



*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

Efecto de la concentración de nanotubos de carbono en las propiedades fotoelectroluminiscentes de composites de hidroxiapatita

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

*Presentada por:
Figueroa Rosales Edna Xochitl
Matrícula: 219570683*

*Dirigida por:
Dra. María Josefina Robles Águila
Directora*

***Dr. Javier Martínez Juárez**
Co-Director*

***Dr. Daniel Hernández Cruz**
Co-Director Externo*

*©BUAP, abril 2024.
Todos los derechos reservados.*

Beca CONACyT 813372

Agradecimientos

Se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado mediante los proyectos de investigación: “Respuesta óptica y eléctrica de estructuras de semiconductoras orgánicas (MNPC) e inorgánicas (SIOX/A-SIC:H)” clave 100145955-VIEP2023 y “Estudio de la difusión de cobre en óxido de zinc monocristalino y su efecto en sus propiedades luminiscentes” clave 100520713-VIEP2023.

También se agradece al CONACyT por la beca 813372 que permitió llevar a cabo este proyecto. Así como a los laboratorios de epitaxia en fase líquida (PDS, ICUAP), Laboratorio Central (IFUAP), Laboratorio de adsorción y cromatografía (ICUAP) y al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales (CFATA-UNAM-México).

Además, se agradece a los sinodales: Dr. Karim Monfil Leyva, Dr. Crisóforo Morales Ruiz, Dr. Efraín Rubio Rosas, Dr. Gabriel Juárez Díaz y Dr. Rosendo Lozada Morales por el apoyo otorgado para la conclusión de este trabajo. Así como a mis directores de tesis Dr. Javier Martínez Juárez, Dra. María Josefina Robles Águila y Dr. Daniel Hernández Cruz, gracias por su apoyo.

Finalmente, agradezco a mi familia y amigos por estar conmigo en mis triunfos y derrotas. Sin su ayuda este trabajo no hubiera sido posible.

Índice General

Índice de figuras	iii
Índice de tablas	v
Lista de abreviaturas	vi
Resumen	vii
Abstract.....	viii
Introducción.....	ix
Justificación	1
Hipótesis	1
Objetivos.....	2
General.....	2
Particulares.....	2
Capítulo 1. Marco teórico.....	3
Introducción	3
1.1 Luminiscencia.....	4
1.1.1 Fotoluminiscencia	5
1.1.2 Electroluminiscencia	8
1.1.2.1 Requisitos generales en un dispositivo electroluminiscente.....	8
1.1.2.2 Requerimientos de los materiales en un dispositivo electroluminiscente	10
1.2 Hidroxiapatita y nanotubos de carbono, matriz y refuerzo en los compositos	12
1.2.1 Hidroxiapatita	12
1.2.2 Nanotubos de carbono	15
1.3 Fosfatos de calcio y nanotubos de carbono en electroluminiscencia.....	17
Capítulo 2. Metodología.....	19
2.1 Reactantes	19
2.2 Síntesis de HAp	19
2.3 Preparación de los compositos HAp/OMWCNT.....	20
2.2 Películas de HAp y HAp/OMWCNT	21
2.2.1 Reactantes.....	21
2.2.2 Limpieza de sustratos.....	21
2.2.3 Depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO).....	22
2.2.4 Preparación de películas de HAp y compositos	22

2.3 Caracterización de los materiales en polvo y película	23
2.3.1 Polvos de HAp y sus compositos	23
2.3.1.1 Difracción de rayos X (XRD).....	23
2.3.1.2 Espectroscopía Raman.....	24
2.3.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	25
2.3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
2.3.1.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) puntual y mapeo.....	27
2.3.2 Películas de HAp y compositos.....	29
2.3.2.1 Curvas I-V	29
2.3.2.2 Mediciones electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes	29
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	31
3.1 Polvos de HAp y HAp/MWCNT	31
3.1.1 Difracción de rayos X	31
3.1.2 Espectroscopia Raman	33
3.1.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier	36
3.1.4 Caracterización morfológica (SEM)	41
3.1.5 Espectroscopía de absorción UV-Vis-DRS.....	43
3.1.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia	45
3.1.7 Mapeo de fotoluminiscencia	52
3.2 Películas de HAp y HAp/OMWCNT	54
3.2.1 Curvas I-V	54
3.2.2 Mediciones electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes	56
Capítulo 4 Conclusiones.....	63
Comunicaciones derivadas	64
Referencias	65
Anexo 1	74

Índice de figuras

Figura 1. Niveles de energía de transiciones y centros luminiscentes localizados [11].	7
Figura 2. Espectros de absorción y emisión de KBr a diferentes temperaturas [11].	8
Figura 3. Curva carga-voltaje de un dispositivo ACTFEL [25].	9
Figura 4. Vista transversal de un dispositivo electroluminiscente de película delgada en corriente alterna [11].	10
Figura 5. Sección transversal de un dispositivo ACTFEL monocromático con (a) estructura tradicional y (b) un dispositivo multicolor con filtros de color en estructura invertida [26].	12
Figura 6. Estructuras cristalinas de la hidroxiapatita en fase a) hexagonal y b) monoclinica [39].	14
Figura 7. Ilustración esquemática de las estructuras de a) silla, b) zigzag y c) quiral de los SWCNT. d) Imagen SPM de un SWCNT quiral de diámetro 1.3 nm. e) Imagen TEM de un MWCNT de nueve paredes [55].	16
Figura 8. Diagrama de síntesis de los polvos de las muestras HAp250 y HAp400.	20
Figura 9. Diagrama de preparación de los compositos, lotes a 250 y 400 °C.	20
Figura 10. Estructura MSM realizada para las mediciones eléctricas.	21
Figura 11. a) Esquema del arreglo experimental para el depósito del FTO por la técnica de spray pirolisis y b) fotografía del sistema.	22
Figura 12. Esquema general del proceso de difracción de rayos X en un cristal [87].	23
Figura 13. Ilustración de la dispersión Rayleigh, así como la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes [88].	25
Figura 14. Electrones secundarios (SE) emitidos por la muestra [89].	26
Figura 15. Reflexión de luz especular y difusa, sobre una superficie lisa y no absorbente [91].	28
Figura 16. Películas de (a) HAp250 y (b) HAp250-15 en la medición de curvas I-V.	29
Figura 17. Sistema de medición para las pruebas de electro y fotoelectroluminiscencia, (a) vista superior, (b) vista lateral y c) esquema general.	30
Figura 18. Patrones de difracción de todas las muestras preparadas.	32
Figura 19. Desplazamiento de la reflexión (002) con respecto a la cantidad de OMWCNT en cada muestra.	32
Figura 20. Espectro Raman de (a) HAp250 y (b) HAp400.	34
Figura 21. Espectros Raman de los compositos con tratamiento térmico a 250 °C.	35
Figura 22. Espectros Raman de los compositos con tratamiento térmico a 400 °C.	36
Figura 23. Espectros IR de las muestras en (a) la primera medición y (b) la segunda medición. El inserto en cada figura muestra los cambios sucedidos con el paso del tiempo.	37
Figura 24. Deconvolución de los espectros en modo de absorbancia, para la muestra HAp250-15 en (a) primera y (b) segunda medición en el intervalo de 1750-1350 cm ⁻¹ . Los incisos (c) y (d) presentan la deconvolución del intervalo de 1150-950 cm ⁻¹ para la muestra HAp250 en primera y segunda medición, respectivamente.	39

Figura 25. Deconvolución de los espectros de absorbancia alrededor de la posición 875 cm^{-1} , (a) y (b) para la muestra HAp250 en la primera y segunda medición, respectivamente. (c) y (d) para la muestra HAp400 en la primera y segunda medición, respectivamente.	41
Figura 26. Micrografías SEM de las muestras (a) HAp250 y (b) HAp400 a $100,000\times$; (c) HAp250-15, (d) HAp400-15, (e) HAp250-25, (f) HAp400-25, (g) HAp250-35 y (h) HAp400-35 tomadas a $50,000\times$	42
Figura 27. Imágenes de la muestra HAp250 en (a) microscopia electrónica de barrido en modo transmisión (STEM) y (b) microscopia electrónica de barrido en modo transmisión de campo brillante (BF-STEM).....	43
Figura 28. Gráficos de Tauc de las muestras HAp250 y HAp400.	44
Figura 29. Espectros de reflectancia para las muestras a (a) $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (b) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$	44
Figura 30. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados de las muestras HAp250 y HAp400, (a) y (b) en la primera medición y (c) y (d) en la segunda medición, respectivamente.	46
Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras (a) y (b) en la primera medición y (c) y (d) en la segunda medición.....	49
Figura 32. Desplazamiento del máximo de emisión de PL con el aumento en la cantidad de OMWCNT.	49
Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados de la muestra HAp250-15 en (a) la primera medición y (b) la segunda medición.	50
Figura 34. Diagrama de bandas para los materiales a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$	51
Figura 35. Mapeos de fotoluminiscencia de las pastillas a) HAp250, (b) HAp250-15, (c) HAp250-25, (d) HAp250-35, (e) HAp400, (f) HAp400-15, (g) HAp400-25 y (h) HAp400-35, después de ~ 1 año. La escala de la derecha es la referencia de las intensidades en las muestras.	53
Figura 36. Espectros de fotoluminiscencia puntuales llevados a cabo en pastillas, para las muestras a) HAp250, b) HAp250-15, c) HAp250-25 y d) HAp250-35, en tres zonas diferentes del mapeo: alta, media y baja intensidad.	53
Figura 37. Espectros de fotoluminiscencia puntuales llevados a cabo en pastillas, para las muestras a) HAp400, b) HAp400-15, c) HAp400-25 y d) HAp400-35, en tres zonas diferentes del mapeo: alta, media y baja intensidad.	54
Figura 38. Curvas I-V de la muestra (a) HAp250 y (b) HAp400.....	55
Figura 39. Curvas I-V de la muestra (a) HAp250-15, (b) HAp250-25 y (c) HAp250-35....	56
Figura 40. (a) Arreglo experimental de la muestra HAp250 para las mediciones de (b) electroluminiscencia y (c) fotoelectroluminiscencia a 200 V	57
Figura 41. Curvas I-V de las pastillas de (a) HAp250, (b) HAp250-15, (c) HAp250-25 y (d) HAp250-35.	58
Figura 42. (a) Preparación de la muestra HAp250-15 para las mediciones de electro y fotoelectroluminiscencia a (b) y (c) 100 V , (d) y (e) 150 V y (f) y (g) 200 V , respectivamente.	60
Figura 43. (a) Preparación de la muestra HAp250-25 para las mediciones de electroluminiscencia a (b) 15 V y (c) 20 V y (d) fotoelectroluminiscencia (20 V).....	61

Figura 44. (a) Preparación de la muestra HAp250-35 para las mediciones de electroluminiscencia a (b) 15 V y (c) 20 V, así como para (d) fotoelectroluminiscencia (20 V)..... 62

Figura A 1. a) Estructura de bandas de un material semiconductor y b) diagrama de energía versus vector de onda [126]..... 75

Figura A 2. Diagrama de energía versus vector de onda para a) silicio y b) GaAs [126].... 76

Figura A 3. Frecuencia fonónica contra la relación de dispersión para una cadena lineal de masas M1 y M2, donde ω_1 y ω_2 están dadas como $\sqrt{2c\left(\frac{1}{M_1}\right)}$ y $\sqrt{2c\left(\frac{1}{M_2}\right)}$, respectivamente [126]. 78

Índice de tablas

Tabla 1. Características fisicoquímicas de la hidroxiapatita. 13

Tabla 2. Tamaño de cristalito de todas las muestras, calculado con la ecuación de Scherrer. 33

Tabla 3. Estados vibracionales presentes en todas las muestras, en la primera y segunda medición. 38

Tabla 4. FWHM de la banda en 3566 cm^{-1} para todas las muestras, en la primera y segunda medición. 38

Tabla 5. Asignación de las curvas deconvolucionadas de la Figura 30 para HAp250 y HAp400, en la primera y segunda medición. 46

Tabla 6. Asignación de las curvas deconvolucionadas de los compositos a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en la primera y segunda medición..... 51

Lista de abreviaturas

HAp	Hidroxiapatita
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
OMWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxilos
LED	Diodo emisor de luz
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
CVD	Deposición química de vapor
EL	Electroluminiscencia
MISIM	Dispositivo metal-aislante-semiconductor-aislante-metal
ACTFEL	Dispositivo electroluminiscente de película delgada en corriente alterna
IS	Aislante-semiconductor
TO	Modo transversal óptico
LO	Modo longitudinal óptico
TA	Modo transversal acústico
LA	Modo longitudinal acústico
E_g	Ancho de banda prohibida
ITO	Óxido de estaño-indio
FTO	Óxido de estaño-flúor
TFEL	Dispositivo electroluminiscente de película delgada
OLED	Diodo emisor de luz orgánico
MEH-PPV	Poli [2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1-4-fenileno vinileno]
CBD	Deposición asistida por haz de iones
XRD	Difracción de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía electrónica de barrido en modo transmisión
BF-STEM	Microscopía electrónica de barrido en modo transmisión de campo brillante
PL	Fotoluminiscencia
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
PEL	Fotoelectroluminiscencia

Resumen

Los composites de hidroxiapatita/nanotubos de carbono de pared múltiple han sido ampliamente usados como recubrimientos de prótesis en el área de la medicina. Recientes reportes indican que los nanotubos de carbono favorecen las propiedades mecánicas de la hidroxiapatita, así mismo debido a sus propiedades luminiscentes es posible modificar su emisión ante la presencia de los mismos. Actualmente, se encuentran pocos reportes acerca de las propiedades fotoluminiscentes de materiales composites a partir de hidroxiapatita y nanotubos de carbono, en función de la relación efecto-cantidad de nanotubos de carbono (CNT), así como lo que sucede con el efecto del tiempo respecto a las muestras. Diversas investigaciones han realizado reportes de manera independiente respecto a la hidroxiapatita y los nanotubos de carbono en el área de la optoelectrónica, además no se encontraron reportes de que el material composite constituido por ambos materiales haya sido evaluado respecto sus propiedades electroluminiscentes o fotoelectroluminiscentes.

En este trabajo se demostraron las propiedades fotoluminiscentes de composites de hidroxiapatita (HAp)/nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos (OMWCNT), encontrando estabilización del material en su respuesta en el tiempo (aproximadamente un año). Además, se muestra que los composites presentaron respuesta electro y fotoelectroluminiscente, la cual está en función del voltaje aplicado dependiendo de la cantidad de OMWCNT presentes en la muestra.

Los resultados indicaron que con el paso del tiempo (aproximadamente un año) las propiedades fotoluminiscentes de la HAp y sus composites HAp/OMWCNT se estabilizan debido a la pasivación de los defectos superficiales. Por otro lado, en las mediciones de electro y fotoelectroluminiscencia, se encontró una relación inversamente proporcional entre la cantidad de nanotubos de carbono y el voltaje de encendido. Adicionalmente, se observó una mayor electroluminiscencia con el composite a 15 mg de OMWCNT en comparación con las otras dos cantidades de nanotubos (25 y 35 mg). Sin embargo, la respuesta más intensa en fotoelectroluminiscencia se obtuvo con el composite a 25 mg de OMWCNT comparada con las otras dos cantidades de nanotubos de carbono evaluadas en este trabajo. Dado que esta investigación se centró en estudiar las propiedades fotoluminiscentes, electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes de composites HAp/OMWCNT, dichos resultados ayudarán a ampliar los campos de aplicación de ellos en investigaciones futuras en el área de la optoelectrónica.

Abstract

Multi-walled hydroxyapatite/carbon nanotubes compounds have been widely used as prosthetic coatings in the field of medicine. Recent reports that carbon nanotubes favour the mechanical properties of hydroxyapatite, also because of its luminescent properties it is possible to modify its emission in the presence of the same. There are currently few reports on the photoluminescent properties of composite materials from hydroxyapatite and carbon nanotubes, depending on the effect-quantity ratio of carbon nanotubes (CNT), as well as what happens with the effect of time on samples. Several researchers have been carried out independently regarding hydroxyapatite and carbon nanotubes in the area of optoelectronics, furthermore, no reports were found that the composite material consisting of both materials has been evaluated with respect to their electroluminescent or photoelectroluminescent properties.

In this work the photoluminescent properties of hydroxyapatite (HAp)/multi-wall carbon nanotubes functionalized with carboxyl groups (OMWCNT) composites were demonstrated, finding material stabilization in relation to time (about a year). In addition, it is shown that the composites presented electro and photoelectroluminescent response, which is based on the voltage applied depending on the amount of OMWCNT present in the sample.

The results indicated that over time (about a year) the photoluminescent properties of HAp and its HAp/OMWCNT composites stabilize due to the passivation of surface defects. On the other hand, in electro and photoelectroluminescence measurements, an inverse proportional relationship was found between the amount of carbon nanotubes and the ignition voltage. Additionally, a higher electroluminescence was observed with the 15 mg composite of OMWCNT compared to the other two quantities of nanotubes (25 and 35 mg). However, the most intense photoelectroluminescence response was achieved with the 25 mg compound of OMWCNT than with the two other quantities in the carbon nanotube evaluated in this study. Since this research focused on studying the photoluminescent, electroluminescent and photoelectroluminescent properties of HAp/OMWCNT composites, these findings will help to broaden their fields of application in future research in the field of optoelectronics.

Introducción

En el área de la salud, el mineral denominado hidroxiapatita (HAp) es un material ampliamente conocido por su biocompatibilidad con la hidroxiapatita presente en los huesos humanos. Por tal razón, se han llevado a cabo investigaciones para sintetizar artificialmente HAp con mejores propiedades mecánicas y biocompatibles [1], debido a que la HAp natural presenta baja resistencia al desgaste, es frágil y tiende a fracturarse, además, se ha buscado garantizar la eliminación de posibles reacciones negativas de la HAp sintética al ser implantada en el cuerpo humano [2]. Una de las propiedades estudiadas en la HAp es la fotoluminiscencia siendo su foco de atención el área médica, ya sea sola, en composito o dopada con tierras raras [3], [4], sin embargo, esta propiedad del material no ha sido ampliamente investigada para su aplicación en el área de la optoelectrónica o como material luminiscente. Por otra parte, con respecto a los nanotubos de carbono (CNT) que por sus propiedades eléctricas y lumínicas (solo se presentan cuando los CNT se encuentran dispersos) [5], potencian la luminiscencia de la HAp favoreciendo su campo de aplicación. Entre las variadas aplicaciones de los materiales compositos de HAp/CNT se encuentran diversas aplicaciones biológicas [1], [2], como material adsorbente de metales pesados y otros elementos químicos (F, U, Pb(II), Cd (II), Cu (II), etc.) [6]–[9], así como su uso como sensor químico [10].

El presente trabajo de tesis se enfocó en estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales individualmente (HAp y CNT) y como composito. Esto mediante la preparación de HAp y materiales compositos, adicionados con nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos (OMWCNT). El propósito de este proyecto fue aprovechar la capacidad que presentan los nanotubos de carbono para modificar las propiedades luminiscentes de la HAp y así ampliar las aplicaciones de estos compositos. Cabe resaltar que la luminiscencia de los materiales se obtiene mediante diversos estímulos; de radiación electromagnética (con fotones obteniendo fotoluminiscencia), campo eléctrico (electroluminiscencia), rayos catódicos (catodoluminiscencia), bombardeo de iones (ionoluminiscencia), temperatura (termoluminiscencia), fricción (triboluminiscencia), reacciones químicas (quimioluminiscencia), energía biológica (bioluminiscencia) y ondas sonoras (sonoluminiscencia). Particularmente, es de interés en este proyecto conocer el efecto sobre los compositos de la combinación de dos fuentes de estimulación, radiación electromagnética y campo eléctrico [11], enfocadas hacia aplicaciones en el área de la optoelectrónica.

El presente trabajo, en el cual se analizaron las propiedades luminiscentes de compositos HAp/OMWCNT se encuentra constituido por los siguientes apartados: la justificación, hipótesis y objetivos. El trabajo se dividió en 3 capítulos en los cuales; en el primero se presenta el fundamento teórico de las técnicas luminiscentes, así como el estado del arte de los materiales (HAp, CNT y compositos HAp/OMWCNT). En el segundo capítulo se aborda la metodología empleada para la preparación y obtención de muestras de HAp y compositos

en polvo, pastilla y película, además se presentan las caracterizaciones correspondientes. En el capítulo tres se discuten los resultados y se realizan las interpretaciones correspondientes. Finalmente, se presentan las conclusiones, y en una sección posterior se desglosa la bibliografía consultada, así como los trabajos publicados derivados de la presente investigación alrededor de las propiedades luminiscentes de la HAp y sus compositos con OMWCNT.

Justificación

El diseño de materiales en estado sólido que posean propiedades luminiscentes es de importancia debido a sus amplias aplicaciones en LEDs, quimiosensores, biosensores, agentes de imagen y sistemas teragnósticos (sistemas capaces de diagnosticar y llevar medicamentos a la zona afectada del organismo). El reto se encuentra en hacer a estos materiales fotoestables, con una emisión brillante y que sea posible anclar a ellos diferentes grupos funcionales. Finalmente, que sean amigables con el medio ambiente, desde su obtención hasta su disposición final y desecho.

Por otro lado, la mayoría de los materiales luminiscentes existentes solo presentan dicha propiedad en solución líquida, lo cual dificulta el aprovechamiento de sus propiedades si se trabaja en estado sólido [12]. Entre estos materiales se encuentran los puntos cuánticos y los nanocompositos con agregados metálicos, estos no son aprovechables en el área de la biomedicina debido a que contienen elementos tóxicos [13]–[15].

Los compositos de HAp y CNT han sido usados como recubrimientos de prótesis [1] o materiales adsorbentes [6]–[9], recientemente se han reportado sus propiedades fotoluminiscentes [16], [17], no así sus propiedades electroluminiscentes o fotoelectroluminiscentes. Dichos procesos podrían conferir mayor campo de aplicación a los materiales tanto en el área de la salud, particularmente para detectar padecimientos en el cuerpo humano y administrar el medicamento adecuado, así como en la optoelectrónica.

Por lo anterior, en este trabajo se propone sintetizar polvos y películas de HAp y compositos HAp/nanotubos de carbono funcionalizados con grupos carboxilos (OMWCNT) para evaluar su respuesta fotoelectroluminiscente.

Hipótesis

La emisión luminiscente del material composito HAp/OMWCNT se verá favorecida variando la concentración de nanotubos de carbono de pared múltiple, teniendo la posibilidad de usar estos materiales en un dispositivo optoelectrónico.

Objetivos

General

Estudiar las propiedades fotoelectroluminiscentes de compositos de hidroxiapatita con nanotubos de carbono de pared múltiple.

Particulares

- Sintetizar HAp y preparar compositos de HAp/OMWCNT por el método de Sol-Gel acoplado a irradiación ultrasónica, variando la cantidad de OMWCNT.
- Establecer el protocolo para la preparación de películas de HAp y HAp/OMWCNT mediante el método de spin coating.
- Caracterizar los materiales por las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Raman e infrarroja.
- Caracterizar los polvos y películas obtenidos usando la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis y fotoluminiscencia.
- Caracterizar los polvos de HAp y compositos mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido.
- Caracterizar mediante curvas I-V todas las muestras preparadas.
- Analizar las propiedades electroluminiscentes de las películas obtenidas.
- Analizar las propiedades fotoelectroluminiscentes de las películas obtenidas.

Capítulo 1. Marco teórico

Introducción

En la actualidad, el desarrollo de materiales con múltiples aplicaciones es un tópico de interés permitiendo preparar materiales de manera eficiente y logrando una sinergia entre ellos. Por ejemplo, en el área de la electrónica es usual enfocarse en la preparación de materiales para fabricar capacitores, resistencias, diodos, transistores, etc., mientras que con esos materiales (Si, Ge, Pt, Ni, Se, Cd, etc.) se construyen dispositivos fotoconductores [18], termoresistivos [19], transistores de transferencia de carga [20], etc. Bederak *et al.*, [21], reportaron que un mismo material es capaz de tener más de una función y lo mostraron obteniendo el comportamiento de un transistor y de un dispositivo electroluminiscente (diodo emisor de luz, LED) mediante una heteroestructura de nanotubos de carbono con puntos cuánticos de sulfuro de plomo (PbS). Otro ejemplo de materiales con multi aplicaciones son los carbonatos de calcio, en los cuales se han aprovechado sus propiedades luminiscentes en diferentes modalidades de obtención de imágenes; por ejemplo: tomografía computarizada, imagenología por resonancia magnética y tomografía por fotoluminiscencia [22]. Con la combinación de estas técnicas de diagnóstico, se mejora la detección de enfermedades o padecimientos, así como lo son tumores. A su vez si el material lo permite, se anclan medicamentos y se liberan controladamente en la zona afectada, obteniendo así un sistema teragnóstico [4], [23]. Aunado a estas aplicaciones, se suma la regeneración ósea mediante la estimulación por campo eléctrico [24]. Por estos motivos, investigar nuevas aplicaciones para materiales ya existentes es una manera de potenciar y ampliar sus campos de oportunidad.

Este trabajo de tesis se centró en la obtención de materiales compositos de hidroxiapatita/nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxílicos (HAp/OMWCNT). Diversos estudios han reportado que ambos materiales han sido utilizados, en el caso de la HAp como recubrimientos en prótesis debido a la biocompatibilidad con el sistema óseo del cuerpo humano, mientras que los nanotubos de carbono favorecen las propiedades mecánicas de la HAp sintética. En los últimos años, se demostró que estos compositos también presentan propiedades fotoluminiscentes [16], [17], lo cual dió pauta para investigar las propiedades electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes, en función de las propiedades individuales de la HAp y OMWCNT que constituyen el material composito.

1.1 Luminiscencia

El término luminiscencia fue introducido por Gustav Wiedemann en 1888 [11] para definir el resplandor débil que surge de ciertos materiales, insectos, minerales, algas marinas, peces y microorganismos. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la espectroscopía, ambas disciplinas sustentadas en la mecánica cuántica, la teoría cuántica de la radiación y la electrodinámica cuántica. Sin embargo, la principal diferencia entre ellas se encuentra en que la espectroscopía se enfoca al estudio de la absorción y emisión de luz en equilibrio termodinámico, generando la emisión térmica, mientras que se desfavorece la luminiscencia; por lo que es necesario desprestigiar la radiación térmica, considerada como fondo. Con el propósito de estudiar la luminiscencia.

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 dificultad particular 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 requerida para que suceda la emisión, mismos que se mencionan a continuación:

- Fotoluminiscencia, cuando la fuente de excitación es radiación de longitud de onda corta (luz ultravioleta).
- Catodoluminiscencia, se lleva a cabo mediante el uso de electrones de alta energía (rayos catódicos).
- Ionoluminiscencia, esta se lleva a cabo mediante el bombardeo de iones sobre una superficie sólida y solo es posible visualizarla a cortas distancias, de algunos milímetros sobre la superficie del material bombardeado.
- Electroluminiscencia, en este tipo de luminiscencia la luz emitida se atribuye directamente a la aplicación de un campo eléctrico, en el cual no se involucra calor.
- 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).
- Sonoluminiscencia, en este tipo de luminiscencia la fuente de excitación es un campo sonoro de suficiente intensidad que se aplica a un líquido. Dicha emisión se llega a encontrar en longitudes de onda visibles y no visibles.
- Mecanoluminiscencia o triboluminiscencia, este fenómeno es inducido durante estimulaciones mecánicas a un sólido, como son: molienda, fricción, cortado, agitación, raspado, prensado o aplastamiento.
- Bioluminiscencia y quimioluminiscencia, estos dos tipos de luminiscencia tienen en común que suceden durante reacciones de oxidación o de recombinación de radicales

libres. Su diferencia radica en que la bioluminiscencia se da dentro de organismos vivientes, como las luciérnagas.

En este trabajo se hace uso de una combinación de dos tipos de la clasificación anterior; la fotoluminiscencia (PL) y la electroluminiscencia (EL). La electroluminiscencia (EL) es la generación directa y no térmica de luz resultante de la aplicación de un campo eléctrico a un material, la conversión de energía eléctrica en luz se presenta básicamente en dos formas, conocidas como electroluminiscencia de inyección y electroluminiscencia de alto campo [11]. En el primer caso, la luz se emite tras la recombinación de portadores minoritarios y mayoritarios a través de la banda prohibida de los cristales. El campo alto consiste en la excitación de centros luminiscentes por portadores de carga mayoritarios acelerados bajo la acción de fuertes campos eléctricos del orden de 1 a 2 MeV/cm. El campo puede ser de corriente alterna (CA) o corriente continua (CC). La capa activa estará compuesta por un semiconductor dopado, por semiconductor dopado y un polvo (incrustado en una matriz) o por una fina película orgánica o inorgánica.

1.1.1 Fotoluminiscencia

La PL en sólidos es el fenómeno en el que los estados electrónicos de los materiales son excitados por una fuente de fotones externa y la energía resultante de la excitación se libera en forma de luz. La fotoluminiscencia se divide en dos tipos principales: luminiscencia intrínseca y extrínseca. La intrínseca o propia del material prístino incluye luminiscencia banda-banda, luminiscencia de excitones y luminiscencia cruzada. La luminiscencia extrínseca o inducida se divide en tipos no localizados y localizados, dependiendo de si los electrones excitados y los huecos de la red del huésped participan en los procesos de luminiscencia o si los procesos de excitación y emisión de luminiscencia se limitan a centros localizados. Por tanto, la luminiscencia extrínseca localizada es causada por impurezas incorporadas deliberadamente, como lo son impurezas metálicas o defectos cristalinos. A esta categoría pertenecen los materiales y fenómenos de luminiscencia que han sido estudiados por varios científicos desde finales del siglo XIX [11].

Todos los procesos físicos que tienen lugar en un cuerpo sólido son afectados por las vibraciones de la red cristalina. En el caso de la capacidad calorífica de un sólido se debe principalmente al movimiento vibracional de los átomos; estas vibraciones en la red influyen significativamente en la movilidad de los electrones en el cristal y, por lo tanto, en la conductividad térmica. Esto también se aplica a la luminiscencia de banda a banda, la absorción de impurezas, la presencia de excitones y otros procesos ópticos en sólidos.

El modelo más simple de la cadena lineal mencionada en el Anexo 1, consta de átomos alternos de dos tipos que difieren en masa, se utiliza para introducir los principales conceptos de la teoría de las vibraciones. Una celda elemental constará de dos átomos, uno ligero y otro pesado, en una red unidimensional de este tipo. Dentro de la red, las vibraciones se modelan

como una superposición de vibraciones de osciladores armónicos. De acuerdo con la mecánica cuántica, incluso en el cero absoluto, es imposible "congelar" los átomos del cristal en la red. Las colisiones de electrones con fonones o las interacciones de electrón-fonón se describen como la acción de las vibraciones de la red sobre el movimiento de los electrones, y la anarmonicidad de las vibraciones se describe como una interacción de fonones. La transición banda-banda de portadores en materiales con ancho de banda prohibida indirecta es uno de los mecanismos de luminiscencia que dependen de fonones. Dado que en estos materiales el nivel más bajo de la banda de conducción y el nivel más alto de la banda de valencia no se encuentran en la misma posición, la intervención de un fonón permite la transición banda a banda.

La perturbación local en la periodicidad del campo de potencial se produce cuando un cristal contiene átomos extraños. Si $V(r)$ es la función de potencial de un cristal ideal, en presencia de defectos, esta función será igual a $V(r) = V_0(r) + V'(r)$. En un volumen específico, el segundo término difiere de cero en los alrededores de un defecto. La ecuación de Schrodinger para este modelo se reduce a la ecuación del átomo de hidrógeno suponiendo que $V'(r)$ está determinado por la interacción de Coulomb del electrón con la carga puntual del defecto, es decir, $V'(r) = -e^2/\epsilon r$, donde ϵ es la constante dieléctrica de la materia. La energía de los estados ligados será dada por

$$E_n = -\frac{m_e(e_e^*)^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{m_e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2 n^2} \left(\frac{m_e}{m}\right) = -\frac{13.6}{\epsilon^2 n^2} \left(\frac{m_e}{m}\right) \text{ eV} \quad \text{ec. 1}$$

donde m es la masa del electrón en el vacío, m_e es la masa del electrón en el material, e^* es la carga efectiva del electrón y n es el número cuántico principal. Normalmente, la profundidad del nivel no excitado es de unos pocos o decenas de meV [11].

