



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

“SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES LUMINISCENTES DE HIDROXIAPATITAS DOPADAS CON TIERRAS RARAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE CATODOLUMINISCENCIA”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. LUZ ADELA ZAVALA SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DR. MANUEL HERRERA ZALDÍVAR
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

COMITÉ TUTOR:

DRA. OLIVIA GRAEVE
UNIVERSIDAD DE CALIFORNIA EN SAN DIEGO

DR. GUSTAVO ALONSO HIRATA FLORES
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO

NOVIEMBRE, 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

La hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] es uno de los constituyentes primarios en los tejidos biológicos rígidos y en su forma sintética posee significativo potencial en la industria médica, principalmente por sus aplicaciones en regeneración ósea. La red de la apatita es muy tolerante a sustituciones, y muchos cationes pueden ser incorporados en ella. En particular, incorporar impurezas de iones de tierras raras es de gran interés porque estos materiales pueden ser usados como sondas fluorescentes en tratamientos médicos de regeneración ósea. La catodoluminiscencia (CL) es una técnica muy eficiente y que al encontrarse en un SEM permite determinar la distribución espacial de la luminiscencia inclusive a escala nanométrica.

En éste trabajo, presentamos un análisis en profundidad de la respuesta catodoluminiscente de la hidroxiapatita impurificada con iones de $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$ e $\text{Yb}^{+2}/\text{Yb}^{+3}$, con el fin de determinar la distribución de estos dopantes en la red cristalina. Las muestras fueron sintetizadas a diferentes valores de pH mediante el método de combustión usando la misma cantidad de precursor de Yb y Eu en cada caso. Los espectros de CL de las muestras HAp:Eu mostraron una emisión UV-azul centrada entre 350-440 nm, atribuidas a la transición $4f^65d^1-4f^7(^8S_{7/2})$ del Eu^{2+} . Así mismo, estas muestras generaron bandas naranja-rojo en 575-700 nm producidas por transiciones $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ del Eu^{3+} . Las muestras de HAp:Yb revelaron una emisión UV-Vis entre 200-700 nm, atribuidas a la transición $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ del Yb^{+2} además de una emisión IR de 900-1000 nm, correspondientes a la transición $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ del Yb^{+3} . Las imágenes monocromáticas de CL para las muestras de ambos dopantes mostraron inhomogeneidad en la distribución espacial del Eu^{2+} y Eu^{3+} así como del Yb^{2+} e Yb^{3+} , revelando regiones brillantes en los bordes de las microestructuras de HAp:Eu para la emisión de Yb^{+3} y Eu^{3+} mientras que la luminiscencia de los iones Yb^{+2} y Eu^{+2} es más uniforme a lo largo de la partícula. Las medidas de XPS confirman la presencia de iones de estado de oxidación $+2$ y $+3$ en las muestras, variando la razón de concentración de $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ entre 0.54 y 0.32 para HAp:Eu y para las muestras HAp:Yb la razón de concentración de $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ oscila entre 0.2 a 0.6. Estos datos corresponden a una incorporación preferencial de los iones Eu^{3+} e Yb^{3+} en la superficie.

Palabras clave: Catodoluminiscencia, hidroxiapatita luminiscente, iones de tierras raras.

ABSTRACT

Hydroxyapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] is one of the primary constituents in hard biological tissues and in its synthetic form has significant potential uses in the medical industry, mainly for its applications in bone regeneration. The apatite lattice is very tolerant of substitutions, and many kinds of cations can be introduced into the lattice. In particular, doping with rare-earth ions is of great interest because the material could be used as a fluorescent probe in the medical industry. Cathodoluminescence (CL) is a very efficient technique to study the luminescent properties of several materials locally. When adapted in an SEM, it permits to obtain luminescent properties at high magnifications, sometimes overlooked in bulk measurements.

