente en el producto terminado.

¿Qué importancia tiene la XRD para la metalurgia?

Las industrias del hierro y el acero obtienen numerosos beneficios de las técnicas de difracción de rayos X. Durante el procesamiento de minerales de hierro (hematita o magnetita), el análisis de composición se puede realizar con precisión para evaluar el porcentaje de impurezas que se encuentran dentro de la muestra. Además, la mezcla de hierro dentro de los sinterizados también se puede analizar minuciosamente antes de dirigirse al alto horno.

¿Cuál es su papel en la industria farmacéutica?

La difracción de rayos X también ha dado lugar a un progreso espectacular en la industria farmacéutica. La evaluación analítica del agente farmacológico activo de cualquier fármaco puede realizarse eficazmente por medio de esta maravilla tecnológica. La elaboración de la estructura molecular de un fármaco ayuda a predecir sus propiedades físicas y químicas. Esta información es muy esencial para mantener la potencia de un medicamento.

¿Por qué se necesita en la industria de la pintura?

La XRD es útil para analizar la estructura cristalina de los pigmentos presentes en una mezcla de pintura. De esta manera, también se puede utilizar para la identificación de materiales de pintura utilizados en artefactos antiguos.

REFERENCIAS

- Cabriaes Gómez, R. C. (2010). *Luminiscencia en polímeros semiconductores*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Caballero Rosas, A. (2007). *Estudio de la fotorreflectancia y fotoluminiscencia en pozos cuánticos AlGaAs/GaAs*. Instituto Politécnico Nacional.
- Cinvestav. (2025). *XPS - Espectroscopía de fotoelectrones*. Laboratorio Nacional LIDTRA.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2014). *Elements of X-ray Diffraction* (3rd ed.). Pearson.
- Delgado Calvo-Flores, R., Martín-García, J. M., Molinero-García, A., Márquez Crespo, R., Romero Mora, J., & Carretero León, M. I. (2025). *Microscopía Electrónica de Barrido en suelos y otros materiales*. Macla, Sociedad Española de Mineralogía.
- Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., & Michael, J. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (4th ed.). Springer.
- González, G., & Noguez, M. E. (2006). *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*. UNAM.
- LibreTexts. (2025). *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X*.
- Martínez Cantón, A. E. (2007). *Fotoluminiscencia resuelta en tiempo aplicada al estudio de materiales semiconductores II-VI*. UNAM.
- Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer.
- Reimer, L., & Kohl, H. (2008). *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*. Springer.
- Tema 8 XPS. (2025). *Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X*.

- Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer.
- Young, R. A. (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press.

CONCLUSIONES APÉNDICE

El conjunto de técnicas de caracterización descritas —**SEM, EDS, XPS, PL y XRD**— constituye un arsenal analítico complementario que permite abordar el estudio de materiales desde diferentes perspectivas:

- **SEM** ofrece una visión detallada de la **morfología y topografía superficial**, con resoluciones nanométricas y gran profundidad de campo. Su principal fortaleza es la capacidad de correlacionar defectos estructurales con procesos de fabricación o degradación. Sin embargo, su limitación radica en la necesidad de muestras conductoras y en la restricción de análisis a la superficie inmediata.
- **EDS**, acoplada al SEM, añade la dimensión **química elemental**, permitiendo identificar y mapear la distribución de elementos en áreas específicas. Aunque es rápida y versátil, su sensibilidad disminuye para elementos ligeros y su análisis es semicuantitativo, lo que exige precaución en la interpretación.
- **XPS** profundiza en el análisis químico superficial, identificando no solo los elementos presentes sino también sus **estados de oxidación y enlaces químicos**. Su alcance es crítico en el estudio de recubrimientos, interfaces y contaminantes. La limitación principal es su carácter altamente superficial (1–10 nm), lo que la convierte en una técnica especializada más que generalista.
- **PL** aporta información óptica y electrónica, revelando la calidad cristalina, los niveles de dopaje y las transiciones energéticas en semiconductores. Su capacidad para detectar defectos y excitones la hace indispensable en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. No obstante, requiere muestras de alta calidad y su interpretación puede ser compleja en sistemas con múltiples centros emisores.
- **XRD** se mantiene como la técnica estándar para la **identificación de fases cristalinas y la determinación estructural**. Su carácter no destructivo y su precisión en el análisis de materiales cristalinos la convierten en una herramienta fundamental en investigación y control de calidad. Sin embargo, presenta limitaciones en el estudio de materiales amorfos y en sistemas multiphásicos donde la interpretación requiere refinamientos avanzados.

Síntesis Comparativa

- **SEM + EDS** forman un binomio poderoso para correlacionar morfología y composición elemental.
- **XPS** complementa al SEM/EDS al ofrecer información química superficial detallada.
- **PL** aporta una dimensión óptica y electrónica que ninguna de las otras técnicas cubre.
- **XRD** asegura la caracterización estructural a nivel cristalino, completando el panorama.

En conjunto, estas técnicas permiten un **análisis integral de materiales**, desde su estructura cristalina y composición química hasta sus propiedades ópticas y defectos superficiales. La elección de la técnica depende del objetivo específico del estudio, pero su combinación ofrece una visión holística que fortalece la investigación en ciencia de materiales.