Las impurezas están distribuidas caóticamente en el espacio, a diferencia de la disposición regular de los átomos originales en el cristal. Además, hay fluctuaciones significativas en sus concentraciones en volúmenes macroscópicos. Esto provoca colas de bandas y distorsiones locales de las bandas principales. La incorporación de impurezas en el cristal va seguida de la aparición de niveles localizados a una profundidad significativa en la banda prohibida, además de los niveles superficiales de donador y aceptor. Los electrones y los huecos que entran en dichos niveles llegan a permanecer en ellos durante un período de tiempo considerable. Como resultado, estos niveles se denominan trampas en la teoría de los fósforos cristalinos.

Así como se presentan transiciones ópticas en átomos, moléculas y cristales, también hay transiciones no ópticas de estados inferiores a superiores y viceversa. Todos los tipos de luminiscencia, excepto la fotoluminiscencia, son causados por la excitación no óptica de la materia. La transferencia de energía a la red cristalina, los centros de impurezas o los portadores libres, como los producidos por la recombinación de Auger, están asociadas con transiciones descendentes. La recombinación superficial es un canal de pérdida de energía de excitación. En los límites de un cuerpo sólido, se rompen los enlaces de valencia, se altera la periodicidad del potencial y, como resultado, niveles de energía relacionados con los estados superficiales aparecen en la banda prohibida. Entonces un electrón libre es capaz de pasar a

través de estos estados a la banda de valencia mediante la transformación total o parcial de su energía en calor. Fabricando heteroestructuras en las que la capa luminiscente este rodeada por más capas de banda ancha (transparentes a la luminiscencia) es posible eliminar la recombinación no radiativa de la superficie.

Las impurezas incorporadas intencionalmente se denominan activadores y los materiales que se vuelven luminiscentes de esta manera suelen denominarse fósforos. De acuerdo con la Figura 1, en el caso A, tanto el estado fundamental como el estado excitado se encuentran en el espacio prohibido. En el caso B, los estados están ubicados debajo de la banda de valencia o están incrustados. Entre A y B hay transiciones entre niveles donadores y aceptores con la banda de valencia. Se considera que las posiciones de los niveles de energía de un centro localizado con respecto a las bandas de energía del anfitrión están principalmente determinadas por sus profundidades desde el nivel de vacío. La transición de banda a banda también excita los centros localizados, como se muestra en C y D de la Figura 1. Para producir luminiscencia, el centro captura primero un hueco y luego un electrón (caso de C). En D, el electrón se captura primero y luego el hueco. En ocasiones, es posible que los excitones que se mueven en el cristal exciten los centros localizados. Además, la excitación de centros localizados ocurre mediante la transferencia de energía resonante no radiativa de otros tipos de centros localizados. Así pues, el espectro de absorción y emisión de un material con emisión extrínseca localizada suele presentarse como el de bromuro de potasio en la Figura 2, que, aunque es tomado a diferentes temperaturas, las curvas son una combinación de las líneas de absorción o emisión [11], no distinguible a menos que se lleve a cabo una deconvolución de las curvas.

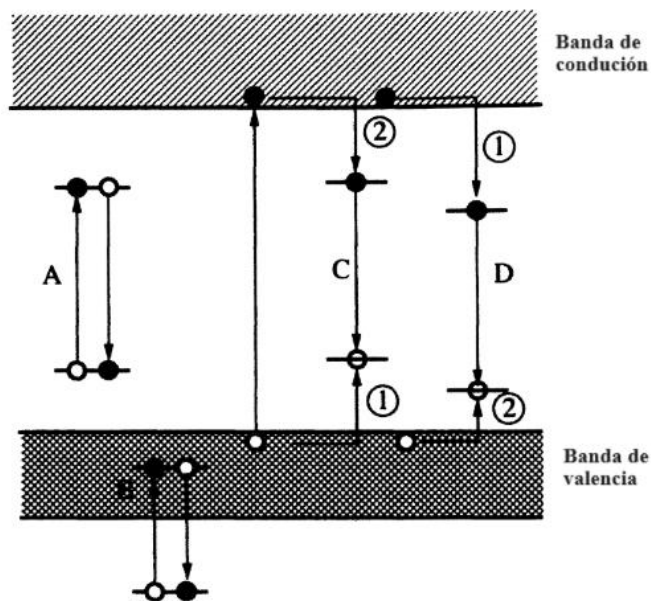


Figura 1. Niveles de energía de transiciones y centros luminiscentes localizados [11].

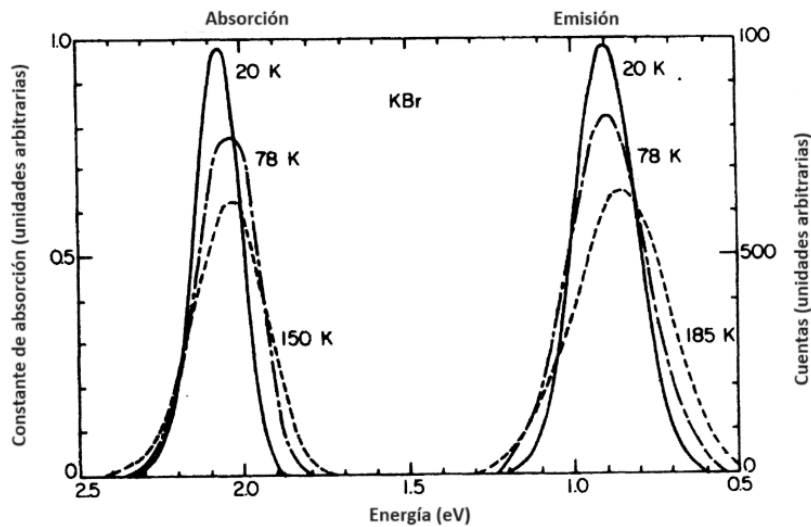


Figura 2. Espectros de absorción y emisión de KBr a diferentes temperaturas [11].

1.1.2 Electroluminiscencia

Las dos formas principales de electroluminiscencia (EL) son: la electroluminiscencia de inyección y la electroluminiscencia de campo eléctrico alto. En la EL de inyección, la luz se emite después de que los portadores minoritarios y mayoritarios se recombinan a través de la banda prohibida de los cristales, mientras que cuando los centros luminiscentes se activan por portadores de carga mayoritarios acelerados por fuertes campos eléctricos de 1 a 2 MeV/cm se da la EL por campo eléctrico alto (corriente directa o corriente alterna). En la EL de campo eléctrico alto, los portadores de carga se inyectan en la capa activa, se aceleran hacia energías ópticas y estos excitan los centros de luminiscencia. Por encima de un voltaje umbral (el valor exacto depende de las características específicas de la muestra) se observa una transferencia de carga a través de la capa semiconductor, por lo que al aumentar el voltaje justo por encima de la región umbral, el nivel de transferencia de carga aumenta en muchas órdenes de magnitud. Dicho aumento en el voltaje es aproximadamente lineal con una alta carga transferida. Sin embargo, la muestra llega a dañarse con un aumento del voltaje más allá de esta zona [11].

1.1.2.1 Requisitos generales en un dispositivo electroluminiscente

En la EL de alto campo se requiere de portadores de carga libres. Los portadores de carga en dispositivos acoplados capacitivamente, como los dispositivos electroluminiscentes de película delgada en corriente alterna (ACTFELD), no son posibles de inyectar desde el

circuito eléctrico externo. Por lo que, el semiconductor y las interfaces aislante-semiconductor (IS) son fuentes potenciales de portadores. El atrapamiento de portadores de carga después de la transferencia a la capa semiconductor es el mismo caso.

A partir de las curvas de carga-voltaje de los ACTFELD (Figura 3), es necesario buscar un mecanismo de generación relacionado con la presencia de un campo de umbral alto. En las interfaces, la inyección por tunelamiento o la ionización térmica asistida por campo (emisión Schottky) desde estados profundos son los principales procesos posibles. La emisión Poole-Frenkel, que es similar en general a la emisión Schottky, es otro mecanismo de inyección combinado que también es posible. La obtención de portadores de carga en términos de masa se lleva a cabo mediante la ionización por impacto de centros profundos y la creación de pares electrón-hueco. Debido a que el establecimiento de las curvas de transferencia de carga es bastante insensible a la temperatura en comparación con lo que se esperaría para las emisiones de Schottky o Poole-Frenkel, la ionización térmica asistida por campo parece ser menos probable en los ACTFELD entre todos los procesos antes mencionados. Por tal razón, el tunelamiento es uno de los mecanismos de inyección de portadores [11].

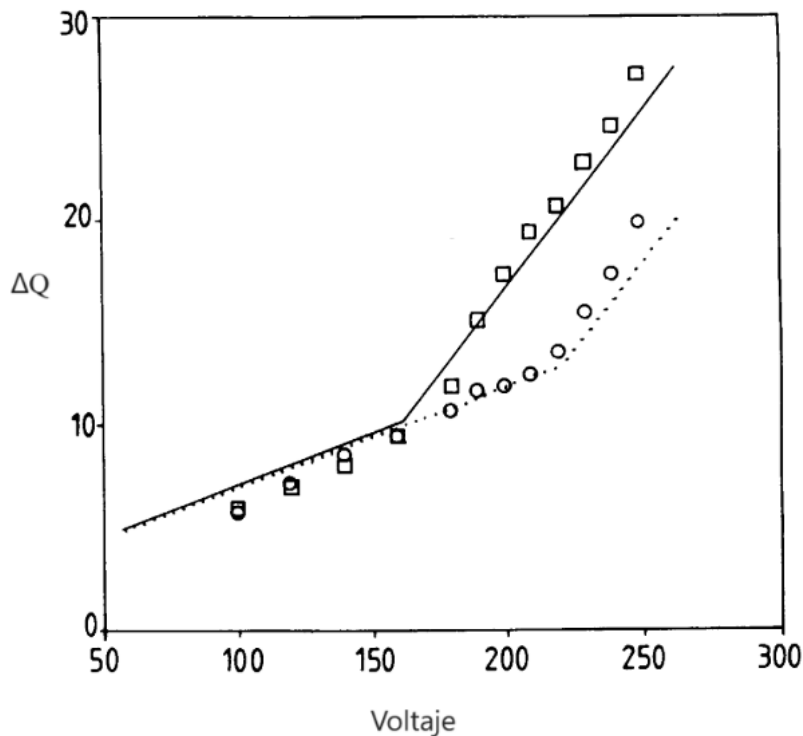


Figura 3. Curva carga-voltaje de un dispositivo ACTFEL [25].

Por otro lado, debido a la influencia del aislante, la liberación de portadores de carga atrapados en las interfaces IS es el principal mecanismo de generación de portadores en

ACTFELD. Existen varias razones por las que se espera una densidad significativa de estados en la interfaz IS. Una de ellas es que la estructura periódica de la red ha terminado abruptamente y la superficie de esta se encuentra electrónicamente desbalanceada, lo que provoca estados electrónicos en la banda prohibida. Otra razón es que el material aislante (amorfo o cristalino) y la red semiconductor no coinciden, es decir, no hay un acoplamiento correcto de las estructuras cristalinas.

También es posible generar a los portadores de carga en la capa semiconductor mediante el tunelamiento desde estados de bulto en la banda prohibida hacia la banda de conducción, de manera similar que en el caso del tunelamiento en la interfaz. Debido a los campos de umbral altos ($\sim 1 \text{ MV/cm}$) para la transferencia de carga en ACTFELD, los estados involucrados son profundos ($E_c - E \gg kT$). La mayoría de las veces, los niveles de energía se producen de forma no intencionada, como resultado de impurezas introducidas o fallas intrínsecas en la red. Cualquier falla permanente de la red cristalina que provoque una perturbación localizada se denomina "defecto". Las fronteras de grano causan niveles profundos. Es importante destacar que prácticamente ninguno de los experimentos con fallas en ACTFELD ha logrado diferenciar entre interfaz y volumen. Lo mismo se aplica a las trampas detectadas a través de varios métodos. Actualmente se cree que estas trampas están relacionadas con estados de interfaz IS, aunque ninguno de los experimentos ha descartado la posibilidad de que al menos algunos de los niveles estén en el bulto [11].

1.1.2.2 Requerimientos de los materiales en un dispositivo electroluminiscente

La estructura de un dispositivo metal-aislante-semiconductor-aislante-metal (MISIM, por sus siglas en inglés) de película delgada debe cumplir diferentes requisitos para su ideal funcionamiento como se observa en la Figura 4. Para todas las capas, la perfecta adherencia al sustrato o a la película anterior es un requisito general, ya que de ello depende la adecuada transferencia de carga a través del dispositivo y a su vez el desempeño del dispositivo final [11].

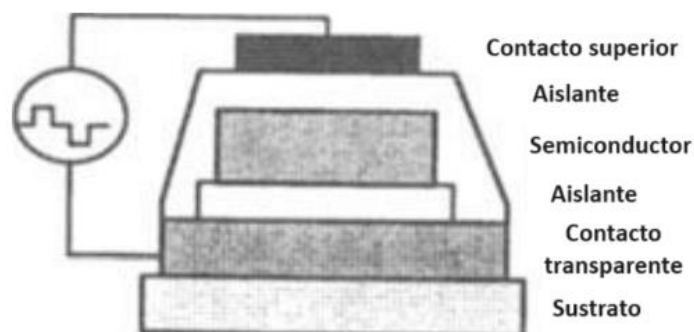


Figura 4. Vista transversal de un dispositivo electroluminiscente de película delgada en corriente alterna [11].

Una de las capas más importantes es el electrodo transparente, por lo que los metales no son adecuados para este propósito debido a su nula transmisividad de luz. Los requisitos para un material conductor transparente incluyen una alta transmisión de luz en el rango visible, estabilidad a altas temperaturas sin perder conductividad o transmisividad y coeficientes de expansión que se adapten bien al sustrato y las capas posteriores. Además, se busca la posibilidad de crear patrones sencillos a través de fotolitografía y grabado. Hasta ahora, el óxido de indio y estaño (ITO) es el material con el mejor rendimiento, no obstante, el óxido de indio dopado con flúor (FTO) también es un buen candidato. En cuanto al contraelectrodo del conductor transparente este es un metal. Sin embargo, la elección del metal depende de si se utiliza una estructura de dispositivo estándar o invertida, como las que se muestran en la Figura 5. La diferencia entre dichas estructuras radica en la posición del sustrato, ya sea en la base o en la cara frontal.

Las capas aislantes son cruciales para la confiabilidad de los dispositivos EL, ya que estabilizan la ruptura dieléctrica de la capa de fósforo. Estas son capaces de soportar MV/cm, que se generan por las altas intensidades de campo de ruptura en los dispositivos durante el funcionamiento; con ello se logran niveles de luminiscencia altos. La carga que se transfiere a través del dispositivo esta entre $3-4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

La capa activa o fósforo está formada por un semiconductor dopado, un polvo (incrustado en una matriz) o por una fina película orgánica o inorgánica. Que a su vez constan de un dopante y un material huésped. La banda prohibida del material huésped llega a tener un valor mínimo de 3.1 eV o tan grande como para emitir en el rango visible. Así como ser capaz de soportar intensidades de campo eléctrico superiores a 1 MV/cm. Por último, es importante incorporar centros luminiscentes adecuados sin causar grandes distorsiones en la red. Los centros luminiscentes que se adicionan como dopantes en el material huésped presentan radio iónico similar al del catión a sustituir. Además, después de la excitación, estos centros emiten luz visible.

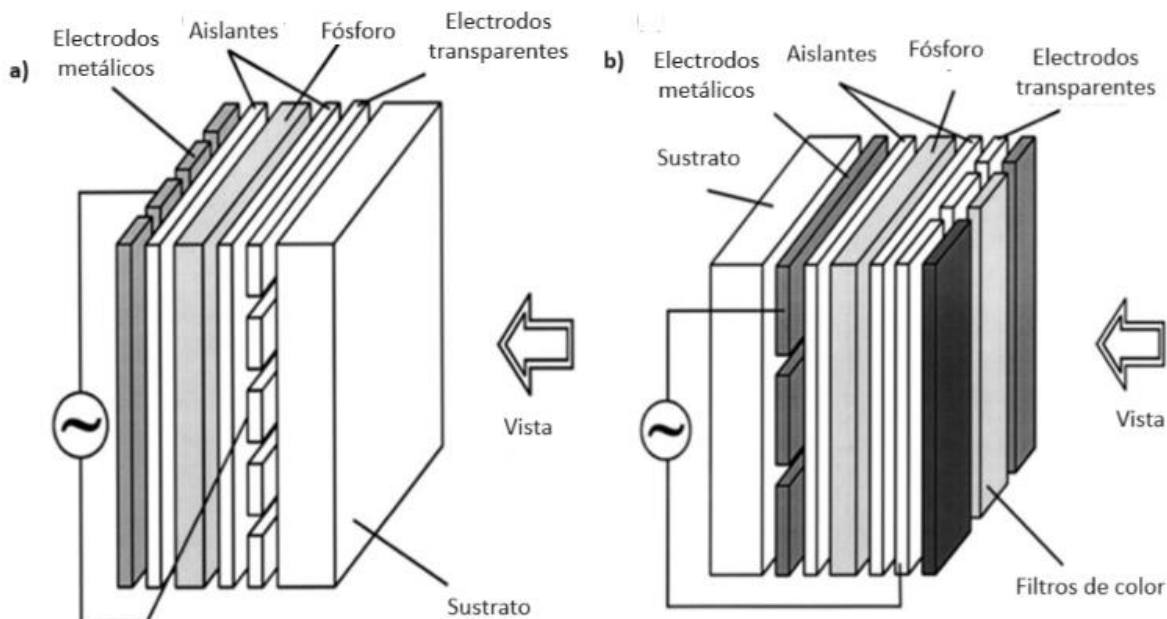


Figura 5. Sección transversal de un dispositivo ACTFEL monocromático con (a) estructura tradicional y (b) un dispositivo multicolor con filtros de color en estructura invertida [26].

Finalmente, dentro de la EL se encuentran dos subdivisiones debidas a una irradiación adicional. La fotoelectroluminiscencia se genera cuando a un material electroluminiscente se le hace incidir una radiación externa, por ejemplo, mediante un láser. Mientras que la electrofotoluminiscencia se da cuando el fenómeno de fotoluminiscencia es controlado por campos eléctricos. En cualquiera de los casos, se conduce a una mejora o a un efecto de extinción de la emisión luminiscente [11].

1.2 Hidroxiapatita y nanotubos de carbono, matriz y refuerzo en los compositos

1.2.1 Hidroxiapatita

La hidroxiapatita (HAp) es un material inorgánico, que pertenece a la familia cristalográfica de las apatitas de calcio, su fórmula general se representa de la siguiente manera: $[Ca_{10}(PO_4)_6X_2]$, donde $X = OH^-, Cl^-, F^-$ o Br^- , lo cual indica que dependiendo del sustituyente será el nombre que se le dé a la apatita, en el caso de la HAp $X = OH^-$, cuando $X = F^-$ la apatita se llama fluoroapatita, y así sucesivamente. Además, la estructura de la apatita es capaz de aceptar varios iones como sustituyentes no solo del OH^- si no también del Ca^{2+} y PO_4^{3-} sin cambios significativos en su simetría, las modificaciones se reflejan en sus propiedades, como lo son parámetros de red, morfología, solubilidad, etc. Sin embargo, existen

excepciones en las cuales hay cambios en la estructura cristalina de la HAp, como el trabajo reportado por Robles-Águila *et al.*, [27] en el cual debido a la sustitución del ion Ca^{+2} por metales de transición (Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) se llevó a cabo un cambio de la fase hexagonal a la fase monoclinica, pero solo cuando se realizó la sustitución con Zn. Las características fisicoquímicas de la HAp se presentan en la Tabla 1. Cabe resaltar que la HAp es altamente soluble a pH ~4, pero insoluble a pH básico [28].

Tabla 1. Características fisicoquímicas de la hidroxiapatita.

Parámetro	Valor	Ref.
Parámetros de red	a = 9.422 Å c = 6.881 Å	[29], [30]
Densidad	3.156 g/cm ³	[31]
Solubilidad	43.56 µg/L a 37 °C	[28]
Punto de fusión	1650 °C	[31]
Dureza	0.8-1.2 MPa•m ^{1/2}	[32]
Ancho de banda prohibida	3.1-6.0 eV	[33], [34]

Idealmente, la composición de la HAp pura es: 39.68 wt.% Ca y 18.45 wt.% P, para dar una relación Ca/P en porcentaje en peso de 2.151 o en porcentaje atómico de 1.667 [29]. Si la síntesis de la HAp se lleva a cabo en un medio altamente alcalino y en condiciones ambientales, es común que contenga CO_3 y que se pueda formar CaO junto con la HAp por encima de una temperatura de tratamiento térmico de 900 °C [29]. La estructura cristalina de la HAp se presenta en dos fases: hexagonal ($\text{P6}_3/\text{m}$) y monoclinica ($\text{P2}_1/\text{b}$), no obstante, la fase con mayor frecuencia es la hexagonal por su estabilidad estructural [35]. En la Figura 6a y b se muestra la estructura cristalina de cada una de las fases, en general, ambas fases se componen de grupos fosfato tetraédricos en los cuales los iones P^{5+} son el centro del tetraedro y en los vértices se encuentran oxígenos [36]. A su vez los grupos fosfato se encuentran rodeados por iones Ca^{2+} , el Ca1 está entre dos planos perpendiculares al eje c y el Ca2 forma un canal centrado en el mismo eje [37]. Finalmente, la diferencia entre cada fase radica en la dirección que están posicionados los grupos OH^- . Para la fase hexagonal los OH^- apuntan en diferentes direcciones a lo largo del eje c y en la fase monoclinica los OH^- van en la misma dirección, pero esta se invierte en la siguiente columna del eje c [38].

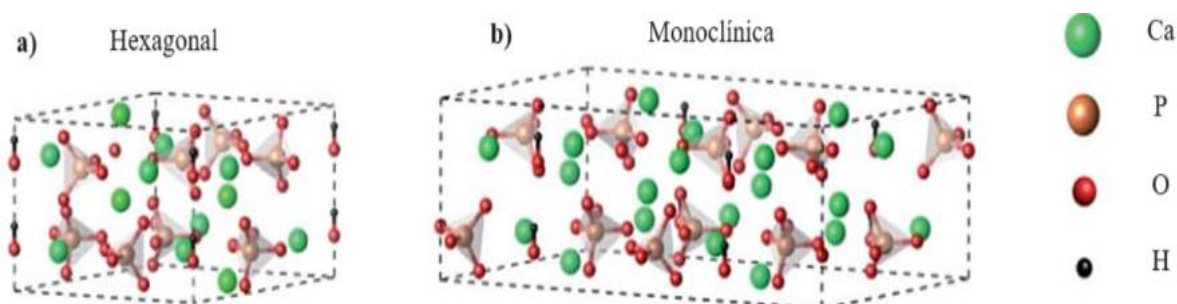


Figura 6. Estructuras cristalinas de la hidroxiapatita en fase a) hexagonal y b) monoclinica [39].

A pesar de que la fuente más conocida de HAp son los huesos humanos, este mineral también está presente en el esqueleto de vertebrados [40] y en el agua de mar [41]. Los primeros reportes del estudio de las propiedades de los fosfatos de calcio se remontan a 1917, donde se demostró su presencia en el esmalte de los dientes y la dentina [42], [43]. Más adelante en 1991, Hench llevó a cabo una recopilación de trabajos enfocada en el uso de biocerámicos como implantes para reparar partes del cuerpo, donde la hidroxiapatita es el segundo recubrimiento biocerámico más importante en aplicaciones clínicas [44]. En recientes publicaciones, se ha reportado la aceleración de la regeneración ósea mediante la aplicación de campo eléctrico a la zona en donde se ha realizado el implante [24].

Además de sus usos como regenerador de tejido y recubrimiento de prótesis, la HAp es investigada por diversas aplicaciones tales como fotocatalizador [36], [45], material para celdas de combustible [46], adsorbente de metales (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) [47], agente de bioimagen [3], pc-LED [48], sintonizador de dispositivos de microondas [49] y sensor de NH_3 [50]. Como agente de bioimagen, la hidroxiapatita ha sido probada para la obtención de imágenes por diferentes técnicas (tomografía computarizada, imagenología por resonancia magnética nuclear e imagenología de fotoluminiscencia), así como sistema teragnóstico [4], [23], [51], sistemas que son capaces de identificar y tratar al mismo tiempo algún padecimiento en el cuerpo. Por esto último, es importante estudiar las propiedades luminiscentes de los materiales ya sea en polvo, y/o película. Con el propósito de analizar y encontrar las características destacables de cada material y por ende su aplicación.

En 2011, Hui y Wang sintetizaron hidroxiapatita sustituida con F y dopada con Eu^{3+} y Tb^{3+} , mediante el método hidrotermal, ellos estudiaron la luminiscencia de los materiales resultantes en disolución, en películas y en una matriz polimérica. Encontrando que los nanocristales mostraron emisión en rojo y verde con una longitud de excitación de 254 nm [52].

Recientemente, en 2021, Merkl *et al.*, sintetizaron películas de hidroxiapatita carbonatada dopada con Eu^{3+} mediante el método de rocío pirolítico sobre obleas de silicio. Ellos aplicaron las biopelículas como sensores en la medición del pH de la interfase entre el sólido

y la biopelícula de tres diferentes bacterias gran-negativas: *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* y *Escherichia coli*. Demostrando que el contenido de carbonatos en la hidroxiapatita es importante en la modificación del pH ácido y que al mismo tiempo la cantidad de estos carbonatos modula la respuesta luminiscente [53] debido a los iones que son neutralizados.

1.2.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés) son una de las formas alotrópicas del carbono, con diámetro de dimensiones nanométricas y longitud de medidas micrométricas (donde la relación entre la longitud y el diámetro excede las 1000 veces). Los átomos están arreglados en hexágonos, de manera similar al grafito. La estructura de los nanotubos consiste en láminas grafitadas (llamadas grafeno), enrolladas en cilindros. Es sabido que los CNT están entre los fullerenos y el grafito como un nuevo miembro de las presentaciones del carbono. Los nanotubos de carbono son obtenidos por diversas técnicas: descarga de arco, ablación láser, depósito de vapor químico, descomposición catalítica de hidrocarburos, electrólisis, entre otros [54], [55].

Los CNT se presentan en dos conformaciones principales: nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés). Los SWCNT consisten en una hoja de grafeno enrollada (1.0-1.4 nm de diámetro), la cual es un arreglo planar de moléculas de benceno, involucrando solo anillos hexagonales con simples y dobles enlaces conjugados entre C-C. La elección del eje de enrollamiento está relacionada a la red hexagonal de la hoja de grafeno y al radio del cilindro que da lugar a los diferentes tipos de SWCNT, los cuales van desde los aislantes hasta los conductores. En la figura 7 a), b) y c) se muestran los tres diferentes tipos de arreglos de los SWCNT: silla, zigzag y quirál, respectivamente. Los MWCNT comprenden un arreglo de hojas de grafeno tal que los nanotubos se encuentran anidados concéntricamente, un nanotubo de este tipo tiene desde 2 hasta 30 paredes, con diámetros que van de 10 a 50 nm y, para ambos tipos las longitudes sobrepasan las 10 μm . En la Figura 7 e) se muestra la imagen de un MWCNT de nueve paredes tomada con un microscopio de transmisión de electrones (TEM, por sus siglas en inglés) [54], [55].

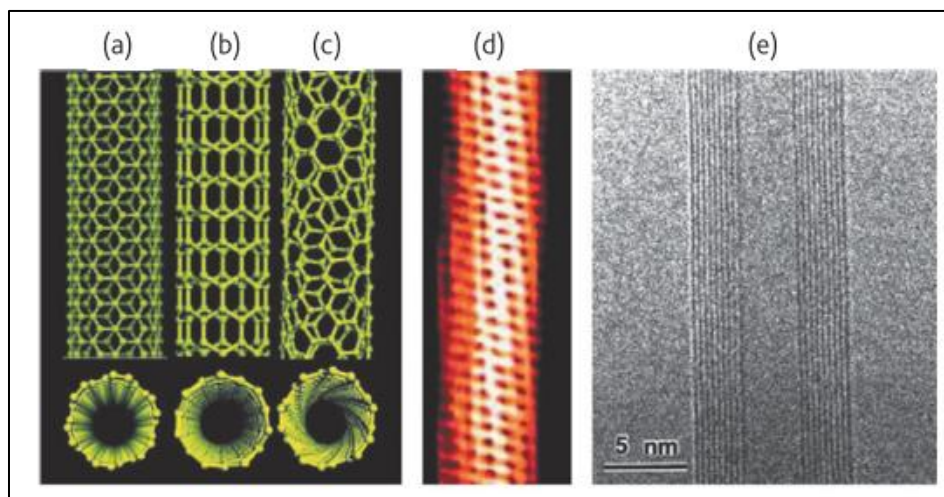


Figura 7. Ilustración esquemática de las estructuras de a) silla, b) zigzag y c) quiral de los SWCNT. d) Imagen SPM de un SWCNT quiral de diámetro 1.3 nm. e) Imagen TEM de un MWCNT de nueve paredes [55].

Desde el descubrimiento de los CNT por Iijima en 1991 [56], las propiedades fisicoquímicas de los CNT tales como sus particulares propiedades estructurales [57], electrónicas [58], físicas [56], ópticas [59], electromecánicas y mecánicas [60], los han hecho una importante plataforma en nano ciencia. Estas propiedades los hacen materiales prometedores para varias aplicaciones tales como el almacenamiento de energía [61], sensores químicos [62] y bioquímicos [63], liberadores controlados de medicamentos [63], bio-compositos [2], [63], purificador de destilados de petróleo y como filtros de contaminantes bacterianos (*Escherichia coli* y poliovirus) en agua [64], superficies hidrofóbicas (para dispositivos de microfluidos o antisuciedad) [65], película delgada para transistores [66], dispositivos optoelectrónicos [67], [68] y dispositivos nano-electrónicos [69]. Por otro lado, los CNT poseen alta capacidad de adsorción para la remoción de varios contaminantes del agua por su remarcada área superficial y su habilidad para exhibir interacciones electrostáticas. Así también, los CNT han mostrado una excepcional capacidad de adsorción y eficiencia para numerosos contaminantes orgánicos (naftol, fenol, anilina y sus derivados), aunque no presentan alta selectividad por contaminantes específicos [70], [71]. Por si fuera poco, cuando los nanotubos se encuentran dispersos estos poseen propiedades luminiscentes lo cual amplia aún más su rango de aplicación [5], [59]. En 2003, Chen *et al.*, usaron como cátodo de sus tubos fluorescentes películas de nanotubos de carbono, que fueron sintetizadas por deposición de vapor químico (CVD por sus siglas en inglés). Los resultados arrojaron que el tubo luminiscente opera a bajo voltaje y consumo de energía, por ello estas películas tienen prometedoras aplicaciones prácticas [72].

En 2005 Pal *et al.*, crecieron películas de nanotubos de carbono sobre sustratos de Si (001) por el método de electrodeposición. Realizando dos diferentes depósitos uno donde se aplicó un campo magnético y otro donde no, cuando se mantuvo el campo los nanotubos crecieron relativamente alineados a la superficie del sustrato, además mostraron un bajo voltaje de

encendido y una alta densidad de corriente. Finalmente, las mediciones de fotoluminiscencia indicaron que las muestras presentaron transiciones luminiscentes de $\sim 0.72\text{-}0.83$ eV [73].

En 2008 Naumov *et al.*, estudiaron el efecto del campo eléctrico externo en la intensidad de luminiscencia de nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) individuales y en bulto en películas poliméricas. Los resultados revelaron que la aplicación de un campo eléctrico externo disminuye la intensidad de la luminiscencia y que esta se recupera al remover el campo aplicado, también se concluye que la extinción de la luminiscencia es dominada por el campo eléctrico a lo largo del eje del nanotubo y que los nanotubos con anchos de banda pequeños tienen coeficientes de extinción más grandes [74].

1.3 Fosfatos de calcio y nanotubos de carbono en electroluminiscencia

La investigación y descubrimiento de nuevos materiales ha llevado a hallazgos en diferentes áreas de la ciencia, como la conservación de alimentos mediante la refrigeración [75], la pasteurización [76], la invención de la televisión [77], del transistor [78], la síntesis de los nanotubos de carbono [56], entre otros. No obstante, los avances tecnológicos no terminan ahí, cada año se descubren nuevos materiales o tecnologías, así como la innovación de otros materiales.