In this work, we present an in-depth analysis of the CL response of $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$ and $\text{Yb}^{+2}/\text{Yb}^{+3}$ doped hydroxyapatite powders in order to demonstrate the dopant distribution in the host. Samples were synthesized using combustion synthesis at different pH values and the same amount of precursors of Eu and Yb. CL spectra for europium doped samples show UV-blue emissions between 350 - 440 nm attributed to transition $4f^65d^1-4f^7(^8S_{7/2})$ of the Eu^{2+} , and orange-red bands in the range 575-700 nm generated by transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ of the Eu^{3+} . In addition, these samples yielded orange-red bands at 575-700 nm as a result of $^5D_0 \rightarrow ^7F_J \text{Eu}^{3+}$ transitions. Likewise, HAp:Yb samples revealed UV-Vis emissions between 200-700 nm, attributed to transition $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ del Yb^{2+} . In addition, it was observed an IR emission at 900-1000 nm, corresponding to the Yb^{3+} transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$. Monochromatic CL images for samples with both dopants showed inhomogeneity in the spatial distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} and the Yb^{2+} and Yb^{3+} , revealing bright regions at the edges of the doped hydroxyapatite microstructures due to the emission of Yb^{3+} and Eu^{3+} while luminescence Yb^{2+} ions and Eu^{2+} is more uniform throughout the particle. XPS measurements confirm the presence of +2 and +3 ions in the samples, varying the concentration ratio of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ between 0.54 and 0.32 for HAp:Eu and for HAp:Yb samples: $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ from 0.20 to 0.60. These data correspond to a preferential incorporation of Eu^{3+} ions and Yb^{3+} on the surface.

Keywords: Cathodoluminescence, luminescent hydroxyapatite, rare earth ions.

CONTENIDO

Capítulo I. INTRODUCCIÓN	10
Capítulo II. ANTECEDENTES	14
II.1.- Hidroxiapatita y estructura cristalina	14
II.2.- Parámetros de síntesis de hidroxiapatita	16
II.3.- Método de combustión en solución	18
II.4.- Defectos en sólidos	20
II.5.- Luminiscencia y fósforos	21
II.6.- Impurificación con iones de tierras raras	25
II.6.1 Transiciones electrónicas <i>f-f</i>	26
II.6.2 Transiciones electrónicas <i>d-f</i>	27
II.6.3 Transiciones electrónicas por transferencia de carga	27
II.6.4 Iones Eu^{+2} , Eu^{+3} e Yb^{+2} , Yb^{+3} como impurezas	27
II.7.- Luminiscencia en apatitas impurificadas con tierras raras	28
II.8.- Caracterización de fósforos por Catodoluminiscencia (CL)	29
II.9.- Hipótesis	30
III.10.- Objetivo general	30
III.10.1.- Objetivos específicos	30
Capítulo III. SÍNTESIS Y MÉTODO EXPERIMENTAL	32
III.1.- Síntesis de hidroxiapatita impurificada con europio e iterbio, por el método de combustión a diferentes pH's.....	33
III.2.- Catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido	34
III.3.- Sistema experimental empleado	36
Capítulo IV. Hidroxiapatita impurificada con Europio ($\text{HAp}:\text{Eu}^{+3}/\text{Eu}^{+2}$)	41
IV.1.- Condiciones de caracterización	41

IV.2.- HAp:Eu ⁺³ /Eu ⁺² (SC) y (pH). Caracterización estructural, de composición y morfológica	43
IV.3.- Catodoluminiscencia en muestras de HAp:Eu	54
Capítulo V. Hidroxiapatita impurificada con Europio (HAp:Yb⁺³/Yb⁺²)	57
V.1.- HAp:Yb ⁺³ /Yb ⁺² (SC) y (pH). Caracterización estructural, de composición y morfológica	57
V.2.- Catodoluminiscencia en muestras de HAp:Yb	66
Capítulo VI. Conclusiones	73
Apéndice I. Cálculos estequiométricos para las síntesis de Ca_{10-x}Eu_x(PO₄)₆(OH)₂ y Ca_{10-x}Yb_x(PO₄)₆(OH)₂	76
Apéndice II. Fichas cristalográficas para DRX y espectros de XPS estandarizados de los elementos	81
Apéndice III. Técnicas de Caracterización	92
Apéndice IV. Artículos	99
Referencias.....	116