Uno de estos casos son los fósforos emisores de luz blanca preparados a base de fosfatos de calcio, específicamente fluorapatita y clorapatita. Que fueron sintetizados por primera vez en 1942 y desde entonces se han seguido investigando, con el propósito de obtener diferentes longitudes de onda de emisión y altas eficiencias lumínicas. En su mayoría estos fosfatos de calcio se han dopado con tierras raras (Ce^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} y Tb^{3+}) y metales de transición (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) [79]–[81].

En 2013 Koide *et al.*, realizaron dispositivos electroluminiscentes de película delgada (TFEL, por sus siglas en inglés) usando fosfatos de calcio ($2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) dopados con Eu^{3+} como capa luminiscente. La síntesis de los fosfatos de calcio se llevó a cabo por evaporación y la preparación de las películas mediante la técnica de spray pirolisis, para esta última se usaron sustratos de BaTiO_3 . En ambos casos las muestras fueron calcinadas a 500 °C y tratadas térmicamente entre $1000\text{-}1250$ °C por una hora en atmósfera de aire. Finalmente, en las películas fue depositada una capa de ZnO dopado con Al , como contacto transparente. De acuerdo con sus resultados, los materiales mostraron la fotoluminiscencia típica del Eu^{3+} , la intensidad de la emisión fue aumentando conforme la temperatura de tratamiento aumentó; encontrando su máximo en 1250 °C. En contraste, la intensidad de fotoluminiscencia en los dispositivos disminuyó conforme la temperatura de tratamiento aumentó. Sin embargo, los máximos de emisión fueron los mismo que en fotoluminiscencia (610 nm) [82].

En 2019 Zhang *et al.*, fabricaron un diodo emisor de luz (LED) de convertidor de fosforo (pc, por sus siglas en inglés) mediante la síntesis de hidroxiapatita dopada con Ce^{3+} ; modulando su emisión por medio de la incorporación de B, ambos iones llevaron a la creación de defectos en la red de la HAp (vacancias de O e H, así como del ion OH^-). Aunque la HAp no es usualmente empleada para este propósito, debido a que la alta vibración de los iones OH^- alrededor de los sitios luminiscentes inhiben e incluso extinguen la luminiscencia; en este trabajo los resultados fueron satisfactorios con respecto a las propiedades fotoluminiscentes de los materiales. La síntesis de los materiales se llevó a cabo por molienda y luego se calcinaron a alta temperatura (1400 °C) por 3 h. Los resultados de fotoluminiscencia arrojaron que los materiales presentaron una emisión alrededor de 450 nm (azul). Con dicho resultado se procedió a la fabricación del pc-LED usando un chip de 380 nm, el material preparado (450 nm), un fosforo verde en ~520 nm [(Ba,Sr) $_2$ SiO $_4$:Eu $^{2+}$] y un fosforo rojo en ~620 nm (CaAlSiN $_3$:Eu $^{2+}$); dando como resultado un pc-LED blanco de alta intensidad [48].

En el caso de los nanotubos de carbono, estos también han sido aplicados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos como ánodos o capa transportadora. A continuación, se describen trabajos sobre ello.

En 2001 Nakayama y Akita fabricaron un electrodo con nanotubos de carbono orientados perpendicularmente mediante el método de electroforesis. De acuerdo con los resultados de las curvas I-V, los dispositivos con película conductiva de polisilano mostraron un bajo voltaje de encendido de 180 V, las películas con capa no conductiva presentaron un voltaje de encendido de 380 V y uno de apagado de 250 V. Finalmente, los dispositivos tipo diodo mostraron una fuerte luminiscencia a $\sim 10^{-3}$ A/cm 2 , sin embargo no fue uniforme [83].

En 2005 Ha *et al.*, fabricaron un OLED a base del compuesto poli-[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi)-1-4-fenileno vinileno] (MEH-PPV)-SWCNTs, las películas de dicho compuesto fueron preparadas por el método de centrifugación y deposición asistida por haz de iones (CBD por sus siglas en inglés). Los resultados revelaron que el uso de nanotubos de carbono en MEH-PPV mejoraron significativamente las características de transporte de carga. Además, la incorporación del colorante favoreció el comportamiento del dispositivo comparado con los que no contenían el tinte [84].

En 2008, Liu *et al.*, midieron la distribución de los sitios luminiscentes de películas de nanotubos de carbono. Las mediciones de encendido se llevaron a cabo a 5×10^{-5} Pa de vacío, el espacio entre el ánodo y el cátodo fue de 150 μ m, el voltaje se fue incrementando cada 10 V y cuando se acondiciono el cátodo a 450, 550, 650 y 700 V por 15 minutos cada uno, se tomaron imágenes de los puntos luminiscentes. Con cada aumento del voltaje se encendían más puntos, por otro lado, estos mostraron luminiscencia en forma de anillos, aun cuando se depositaron puntos. Los análisis de Fowler-Nordheim revelaron que en los puntos solo había uno o dos sitios de emisión [85].

Capítulo 2. Metodología

2.1 Reactantes

En este proyecto se utilizaron como precursores de HAp nitrato de calcio tetrahidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 100% Fermont, CAS 13477-34-4) y fosfato de amonio dibásico ($[\text{NH}_4]_2\text{HPO}_4$, 99.3% Fermont, CAS 7783-28-0). Trizma ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$, $\geq 99.9\%$ Sigma Aldrich, CAS 7786-1) como buffer. Hidróxido de amonio (NH_4OH , 28-30% Meyer, CAS 1336-21-6) para mantener el pH en 10 ± 1 y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, 99% Sigma Aldrich, CAS 57-09-0) como surfactante. Para los compositos se usaron nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados con grupos carboxilo (OMWCNT) obtenidos mediante la técnica reportada por Castle [86]. El surfactante usado para dispersar los nanotubos de carbono fue éter terc-octil fenílico de polietilenglicol (Tritón X-100, grado laboratorio Sigma Aldrich, CAS 9002-93-1).

2.2 Síntesis de HAp

Se preparó una disolución 0.85 M de nitrato de calcio tetrahidratado y otra 0.37 M de fosfato de amonio dibásico, la base de estas soluciones fue una solución 0.1 M de Trizma. Por otro lado, se preparó una solución 0.2 M de CTAB. Las disoluciones se ajustaron con NH_4OH a 10 ± 1 , durante la co-precipitación, la solución de fosfato de amonio dibásico se goteó sobre la disolución de nitrato de calcio y CTAB, mientras esta se mantuvo en agitación magnética constante. Posteriormente, se aplicó radiación ultrasónica por 30 minutos en un equipo Ultrasonics processor (Sonics and Materials Inc.), a una amplitud de 70% con 2 pulsos/segundo. El *sol* obtenido se lavó con agua desionizada, una mezcla de agua/etanol (1:1 v/v) y finalmente con etanol. El material obtenido se dejó reposar 24 horas para favorecer el proceso de gelificación. Una vez obtenido el *gel* se secó en una mufla a 100°C por 5 hr. Finalmente, se dio tratamiento térmico a la muestra a 250°C y 400°C por 3 hr, obteniendo así los polvos de HAp que fueron nombrados como HAp250 y HAp400, respectivamente. En la Figura 8 se muestra esquemáticamente la metodología seguida para la síntesis de las muestras de HAp.

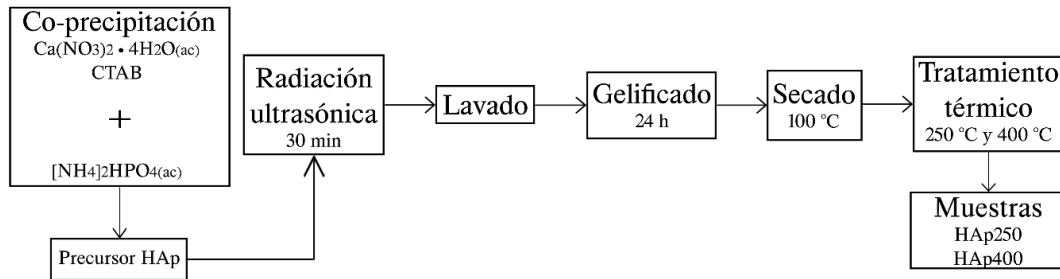


Figura 8. Diagrama de síntesis de los polvos de las muestras HAp250 y HAp400.

2.3 Preparación de los compositos HAp/OMWCNT

Una cantidad de 15, 25 y 35 mg de OMWCNT respectivamente (cantidades elegidas con respecto a un trabajo anterior [16]), se dispersó en 100 mL de una solución al 5% v/v de Triton X-100, para la formación de los compositos HAp/OMWCNT y, se pusieron en agitación magnética constante por una hora a una temperatura de 60-70 °C. Posteriormente se colocaron una hora en baño de ultrasonido al mismo intervalo de temperatura. Pasado el tiempo, se adicionó un gramo de HAp, se partió del precursor de HAp secado a 100 °C con el propósito de que los OMWCNT y la HAp tengan las mismas condiciones de tratamiento térmico, manteniendo una hora en agitación magnética constante entre 60-70 °C. Finalmente, las muestras pasaron una hora más en baño de ultrasonido y se dejaron reposar a temperatura ambiente por ~18 horas. Después de este tiempo las muestras precipitaron, por lo que se retiró el sobrenadante y el precipitado se filtró al vacío con agua desionizada y etanol. Las muestras obtenidas fueron tratadas térmicamente a 250 °C y 400 °C por tres horas. Con lo cual se obtuvieron 6 compositos diferentes como se muestra en la Figura 9, los compositos fueron nombrados como sus HAp de referencia (HAp250 o HAp400), pero adicionando el número correspondiente a la cantidad de nanotubos usados en ese composito (15, 25 o 35).

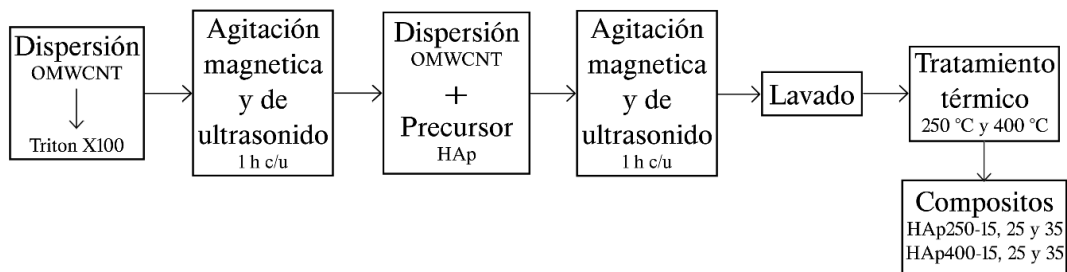


Figura 9. Diagrama de preparación de los compositos, lotes a 250 y 400 °C.

2.2 Películas de HAp y HAp/OMWCNT

Con el fin de evaluar las propiedades electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes de los materiales preparados, se propuso una estructura sencilla del tipo metal-semiconductor-metal (MSM), para llevar a cabo las mediciones. La cual consta de un sustrato, un contacto transparente, la película del material compuesto y contactos superiores de plata, dicha estructura se presenta en la Figura 10. A continuación, se presenta el proceso de fabricación de las estructuras MSM.

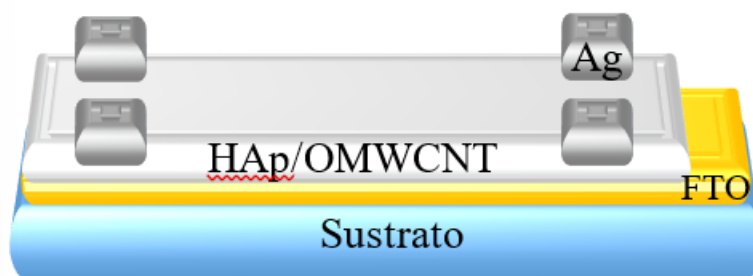


Figura 10. Estructura MSM realizada para las mediciones eléctricas.

2.2.1 Reactantes

El reactivo usado para dispersar los polvos de HAp y compositos fue 1-Pentanol ($C_5H_{12}O$, 99% Sigma Aldrich, CAS 71-41-0), con el propósito de evaporar el disolvente y evaluar los materiales sin intervención del dispersante. La limpieza de los sustratos se llevó a cabo con peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 30% Fermont, CAS 7722-84-1), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95-98% Meyer, CAS 7664-93-9), ácido fluorhídrico (HF, 40% Merck, CAS 7664-39-3), metanol (CH_3OH , grado ACS,ISO,Reag. Ph Eur Merck, CAS 67-56-1) y extran alcalino (Merck). Los reactivos usados en la síntesis de FTO fueron fluoruro de amonio (NH_4F , 99.9 % Merck) y cloruro de estaño pentahidratado ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, 98 % Sigma Aldrich, CAS 10026-06-9).

2.2.2 Limpieza de sustratos

Los sustratos de vidrio se cortaron de portaobjetos y los sustratos de silicio de obleas tipo p de baja resistividad ($0.01-0.02 \Omega \cdot m$), con dimensiones de 2 x1 cm. Los sustratos de vidrio se lavaron con extran, se enjuagaron con agua desionizada y etanol, y se dejaron en metanol hasta su posterior uso. Para eliminar residuos de grasa y el óxido nativo de la superficie de las obleas de silicio, estas se sumergieron en una solución de $H_2O_2:H_2SO_4$ en relación 1:3 por 10 min en baño de ultrasonido, se enjuagaron con agua desionizada, luego se pasaron por

una solución de HF al 10% por 15 segundos antes de usarse y finalmente, se enjuagaron con agua desionizada antes de usarse.

2.2.3 Depósito de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

La solución precursora de FTO se preparó mezclando una solución 0.25 M de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con una solución al 50% m/v de NH_4F en base de metanol. El depósito del contacto inferior de FTO se realizó mediante la técnica de spray pirolisis a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, usando un nebulizador ultrasónico (Citizen CUN60), como se observa en la Figura 11a y b en la cual se observa una fotografía del arreglo experimental (Figura 11b) y el esquema del mismo indicando los componentes involucrados en el depósito (Figura 11a). Las condiciones de depósito fueron establecidas para obtener un espesor de película de $\sim 486\text{ nm}$ y resistividad de $\sim 6.3 \times 10^{-3}\ \Omega \cdot \text{cm}$.

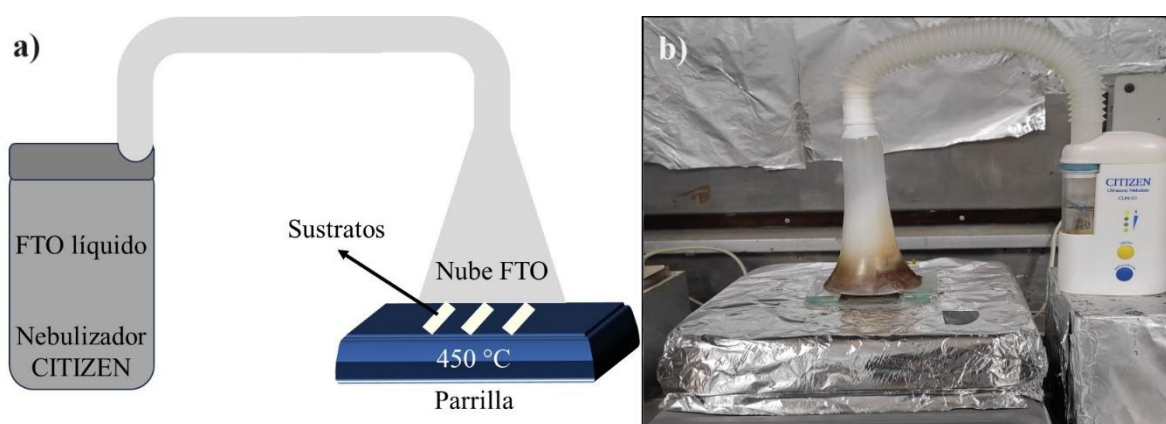


Figura 11. a) Esquema del arreglo experimental para el depósito del FTO por la técnica de spray pirolisis y b) fotografía del sistema.

2.2.4 Preparación de películas de HAp y composites

La dispersión de cada material (HAp y composites) se llevó a cabo en 1 mL de 1-Pentanol a concentración de 10% m/v. Las dispersiones se mantuvieron en agitación magnética por 1 h. De ellas se tomaron $30\ \mu\text{L}$ para depositar una capa de material por spin coating (Chemat Technology KW-4A) en los sustratos de vidrio y silicio con la respectiva capa de FTO, las condiciones de depósito fueron 1,000 rpm por 15 segundos. Sobre cada sustrato se depositaron 3 capas, entre cada capa hubo un periodo de secado de 30 min a $150\text{ }^\circ\text{C}$. Finalmente, se colocaron contactos superiores de tintura de plata de $\sim 1\text{ mm}$ de diámetro. En la Figura 10 se muestra la estructura MSM realizada para llevar a cabo las mediciones eléctricas.

2.3 Caracterización de los materiales en polvo y película

2.3.1 Polvos de HAp y sus compositos

Las muestras preparadas fueron caracterizadas estructural, óptica, textural, composicional y eléctricamente mediante las técnicas descritas a continuación, en el caso de la espectroscopia infrarroja y de fotoluminiscencia, las mediciones se llevaron a cabo en dos ocasiones, con un intervalo de tiempo de aproximadamente un año entre cada lectura:

2.3.1.1 Difracción de rayos X (XRD)

La existencia de una relación en fase entre dos o más ondas es lo que causa la difracción. Los átomos dispersan los rayos X en todas direcciones, así que algunos de los rayos dispersados estarán completamente en fase, formando un haz difractado, los demás haces estarán desfasados y por tanto se anularán entre sí. La figura 12 muestra una porción de un cristal con sus átomos colocados en un conjunto de planos paralelos A, B, C, etc., y que se encuentran a una distancia d' . Si se supone que un haz de rayos X de longitud de onda λ completamente paralelo y monocromático incide sobre este cristal en un ángulo θ , donde θ se mide entre el haz incidente y los planos cristalinicos particulares en cuestión. Entonces el haz difractado, es un haz donde los rayos dispersos se refuerzan entre sí y van construyendo un patrón de la estructura cristalina del material. La ley de Bragg, establece la condición esencial a cumplirse para que se produzca la difracción mediante la siguiente ecuación $n\lambda = 2d' \sin \theta$. Donde n se llama orden de reflexión y toma cualquier valor entero consistente con $\sin \theta$ [87].

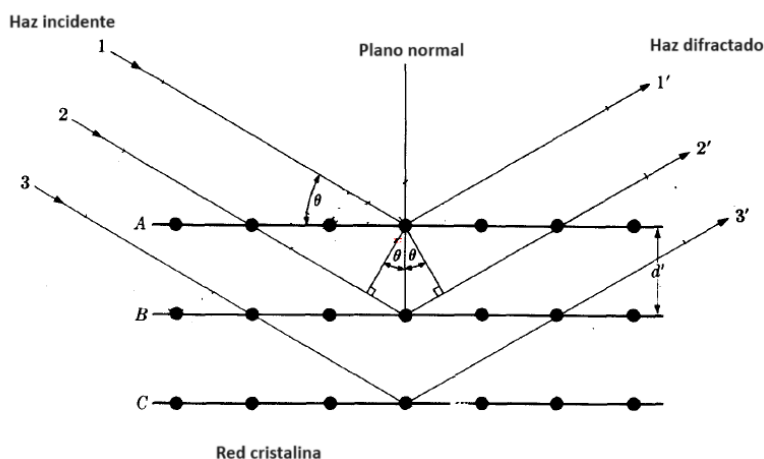


Figura 12. Esquema general del proceso de difracción de rayos X en un cristal [87].

Las determinaciones de los patrones de XRD se llevaron a cabo en el equipo Discovery 8 (Bruker) del Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAP. El cual fue operado a 40 kV y 40 mA en configuración horizontal θ - 2θ , en geometría de haz paralelo con espejo de Göbel y detector puntual de centelleo. El intervalo de medición fue de 5 a 80° en 2θ por 4 h, con paso de 0.02° y tiempo de lectura por paso de 3.84 s, usando la longitud de onda de cobre ($K_{\alpha 1}$ 1.5406 Å).

2.3.1.2 Espectroscopía Raman

La radiación electromagnética es lo que se utiliza tradicionalmente para describir los fenómenos de dispersión de la luz debido a que los campos electromagnéticos de la radiación incidente inducen dipolos oscilantes en la molécula. Entonces los fotones de luz dispersada son principalmente Rayleigh y Raman. La polarizabilidad molecular, que es la deformabilidad de la nube de electrones alrededor de una molécula por una fuerza externa, es lo que provoca el momento dipolar inducido [88].

La Figura 13 muestra las bandas de Rayleigh y Raman. El evento más probable es la dispersión de Rayleigh, que tiene una intensidad de aproximadamente 10^{-3} menor que la radiación incidente original. Con una intensidad observada de aproximadamente 10^{-6} al de la luz incidente, la dispersión Raman es mucho menos probable que la dispersión Rayleigh. La colisión inelástica entre un fotón y una molécula se conoce como dispersión Raman. Debido a que la molécula adquiere una energía vibratoria diferente, el fotón disperso ahora tiene una frecuencia y energía diferentes a cuando incidió. Los dos tipos de dispersión Raman son Stokes y anti-Stokes, como se muestra en la Figura 13. La dispersión Stokes se produce por moléculas inicialmente en el estado vibratorio fundamental, mientras que las moléculas inicialmente en el estado vibratorio excitado producen anti-Stokes. Finalmente, no habrá amplitud, modulación de oscilación del momento dipolar y emisión Raman o anti-Stokes si una vibración molecular no alterara la polarizabilidad [88].

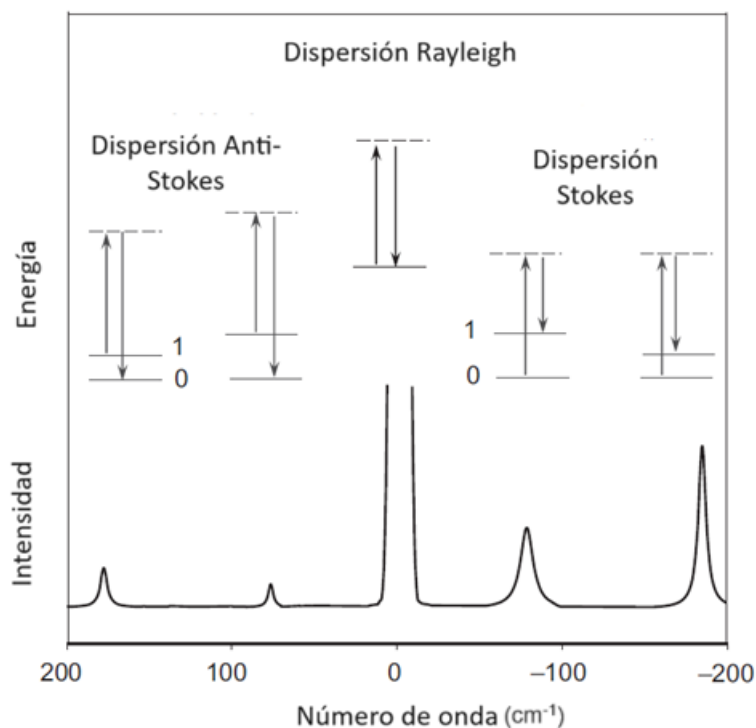


Figura 13. Ilustración de la dispersión Rayleigh, así como la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes [88].

La espectroscopía Raman se realizó en equipo Raman-Labramhr del Instituto de Física de la BUAP. El cual usa un láser de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) y tiene acoplado un microscopio óptico que para este experimento se situó en 50X. El material de referencia usado fue silicio y el intervalo de medición fue de 100-3000 cm^{-1} . Para todas las mediciones se usó el filtro D1, con el propósito de reducir la fluorescencia en 10 veces. Las muestras se midieron sobre portaobjetos de vidrio, la cantidad de muestra usada fueron ~ 10 mg de polvo que, con la ayuda de un cubreobjetos u otro portaobjetos se aplana ligeramente la superficie con el propósito de disminuir la dispersión del láser.

2.3.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La interacción de la radiación con las moléculas se describe en términos de una condición de resonancia, en donde la frecuencia de la radiación oscilante específica coincide con la frecuencia natural de un modo de vibración normal específico. La vibración molecular alterna el momento dipolar de la molécula para que el fotón IR pueda transferir energía a la molécula mediante absorción. La magnitud de las cargas atómicas y sus posiciones afectan el momento dipolar, m , de una molécula. Una manera sencilla de estimar las cargas parciales es la electronegatividad de los átomos. Las moléculas diatómicas homonucleares como H_2 , N_2 y O_2 no tienen momento dipolar y son inactivas en IR (pero activas en Raman), mientras que

las moléculas diatómicas heteronucleares como HCl, NO y CO tienen momentos dipolares y vibraciones activas en IR. El espectro IR se obtiene graficando la intensidad (absorbancia o transmitancia) versus el número de onda, que es proporcional a la diferencia de energía entre el estado basal y los estados vibratorios excitados.

Los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier fueron obtenidos en un espectrofotómetro Nicolet 6700 equipado con un accesorio ATR (Attenuated Total Reflectance) Smart iTR ambos de la marca Thermo Scientific. El intervalo de medición fue $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . La cantidad de muestra usada fueron $\sim 10\text{ mg}$ de polvo, estos se colocaron en el porta muestras del equipo y se compactaron con la punta de diamante. Las mediciones se llevaron a cabo dos veces, con una diferencia entre ellas de ~ 1 año para evaluar su estabilidad a lo largo del tiempo.

2.3.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido funciona basándose en que los electrones primarios emitidos por la fuente del microscopio dan energía a los electrones de la muestra, entonces los electrones/rayos X de la muestra se liberan como electrones secundarios (SE). Los electrones secundarios proporcionan datos sobre la morfología y topografía de la muestra (Figura 14). Por lo tanto, un requisito fundamental para el funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido es que opere bajo vacío para evitar que los electrones interactúen con las moléculas contenidas en atmósfera de aire, lo que resulta en una alta resolución de las imágenes [89].

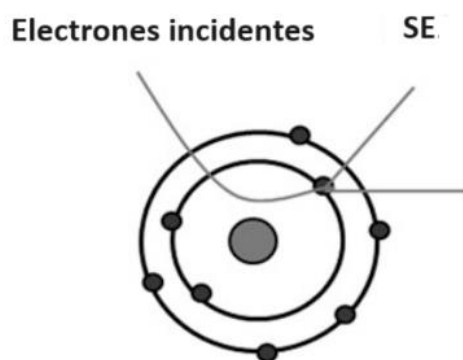


Figura 14. Electrones secundarios (SE) emitidos por la muestra [89].

La morfología de las muestras fue determinada mediante el uso del microscopio electrónico de barrido Hitachi SU8230, con resolución de $50,000\times$ para los compositos y $100,000\times$ para las HAp a 1.0 kV de voltaje de aceleración. Las muestras se montaron sobre porta muestras

de cobre con cinta de carbono y se recubrieron de oro para mejorar su conductividad. Por otra parte, la muestra HAp250 fue medida con resoluciones de $100,000\times$ y $200,000\times$ a 30.0 kV de voltaje de aceleración en los modos de microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM) y de campo brillante (BF-STEM), respectivamente. Para ello las muestras fueron dispersadas en etanol, luego se dejó secar una gota en un porta muestras de rejilla para realizar la medición.

2.3.1.5 Espectroscopía de fotoluminiscencia (PL) puntual y mapeo

El fundamento básico de la fotoluminiscencia es la absorción de luz, esta ocurre cuando el fotón excita un electrón desde la banda de valencia de un donante neutro a la banda de conducción, o desde la banda de valencia a un aceptor neutro. También es posible inducir transiciones de absorción desde la banda de valencia a un donante ionizado, o desde un aceptor ionizado a la banda de conducción (véase Figura A 1 del anexo 1). Si este proceso de retorno es radiativo, emite un fotón cuya energía da la diferencia entre las energías del estado excitado y el inicial. El espectro de emisión muestra una banda de huella digital relacionada con la energía de cada nivel excitado [90].

El equipo usado para analizar las propiedades fotoluminiscentes de las muestras fue el diseñado y fabricado por el Dr. Javier Martínez Juárez ubicado en el Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores de la BUAP (CIDS), el cual cuenta con un detector PIN de Si. Además de un tubo fotomultiplicador Hamamatsu (R636-10) que fue usado para la segunda medición de los compositos a 400 °C. El rango de medición fue de 350 a 800 nm y la longitud de onda usada para excitar las muestras fue de 325 nm (láser He-Cd de 200 mW). Para ello se hicieron pastillas rectangulares de las muestras, en insertos de papel de dimensiones 1 cm x 0.2 mm aplicando una presión de 1 ton/cm^2 en una prensa hidráulica (SpectroPress, Chemplex, Industries, Inc.). Los espectros puntuales se llevaron a cabo dos veces, con una diferencia entre ellos de ~ 1 año. Los mapeos de fotoluminiscencia se llevaron a cabo en la segunda medición, aproximadamente un año después de la primera lectura. El objetivo de realizarle mapeo a las muestras fue determinar su homogeneidad, así como para establecer específicamente los puntos más luminiscentes (en su caso) y ahí realizar fotoluminiscencia puntual, para lo cual se usó el mismo láser en todas las mediciones, pero en pastillas de 1.3 mm de diámetro x 0.5 ± 0.03 mm espesor a las cuales se les aplicó 1 ton/cm^2 de presión, la cantidad de material usado para cada pastilla fue 300 mg.

2.3.1.6 Espectroscopía UV-Vis por reflectancia difusa (DRS)

La reflexión de luz en un sólido ocurre de dos maneras: la reflexión difusa que sucede cuando la radiación entra y sale de la muestra, y la reflexión especular ocurre cuando la radiación se refleja directamente en la superficie de la muestra, como se observa en la Figura 15. Mediante la técnica de Espectroscopía UV-Vis-DRS solo se recopila la reflectancia difusa y se analizan los datos utilizando la teoría de Kubelka-Munk [91].

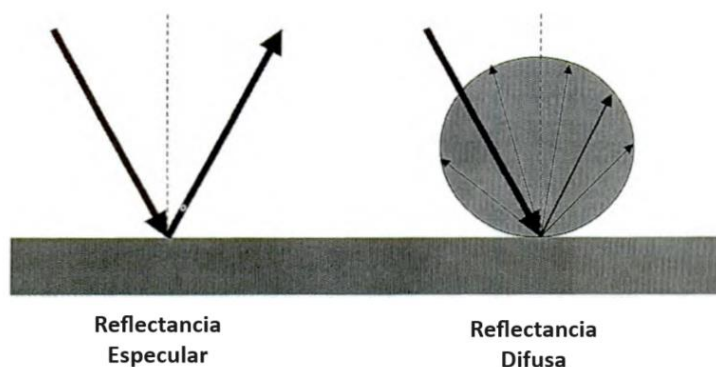


Figura 15. Reflexión de luz especular y difusa, sobre una superficie lisa y no absorbente [91].

En principio la reflectancia difusa se convierte al coeficiente de absorción α mediante el uso de la siguiente función:

$$\alpha \approx \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad \text{ec. 2}$$

en el que K y S son los coeficientes de absorción y dispersión, respectivamente. R_{∞} es igual a $R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$. De acuerdo con esta técnica, el coeficiente de absorción α se representa de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^{\gamma} = A(h\nu - E_g) \quad \text{ec. 3}$$

donde A es la constante del material, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y E_g es la energía de la banda prohibida. Además, γ es el coeficiente característico del tipo de transición.

Al reemplazar $F(R_{\infty})$ (ecuación 2) por α (ecuación 3) tenemos:

$$(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{\gamma} = A(h\nu - E_g) \quad \text{ec. 4}$$

Para obtener el ancho de banda prohibida basta con graficar $(F(R_{\infty}) \cdot h\nu)^{\gamma}$ versus $h\nu$ (gráfico de Tauc). En este trabajo, se identificó la zona lineal de la curva obtenida y se extrapoló al

eje x para obtener el valor exacto de E_g , aunque no es el único método para obtener dicho valor, también se alcanza calculando la primera y segunda derivada de la gráfica [91].

Los datos para calcular el ancho de banda prohibida fueron obtenidos mediante esta técnica con el uso del espectrofotómetro Cary 5000 del Instituto de Física de la BUAP. El intervalo de medición fue de 200 a 800 nm.

2.3.2 Películas de HAp y compositos

2.3.2.1 Curvas I-V

Las estructuras MSM de la Figura 10 fueron usadas para llevar a cabo las mediciones de curvas I-V en oscuridad, aplicando un voltaje de -10 a 10 V con una fuente medidora Keithley (modelo 2602). En la Figura 16 se muestran dichas mediciones para HAp250 y HAp250-15 en sustrato de vidrio, la punta 1 se encuentra sobre la película de FTO y la punta 2 sobre el contacto de plata. Como se observa en ambas muestras, a pesar de que se depositaron 3 capas de material las películas no fueron uniformes, en la Figura 16a se presenta un cúmulo del material cerca de la punta 1 y en la Figura 16b este se forma en el centro del sustrato. En este caso no se obtuvo homogeneidad del depósito con mayor cantidad de capas depositadas, por lo que para obtener películas homogéneas habría que modificar las condiciones de depósito, así como la preparación de la dispersión de los materiales.

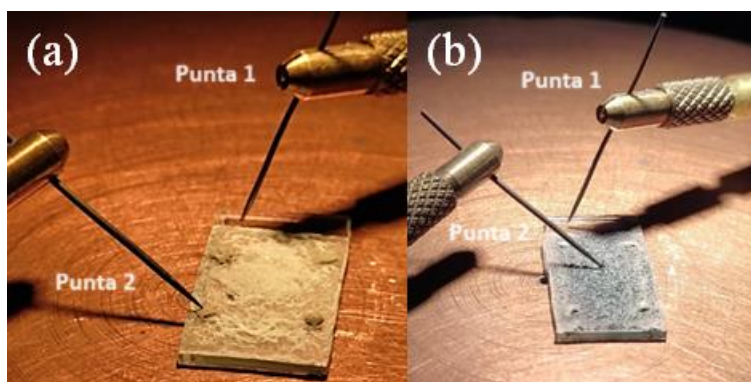


Figura 16. Películas de (a) HAp250 y (b) HAp250-15 en la medición de curvas I-V.

2.3.2.2 Mediciones electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes

Las películas depositadas en las estructuras mostradas en la Figura 16 en la práctica mostraron baja homogeneidad y adherencia al sustrato, por lo que no fue posible llevar a cabo las mediciones de electroluminiscencia y fotoelectroluminiscencia en ellas. Para estas

mediciones se hicieron pastillas circulares con 300 mg de material, de dimensiones 1.3 cm de diámetro y ~ 0.5 mm de espesor, usando la prensa hidráulica SpectroPress, Chemplex a 1 ton/cm². La Figura 17a-c muestra el arreglo experimental tipo sándwich usado para realizar ambas mediciones. Como se observa en la Figura 17c, este consta de un contacto inferior de latón de 2.5x2 cm y un contacto superior transparente constituido de un vidrio (2x1 cm) con una película de FTO; entre los cuales se colocó la pastilla del material a evaluar. Finalmente, como lo muestran las Figuras 17a y b, se usaron dos pinzas para mantener firme la posición de la pastilla entre los contactos y se colocaron electrodos de cable de cobre calibre 26 para aplicar el voltaje en las mediciones. La diferencia entre las mediciones de electroluminiscencia y fotoelectroluminiscencia fue que en la segunda se aplicó el láser de 325 nm (laser He-Cd, potencia 200 mW) en el centro de la muestra (haz ~1 mm). Para aplicar el voltaje en las muestras se usó la fuente/medidor Keithley modelo 236, el polo positivo fue colocado en el contacto de FTO y el polo negativo en la placa de latón. Los voltajes aplicados en cada muestra variaron dependiendo del contenido de OMWCNT en ellas y la temperatura de tratamiento térmico del lote. Todas las mediciones fueron llevadas a cabo en oscuridad.

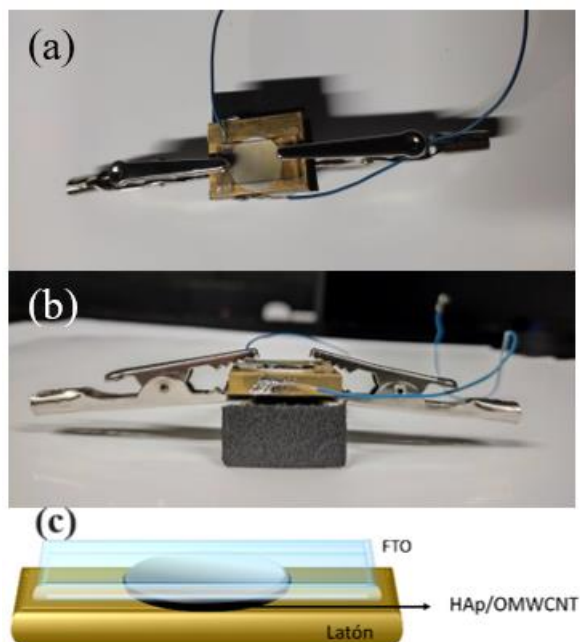


Figura 17. Sistema de medición para las pruebas de electro y fotoelectroluminiscencia, (a) vista superior, (b) vista lateral y c) esquema general.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1 Polvos de HAp y HAp/MWCNT

3.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 18, se muestran los patrones de difracción de los composites preparados con su respectiva hidroxiapatita. Aunque los composites contienen diferentes cantidades de OMWCNT, los picos pertenecientes a ellos no fueron identificados. Esto se atribuye a que sus reflexiones se encuentran traslapadas con las de la HAp en los planos cristalinos (002), (100) y (004) o que no se producen reflexiones en ese rango o bien por que la cantidad de nanotubos y su posición no son suficientes para producirlos. De acuerdo con Arul & Vijayalakshmi [92], las reflexiones características de los OMWCNT son distinguibles por encima del 4%.mol (porcentaje molar) en las muestras. Aunque, en este trabajo, la concentración máxima usada fue de 3.5%.wt (porcentaje en peso) los resultados fueron similares. Mediante el monitoreo de la reflexión (002) para todas las muestras, se comprobó que no hubo ningún desplazamiento hacia 2θ , que es la posición reportada para los OMWCNT, además, de acuerdo con las líneas verticales trazadas en los planos cristalinos (002), (112) y (310) no existen corrimientos significativos de las posiciones esperadas con respecto a la ficha de referencia. Como lo muestran las Figuras 19a y b la posición de la reflexión (002) se mantiene alrededor del valor reportado para HAp (25.8786°), excepto para HAp400-25 que se encuentra ligeramente por encima. Las ocho muestras presentaron la misma fase cristalina, que de acuerdo con la base de datos PDF-4+ estos corresponden a la ficha 00-009-0432 que hace referencia a la fase hexagonal de la hidroxiapatita, con grupo puntual $P6_3/m$. Se han reportado fosfatos de calcio con propiedades luminiscentes [79], [82] (fluoroapatita, cloroapatita y fosfatos di, tri y tetracálcicos), sin embargo en este trabajo no fueron identificados. Los primeros dos compuestos debido a que no se usaron precursores con F o Cl y los siguientes porque el método de síntesis usado no favoreció su formación, así como las temperaturas de tratamiento térmico que estuvieron por debajo de las cuales estas fases cristalizan (arriba de 700°C) [93].

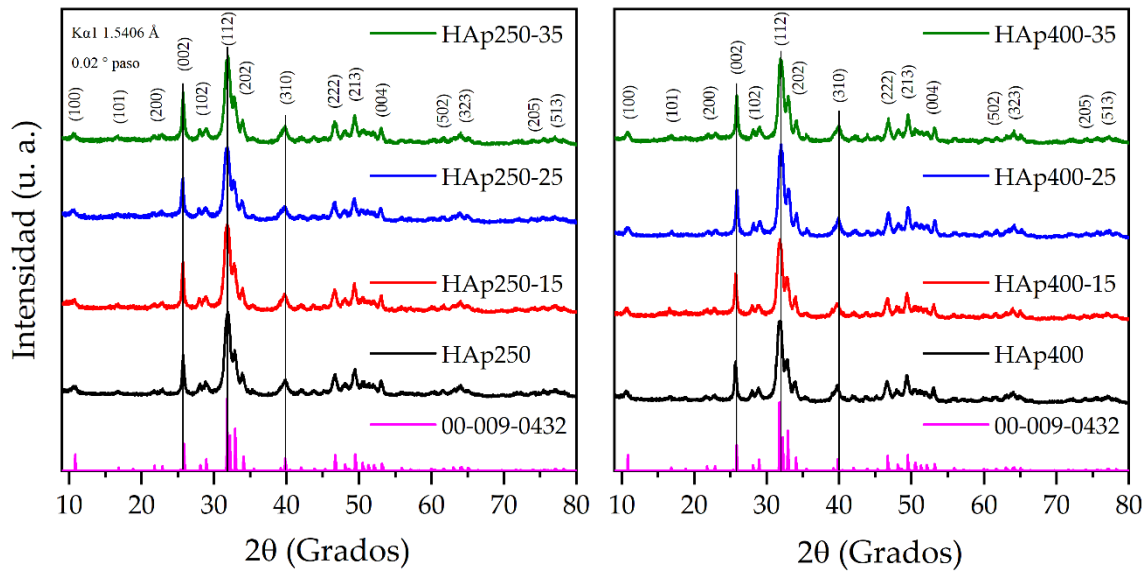


Figura 18. Patrones de difracción de todas las muestras preparadas.

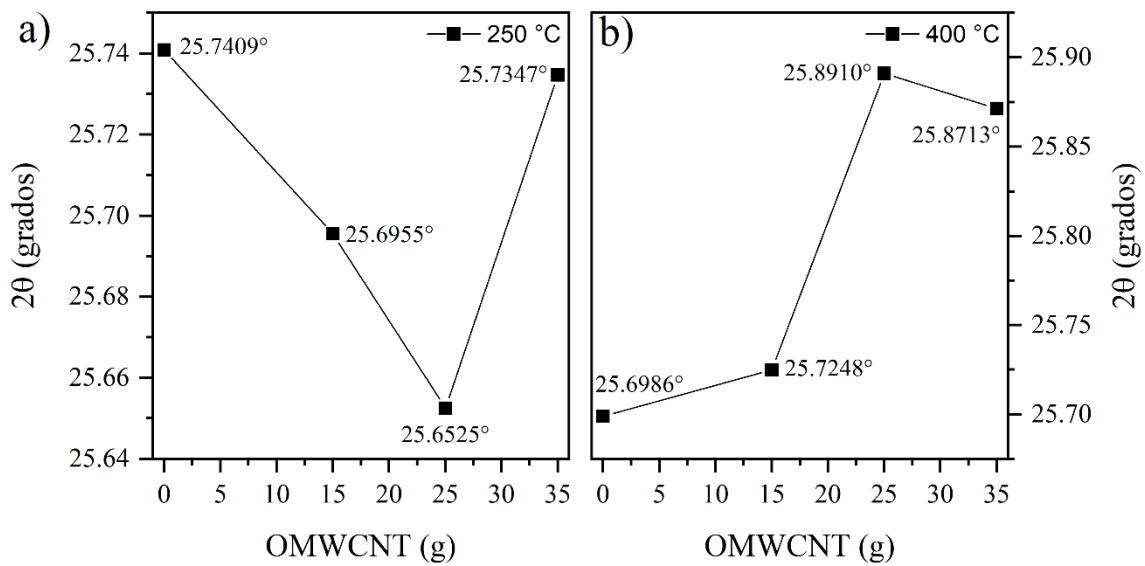


Figura 19. Desplazamiento de la reflexión (002) con respecto a la cantidad de OMWCNT en cada muestra.

Como se observa en la Figura 18, los patrones de difracción exhiben picos anchos, lo cual está asociado a una combinación de la dispersión elástica e inelástica debida a la presencia de tamaños de cristalito nanométrico [94]. Lo cual fue confirmado con el cálculo del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer [95], sobre la reflexión (002). Dicha ecuación se muestra a continuación:

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{ec. 5}$$

donde β es el ancho medio de pico en radianes; 0.9 es el factor de forma (K); λ es la longitud de onda usada en nanómetros; L es el tamaño de cristalito y θ es el ángulo de difracción de la reflexión elegida [96]. Comparando los resultados obtenidos solo para las muestras HAp250 y HAp400 con tamaños de 24.0 y 23.5 nm, respectivamente. Se observa que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico no afectó significativamente el tamaño de cristalito. No así la adición de los OMWCNT, la cual modificó estos valores conforme aumentó la cantidad de nanotubos de carbono en las muestras, como se observa en la Tabla 2. Comparando los tamaños de cristalito de las tres diferentes cantidades de OMWCNT a las dos diferentes temperaturas de tratamiento térmico, el tamaño de cristalito en las muestras a 400 °C fue ligeramente mayor (~6%) que a 250 °C. De acuerdo con Figueroa-Rosales *et al.*, [16], la adición de OMWCNT incrementa el tamaño de cristalito; sin embargo, su incorporación a los composites se llevó a cabo durante el proceso de co-precipitación de los precursores de la HAp y el tiempo de tratamiento térmico fue mayor (6 h) que en este caso (3 h). En el presente trabajo, los OMWCNT fueron adicionados después de que se obtuvieron los polvos de HAp. Lo que indica que estos no ayudaron a mejorar la cristalinidad de la HAp porque la HAp ya estaba sintetizada. Sin embargo, la presencia de los OMWCNT se vio reflejada en conjunto con el tratamiento térmico. En los composites a 250 °C, se encontró que el tamaño de cristalito disminuyó con el aumento en la concentración de los OMWCNT; por su parte los composites a 400 °C, tuvieron tamaños de cristalito alrededor del valor que para su HAp de referencia. Por lo que, el crecimiento de la HAp por efecto del tratamiento térmico, en ambos lotes de muestras, se vio afectado por la presencia de los OMWCNT.

Tabla 2. Tamaño de cristalito de todas las muestras, calculado con la ecuación de Scherrer.

Muestra	Tamaño de cristalito (nm)
HAp250	24.0
HAp250-15	23.3
HAp250-25	21.5
HAp250-35	21.4
HAp400	23.5
HAp400-15	23.8
HAp400-25	22.9
HAp400-35	23.5

3.1.2 Espectroscopia Raman

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman confirmaron la presencia de los nanotubos de carbono que no fueron detectados por difracción de rayos X. En la Figura 20a y b, la primera diferencia evidente entre las dos series de muestras fue la definición de todas las bandas en HAp250 en comparación con las de HAp400, en la cual solo la banda en 952 cm^{-1} que corresponde al estiramiento simétrico del grupo PO_4^{3-} fue identificada. Esto se

atribuye a la alta fluorescencia que presentó la muestra HAp400 (Figura 20b), dicha respuesta opaco los modos fonónicos menos intensos de la hidroxiapatita. En HAp250 (Figura 20a) se identificaron las bandas, en 431 y 595 cm^{-1} asociadas al doblamiento simétrico y asimétrico del grupo PO_4^{3-} , respectivamente. Además, en 964 y 1045 cm^{-1} se presenta el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo PO_4^{3-} . En la posición 704 cm^{-1} se observa la vibración ν_4 del grupo CO_3^{2-} , dicha vibración se atribuye a la sustitución tipo B (donde el ion CO_3^{2-} ocupa los sitios del ion PO_4^{3-}). La banda localizada en 1261 cm^{-1} fue debido a la presencia de impurezas del ion CO_3^{2-} y las bandas en 1392 y 1448 cm^{-1} fueron debidas al modo vibracional ν_3 del ion CO_3^{2-} [97]–[99]. Por otra parte, las señales localizadas entre 1600–1800 cm^{-1} fueron debidas al porta muestras de vidrio sobre el cual se llevaron a cabo las mediciones, mientras que las señales observadas después de 2200 cm^{-1} se atribuyeron a la detección de los rayos cósmicos [100], esta última no es común, sin embargo, es posible la detección ocasional de este tipo de rayos.

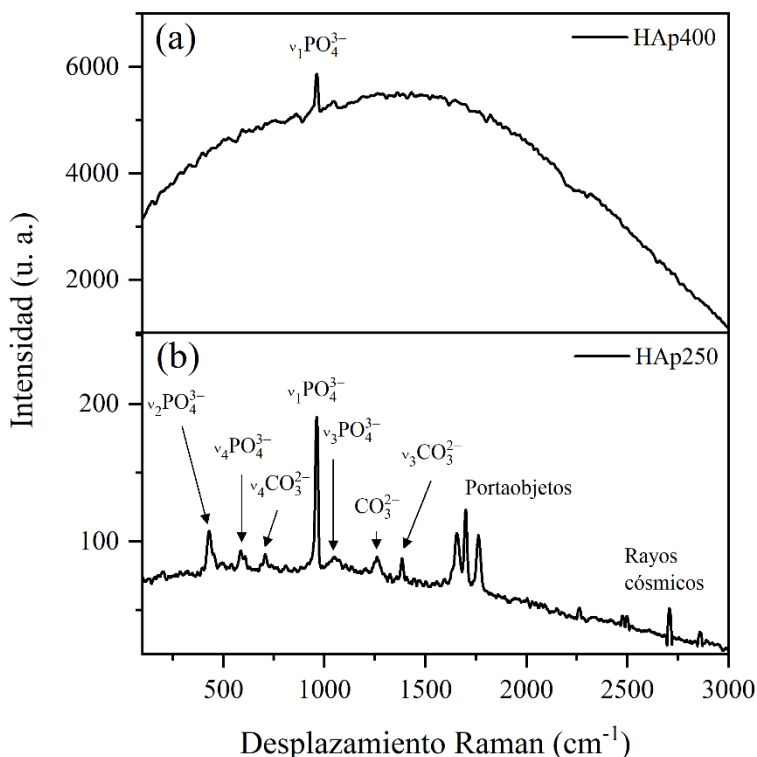


Figura 20. Espectro Raman de (a) HAp250 y (b) HAp400.

En los composites a 250 °C (Figura 21b-d) los modos fonónicos característicos de la hidroxiapatita, los carbonatos y de los nanotubos de carbono fueron opacados por la fluorescencia de las muestras. En el caso de HAp250-15 (Figura 21b) y HAp250-25 (Figura 21c) solo se distingue la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo PO_4^{3-} en aproximadamente 964 cm^{-1} . Únicamente en HAp250-35 (Figura 21d) se observan las bandas

G y G' de los nanotubos de carbono en 1582 y 2652 cm^{-1} , respectivamente [101], así como la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo PO_4^{3-} en 959 (cm^{-1}).

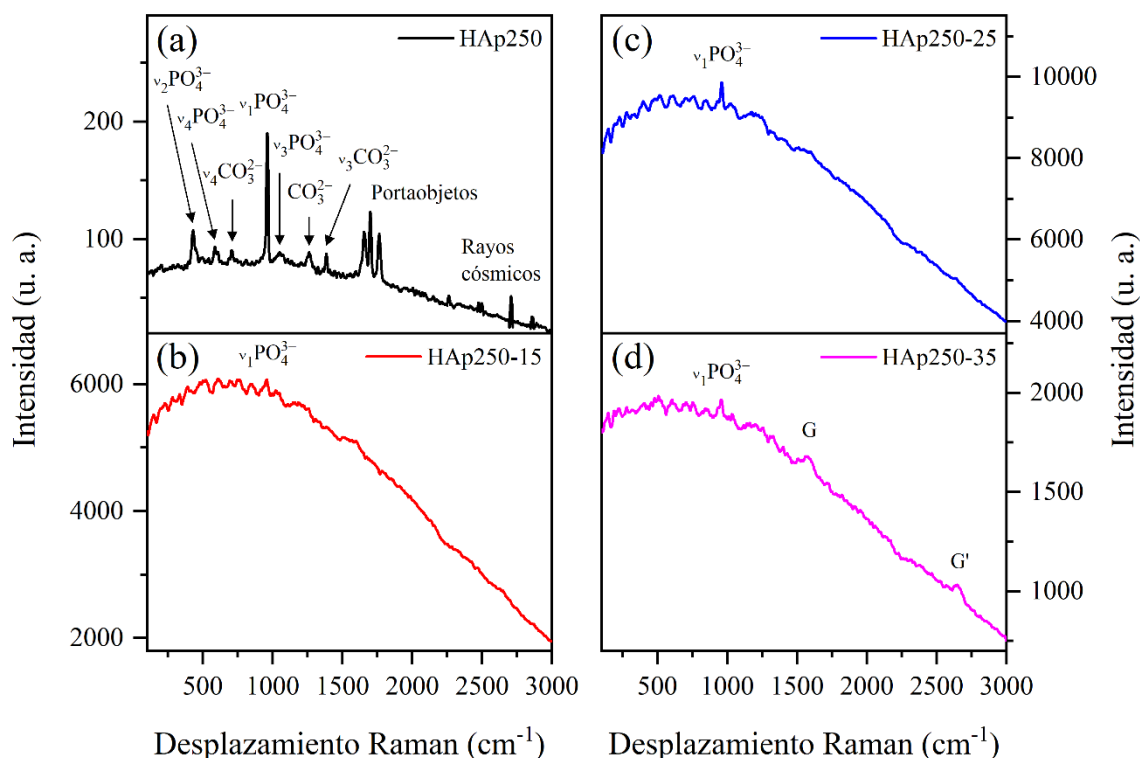


Figura 21. Espectros Raman de los composites con tratamiento térmico a 250 °C.

Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico (400 °C), también aumentó la intensidad de la fluorescencia en las muestras por lo que no todos los modos fonónicos referentes a los nanotubos de carbono y a la hidroxiapatita se lograron observar en las muestras (Figura 22b-d). En la muestra HAp400-15 solo se observó la banda perteneciente al estiramiento simétrico del grupo PO_4^{3-} en 959 cm^{-1} . La muestra HAp400-25 presentó los modos fonónicos característicos de ambos materiales, en 432 y 590 cm^{-1} el doblamiento simétrico y asimétrico de PO_4^{3-} , respectivamente; en 960 y 1027 cm^{-1} el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo PO_4^{3-} ; y en 1328, 1571 y 2643 cm^{-1} las bandas D, G y G', respectivamente, pertenecientes a los OMWCNT [99], [101]. Finalmente, la muestra HAp400-35 solo presentó los modos ν_4 , ν_1 y ν_3 del grupo PO_4^{3-} en 593, 960 y 1035 cm^{-1} , respectivamente.

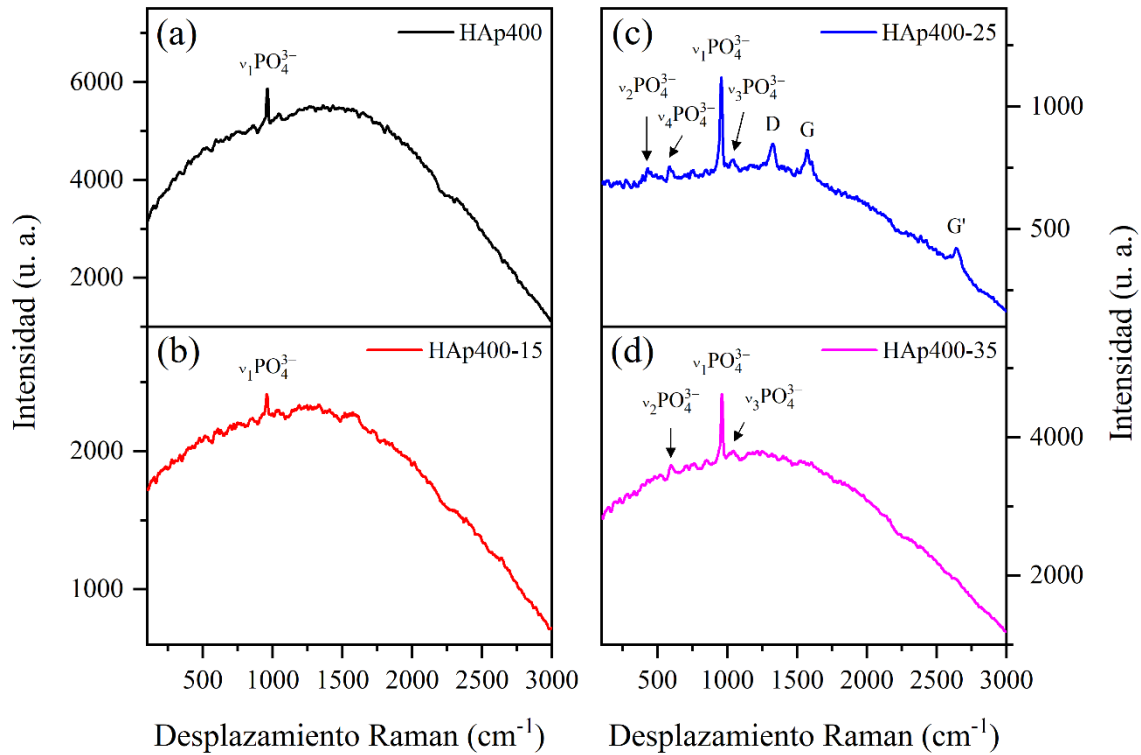


Figura 22. Espectros Raman de los composites con tratamiento térmico a 400 °C.

La espectroscopia Raman confirmó la presencia de ambos materiales, además la ausencia de un fondo lineal o en otras palabras la presencia de una banda ancha e intensa sobre la cual se encontraron las señales pertenecientes a HAp y a OMWCNT, dio indicios de alta fluorescencia en los composites e hidroxiapatitas. De manera que, no siempre fue posible visualizar las bandas pertenecientes a ambos materiales en el mismo espectro.

3.1.3 Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Los resultados presentados en esta sección son una comparación entre los estados vibracionales en una primera medición de las muestras y una segunda, tomadas con una diferencia de aproximadamente un año entre ellas. La figura 23a y b muestran los espectros IR de todas las muestras en la primera y segunda medición, respectivamente; como era de esperarse, todas las muestras presentaron los estados vibracionales característicos de la HAp con ligeras diferencias (Tabla 3). Adicionalmente, en la segunda medición, se encontraron estados vibracionales para los enlaces P-OH, O-H y CO₂. Las bandas entre 2400-2250 cm⁻¹ fueron asignadas a CO₂ presente en el ambiente cuando la medición se llevó a cabo [102], el cual no estaba adsorbido en las muestras. Por otro lado, los estados vibracionales característicos de los OMWCNT no se identificaron porque como fue reportado por Arul &

Vijayalakshmi [92], las bandas pertenecientes a ellos aparecen por encima del 4%.mol (porcentaje molar) de estos en los compositos.

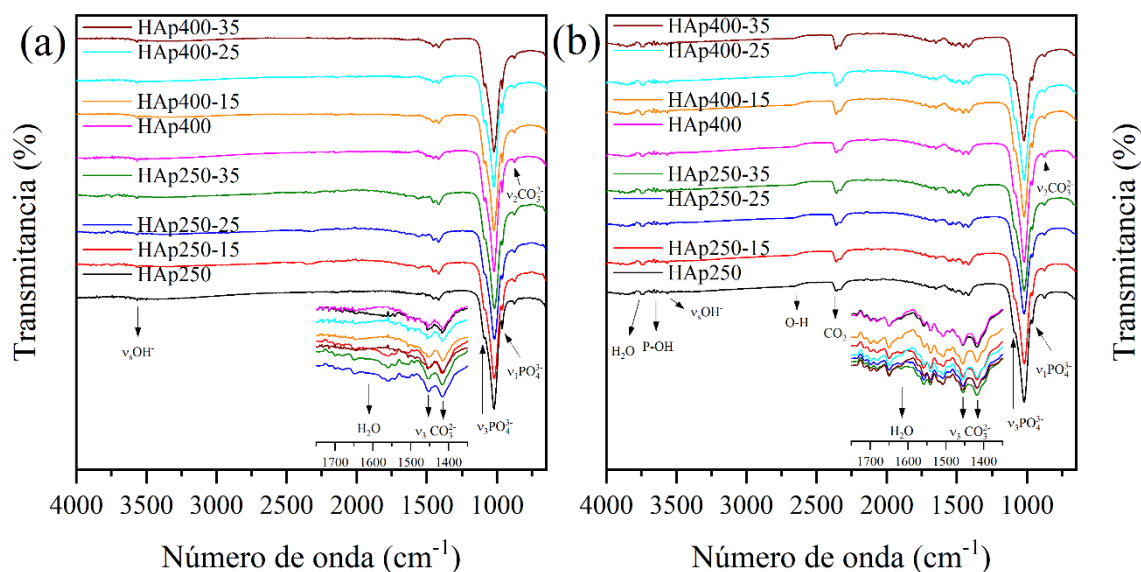


Figura 23. Espectros IR de las muestras en (a) la primera medición y (b) la segunda medición. El inserto en cada figura muestra los cambios sucedidos con el paso del tiempo.

Con el propósito de analizar los cambios observados en las muestras, se calculó el FWHM de los estados vibracionales pertenecientes a los iones OH^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} y al H_2O adsorbida. Aunque los datos fueron obtenidos en modo de transmitancia, estos fueron convertidos a modo de absorbancia, con el propósito de realizar línea base a los espectros y obtener valores homogéneos para todas las muestras. De ello se encontró que el FWHM de la banda en 3566 cm^{-1} , perteneciente al estiramiento del enlace O-H incrementó desde la primera medición de $5\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$ a $15\text{-}19 \text{ cm}^{-1}$. Dicho incremento fue mayor para el lote a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ que para el de 250°C , como se observa en la Tabla 4. Durante el proceso de tratamiento térmico, los enlaces abruptamente terminados o incompletos (enlaces sueltos [103], [104]) en la superficie de las muestras fueron neutralizados o pasivados mediante la migración de iones OH^- del cristal en bulto hacia la superficie [105]. Con el paso del tiempo y debido a que las muestras no fueron almacenadas al vacío o en un ambiente controlado, se llevó a cabo el atrapamiento de CO_2 de la atmosfera en la superficie de las muestras [106]; este a su vez interactuó con los grupos OH^- en la superficie de los materiales, lo cual favoreció la generación de vacancias de iones OH^- .

Tabla 3. Estados vibracionales presentes en todas las muestras, en la primera y segunda medición.

Posición de la banda (cm ⁻¹)		Asignación	Ref.
Primera medición	Segunda medición		
---	3740	Agua adsorbida	[107]
---	3680-3640	Vibración P-OH	[106], [107]
3566	3566	Estiramiento O-H	[106], [108]
---	2750-2650	Vibración O-H	[107]
---	2400-2250	CO ₂ libre	[102]
1650±10	1660±10	Agua adsorbida y una especie inestable de CO ₂	[106], [108]
1454	1457	CO ₃ ²⁻ reemplazando PO ₄ ³⁻	[106], [108]
1413	1414	CO ₃ ²⁻ reemplazando OH ⁻	[106], [108]
1094	1094	ν_3 PO ₄ ³⁻	[106], [108]
1021	1021	ν_3 PO ₄ ³⁻	[106], [108]
962	961	ν_1 PO ₄ ³⁻	[106], [108]
877	875	Substituciones tipo A y B de CO ₃ ²⁻	[106], [108]

Tabla 4. FWHM de la banda en 3566 cm⁻¹ para todas las muestras, en la primera y segunda medición.

Muestra	FWHM (cm ⁻¹)	
	Primera	Segunda
HAp250	4.95	17
HAp250-15	6.1	16
HAp250-25	6.6	15.4
HAp250-35	6.3	15.5
HAp400	5	18.5
HAp400-15	6	17
HAp400-25	5.3	17
HAp400-35	5.3	17

La aparición de la banda en 3740 cm⁻¹ es atribuida a agua adsorbida. Dichas moléculas de agua interaccionaron con los iones fosfatos e hidroxilos en la superficie de la HAp. La teoría del proceso de neutralización en la superficie de la HAp es reforzada por las débiles bandas entre 3680-3640 cm⁻¹, que pertenecen a la vibración del enlace P-OH. Dado que ha sido reportado por Bertinetti *et al.*, [107], que los grupos P-OH se encuentran formando iones de fosfato ácido (HPO₄²⁻) en la superficie con el propósito de compensar el desbalance de cargas en la HAp deficiente en calcio. Aunque la banda perteneciente a iones HPO₄²⁻ no fue identificada en ninguno de los espectros IR, esto se atribuye a que este fenómeno solo ocurre en la superficie de los materiales. Otra banda que surge por la vibración del enlace P-OH es la que se encuentra entre 2750-2650 cm⁻¹ que de acuerdo con la literatura se asigna a vibraciones del enlace O-H [107].

La siguiente banda deconvolucionada fue la que se encuentra alrededor de 1650 cm^{-1} , que pertenece a agua fisisorbida y a una especie inestable de CO_2 . En la segunda medición el FWHM de cada muestra disminuyó, pero al mismo tiempo la posición de la banda se desplazó hacia números de onda mayores. A manera de ejemplo, en la Figura 24a y b se presenta la deconvolución de la muestra HAp250-15 en la primera y segunda medición, respectivamente, el intervalo mostrado va de $1750\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$.

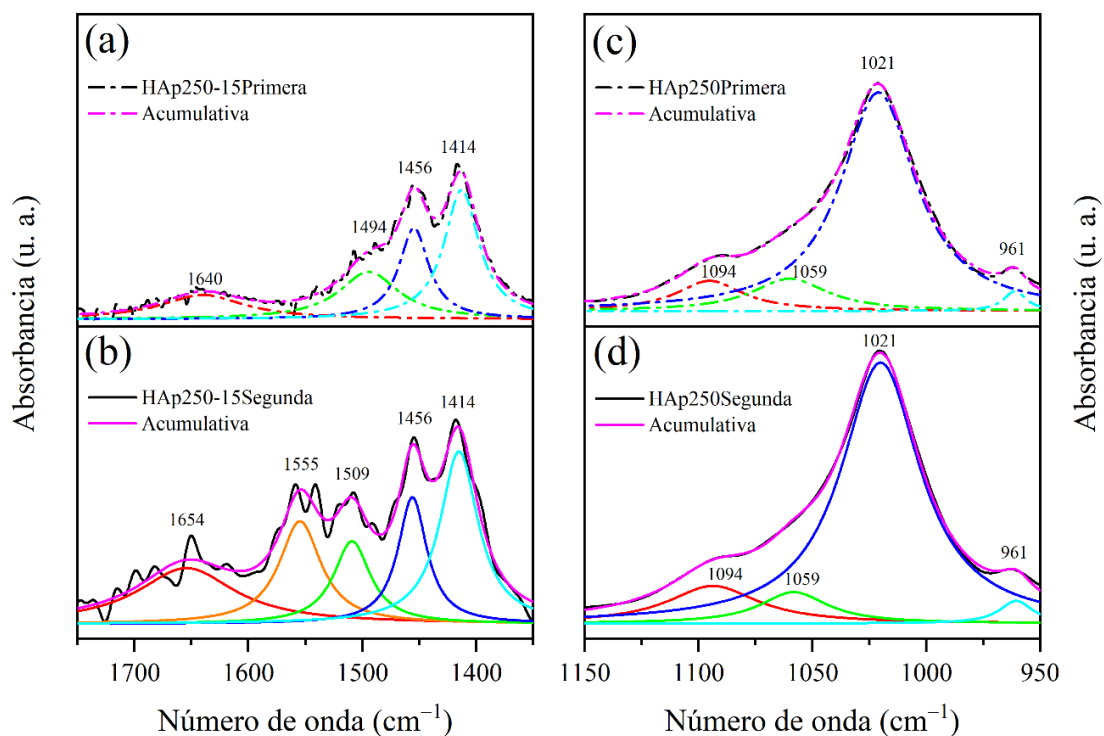


Figura 24. Deconvolución de los espectros en modo de absorbancia, para la muestra HAp250-15 en (a) primera y (b) segunda medición en el intervalo de $1750\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$. Los incisos (c) y (d) presentan la deconvolución del intervalo de $1150\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ para la muestra HAp250 en primera y segunda medición, respectivamente.

Las contribuciones correspondientes a las sustituciones del ion CO_3^{2-} fueron 3 bandas en la primera medición (Figura 24a), excepto para HAp250 en la cual fueron 4 bandas al igual que para todas las muestras en la segunda medición (Figura 24b). Las primeras dos bandas fueron asignadas en la Tabla 3, 1414 y 1456 cm^{-1} . La tercera en $\sim 1509\text{ cm}^{-1}$ se refiere al ion CO_3^{2-} reemplazando al ion OH^- (sustitución tipo A) y la cuarta banda en $1549\pm 6\text{ cm}^{-1}$ fue asignada al ion CO_3^{2-} reemplazando al ion PO_4^{3-} (sustitución tipo B) [106]. El FWHM de la primera banda incrementó en los compositos, lo que indica que una mayor cantidad de iones CO_3^{2-} se encuentran en sitios del ion OH^- . En otras palabras, la cantidad de vacancias del ion OH^- aumentaron en dichas muestras. Para HAp250 y HAp400, esta banda disminuyó ligeramente. Por el contrario, el FWHM de la segunda banda no cambió para los compositos, pero incrementó para las muestras HAp250 y HAp400, en este caso se favorecieron las vacancias

del ion fosfato. La tercera banda disminuyó para todas las muestras, estos resultados indican que aumentaron las vacancias del ion OH^- . Finalmente, la cuarta banda se observó para todas las muestras, mientras que para la muestra HAp250 disminuyó, esta banda fue asignada a las sustituciones tipo B y a iones CO_3^{2-} superficiales. Todos estos cambios en los materiales tienen su origen en el hecho de que la HAp es capaz de adsorber CO_2 del ambiente.

La banda perteneciente a los estados vibracionales del ion PO_4^{3-} fue deconvolucionada a 3 sub-bandas [109]. En la Figura 24c y d se muestra la deconvolución para la muestra HAp250 en la primera y segunda medición, respectivamente. La banda del medio en $\sim 1059 \text{ cm}^{-1}$ no se encuentra listada en la Tabla 3. El FWHM de la banda en 1021 cm^{-1} no cambió con el paso del tiempo, no obstante, las otras dos sí lo hicieron; la banda en $\sim 1059 \text{ cm}^{-1}$ disminuyó y la banda en 1094 cm^{-1} aumentó. Lo cual indica que las cargas libres superficiales de los grupos PO_4^{3-} están interaccionando con los grupos OH^- y el agua adsorbida. Por otro lado, el FWHM de la banda a $\sim 961 \text{ cm}^{-1}$ también incrementó para todas las muestras.

La última banda deconvolucionada se observó en 875 cm^{-1} , presentando dos sub-bandas en 872 y 878 cm^{-1} , estas se muestran en la Figura 25a y b para la muestra HAp250 y en la Figura 25c y d para HAp400. Con base en los reportes de la literatura, la relación de intensidades entre la banda en 880 y 872 cm^{-1} proporciona información sobre la proporción entre las sustituciones tipo A y B en la apatita [108]. Para la muestra HAp250 esta razón se mantuvo (Figura 25b), pero en el caso de la muestra HAp400 la proporción aumentó, como se observa en la Figura 25d. En los compositos, la relación disminuyó ligeramente, esto significa que las vacancias del ion fosfato se ven favorecidas. Lo anteriormente discutido se verá reflejado en las propiedades fotoluminiscentes de las muestras.

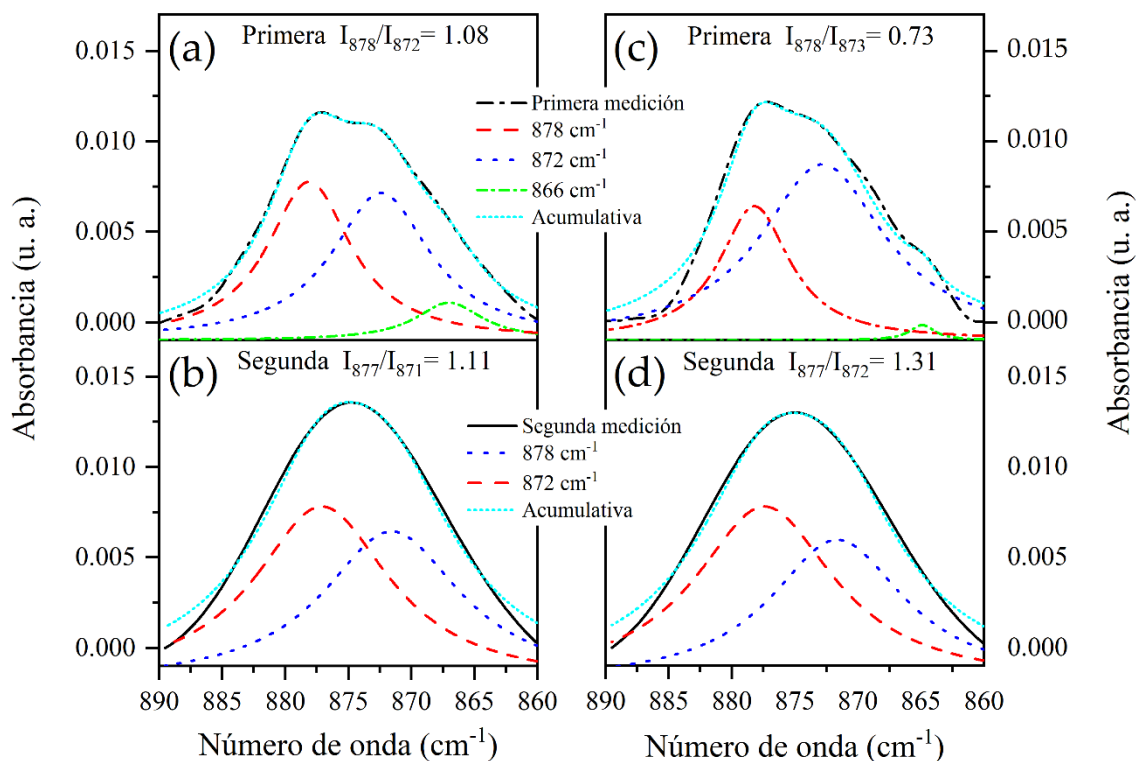


Figura 25. Deconvolución de los espectros de absorbancia alrededor de la posición 875 cm^{-1} , (a) y (b) para la muestra HAp250 en la primera y segunda medición, respectivamente. (c) y (d) para la muestra HAp400 en la primera y segunda medición, respectivamente.

3.1.4 Caracterización morfológica (SEM)

La morfología de la HAp y la presencia de los OMWCNT en los composites se muestran en la Figura 26a-h. Todas las muestras presentan una morfología de partículas aglomeradas irregulares de HAp. Sin embargo, de la Figura 27a se observa que dichos agregados exhiben una morfología de tipo barras. Las cuales miden $\sim 38\text{ nm}$ de largo de acuerdo con la Figura 27b. Dicha morfología es atribuida a la presencia de CTAB durante el proceso de síntesis, debido a que este reactivo forma cationes tetraédricos cuando se ioniza. Estos cationes interactúan con los grupos tetraédricos de los iones PO_4^{3-} y así es como la HAp crece en forma de barras [110]. En el caso de los composites, los agregados de HAp están sobre los OMWCNT o alrededor de ellos. Usando el software ImageJ 1.54d se midieron los diámetros de los OMWCNT de las Figura 26c-h, los cuales fueron variables en cada uno de los composites entre 14-100 nm.

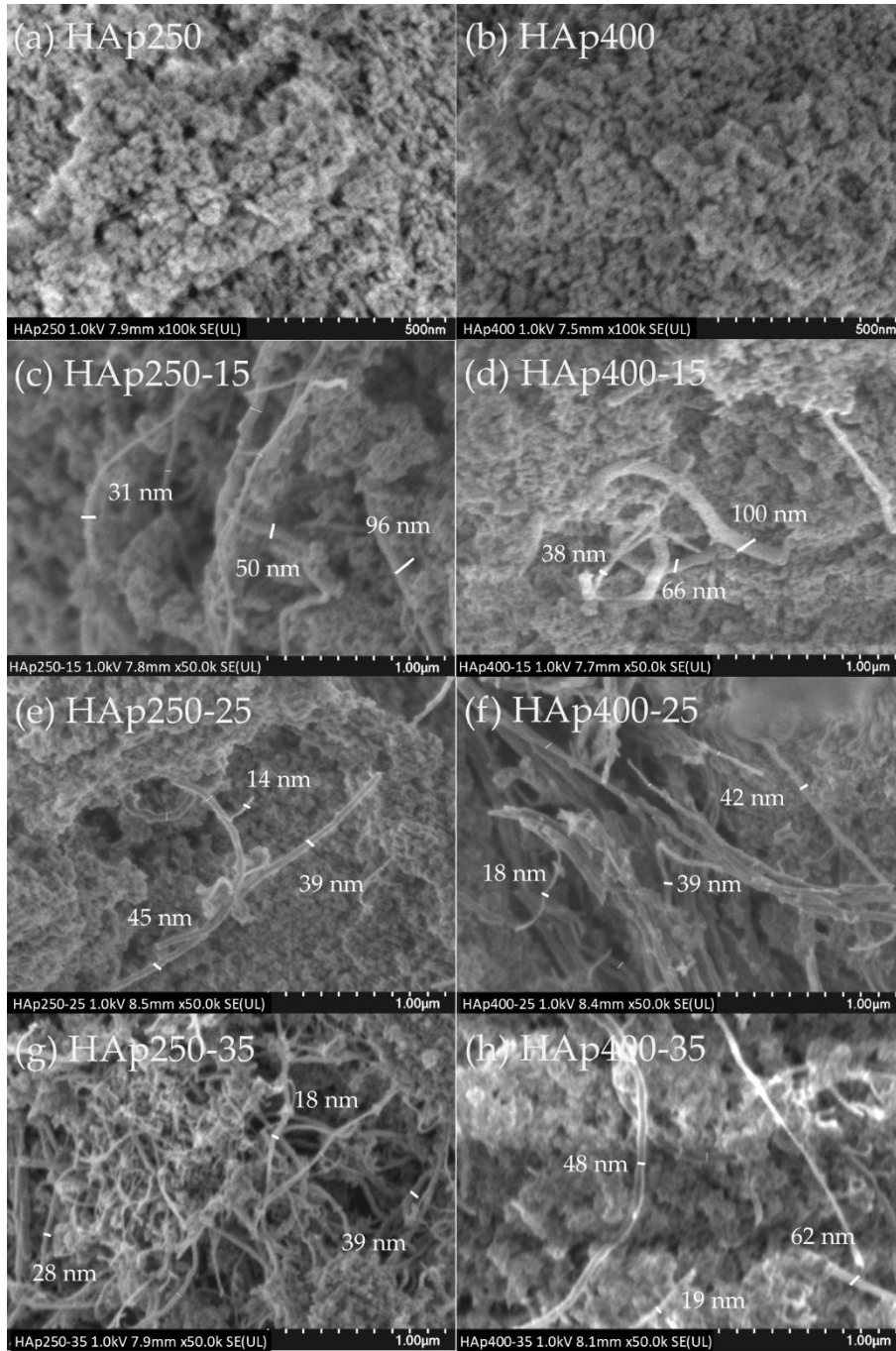


Figura 26. Micrografías SEM de las muestras (a) HAp250 y (b) HAp400 a 100,000 \times ; (c) HAp250-15, (d) HAp400-15, (e) HAp250-25, (f) HAp400-25, (g) HAp250-35 y (h) HAp400-35 tomadas a 50,000 \times .

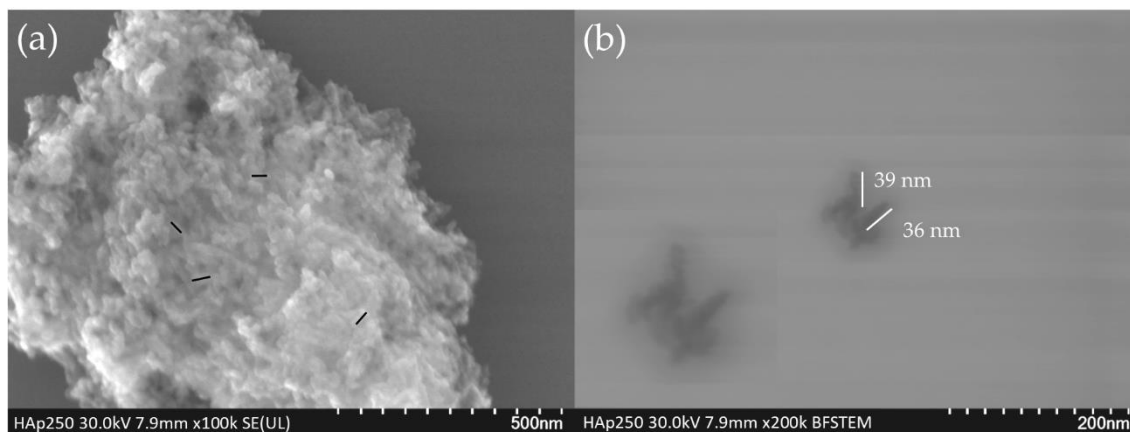


Figura 27. Imágenes de la muestra HAp250 en (a) microscopía electrónica de barrido en modo transmisión (STEM) y (b) microscopía electrónica de barrido en modo transmisión de campo brillante (BF-STEM).

3.1.5 Espectroscopía de absorción UV-Vis-DRS

Los espectros de reflectancia difusa obtenidos para las muestras de hidroxiapatita fueron utilizados para realizar los gráficos de Tauc, que se presentan en la Figura 28. Para la muestra HAp250 se obtuvo un ancho de banda prohibida de 4.6 eV y para la muestra HAp400 de 4.8 eV, dichos valores están dentro de lo esperado y reportado para la HAp [111]. Además, los resultados indicaron que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico aumentó el ancho de banda prohibida de la hidroxiapatita, que, de acuerdo con Machado et al., se debe a que el aumento en la temperatura de tratamiento térmico disminuye los defectos en la red cristalina [112]. De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X, el tamaño de cristalito de la muestra HAp400 fue ligeramente menor que el de HAp250, no obstante, el ancho de banda prohibida se incrementó.

El ancho de banda prohibida de los compositos no se obtuvo debido a la naturaleza propia de los nanotubos de carbono. Dado que estos se comportan como un material absorbedor de luz; de acuerdo con la literatura, su reflectancia se encuentra entre 2-7 % para nanotubos alineados o desalineados [113], [114]. En este caso, la reflectancia de los compositos se localizó entre 12-22 % como se observa en la Figura 29 a y b. Lo cual se asignó a la contribución de la HAp, debido a que como se aprecia en la figura, HAp250 y HAp400 presentan una alta reflectancia (~80%). De acuerdo con lo reportado en la literatura los nanotubos de carbono presentan un carácter altamente conductor, que sugiere una mejora de las propiedades eléctricas de la HAp, como se observará más adelante en la sección de curvas I-V y pruebas de electro y fotoelectroluminiscencia.

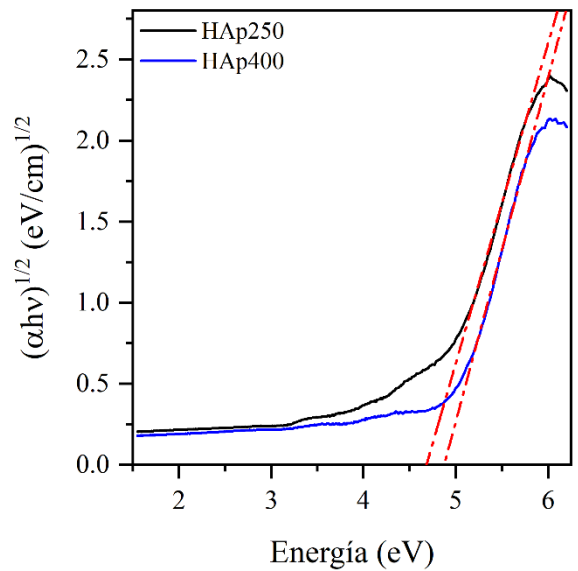


Figura 28. Gráficos de Tauc de las muestras HAp250 y HAp400.

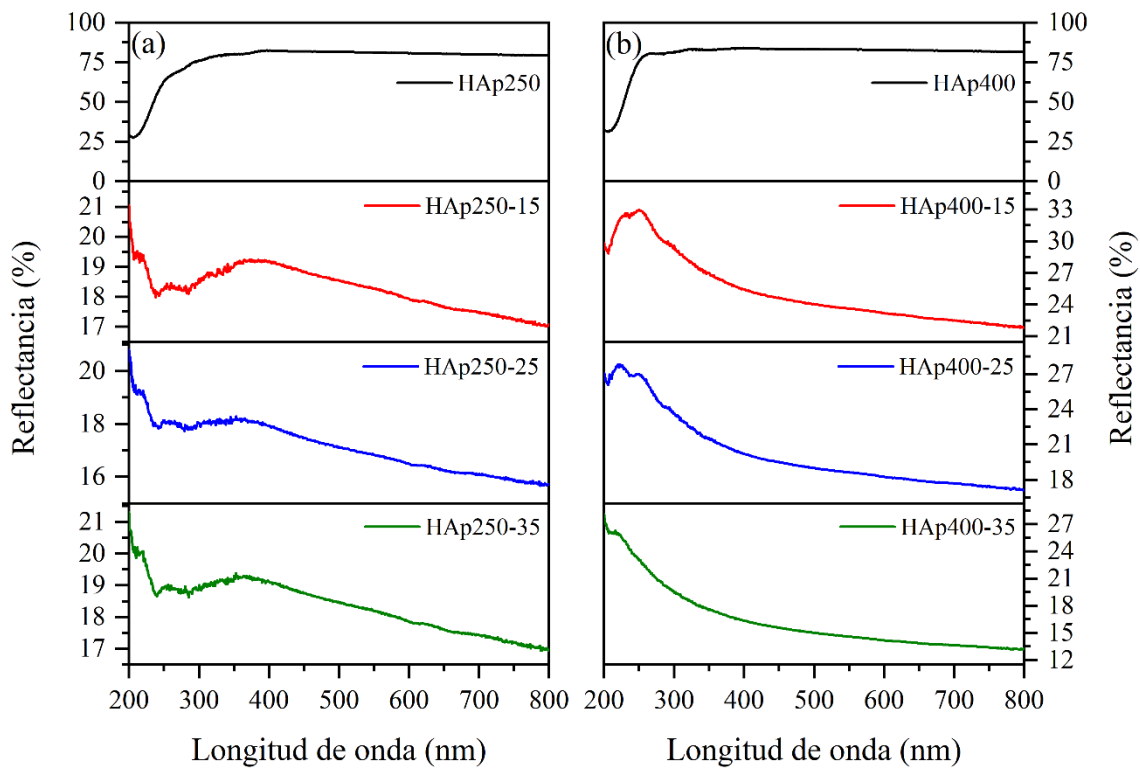


Figura 29. Espectros de reflectancia para las muestras a (a) 250 °C y (b) 400 °C.

3.1.6 Espectroscopía de fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia (PL) se llevaron a cabo en pastillas de HAp y HAp/OMWCNT en condiciones de total oscuridad. La diferencia entre las muestras de las dos series de composites es la cantidad de OMWCNT en cada uno de ellos, etiquetados como; HAp250, HAp250-15, HAp250-25 y HAp250-35, y HAp400, HAp400-15, HAp400-25 y HAp400-35, respectivamente, siendo el número después del guion la cantidad en mg de OMWCNT.

Los resultados de PL que se presentan a continuación son una comparación entre los estados energéticos encontrados dentro de la banda prohibida, en una primera medición de las muestras y una segunda, tomadas con una diferencia de aproximadamente un año entre ellas.

En la Figura 30 a-d se muestran los espectros de fotoluminiscencia de HAp250 y HAp400 en la primera y segunda medición. Así como la deconvolución de las curvas, que ayudó a asignar las diferentes contribuciones a la luminiscencia de cada muestra. En la primera medición la HAp250 (Figura 30 a) tuvo su máximo de emisión en aproximadamente 490 nm (2.53 eV) y en la segunda (Figura 30 c) un máximo de 503 nm (2.47 eV), además de este pequeño corrimiento hacia menores energía (alrededor de 60 meV), la intensidad de la emisión aumentó en 4 veces desde la medición original. Dado que en la hidroxiapatita, los iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} no presentan fotoluminiscencia [115] y que el ancho de banda prohibida de HAp250 se encontró en 4.6 eV (Figura 28), los responsables por la emisión de la muestra son los defectos en la red cristalina. En la Tabla 5 se enlistan los defectos asignados a cada banda deconvolucionada en los espectros de la Figura 30, de los cuales para HAp250 en la primera y segunda medición fueron: vacancias de oxígeno del grupo OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+} [116], [117]. Aunque los defectos presentes en ambas mediciones son asociados a los mismos defectos (vacancias de oxígeno del grupo OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}), el desplazamiento del máximo y el incremento de la intensidad de emisión son explicados por los resultados de FTIR. En los cuales las sustituciones tipo B (CO_3^{2-} en posición del PO_4^{3-}) fueron favorecidas, con ello se incrementaron las vacancias del ion PO_4^{3-} y en el espectro de la Figura 30c aumentó en intensidad la banda en 551 nm. Por otro lado, el incremento de intensidad en las bandas a 434 y 491 nm se relaciona a la presencia de H. Dado que se ha reportado que la energía ligada a la presencia de H en posición intersticial aparece cerca de la banda de valencia dentro de la brecha de energía prohibida [118]. Si bien esta banda no fue directamente encontrada, los resultados de FTIR muestran la presencia de H.

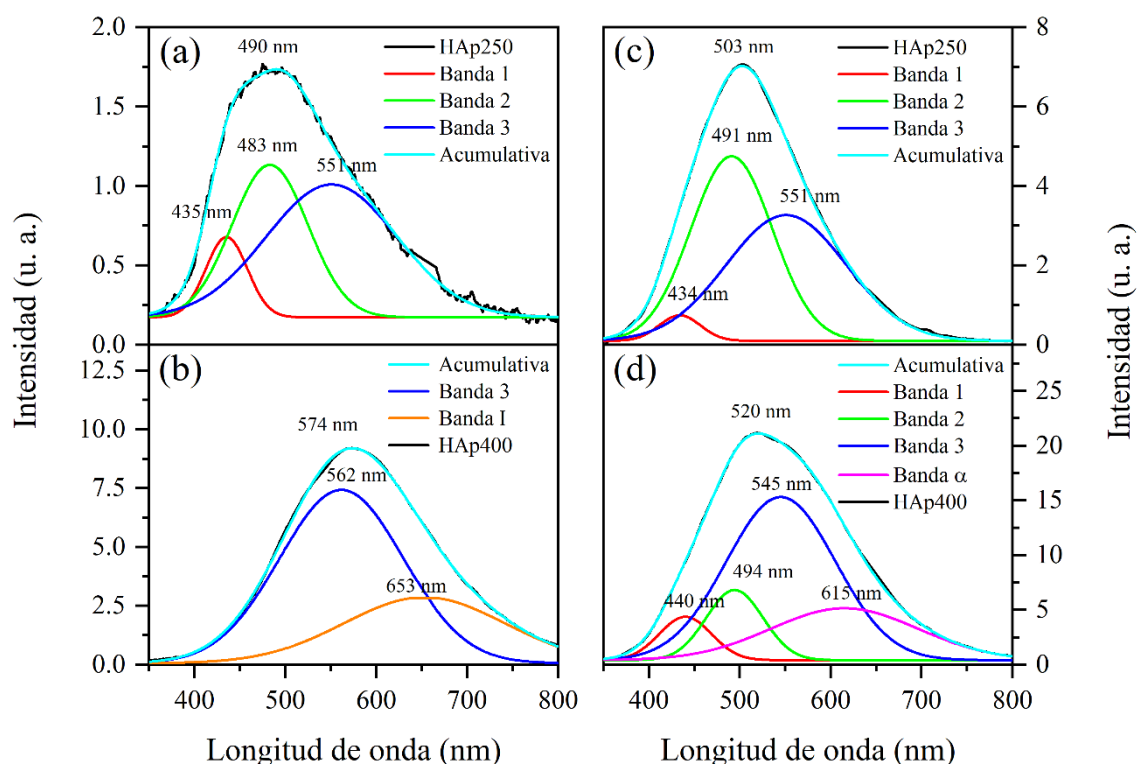


Figura 30. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados de las muestras HAp250 y HAp400, (a) y (b) en la primera medición y (c) y (d) en la segunda medición, respectivamente.

En el caso de la muestra HAp400, en la primera medición (Figura 30b) tuvo un máximo de emisión en 574 nm (2.16 eV) y en la segunda (Figura 30d) de 520 nm (2.38 eV). Así como en la muestra HAp250, la muestra HAp400 mostró un incremento en la intensidad, en su caso de dos veces mayor que la medición original. En la primera medición, su emisión fotoluminiscente se atribuyó a vacancias de oxígeno del grupo PO_4^{3-} y a la pérdida de iones OH^- [116], [117]. En contraste con la segunda medición, la emisión de la muestra fue atribuida a vacancias de oxígeno del grupo OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+} [116], [117]. Estos cambios son explicados nuevamente por los resultados de FTIR, en los cuales la sustitución tipo A (CO_3^{2-} en posición del OH^-) fue favorecida en la segunda medición de la muestra (Figura 25d), lo cual da cabida a las bandas en 440 y 494 nm.

Tabla 5. Asignación de las curvas deconvolucionadas de la Figura 30 para HAp250 y HAp400, en la primera y segunda medición.

Medición	Muestra	Banda	Longitud de onda (nm)	Asignación	Ref.
Primera	HAp250	1	435	Vacancias de oxígeno del ion OH^- y vacancias del ion OH^-	[116], [117]
		2	483	Vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}	[116], [117]

Segunda	HAp400	3	551	Vacancias de oxígeno del ion PO_4^{3-}	[116], [117]
		3	562	Vacancias de oxígeno del ion PO_4^{3-}	[116], [117]
		I	653	Vacancias del ion OH^-	[116], [117]
	HAp250	1	434	Vacancias de oxígeno del ion OH^- y vacancias del ion OH^-	[116], [117]
		2	491	Vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}	[116], [117]
		3	551	Vacancias de oxígeno del ion PO_4^{3-}	[116], [117]
	HAp400	1	440	Vacancias de oxígeno del ion OH^- y vacancias del ion OH^-	[116], [117]
		2	494	Vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}	[116], [117]
		3	545	Vacancias de oxígeno del ion PO_4^{3-}	[116], [117]
		α	615	Vacancias de oxígeno del ion PO_4^{3-}	[116], [117]

Los resultados de la primera medición concuerdan con lo observado por Machado et al., quienes llevaron a cabo la síntesis de HAp a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, de 200-800 °C [112]. Sin embargo, los resultados finales de HAp250 y HAp400, los cuales alcanzaron el mismo intervalo de medición con el paso del tiempo no han sido reportados. En conjunto, los resultados de FTIR y fotoluminiscencia demuestran que la HAp expuesta a condiciones ambientales logra la estabilización de la emisión fotoluminiscente en la zona verde-azul con el paso del tiempo, debido a la incorporación de iones CO_3^{2-} en la superficie de las muestras.

Comparando los resultados de cada muestra en la medición original y en la segunda, las intensidades difieren por un factor de cuatro para HAp250, Figuras 30 a y c. En el caso de HAp400, entre las curvas de las Figuras 30 b y d existe una diferencia de dos veces. En el trabajo de Machado *et al.*, [112], ellos atribuyeron el desplazamiento de la respuesta luminiscente de la HAp a defectos superficiales, de interfaz y de bulto que fueron cambiando debido al incremento en la temperatura de tratamiento, misma que incrementó la cristalinidad de las muestras. En el presente trabajo, de acuerdo con los resultados de FTIR y los presentados en esta sección, los defectos superficiales en HAp250 y HAp400 se volvieron parte de los estados de bulto de los materiales; es decir, se estabilizaron las cargas superficiales en ellas. En otros términos, los cambios que Machado *et al.*, [112] lograron con diferentes tratamientos térmicos aquí se obtuvieron a lo largo del tiempo. Debido a este fenómeno, el máximo de emisión de HAp400 se desplazó hacia la zona verde-azul, y en ambos casos (HAp250 y HAp400), el incremento en la intensidad, indica que los defectos

responsables de la estabilización de la fotoluminiscencia se encuentran en la red cristalina y no en la superficie. Dichos defectos han sido estudiados mediante cálculos teóricos y comprobados de forma experimental [116], [118], [119]. Como se observa en la Tabla 5, los defectos responsables de la fotoluminiscencia en HAp250 y HAp400 un año después alcanzaron su equilibrio en los mismos defectos que HAp250 en la primera medición. Lo que significa que los defectos estables en la hidroxiapatita son vacancias de oxígeno del grupo OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+} [116], [117], los cuales se forman a temperaturas de tratamiento térmico bajas. De acuerdo con Machado y colaboradores [112], dicho intervalo va de 80-300 °C.

Con la adición de los nanotubos de carbono, el máximo de emisión de la HAp cambió como se observa en la Figura 31a-d. Las primeras diferencias en las Figuras 31a y b fueron la disminución de la intensidad y el desplazamiento del máximo de emisión hacia longitudes de onda mayores, con el aumento en la concentración de OMWCNT (Figura 32a y b). Este desplazamiento sucede debido a que el máximo de emisión de los OMWCNT se encuentran en 610 nm [120], al combinarse ambas emisiones (HAp y OMWCNT) en los compositos se obtiene una emisión intermedia. HAp400-35 fue la excepción, no obstante, se mantuvo en la región de emisión amarillo-naranja (560-590 nm) de su grupo. El decremento de la intensidad en las muestras se asocia a la aglomeración de los nanotubos de carbono [5] y a la adsorción de CO_2 en la superficie de los mismos [121] durante el tratamiento térmico. Esto último trae como consecuencia que las capas externas de los OMWCNT se rompan; en principio se lleva a cabo la interacción del CO_2 con el carbono en los anillos de los nanotubos y en el proceso de desorción se debilitan los enlaces entre carbonos, permitiendo así el desdoblamiento de las capas externas en los OMWCNT. En la segunda medición, los compositos siguieron mostrando baja intensidad en comparación con su HAp de referencia (Figuras 31c y d), pero las emisiones de los compositos a 400 °C casi desaparecieron. Para estas mediciones se hizo uso del tubo fotomultiplicador Hamamatsu. La casi nula emisión de los compositos a 400 °C se atribuye al desdoblamiento de las capas externas de los OMWCNT [121] debido a la adsorción de CO_2 y al incremento en las vibraciones de los iones OH^- , lo cual fue expuesto en la sección de Espectroscopia Infrarroja. Además, en las micrografías de las Figuras 26d, f y h se observan ligeras diferencias en los diámetros de los OMWCNT. En el caso de los compositos a 250 °C en la segunda medición, el máximo de emisión de cada muestra alcanzó su punto de equilibrio alrededor de 518 nm. Las diferentes cantidades de OMWCNT ayudaron a mantener el desplazamiento hacia el rojo de los compositos, con un corrimiento promedio de 16 nm con respecto a su medición inicial.

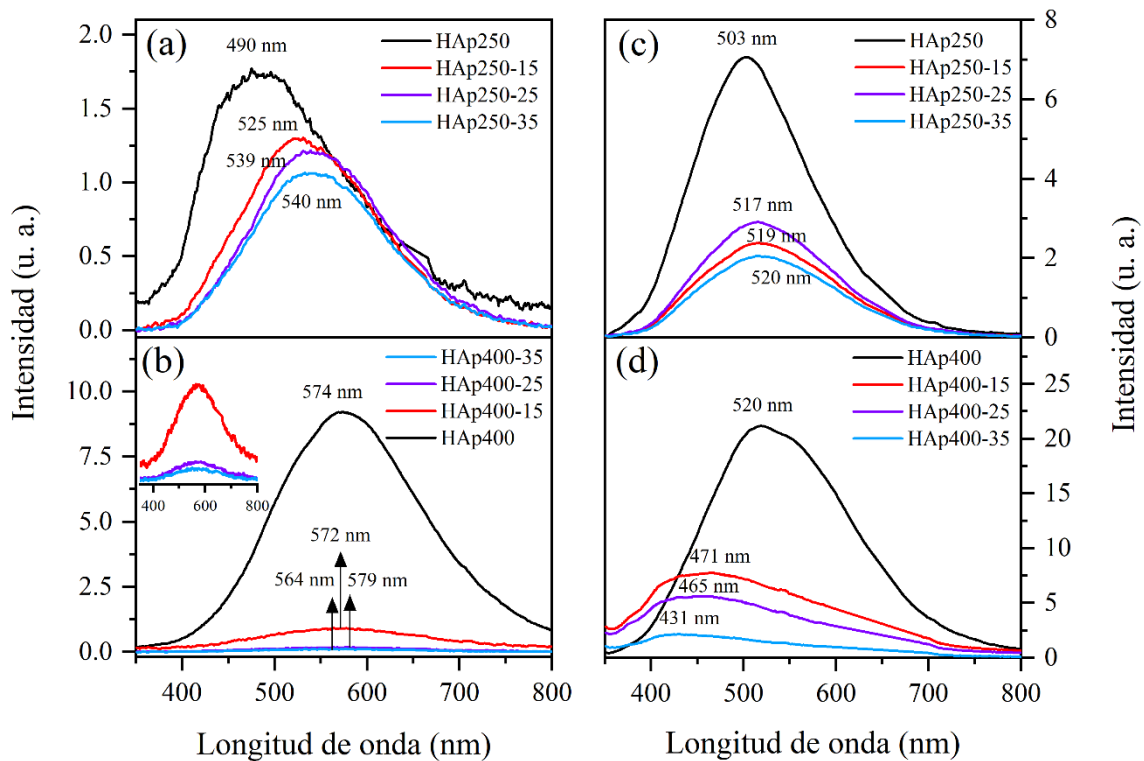


Figura 31. Espectros de fotoluminiscencia de todas las muestras (a) y (b) en la primera medición y (c) y (d) en la segunda medición.

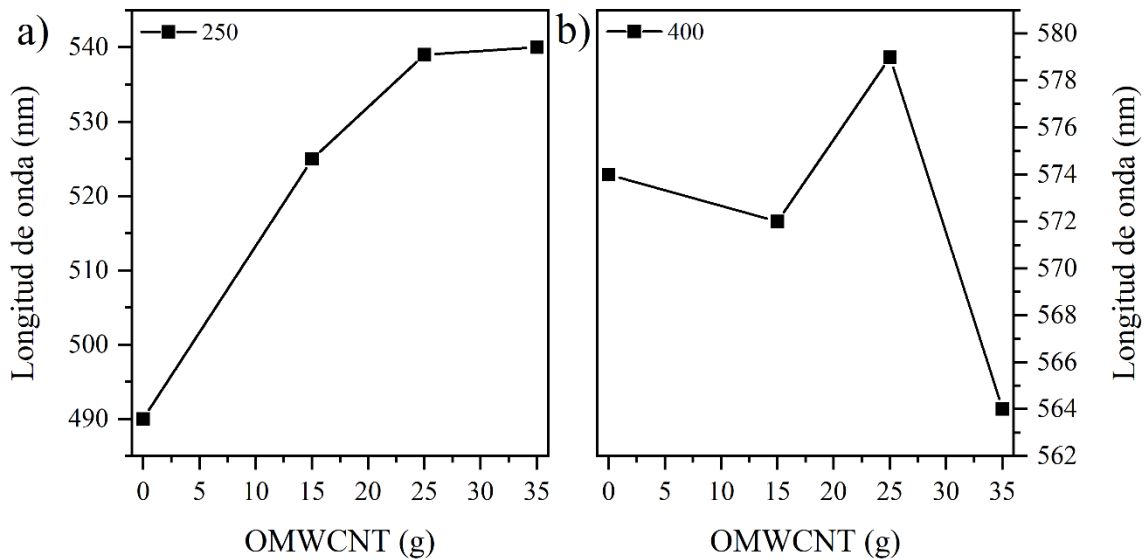


Figura 32. Desplazamiento del máximo de emisión de PL con el aumento en la cantidad de OMCNT.

De manera similar a HAp250, los defectos responsables de la fotoluminiscencia en azul de los composites a 250 °C fueron vacancias de oxígeno de los iones OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+} [116], [117]. La Figura 33a y b muestra la deconvolución del composite HAp250-15 en la primera y segunda medición, respectivamente. Y en la tabla

6 se presentan las asignaciones para las bandas deconvolucionadas de los tres compositos. De los resultados de FTIR, se sugiere que los defectos superficiales contribuyeron inicialmente a la emisión de las muestras (primera medición), sin embargo, de acuerdo con los resultados de la segunda medición estos pasaron a ser parte de los estados de bulto, por tanto, la emisión estable se debió a los últimos. La comparación entre la primera y segunda medición de HAp250-15 probó que la cantidad de vacancias de oxígeno de los iones OH^- y PO_4^{3-} incrementó y ello está relacionado a la adsorción de CO_2 del ambiente [106]. La contribución de los OMWCNT en la segunda medición fue opacada por la emisión de las vacancias de oxígeno de los grupos OH^- y PO_4^{3-} . En el trabajo de Figueroa-Rosales *et al.*, la contribución de los OMWCNT no fue opacada porque existía una interacción entre ellos y la HAp a través del enlace $\text{C}=\text{O}$ [16]. En el presente trabajo, de acuerdo con los resultados de FTIR, se observa que no hay una interacción fuerte entre los dos materiales debido al proceso de preparación de los compositos.

Tomando como base las bandas encontradas en las deconvoluciones de los espectros de fotoluminiscencia de los compositos a 250°C , así como el ancho de banda prohibida de la muestra HAp250, se propuso un diagrama de bandas para estos materiales. Este se presenta en la Figura 34, donde se tiene el valor del ancho de banda prohibida general (4.6 eV) y las diferentes transiciones que suceden entre los defectos presentes en las muestras (vacancias de oxígeno de los iones OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}), una representación similar al diagrama de la Figura 1.

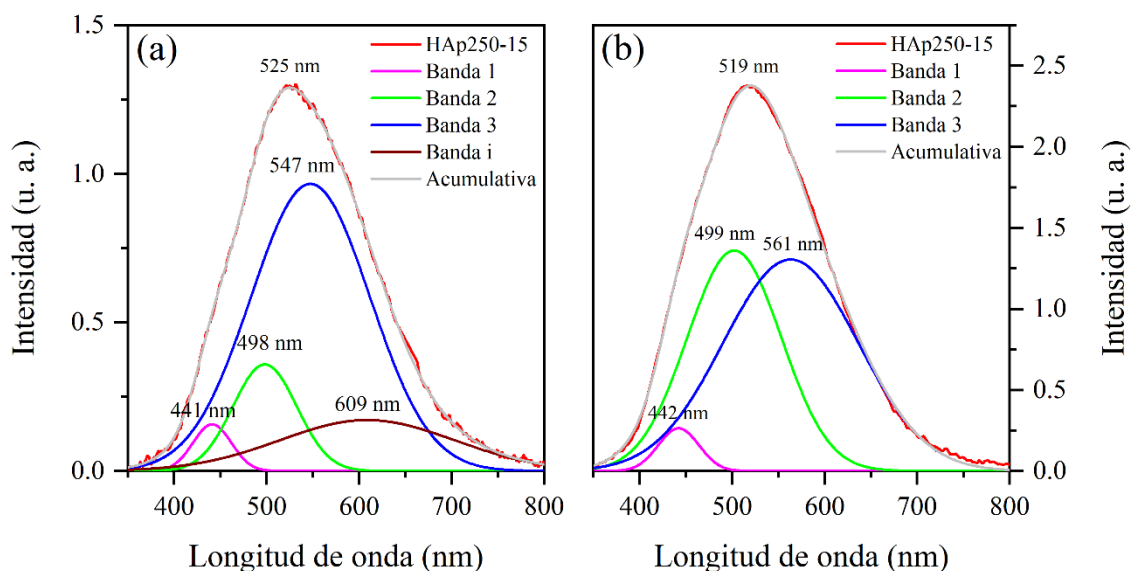


Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia deconvolucionados de la muestra HAp250-15 en (a) la primera medición y (b) la segunda medición.

Tabla 6. Asignación de las curvas deconvolucionadas de los compositos a 250 °C en la primera y segunda medición.

Medición	Muestra	Banda	Longitud de onda (nm)	Asignación	Ref.
Primera	HAp250-15 HAp250-25 HAp250-35	1	443±1	Vacancias de oxígeno del ion OH ⁻ y vacancias del ion OH ⁻	[116], [117]
		2	499±2	Vacancias de oxígeno del ion OH ⁻ y vacancias del ion Ca ²⁺	[116], [117]
		3	551±4	Vacancias de oxígeno del ion PO ₄ ³⁻	[116], [117]
		i	615±8	Excitones de los OMWCNT ó vacancias del ion OH ⁻	[116], [117], [122]
Segunda	HAp250-15 HAp250-25 HAp250-35	1	442	Vacancias de oxígeno del ion OH ⁻ y vacancias del ion OH ⁻	[116], [117]
		2	499	Vacancias de oxígeno del ion OH ⁻ y vacancias del ion Ca ²⁺	[116], [117]
		3	561	Vacancias de oxígeno del ion PO ₄ ³⁻	[116], [117]

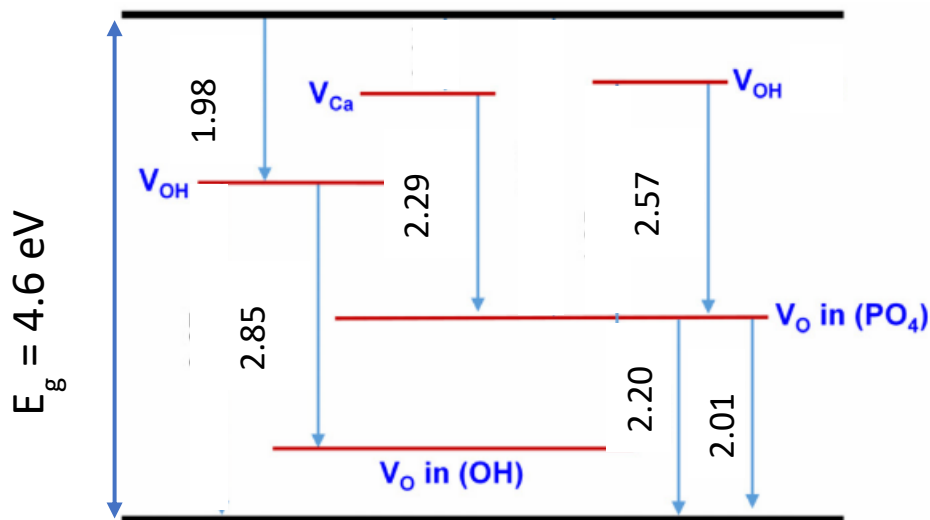


Figura 34. Diagrama de bandas para los materiales a 250 °C.

3.1.7 Mapeo de fotoluminiscencia

Con el propósito de evaluar la uniformidad de la respuesta fotoluminiscente en las muestras, se llevaron a cabo mapeos en las muestras después de la segunda medición de espectros de fotoluminiscencia puntuales, discutidos en la sección anterior.

En la Figura 35a-h se muestran las imágenes de mapeo de la superficie de cada una de las muestras preparadas, en forma de pastillas (1.3 mm de diámetro x 0.5 ± 0.03 mm espesor), la barra de lado derecho representa la escala de intensidad. Las muestras a 250 °C presentan intensidad alta-media y las muestras a 400 °C intensidad baja-nula, excepto HAp400 que exhibe la mayor intensidad de las 8 muestras, así como homogeneidad en su emisión. Dichos resultados están de acuerdo con lo mostrado en la sección anterior, donde las muestras a 250 °C y HAp400 mostraron un aumento de intensidad en la segunda medición. Por su parte los mapeos de los compositos a 400 °C corroboraron su baja o casi nula respuesta fotoluminiscente. Además, como se describió en la sección 3.1.6, conforme aumentó la cantidad de OMWCNT en las muestras la intensidad de fotoluminiscencia disminuyó en la mayor parte de la superficie evaluada, exceptuando los puntos con mayor intensidad luminiscente. Debido a que ambos lotes desplegaron puntos de intensidad variable, se tomaron espectros puntuales en tres zonas: intensidad alta, media y baja, con referencia a la escala de cada muestra y omitiendo el fondo. A manera de ejemplo se han marcado estas tres regiones en la Figura 35a.

Los espectros puntuales de cada zona mencionada anteriormente se presentan en las Figuras 36a-d y 37a-d para las muestras a 250 y 400 °C, respectivamente. La primera diferencia notoria entre los espectros presentados en la sección previa y los de las presentes figuras es que los máximos de emisión no coinciden exactamente. Existen ligeros corrimientos de estos valores debido a que las muestras medidas para los resultados presentados en la sección anterior, fueron pastillas en inserto de 1 cm x 0.2 mm en las cuales se eligieron puntos al azar para llevar a cabo la primera y segunda medición. En el caso de los mapeos se usaron las pastillas de 1.3 mm de diámetro x 0.5 ± 0.03 mm espesor; cabe resaltar que, aunque las muestras medidas no fueron las mismas en ambas ocasiones, los resultados en general de cada material preparado son similares e indican que toda la muestra conserva la misma respuesta fotoluminiscente con variaciones mínimas en los máximos de emisión (~ 10 nm). Los resultados indican que la fotoluminiscencia de la muestra no es homogénea. Por otro lado, se ha encontrado una curva intensa centrada en ~ 442 nm que no se había presentado en ninguna de las mediciones anteriores, originales o segundas mediciones. Sin embargo, no es un resultado desconocido en la HAp, debido a que varios autores han reportado máximos de emisión centrados en la zona azul del espectro electromagnético [115], [123]. Dicho comportamiento se asocia principalmente a vacancias de oxígeno del ion OH^- , así como a vacancias de los iones Ca^{2+} y OH^- [116], [117], lo cual está de acuerdo con la débil señal de iones OH^- en espectroscopía infrarroja. Lo cual coincide con el análisis llevado a cabo por Blasse & Grabmaier [79], donde reportan que la presencia de iones OH^- inhibe la fotoluminiscencia en estado sólido y líquido. En este caso, existen zonas que contienen

partículas con una menor cantidad de iones OH^- y por ello la fotoluminiscencia en esas regiones se intensifica.

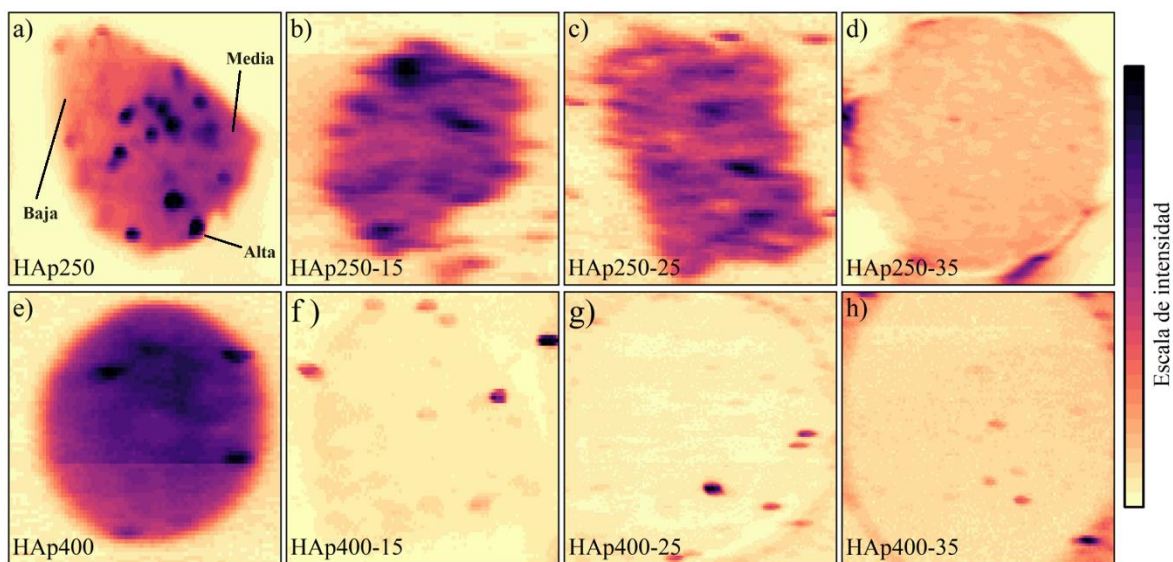


Figura 35. Mapeos de fotoluminiscencia de las pastillas a) HAp250, (b) HAp250-15, (c) HAp250-25, (d) HAp250-35, (e) HAp400, (f) HAp400-15, (g) HAp400-25 y (h) HAp400-35, después de ~1 año. La escala de la derecha es la referencia de las intensidades en las muestras.

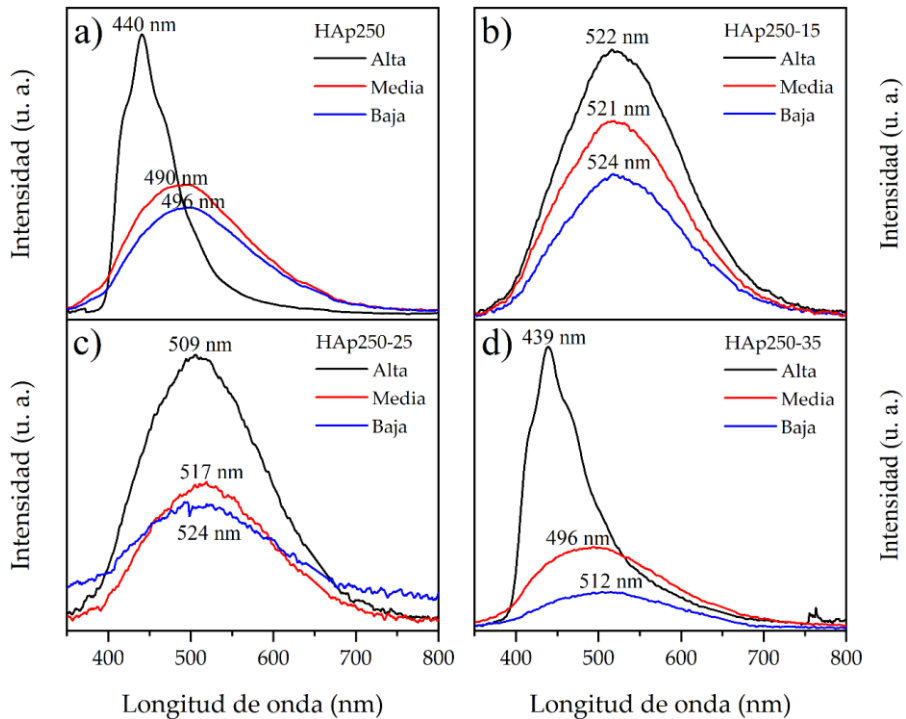


Figura 36. Espectros de fotoluminiscencia puntuales llevados a cabo en pastillas, para las muestras a) HAp250, b) HAp250-15, c) HAp250-25 y d) HAp250-35, en tres zonas diferentes del mapeo: alta, media y baja intensidad.

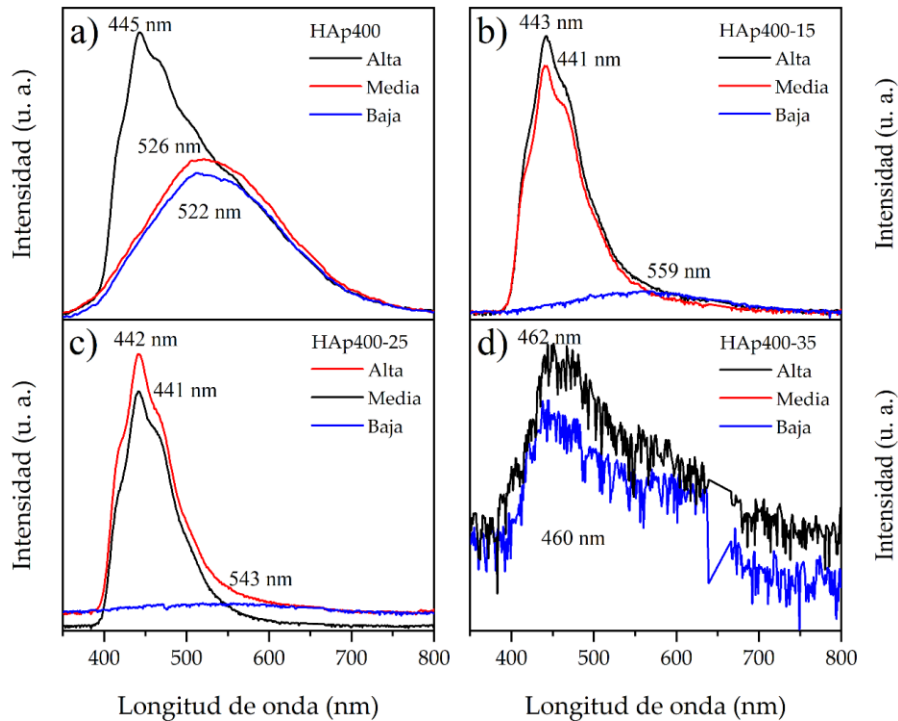


Figura 37. Espectros de fotoluminiscencia puntuales llevados a cabo en pastillas, para las muestras a) HAp400, b) HAp400-15, c) HAp400-25 y d) HAp400-35, en tres zonas diferentes del mapeo: alta, media y baja intensidad.

3.2 Películas de HAp y HAp/OMWCNT

3.2.1 Curvas I-V

La Figura 38a y b exponen las curvas I-V de las muestras HAp250 y HAp400 en escala lineal, respectivamente. Se observó un comportamiento complejo de analizar (ver inserto de la figura 38 a), los resultados muestran que la parte inversa de la medición realizada entre -30 y 30 voltios presentó un fenómeno de resistividad negativa que podría asociarse a corriente de difusión [124], cuando se realizó la medición de -50 a 50 voltios el fenómeno desapareció. Sin embargo, en las curvas de la imagen 38b dicho fenómeno se mantuvo a corrientes bajas entre 25 nA y 30 nA para HAp250 y HAp400, respectivamente. Lo cual se puede atribuir a una mala polarización debida a la baja adherencia de las películas depositadas en los sustratos de vidrio con FTO.

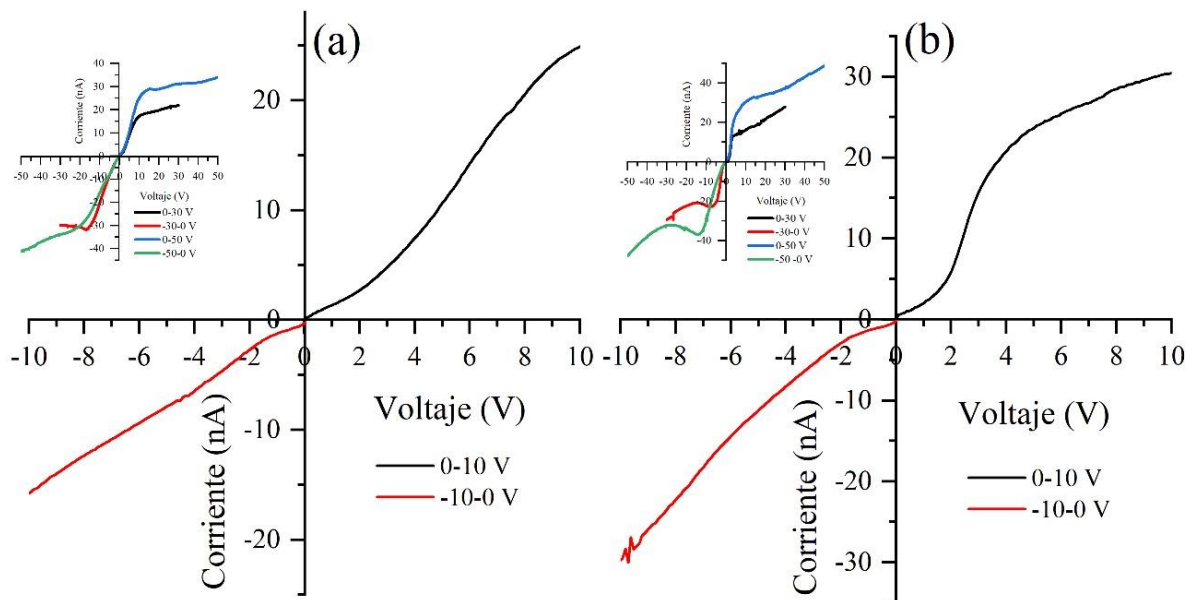


Figura 38. Curvas I-V de la muestra (a) HAp250 y (b) HAp400.

En la Figura 39a-c se observan las curvas I-V para los composites del lote a 250 °C. Estos presentan un comportamiento parcialmente diferente al de la hidroxiapatita de referencia (HAp250); la curva de la Figura 39a de -5 a 5 voltios es semejante, pero la medición que se tomó de -10 a 10 voltios presentan un comportamiento rectificador para voltajes inversos de hasta -4 V con una pequeña corriente de fuga. Las curvas de la Figura 39b indican el comportamiento típico de un diodo [124], mientras que las curvas de la Figura 39c en la zona directa presentan el comportamiento de un diodo con voltaje de umbral mayor a 1 V, y por otro lado, algo semejante a la de un diodo túnel. En un primer análisis se observó que las propiedades eléctricas de los OMWCNT permitieron que los composites condujeran con la aplicación de menores voltajes dando como resultados corrientes mayores que las de la hidroxiapatita, de 3.0-3.5 mA, 0.050-0.075 mA y 17-20 mA para HAp250-15, HAp250-25 y HAp250-35, respectivamente. La muestra HAp250-25 no siguió la tendencia de las otras dos muestras, sin embargo, los valores de corriente son más altos en 99%, que los de HAp250. Para los composites a 400 °C no se muestran las curvas I-V, debido a que la mayor cantidad de material depositado se desprendió de los sustratos, lo cual no permitió llevar a cabo las mediciones.

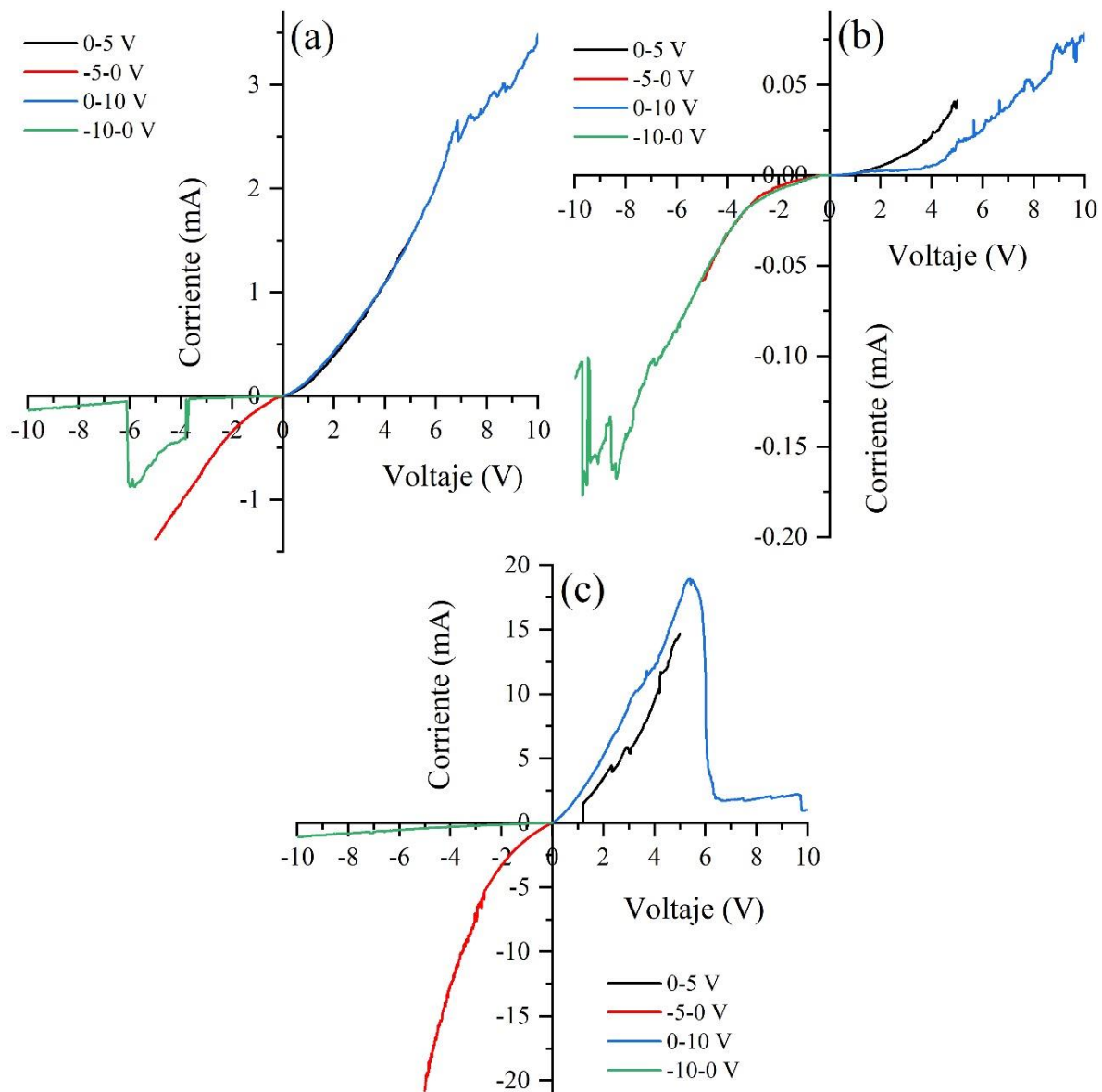


Figura 39. Curvas I-V de la muestra (a) HAp250-15, (b) HAp250-25 y (c) HAp250-35.

3.2.2 Mediciones electroluminiscentes y fotoelectroluminiscentes

Las mediciones de electroluminiscencia (EL), fotoluminiscencia (PL) y fotoelectroluminiscencia (PEL) se llevaron a cabo en pastillas de HAp y HAp/OMWCNT en condiciones de total oscuridad. Las mediciones de EL y PEL demostraron que las muestras de HAp250 y HAp400 no presentaron dicha propiedad, aun aplicando hasta 200 V. Las muestras de los composites tratados térmicamente a 250 °C mostraron puntos luminiscentes amarillo-naranjas (560-590 nm) con la aplicación de voltaje. Aquí es importante aclarar que debido a que los composites obtenidos a 400 °C no presentaron luminiscencia se concentró la atención, únicamente, en las muestras a 250 °C.

Los resultados de EL para las muestras HAp250-15, HAp250-25 y HAp250-35 se detallan a continuación; en la Figura 40a-c se presenta el arreglo experimental, la electroluminiscencia y fotoelectroluminiscencia de la muestra HAp250, respectivamente. En la Figura 40b no se detectaron indicios de la activación de centros luminiscentes por efecto del voltaje aplicado y, en la Figura 40c tampoco se observó un fenómeno relacionado con fotoelectroluminiscencia. En su lugar, se presentó la activación de los centros fotoluminiscentes de la HAp (puntos azules), los cuales ya habían sido identificados mediante las mediciones de mapeo. Dichos puntos azules hacen referencia a las regiones más intensas en la imagen de mapeo de la Figura 35a. Cabe resaltar que el punto más intenso en el centro de la muestra hace referencia a la incidencia del láser.

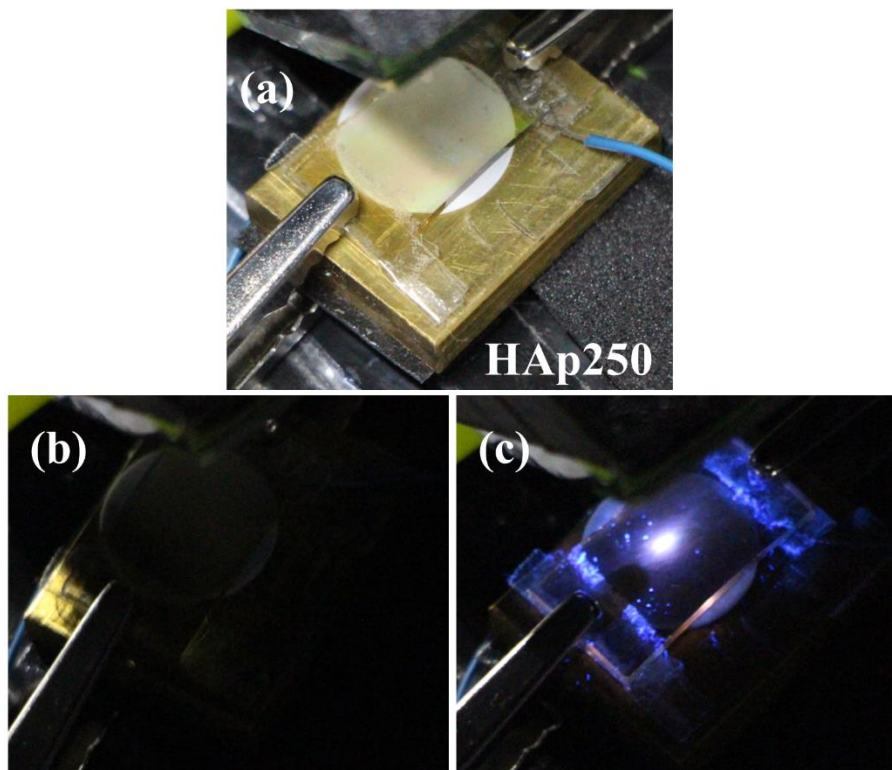


Figura 40. (a) Arreglo experimental de la muestra HAp250 para las mediciones de (b) electroluminiscencia y (c) fotoelectroluminiscencia a 200 V.

Respecto a los composites a 250 °C, estos mostraron puntos luminiscentes amarillo-naranjas (560-590 nm) con la aplicación de voltaje. Como lo indicaron las curvas I-V, los voltajes aplicados a los composites variaron debido a la cantidad de OMWCNT en cada uno de ellos. Debido a que las curvas I-V se obtuvieron con las películas preparadas por spin coating y las mediciones de electro y fotoelectroluminiscencia se llevaron a cabo en pastillas, la comparación de los voltajes aplicados no fue posible debido a la diferencia en la preparación de las muestras. Durante las mediciones de electroluminiscencia se llevaron a cabo

mediciones de curvas I-V (Figura 41a-d), en las cuales, a pesar de que la preparación de la muestra fue diferente los resultados presentaron la misma tendencia que en película. Conforme aumenta la cantidad de nanotubos de carbono lo hace la corriente. En general, todas las muestras presentan un comportamiento resistivo que va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de OMWCNT.

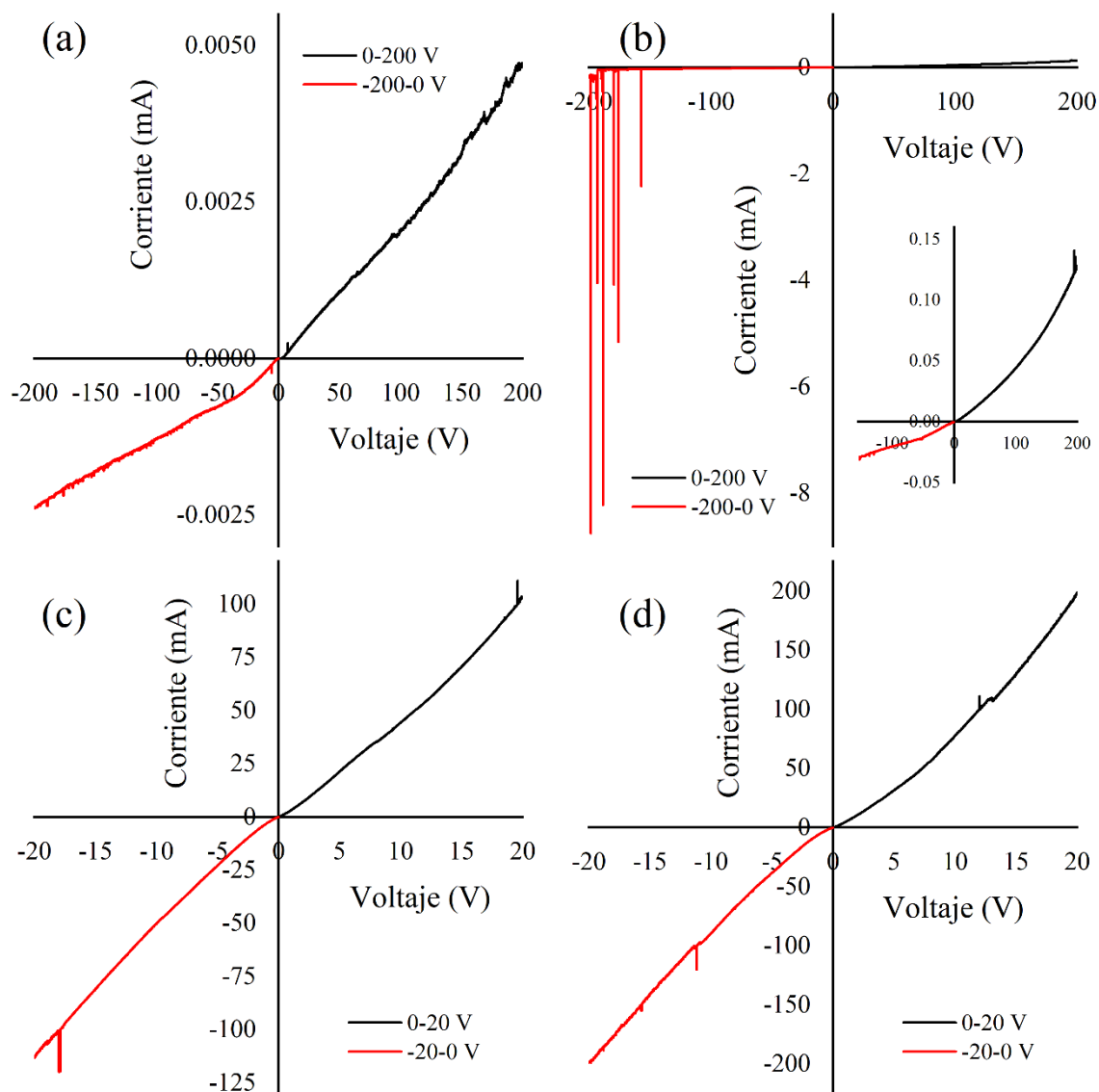


Figura 41. Curvas I-V de las pastillas de (a) HAp250, (b) HAp250-15, (c) HAp250-25 y (d) HAp250-35.

En las Figuras 42a-g, 43a-d y 44a-d se muestra la respuesta electro y fotoelectroluminiscente de los composites a 250 °C a diferentes voltajes. En las Figuras 42a, 43a y 44a se observa el arreglo experimental con la muestra en el centro como referencia, ya que los experimentos se llevaron a cabo en oscuridad. En general, las muestras no se iluminaron por completo, se observaron puntos luminiscentes de corta duración (destellos) de diferentes tamaños,

intensidades y frecuencias. De acuerdo con Hartmann *et al.*, los nanotubos de carbono funcionalizados con grupos oxigenados emiten en forma de destellos, debido a que el fenómeno solo ocurre en donde se encuentren anclados dichos grupos [125]. Lo cual está de acuerdo con los materiales usados en este trabajo, debido a que los OMWCNT fueron funcionalizados con grupos carboxílicos. Sin embargo, Hartmann *et al.*, obtuvieron dichos destellos en la zona del infrarrojo y en este caso se encuentran en el espectro visible. La muestra HAp250-15 empezó a mostrar destellos con la aplicación de 40 V, siguió así hasta 200 V alcanzando su máximo en este último valor. Como se observa en la Figura 42b, d y f, los destellos fueron aumentando con el aumento del voltaje aplicado; 100, 150 y 200 V, respectivamente. No obstante, con la aplicación del láser de 325 nm los destellos disminuyeron drásticamente. Esto sugiere que la adición de la radiación UV, aumentó el flujo de portadores y evitó las transiciones radiativas. Cabe resaltar que, aunque la electroluminiscencia disminuyó, la respuesta fotoluminiscente se siguió presentado con la aparición de puntos azules como para HAp250 (Figura 40c).

Para la muestra HAp250-25 se siguió el mismo procedimiento de medición, pero se inició con voltajes menores. En 8 V la muestra empezó a destellar y se detuvo la medición en 20 V debido a que la conducción de la muestra saturó la fuente. En la Figura 43b se observan destellos a 15 V y en la Figura 43c se observó un aumento de estos con la aplicación de 20 V. Posteriormente, con la aplicación del láser de 325 nm y 20 V, los destellos aún se presentaron, pero en menor cantidad. Como se observa en la Figura 43d, solo se encendieron algunos puntos en la parte superior de la muestra y desaparecieron las emisiones en las demás zonas de la pastilla (Figura 43c). Al igual que en HAp250-15, la segunda fuente de excitación aumentó la conducción de la muestra y por ende disminuyó la fotoelectroluminiscencia.

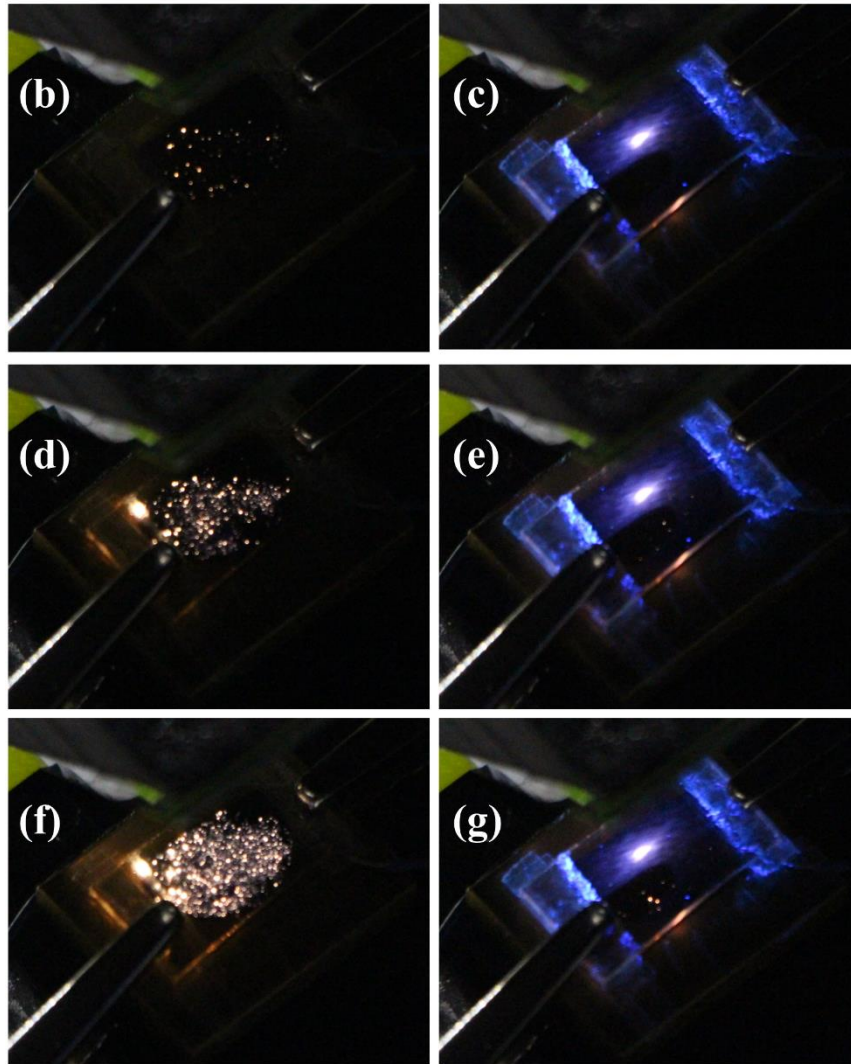
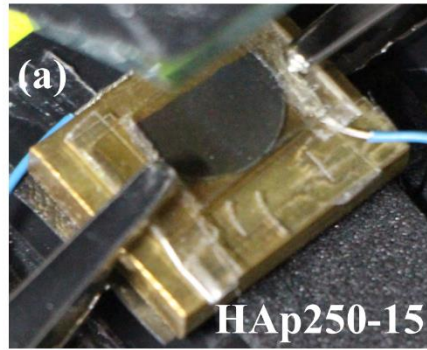


Figura 42. (a) Preparación de la muestra HAp250-15 para las mediciones de electro y fotoelectroluminiscencia a (b) y (c) 100 V, (d) y (e) 150 V y (f) y (g) 200 V, respectivamente.

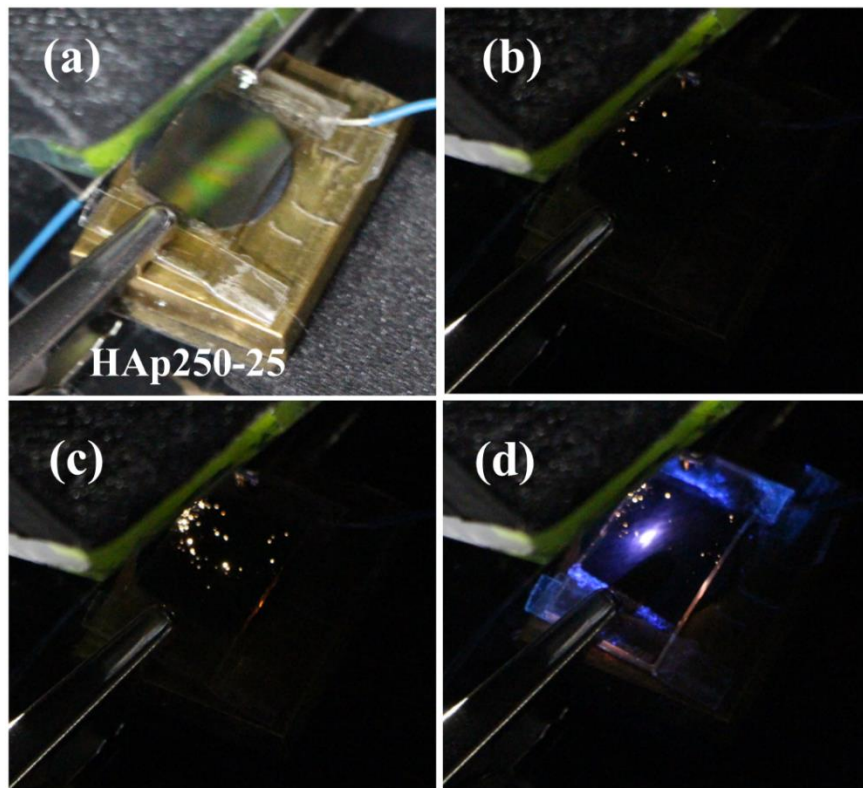


Figura 43. (a) Preparación de la muestra HAp250-25 para las mediciones de electroluminiscencia a (b) 15 V y (c) 20 V y (d) fotoelectroluminiscencia (20 V).

Finalmente, en el caso del compuesto HAp250-35 (Figura 44a-d) su comportamiento fue similar al de HAp250-25, pero sus destellos iniciaron en 6 V y continuaron aumentando hasta 20 V. Igual que con los dos compósitos anteriores, al aplicar la irradiación con el láser de 325 nm las emisiones disminuyeron, debido al aumento de la conducción en la muestra. En los tres compósitos, al irradiar con el láser se observaron puntos fotoluminiscentes, atribuidos en la sección de mapeo de fotoluminiscencia a la HAp.

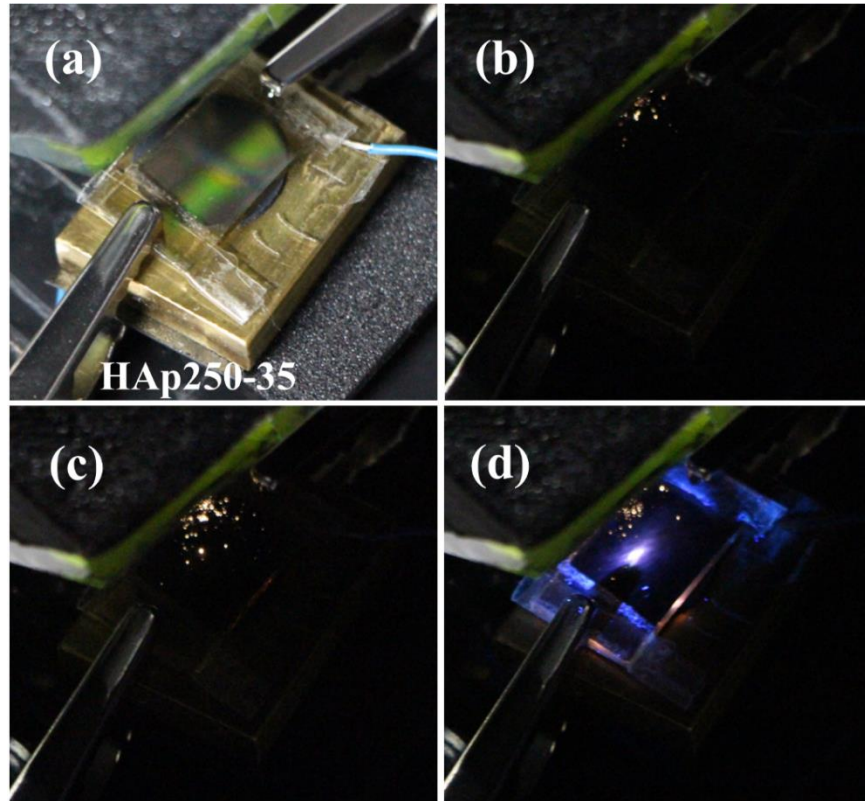


Figura 44. (a) Preparación de la muestra HAp250-35 para las mediciones de electroluminiscencia a (b) 15 V y (c) 20 V, así como para (d) fotoelectroluminiscencia (20 V).

Si bien los nanotubos de carbono son los principales responsables de la respuesta electroluminiscente de los composites, la HAp también cumple su papel dentro del fenómeno. Ya que la emisión de los composites se sitúa entre 560-590 nm, la HAp está participando en el desplazamiento de la emisión de estos. Debido a que, de acuerdo con Hartmann et al., [125] los OMWCNT emiten en el intervalo del infrarrojo. Además, por su carácter cerámico, se sugiere que la HAp está funcionando como el material dieléctrico, que en un dispositivo electroluminiscente cumple la función de ayudar a la capa activa a soportar altos voltajes sin sufrir daños [11].

Capítulo 4 Conclusiones

- ❖ Los resultados de XRD muestran que por el método de síntesis de sol-gel acoplado a radiación ultrasónica se obtuvo HAp y composites HAp/OMWCNT en fase hexagonal tanto con tratamiento térmico a 250 como a 400 °C.
- ❖ El tamaño del cristalito no se vio afectado con la temperatura del tratamiento térmico, mientras que la incorporación de los OMWCNT si lo afectó, disminuyendo en el caso del lote a 250 °C conforme aumentó la cantidad de nanotubos y manteniendo los tamaños de cristalito en el caso del lote a 400 °C, alrededor de 23.4 ± 0.4 nm.
- ❖ La espectroscopía Raman confirmó la presencia de los OMWCNT en los composites.
- ❖ Mediante espectroscopia FTIR se observó que las vacancias del ion fosfato se ven favorecidas a 400 °C.
- ❖ De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis-DRS, la temperatura de tratamiento aumentó el ancho de la banda prohibida en los materiales composites.
- ❖ Mediante fotoluminiscencia se determinó que los responsables de la luminiscencia son los defectos de la red cristalina (vacancias de oxígeno de los iones OH^- y PO_4^{3-} , así como vacancias de los iones OH^- y Ca^{2+}). Por otro lado, revelaron que el envejecimiento de las muestras a condiciones ambientales estabiliza la luminiscencia en la zona verde-azul, sin importar la variación del tratamiento térmico ni la incorporación de diferentes cantidades de OMWCNT en los composites.
- ❖ Las muestras de HAp250 y HAp400, así como los composites tratados a 400 °C no presentaron electroluminiscencia. Mientras que los composites a 250 °C incrementaron proporcionalmente con el voltaje aplicado. Además, se encontró que a mayor cantidad de OMWCNT se necesita menor voltaje de encendido para obtener la EL.
- ❖ La muestra HAp250 no presentó PEL, no obstante, los composites a 250 °C si lo hicieron, disminuyendo la emisión con la incidencia de la radiación, es decir, la radiación UV aumentó el flujo de portadores y evitó las transiciones radiativas. Sin embargo, a mayor cantidad de OMWCNT el efecto de la radiación incidente disminuyó.
- ❖ La mejor muestra en EL fue el composite HAp250-15, mientras que la mejor muestra en PEL fue la muestra HAp250-25.
- ❖ En la EL se observó una emisión por campo alto donde los centros luminiscentes están conformados por los OMWCNT inmersos en el composite. Además, la emisión fue puntual y localizada.
- ❖ La PL obtenida en los materiales composites HAp/OMWCNT es de tipo extrínseca, causada por las impurezas incorporadas intencionalmente o defectos intrínsecos del material.

Comunicaciones derivadas

- ❖ Presentación del póster titulado “Photoluminescent properties of hydroxyapatite with different amounts of functionalized multi-walled carbon nanotube” en el “XV International Conference on Surfaces, Material and Vacuum”, en línea, 2022.
- ❖ Presentación de póster titulado “Análisis de la densidad de hidroxiapatita sintetizada con radiación ultrasónica versus microondas”, en el “XI Congreso Nacional de Cristalografía y VII Reunión Nacional de Difractometría”, en Pachuca Hidalgo, México, 2022.
- ❖ E. X. Figueroa-Rosales, J. Martínez-Juárez, E. García-Díaz, D. Hernández-Cruz, S. A. Sabinas-Hernández and M. J. Robles-Águila, “Photoluminescent properties of hydroxyapatite and hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotube composites,” *Crystals*, vol. 11, no. 7, p. 832, Jul. 2021.
- ❖ E. X. Figueroa-Rosales, D. Hernández-Cruz, M. J. Robles-Águila, M. E. Rodriguez-Garcia, and J. Martínez-Juárez, “Stability of the Photoluminescent Response on Hydroxyapatite/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites,” *Photonics*, vol. 10, no. 8, pp. 1–16, Aug. 2023
- ❖ E. X. Figueroa-Rosales, D. V Benitez-Maldonado, J. Martínez-Juárez, A. D. H. Luz, and M. J. Robles-Águila, “HIDROXIAPATITA : UN BIOMATERIAL FUERA DE SERIE,” *RD-ICUAP*, vol. 9, no. 25, pp. 126–134, 2023.

Referencias

- [1] D. Lahiri, S. Ghosh, and A. Agarwal, “Carbon nanotube reinforced hydroxyapatite composite for orthopedic application: A review,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 7, pp. 1727–1758, Oct. 2012.
- [2] S. Constanda *et al.*, “Carbon Nanotubes-Hydroxyapatite Nanocomposites for an Improved Osteoblast Cell Response,” *J. Nanomater.*, vol. 2016, pp. 1–10, 2016.
- [3] P. Yang, P. Yang, X. Teng, J. Lin, and L. Huang, “A novel luminescent mesoporous silica/apatite composite for controlled drug release,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 14, pp. 5505–5510, 2011.
- [4] M. H. Chen, T. Yoshioka, T. Ikoma, N. Hanagata, F. H. Lin, and J. Tanaka, “Photoluminescence and doping mechanism of theranostic $\text{Eu}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ dual-doped hydroxyapatite nanoparticles,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, no. 5, 2014.
- [5] J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll, and Y.-P. Sun, “Strong Luminescence of Solubilized Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 24, pp. 5879–5880, Jun. 2000.
- [6] Y. Wang *et al.*, “Removal of Pb(II) and methylene blue from aqueous solution by magnetic hydroxyapatite-immobilized oxidized multi-walled carbon nanotubes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 494, no. ii, pp. 380–388, May 2017.
- [7] Q. Tang, T. Duan, P. Li, P. Zhang, and D. Wu, “Enhanced Defluoridation Capacity From Aqueous Media via Hydroxyapatite Decorated With Carbon Nanotube,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. 104, pp. 1–9, Apr. 2018.
- [8] G. Li, J. Zhang, Y. Li, J. Liu, and Z. Yan, “Adsorption characteristics of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) on carbon nanotube-hydroxyapatite,” *Environ. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 1560–1581, Apr. 2021.
- [9] D. Ji *et al.*, “Efficient capture of uranium by a hydroxyapatite-modified polyethyleneimine@carbon nanotube composite from radioactive nuclear waste,” *Dalt. Trans.*, vol. 52, no. 29, pp. 10136–10144, 2023.
- [10] S. R. Anjum and R. S. Khairnar, “Carbon Nanotubes Blended Hydroxyapatite Ethanol Sensor,” *Sens. Imaging*, vol. 17, no. 1, p. 18, Dec. 2016.
- [11] H. Leverenz, *Luminescence of Solids*, 1st ed. Boston, MA: Springer US, 1998.
- [12] L.-C. Mao, X.-Y. Zhang, and Y. Wei, “Recent advances and progress for the fabrication and surface modification of AIE-active organic-inorganic luminescent composites,” *Chinese J. Polym. Sci.*, vol. 37, no. 4, pp. 340–351, Apr. 2019.
- [13] A. M. Smith, H. Duan, A. M. Mohs, and S. Nie, “Bioconjugated quantum dots for in vivo molecular and cellular imaging,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1226–1240, Aug. 2008.
- [14] T. Tite *et al.*, “Cationic Substitutions in Hydroxyapatite: Current Status of the Derived Biofunctional Effects and Their In Vitro Interrogation Methods,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 11, p. 2081, Oct. 2018.

- [15] O. V. Zakharova *et al.*, “Nanotoxicity of ZrS₃ Probed in a Bioluminescence Test on E. coli Bacteria: The Effect of Evolving H₂S,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 7, pp. 1–10, Jul. 2020.
- [16] E. X. Figueroa-Rosales, J. Martínez-Juárez, E. García-Díaz, D. Hernández-Cruz, S. A. Sabinas-Hernández, and M. J. Robles-Águila, “Photoluminescent properties of hydroxyapatite and hydroxyapatite/multi-walled carbon nanotube composites,” *Crystals*, vol. 11, no. 7, p. 832, Jul. 2021.
- [17] E. X. Figueroa-Rosales, D. Hernández-Cruz, M. J. Robles-Águila, M. E. Rodríguez-García, and J. Martínez-Juárez, “Stability of the Photoluminescent Response on Hydroxyapatite/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites,” *Photonics*, vol. 10, no. 8, pp. 1–16, Aug. 2023.
- [18] S. Yun, C. H. Lim, H. K. Kim, J. Tanguay, and I. A. Cunningham, “Finding the best photoconductor for digital mammography detectors,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A*, vol. 652, no. 1, pp. 829–833, Oct. 2011.
- [19] T. Dinh, H.-P. Phan, A. Qamar, P. Woodfield, N.-T. Nguyen, and D. V. Dao, “Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 26, no. 5, pp. 966–986, Oct. 2017.
- [20] Xiao Wang, Bowei Jiang, Wenyi Che, Na Yan, and Hao Min, “A high efficiency AC-DC charge pump using feedback compensation technique,” in *2007 IEEE Asian Solid-State Circuits Conference*, 2007, pp. 252–255.
- [21] D. Bederak *et al.*, “Heterostructure from PbS Quantum Dot and Carbon Nanotube Inks for High-Efficiency Near-Infrared Light-Emitting Field-Effect Transistors,” *Adv. Electron. Mater.*, vol. 8, no. 7, pp. 1–7, Jul. 2022.
- [22] A. Tesch *et al.*, “Luminomagnetic Eu³⁺- and Dy³⁺-doped hydroxyapatite for multimodal imaging,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 81, no. August, pp. 422–431, Dec. 2017.
- [23] F. Chen, P. Huang, Y.-J. Zhu, J. Wu, C.-L. Zhang, and D.-X. Cui, “The photoluminescence, drug delivery and imaging properties of multifunctional Eu³⁺/Gd³⁺ dual-doped hydroxyapatite nanorods,” *Biomaterials*, vol. 32, no. 34, pp. 9031–9039, Dec. 2011.
- [24] H. Zhao *et al.*, “Harnessing electromagnetic fields to assist bone tissue engineering,” *Stem Cell Res. Ther.*, vol. 14, no. 7, pp. 1–22, Jan. 2023.
- [25] C. Thomas, R. Stevens, and W. Cranton, “AC thin film electroluminescent device,” 1996.
- [26] M. Leskelä, W. M. Li, M. Ritala, and A. Z. M. Saliqur Rahman, “Electroluminescent Phosphors,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, no. August 2017, Elsevier, 2018, pp. 1–9.
- [27] M. J. Robles-Águila, J. A. Reyes-Avenidaño, and M. E. Mendoza, “Structural analysis of metal-doped (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) calcium hydroxyapatite synthesized by a sol-

- gel microwave-assisted method,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12705–12709, Oct. 2017.
- [28] K. H. Prakash, R. Kumar, C. P. Ooi, P. Cheang, and K. A. Khor, “Apparent Solubility of Hydroxyapatite in Aqueous Medium and Its Influence on the Morphology of Nanocrystallites with Precipitation Temperature,” *Langmuir*, vol. 22, no. 26, pp. 11002–11008, Dec. 2006.
- [29] R. Z. LeGeros and J. P. LeGeros, “Dense Hydroxyapatite,” in *An Introduction to Bioceramics*, World Scientific, 1993, pp. 139–180.
- [30] S. Gates-Rector and T. Blanton, “The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database,” *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 352–360, Dec. 2019.
- [31] Y. Lu, W. Dong, J. Ding, W. Wang, and A. Wang, “Hydroxyapatite Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Functional Applications,” in *Nanomaterials from Clay Minerals*, Elsevier, 2019, pp. 485–536.
- [32] V. H. Ingole, S. S. Ghule, T. Vuherer, V. Kokol, and A. V. Ghule, “Mechanical Properties of Differently Nanostructured and High-Pressure Compressed Hydroxyapatite-Based Materials for Bone Tissue Regeneration,” *Minerals*, vol. 11, no. 12, p. 1390, Dec. 2021.
- [33] G. Gonzalez *et al.*, “Effect of carbonates on hydroxyapatite self-activated photoluminescence response,” *J. Lumin.*, vol. 195, no. July 2017, pp. 385–395, 2018.
- [34] M. Tsukada, M. Wakamura, N. Yoshida, and T. Watanabe, “Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO₂,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 338, no. 1–2, pp. 18–23, Jan. 2011.
- [35] 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.
- [36] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, “Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, Sep. 2017.
- [37] P. Rulis, L. Ouyang, and W. Y. Ching, “Electronic structure and bonding in calcium apatite crystals: Hydroxyapatite, fluorapatite, chlorapatite, and bromapatite,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 15, pp. 155104(1–8), Oct. 2004.
- [38] G. Ma and X. Y. Liu, “Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic?,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 7, pp. 2991–2994, Jul. 2009.
- [39] S. Hu *et al.*, “Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 35, pp. 21375–21379, 2017.
- [40] D. McConnell, “Inorganic constituents in the shell of the living Brachiopod lingula,” *Geol. Soc. Am. Bull.*, vol. 74, no. 1, pp. 363–364, 1963.
- [41] J. R. Kramer, “Sea Water: Saturation with Apatites and Carbonates,” *Science (80-.)*, vol. 146, no. 3644, pp. 637–638, Oct. 1964.

- [42] H. Bassett, "LVI.—The phosphates of calcium. Part IV. The basic phosphates," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 111, pp. 620–642, 1917.
- [43] W. D. Armstrong and P. J. Brekhus, "Composition of Enamel and Dentin," *J. Biol. Chem.*, vol. 120, pp. 677–687, 1937.
- [44] L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 7, pp. 1487–1510, Jul. 1991.
- [45] D. V. Benitez-Maldonado, E. García-Díaz, S. A. Sabinas-Hernández, R. Silva-González, and M. J. Robles-Águila, "Zinc-doped hydroxyapatite: an UVA light photocatalyst for the removal of bisphenol A," *New J. Chem.*, vol. 46, no. 26, pp. 12623–12631, 2022.
- [46] H. Y. Zhao, H. M. Zhou, J. X. Zhang, W. Zheng, and Y. F. Zheng, "Carbon nanotube–hydroxyapatite nanocomposite: A novel platform for glucose/O₂ biofuel cell," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 25, no. 2, pp. 463–468, Oct. 2009.
- [47] A. Oulguidoum, K. Bouiahya, H. Bouyarmane, A. Talbaoui, J.-M. Nunzi, and A. Laghzizil, "Mesoporous nanocrystalline sulfonated hydroxyapatites enhance heavy metal removal and antimicrobial activity," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 255, Jan. 2020.
- [48] X. Zhang *et al.*, "From Nonluminescence to Bright Blue Emission: Boron-Induced Highly Efficient Ce³⁺-Doped Hydroxyapatite Phosphor," *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 19, pp. 13481–13491, Oct. 2019.
- [49] A. Das *et al.*, "Effect of thickness on optical and microwave dielectric properties of Hydroxyapatite films deposited by RF magnetron sputtering," *J. Alloys Compd.*, vol. 739, pp. 729–736, Mar. 2018.
- [50] M. Sun, Z. Li, Y. Gu, S. Wu, and X. Wang, "Room-temperature high-performance ammonia gas sensor based on hydroxyapatite film," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 10, p. 106401, Aug. 2019.
- [51] C. Wang *et al.*, "Defect-Related Luminescent Hydroxyapatite-Enhanced Osteogenic Differentiation of Bone Mesenchymal Stem Cells Via an ATP-Induced cAMP/PKA Pathway," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 18, pp. 11262–11271, 2016.
- [52] J. Hui and X. Wang, "Luminescent, Colloidal, F-Substituted, Hydroxyapatite Nanocrystals," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 25, pp. 6926–6930, Jun. 2011.
- [53] P. Merkl, M.-S. Aschtgen, B. Henriques-Normark, and G. A. Sotiriou, "Biofilm interfacial acidity evaluation by pH-Responsive luminescent nanoparticle films," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 171, p. 112732, Jan. 2021.
- [54] K. Tanaka, T. Yamabe, and K. Fukui, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. 1999.
- [55] M. Zhang and J. Li, "Carbon nanotube in different shapes," *Mater. Today*, vol. 12, no. 6, pp. 12–18, Jun. 2009.
- [56] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.

- [57] J. Tersoff and R. S. Ruoff, “Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 676–679, Aug. 1994.
- [58] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, no. 3, pp. 1804–1811, Jul. 1992.
- [59] M. J. O’Connell *et al.*, “Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5581, pp. 593–596, Jul. 2002.
- [60] B. Pei, W. Wang, N. Dunne, and X. Li, “Applications of Carbon Nanotubes in Bone Tissue Regeneration and Engineering: Superiority, Concerns, Current Advancements, and Prospects,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 10, p. 1501, Oct. 2019.
- [61] V. V. Chaban and O. N. Kalugin, “Structure and dynamics in methanol and its lithium ion solution confined by carbon nanotubes,” *J. Mol. Liq.*, vol. 145, no. 3, pp. 145–151, May 2009.
- [62] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl, “Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes,” *Science (80-.)*, vol. 287, no. 5459, pp. 1801–1804, Mar. 2000.
- [63] B. R. C. De Menezes, K. F. Rodrigues, B. C. D. S. Fonseca, R. G. Ribas, T. L. D. A. Montanheiro, and G. P. Thim, “Recent advances in the use of carbon nanotubes as smart biomaterials,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 7, no. 9, pp. 1343–1360, 2019.
- [64] 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.
- [65] K. K. S. Lau *et al.*, “Superhydrophobic Carbon Nanotube Forests,” *Nano Lett.*, vol. 3, no. 12, pp. 1701–1705, Dec. 2003.
- [66] 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.
- [67] F. Mirri *et al.*, “High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9737–9744, Nov. 2012.
- [68] A. Saha, C. Jiang, and A. A. Martí, “Carbon nanotube networks on different platforms,” *Carbon N. Y.*, vol. 79, no. 1, pp. 1–18, Nov. 2014.
- [69] P. G. Collins, A. Zettl, H. Bando, A. Thess, and R. E. Smalley, “Nanotube Nanodevice,” *Science (80-.)*, vol. 278, no. 5335, pp. 100–102, Oct. 1997.
- [70] K. Yang, W. Wu, Q. Jing, and L. Zhu, “Aqueous Adsorption of Aniline, Phenol, and their Substitutes by Multi-Walled Carbon Nanotubes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 21, pp. 7931–7936, Nov. 2008.
- [71] C. Chen, J. Hu, D. Shao, J. Li, and X. Wang, “Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II),” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 923–928, May 2009.

- [72] J. Chen, X. Zhou, S. Z. Deng, and N. S. Xu, "The application of carbon nanotubes in high-efficiency low power consumption field-emission luminescent tube," *Ultramicroscopy*, vol. 95, no. SUPPL., pp. 153–156, May 2003.
- [73] A. K. Pal, R. K. Roy, S. K. Mandal, S. Gupta, and B. Deb, "Electrodeposited carbon nanotube thin films," *Thin Solid Films*, vol. 476, no. 2, pp. 288–294, 2005.
- [74] A. V. Naumov, S. M. Bachilo, D. A. Tsybouski, and R. B. Weisman, "Electric Field Quenching of Carbon Nanotube Photoluminescence," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 1527–1531, May 2008.
- [75] R. Radermacher and K. Kim, "Domestic refrigerators: recent developments," *Int. J. Refrig.*, vol. 19, no. 1, pp. 61–69, Jan. 1996.
- [76] T. M. Cogan, "History of Dairy Bacteriology," in *Encyclopedia of Dairy Sciences*, vol. 4, Elsevier, 2011, pp. 26–33.
- [77] A. A. C. Swinton, "Television Inventions," *Nature*, vol. 123, no. 3110, pp. 874–874, Jun. 1929.
- [78] J. A. Morton, "Present Status of Transistor Development," *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 31, no. 3, pp. 411–442, May 1952.
- [79] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- [80] A. Altomare *et al.*, "New $\text{Ca}_{2.90}(\text{Me}^{2+})_{0.10}(\text{PO}_4)_2$ β -tricalcium Phosphates with $\text{Me}^{2+} = \text{Mn, Ni, Cu}$: Synthesis, Crystal-Chemistry, and Luminescence Properties," *Crystals*, vol. 9, no. 6, pp. 1–17, Jun. 2019.
- [81] C. Rosticher, B. Viana, T. Maldiney, C. Richard, and C. Chanéac, "Persistent luminescence of Eu, Mn, Dy doped calcium phosphates for in-vivo optical imaging," *J. Lumin.*, vol. 170, pp. 460–466, Feb. 2016.
- [82] T. Koide, M. Ito, T. Kawai, and Y. Matsushima, "An inorganic electroluminescent device using calcium phosphate doped with Eu^{3+} as the luminescent layer," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 178, no. 5, pp. 306–310, Mar. 2013.
- [83] Y. Nakayama and S. Akita, "Field-emission device with carbon nanotubes for a flat panel display," *Synth. Met.*, vol. 117, no. 1–3, pp. 207–210, Feb. 2001.
- [84] Y.-G. Ha, E.-A. You, B.-J. Kim, and J.-H. Choi, "Fabrication and characterization of OLEDs using MEH-PPV and SWCNT nanocomposites," *Synth. Met.*, vol. 153, no. 1–3, pp. 205–208, Sep. 2005.
- [85] W. Liu, F. Zeng, L. Xin, C. Zhu, and Y. He, "Turn-on field distribution of field-emitting sites in carbon nanotube film: Study with luminescent image," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, no. 1, pp. 32–35, 2008.
- [86] A. B. Castle, E. Gracia-Espino, C. Nieto-Delgado, H. Terrones, M. Terrones, and S. Hussain, "Hydroxyl-Functionalized and N-Doped Multiwalled Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles Preserve Cellular Function," *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2458–2466, Apr. 2011.

- [87] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, 2nd ed. 1978.
- [88] P. J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2018.
- [89] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, *Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization*. 2018.
- [90] S. Perkowitz, *Optical Characterization of Semiconductors : Infrared , Raman , and Photoluminescence Spectroscopy*. San Diego, CA: Academic Press, 1993.
- [91] G. C. Bert M. Weckhuysen, Pascal Van Der Voort, “Spectroscopy of Transition Metal Ions on Surfaces.” Leuven University Press, 2000.
- [92] S. Arul Xavier Stango and U. Vijayalakshmi, “Synthesis and characterization of hydroxyapatite/carboxylic acid functionalized MWCNTS composites and its triple layer coatings for biomedical applications,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 1, pp. 69–81, Jan. 2019.
- [93] R. Vani, E. K. Girija, K. Elayaraja, S. Prakash Parthiban, R. Kesavamoorthy, and S. Narayana Kalkura, “Hydrothermal synthesis of porous triphasic hydroxyapatite/(α and β) tricalcium phosphate,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 20, no. S1, pp. 43–48, Dec. 2009.
- [94] S. M. Londoño-Restrepo, R. Jeronimo-Cruz, B. M. Millán-Malo, E. M. Rivera-Muñoz, and M. E. Rodríguez-García, “Effect of the nano crystal size on the X-ray diffraction patterns of biogenic hydroxyapatite from human, bovine, and porcine bones,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–12, Apr. 2019.
- [95] R. E. Dinnebier and S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [96] M. Rabiei, A. Palevicius, A. Monshi, S. Nasiri, A. Vilkauskas, and G. Janusas, “Comparing Methods for Calculating Nano Crystal Size of Natural Hydroxyapatite Using X-Ray Diffraction,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 9, pp. 1–21, Aug. 2020.
- [97] G. Penel, G. Leroy, C. Rey, and E. Bres, “MicroRaman Spectral Study of the PO₄ and CO₃ Vibrational Modes in Synthetic and Biological Apatites,” *Calcif. Tissue Int.*, vol. 63, no. 6, pp. 475–481, Dec. 1998.
- [98] A. Antonakos, E. Liarokapis, and T. Leventouri, “Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 19, pp. 3043–3054, Jul. 2007.
- [99] A. F. Khan, M. Awais, A. S. Khan, S. Tabassum, A. A. Chaudhry, and I. U. Rehman, “Raman Spectroscopy of Natural Bone and Synthetic Apatites,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 48, no. 4, pp. 329–355, May 2013.
- [100] C. J. F. Bertens *et al.*, “Pipeline for the removal of hardware related artifacts and background noise for Raman spectroscopy,” *MethodsX*, vol. 7, p. 100883, 2020.
- [101] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, “Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation,” *Arab. J. Chem.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–23, Jan. 2012.

- [102] D. Dos Santos Silva, A. E. C. Villegas, R. D. P. F. Bonfim, V. M. M. Salim, and N. S. De Resende, “Iron-substituted hydroxyapatite as a potential photocatalyst for selective reduction of CO₂ with H₂,” *J. CO₂ Util.*, vol. 63, no. June, pp. 1–13, Sep. 2022.
- [103] H. C. Gatos, “Crystalline Structure and Surface Reactivity,” *Science (80-.)*, vol. 137, no. 3527, pp. 311–322, Aug. 1962.
- [104] J. Zhou, M. Kirk, P. Baldo, and F. Lu, “Radiation stability of nanostructured hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ under ion irradiations,” *J. Nucl. Mater.*, vol. 557, no. 153271, pp. 1–8, Dec. 2021.
- [105] X. Wang, L. Zhang, Q. Zeng, G. Jiang, and M. Yang, “First-principles study on the hydroxyl migration from inner to surface in hydroxyapatite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 452, pp. 381–388, Sep. 2018.
- [106] Z. Hua Cheng, A. Yasukawa, K. Kandori, and T. Ishikawa, “FTIR study on incorporation of CO₂ into calcium hydroxyapatite,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 94, no. 10, pp. 1501–1505, 1998.
- [107] L. Bertinetti *et al.*, “Surface Characteristics of Nanocrystalline Apatites: Effect of Mg Surface Enrichment on Morphology, Surface Hydration Species, and Cationic Environments,” *Langmuir*, vol. 25, no. 10, pp. 5647–5654, May 2009.
- [108] S. Marković *et al.*, “Synthetical bone-like and biological hydroxyapatites: a comparative study of crystal structure and morphology,” *Biomed. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1–13, Aug. 2011.
- [109] M. Markovic, B. O. Fowler, and M. S. Tung, “Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 109, no. 6, pp. 553–568, Nov. 2004.
- [110] L. Yan, Y. Li, Z.-X. Deng, J. Zhuang, and X. Sun, “Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of hydroxyapatite nanorods,” *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 633–637, Nov. 2001.
- [111] L. A. Avakyan, E. V. Paramonova, J. Coutinho, S. Öberg, V. S. Bystrov, and L. A. Bugaev, “Optoelectronics and defect levels in hydroxyapatite by first-principles,” *J. Chem. Phys.*, vol. 148, no. 15, pp. 154706-(1-12), Apr. 2018.
- [112] T. R. Machado *et al.*, “A novel approach to obtain highly intense self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite nanoparticles,” *J. Solid State Chem.*, vol. 249, pp. 64–69, May 2016.
- [113] S. Saini, S. Reshmi, G. M. Gouda, A. Kumar S., S. K. V., and K. Bhattacharjee, “Low reflectance of carbon nanotube and nanoscroll-based thin film coatings: a case study,” *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 11, pp. 3184–3198, 2021.
- [114] S. Mukherjee and A. Misra, “Broadband wavelength-selective reflectance and selective polarization by a tip-bent vertically aligned multi-walled carbon nanotube forest,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 23, pp. 1–7, Jun. 2014.
- [115] C. Zhang *et al.*, “Hydroxyapatite Nano- and Microcrystals with Multiform

Morphologies: Controllable Synthesis and Luminescence Properties,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 6, pp. 2725–2733, Jun. 2009.

- [116] V. S. Bystrov *et al.*, “Oxygen vacancies, the optical band gap (E_g) and photocatalysis of hydroxyapatite: Comparing modelling with measured data,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 196, pp. 100–107, Nov. 2016.
- [117] V. J. Huerta, P. Fernández, V. Gómez, O. A. Graeve, and M. Herrera, “Defect-related luminescence properties of hydroxyapatite nanobelts,” *Appl. Mater. Today*, vol. 21, p. 100822, Dec. 2020.
- [118] V. S. Bystrov *et al.*, “Computational study of hydroxyapatite structures, properties and defects,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 19, pp. 1–20, Mar. 2015.
- [119] A. V. Bystrova, Y. D. Dekhtyar, A. I. Popov, and V. S. Bystrov, “Modeling and synchrotron data analysis of modified hydroxyapatite structure,” *Math. Biol. Bioinforma.*, vol. 9, no. 1, pp. 171–182, Mar. 2014.
- [120] W. Sun, Z. Huang, L. Zhang, and J. Zhu, “Luminescence from multi-walled carbon nanotubes and the Eu(III)/multi-walled carbon nanotube composite,” *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 8, pp. 1685–1687, 2003.
- [121] Y. G. Polynskaya, N. A. Matsokin, A. S. Sinitsa, A. A. Knizhnik, and B. V. Potapkin, “First-principles investigation of interaction between the atomic oxygen species and carbon nanostructures,” *Carbon Trends*, vol. 9, pp. 1–14, Oct. 2022.
- [122] T. Koyama, Y. Miyata, K. Asaka, H. Shinohara, Y. Saito, and A. Nakamura, “Ultrafast energy transfer of one-dimensional excitons between carbon nanotubes: a femtosecond time-resolved luminescence study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 3, pp. 1070–1084, 2012.
- [123] T. R. Machado *et al.*, “Structural properties and self-activated photoluminescence emissions in hydroxyapatite with distinct particle shapes,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 236–245, Jan. 2018.
- [124] D. A. Neamen, “Part II-Fundamental Semiconductor Devices,” in *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*, Fourth., McGraw-Hill Companies, 2011, pp. 241–323.
- [125] N. F. Hartmann *et al.*, “Photoluminescence imaging of solitary dopant sites in covalently doped single-wall carbon nanotubes,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 48, pp. 20521–20530, 2015.
- [126] S. Perkowitz, “Optical Physics of Semiconductors,” in *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, M. N. H., Ed. Elsevier, 1993, pp. 17–44.

Anexo 1

1.1 Materiales semiconductores

Los materiales semiconductores se encuentran clasificados, por su comportamiento ante la conducción de cargas eléctricas, entre metales y aislantes. Mientras la alta conductividad eléctrica, la opacidad a la luz visible y el brillo a todas las temperaturas son características distintivas de los metales. Por otro lado, los aislantes son transparentes y ofrecen una alta resistencia al paso de la corriente, lo cual implica baja o nula conductividad eléctrica. Este comportamiento de unos y otros materiales está relacionado con la cantidad de electrones libres que tienen en su interior. Entre estos dos extremos de conducción eléctrica se encuentran los materiales semiconductores, los cuales tienen la capacidad de comportarse como conductores y/o aislantes dependiendo de lo que se desee, además de que permiten controlar la conducción. La variación de su comportamiento eléctrico se atribuye al rasgo único que tienen estos materiales de aceptar la adición de impurezas al material, las cuales ofrecen niveles electrónicos aceptores o donadores de electrones en el ancho de banda prohibida (E_g) [126].

Además, todas las partículas cargadas que se encuentran en un material semiconductor, incluidos los átomos de la red, los electrones y los huecos en las bandas de valencia y conducción, y los átomos de impurezas, son afectadas por la radiación electromagnética. La interacción se explica como el efecto de un campo eléctrico oscilante sobre una carga, o en términos de la mecánica cuántica de los semiconductores, como los fonones y la banda prohibida (E_g).

La matriz geométrica repetitiva de átomos de un semiconductor cristalino se separa entre sí por menos de un nanómetro y los electrones que los acompañan interactúan entre sí. Por lo tanto y acorde al principio de exclusión de Pauli se tiene que cada nivel electrónico definido individual dentro de un átomo se divide en múltiples niveles para acomodar a los electrones de los otros átomos. La distancia entre los nuevos niveles es tan pequeña que crea una banda continua de energía. La "energía de Fermi" es el nombre del nivel de energía en la que se encuentra el último electrón a temperatura de cero Kelvin (0 K) en un material. Entonces, la banda de energía no continúa sin interrupción entre cero y la energía de Fermi. Los electrones de niveles de energía potencial superiores dentro de los átomos también forman su banda, estableciéndose por la mecánica cuántica zonas de energía prohibida entre bandas.

Así mismo, las ondas de electrones que se mueven a través de una red se ven afectadas sucesivamente por el potencial periódico de los núcleos iónicos de la red, al igual que las ondas que se generan al arrojar una piedra en un cuerpo de agua. Los electrones que tienen una longitud de onda y dirección de movimiento que coinciden con las limitaciones geométricas de la red se propagan a través de la estructura, mientras que otras son canceladas

por interferencia destructiva. Dando lugar a un esquema de bandas como el de la Figura A1a y A1b, en el cual también están representados los niveles de las impurezas en el material [126]. En función del momento \mathbf{p} o del vector de onda \mathbf{k} del electrón, definido por la relación de De Broglie $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, los cálculos cuánticos completos dan una imagen compleja de la energía (E) de la banda de conducción (E_c) y de valencia (E_v). Como ejemplo, se muestran los diagramas para silicio y arseniuro de galio (GaAs) en las Figuras A2a y A2b, respectivamente. Donde los cambios en las propiedades de la red a lo largo de diferentes ejes cristalinos se muestran en el carácter direccional de la estructura electrónica de bandas. Dando lugar a materiales de banda directa e indirecta.

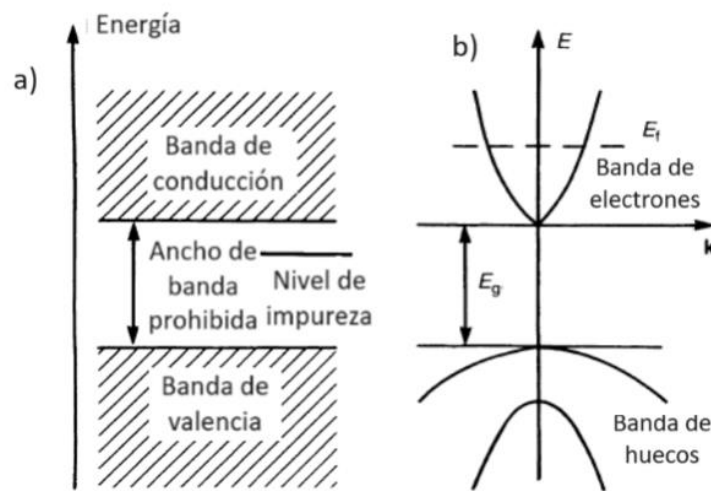


Figura A 1. a) Estructura de bandas de un material semiconductor y b) diagrama de energía versus vector de onda [126].

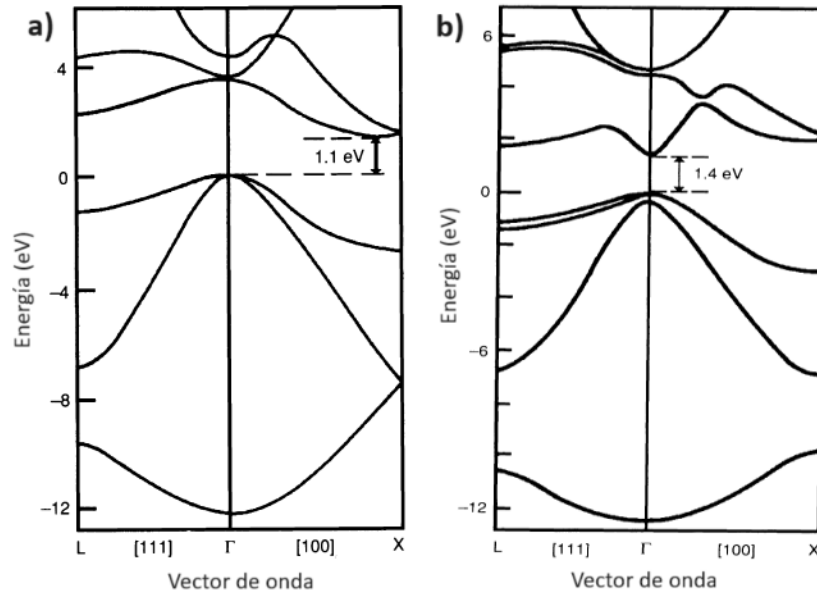


Figura A 2. Diagrama de energía versus vector de onda para a) silicio y b) GaAs [126].

Por otra parte, el comportamiento óptico de un semiconductor está significativamente influenciado por las características de las bandas. Si un electrón absorbe un fotón cuya energía es al menos igual o mayor al valor de la banda prohibida (E_g), la diferencia de energía entre las bandas E_c y E_v ($E_c - E_v$), pasa de la banda de valencia a la banda de conducción en materiales con transición directa entre sus bandas. En el caso de los materiales de banda indirecta además del fotón es necesaria la intervención de un fonón para que se lleve a cabo la transición. Dado que el impulso también se conserva, los procesos de absorción y fotoluminiscencia cerca de la brecha se ven fuertemente afectados si la transición es directa o indirecta [126].

Los electrones que alcanzan la banda de conducción se mueven libremente. En el vacío, los electrones libres ordinarios de masa m_0 tienen la siguiente relación energía-momento:

$$E = \frac{p^2}{2m_0} \quad \text{ec. A1}$$

Cerca del fondo de una banda, los electrones móviles en un cristal semiconductor obedecen una ley cuadrática similar, excepto que su interacción con los núcleos atómicos les da una masa efectiva m^* en lugar de m_0 . Entonces su relación energía-vector de onda es:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad \text{ec. A2}$$

Esta relación cuadrática se ilustra en la Figura A1b. Además de su masa efectiva, los electrones móviles en la banda de conducción se describen por su concentración n ; su tiempo de dispersión τ , el tiempo medio entre colisiones; y su movilidad μ , definida como la

velocidad producida por unidad de campo eléctrico. Del modelo de Drude para el comportamiento electrónico, la movilidad en corriente directa es $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$; donde e es la carga electrónica. Todos estos parámetros se combinan en la resistividad ρ que caracteriza las propiedades eléctricas de un semiconductor, o su inversa, la conductividad σ . En el modelo de Drude y en el límite de corriente directa, estos están relacionados por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad \text{ec. A3}$$

El movimiento de partículas cargadas no se limita a la banda de conducción. Un electrón promovido desde la banda de valencia deja una carga positiva efectiva que se mueve en dirección opuesta al electrón cuando se aplica un campo eléctrico. La entidad resultante, denominada "huevo", también contribuye al comportamiento eléctrico de un semiconductor. Los electrones y los huecos generalmente tienen masas efectivas diferentes, siendo los huecos los que tienen valores mayores. Esto se muestra en la Figura A1b mediante las diferentes curvaturas de las parábolas E-k del electrón y del huevo. Por tanto, la movilidad de los huecos es generalmente mucho menor que la de los electrones. Tanto el electrón como el huevo desempeñan un papel en la fotoluminiscencia. Ambos también absorben energía en longitudes de onda largas, lo que influye en la respuesta infrarroja de un semiconductor.

La red espacial que define las bandas electrónicas en un semiconductor particular tiene sus propias propiedades ópticas. Los cristales semiconductores, como cualquier otro, están compuestos por una serie tridimensional de átomos unidos por fuerzas restauradoras similares a las de un resorte. Esta red admite modos de vibración normales característicos cuya relación frecuencia-número de onda (es decir, relación de dispersión) se deriva de soluciones clásicas para las ecuaciones atómicas de movimiento.

Un modelo simple que describe muchas características de las vibraciones de la red en un material binario como GaAs es una cadena lineal de átomos de masas alternas M_1 y M_2 , y cargas alternas q y $-q$, conectados por resortes cuya constante de fuerza es C . Las ecuaciones de movimiento para este sistema producen modos normales cuya relación de dispersión ω versus K se muestra en la Figura A3. En cualquiera de los modos, ópticos o acústicos, los átomos de carga opuesta vibran fuera de fase para dar un momento dipolar oscilante que se acopla a la luz; lo que significa una velocidad de propagación constante, así como $K \rightarrow 0$. Cada tipo es transversal o longitudinal. En $K = 0$, la frecuencia de vibración del modo óptico transversal (ω_{TO}) es:

$$\omega_{TO} = \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad \text{ec. A4}$$

que se encuentra en el infrarrojo para la mayoría de los semiconductores. La absorción resonante se produce cuando la frecuencia entrante (ω) coincide con ω_{TO} . También existe un modo óptico longitudinal (ω_{LO}), cuya frecuencia ω_{LO} también se encuentra en el infrarrojo. Dichos modos también participan en los procesos Raman y de fotoluminiscencia, donde los

otros dos tipos de fonones, acústicos transversales y longitudinales (TA y LA), también desempeñan un papel [126].

Las propiedades intrínsecas de la red y del E_g se ven fuertemente modificadas por impurezas que, deseadas o no, desempeñan un rol importante en los materiales y dispositivos semiconductores. Los semiconductores intrínsecos de alta resistividad libres de impurezas controladas son importantes como sustratos iniciales para microestructuras, como ventanas ópticas y en otras aplicaciones. Los materiales extrínsecos están dopados intencionalmente con impurezas para proporcionar el tipo de portador y la densidad adecuados para aplicaciones electrónicas y fotónicas.

El tipo más simple de impureza es sustitucional, por ejemplo, un átomo de arsénico, cuya valencia es 5^+ , que reemplaza a un átomo de silicio, el cual está enlazado a sus cuatro vecinos más cercanos mediante enlaces covalentes en una red de silicio, tendrá un electrón adicional de lo que necesitaba la estructura básica de cuatro enlaces. Este quinto electrón está tan débilmente ligado que entra fácilmente en la banda de conducción. Por lo tanto, el arsénico en el silicio (y en general, un átomo extraño con más electrones que el átomo al que reemplaza) da un electrón a los niveles energéticos externos del material y es llamada una impureza donadora. De manera similar, un átomo extraño con menos electrones que el átomo al que reemplaza, como el boro en un sitio de silicio, toma un electrón de la estructura y se convierte en una impureza aceptora. Estas impurezas generan niveles virtuales dentro de las bandas prohibidas, el nivel donador se encuentra cercano al nivel E_c mientras que el nivel aceptor está localizado cerca del nivel E_v [126].

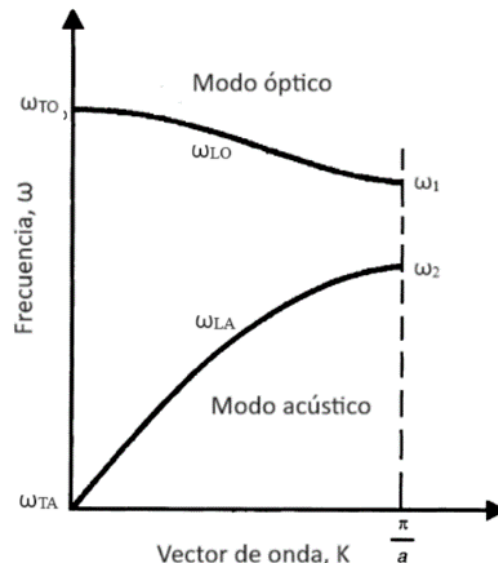


Figura A 3. Frecuencia fonónica contra la relación de dispersión para una cadena lineal de masas M_1 y M_2 , donde ω_1 y ω_2 están dadas como $\sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1}\right)}$ y $\sqrt{2C \left(\frac{1}{M_2}\right)}$, respectivamente [126].