LISTA DE FIGURAS		
Figura		Página
1	La estructura jerárquica del hueso a diferentes escalas de longitud.	13
2	Estructura de celda unitaria estimada de hidroxiapatita.	14
3	Posiciones estereográficas de Ca^{+2} en la hidroxiapatita.	15
4	Efecto del pH, temperatura y tiempo en la pureza de fase, morfología, tamaño de partícula en la síntesis de hidroxiapatita.	17
5	Método de síntesis de combustión	18
6	Defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos.	20
7	Fenómeno de luminiscencia.	21
8	Desplazamiento de Stokes	22
9	Espectro electromagnético.	22
10	Diagrama de Dieke	26
11	Diagrama simplificado de las transiciones de los iones Eu^{+2} y Eu^{+3} .	28
12	Diagrama de síntesis por combustión.	33
13	Tratamiento térmico en atmósfera oxidante.	33
14	Dependencia del volumen de interacción con la energía del haz E_0 y con el número atómico Z .	34
15	Microscopio electrónico de barrido JEOL-JIB-4500 y su sistema de catodoluminiscencia Gatan-MonoCL4.	35
16	Cámara interna del SEM JEOL-JIB-4500	36
17	Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-5300 y su sistema de catodoluminiscencia.	37
18	Configuración del sistema de adquisición de la señal de catodoluminiscencia para espectros e imágenes del JEOL-JSM-5300.	37
19	Ilustración esquemática de espejo parabólico y recorrido de la luz en el monocromador.	38
20	Patrones de difracción para HAp y Ca-D HAp.	41
21	Patrones de difracción de rayos X para las muestras HAp:Eu	42
22	Patrones de difracción de rayos-X de muestras sintetizadas por el método de precipitación.	43
23	Espectro de EDS de una muestra de HAp:Eu.	44
24	Micrografía obtenida por SEM y respectivo mapeo en la zona de interés de calcio, fósforo, oxígeno y europio en la muestra HAp:Eu (pH).	45
25	Imágenes de SEM de las muestras SC- HAp:Eu y pH- HAp:Eu adquiridas a diferentes ampliaciones.	46
26	Espectros de XPS de alta resolución para el $\text{Eu } 3d_{5/2}$ de HAp:Eu.	47
27	Imágenes de TEM de la muestra SC-HAp:Eu.	48
28	Imágenes de TEM de la muestra pH-HAp:Eu.	48
29	Luminiscencia de los materiales HAp:Eu	49
30	Espectros de fotoluminiscencia de SC-HAp:Eu antes y después de tratamiento térmico.	50

31	Espectros de fotoluminiscencia de pH-HAp:Eu antes y después de tratamiento térmico.	50
32	Espectros de fotoluminiscencia de excitación de las muestras SC-HAp:Eu y pH- HAp:Eu antes y después del tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.	51
33	Espectros de CL de las muestras SC-HAp:Eu antes y después de tratamiento térmico.	52
34	Espectros de CL de las muestras de Eu (pH). Antes y después de calcinación	53
35	Imagen de SEM e imagen de CL pancromática de HAp:Eu (SC).	53
36	Imágenes de SEM y sus correspondientes imágenes monocromáticas de CL de la muestra pH- HAp:Eu	54
37	Patrones de difracción de rayos X para las muestras impurificadas con Yb.	56
38	Diagramas de especies a diferentes pHs para la síntesis de HAp:Yb. El cálculo se realizó en HydraMedusa.	56
39	Espectro EDS de la muestra pH-HAp:Yb.	57
40	Imágenes de un mapeo elemental de la muestra de pH-HAp:Yb.	58
41	Morfología de HAp:Yb. Imágenes a) y b) HAp:Yb preparada por combustión simple, figuras b) y c) HAp:Yb sintetizada ajustando pH a 4.	59
42	Espectro de XPS de muestras de HAp pura, pH- HAp:Yb antes y después del tratamiento térmico.	60
43	Deconvolución del espectro de XPS de la muestra pH-HAp:Yb tratada térmicamente.	60
44	Micrografías de TEM muestras de HAp:Yb (SC).	62
45	Micrografías de TEM de las muestras HAp:Yb (pH).	62
46	Luminiscencia de los materiales HAp:Yb	63
47	Espectros de fotoluminiscencia de emisión de HAp:Yb (SC) HAp:Yb (pH) antes y después de tratamiento térmico.	64
48	Espectros de CL de las muestras de SC-HAp:Yb.	65
49	Emisión CL de las muestras de HAp pura y pH-HAp:Yb, antes y después del tratamiento térmico	65
50	Espectros de CL en el infrarrojo de las muestras de Yb.	66
51	Deconvoluciones de los espectros de CL en el infrarrojo de las muestras de Yb.	67
52	Distribución inhomogénea de la luminiscencia en el espectro infrarrojo y distribución homogénea en el espectro UV-Vis de las muestras de HAp:Yb.	69
53	Imágenes de CL de la muestra pH-HAp:Yb para diferentes rangos del espectro electromagnético	70
A1	Esquema de la familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo Θ .	89
A2	Esquema de difracción de rayos-X de una muestra.	90

A3	Diagrama esquemático de los tipos de interacciones o señales disponibles debido a las interacciones entre un sólido y un haz de electrones.	91
A4	Esquema general de la columna de SEM.	91
A5	Regiones de generación de señal de EDS.	92
A6	Efecto fotoeléctrico.	94
A7	Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.	95
A8	Disposición de lentes en un TEM	96
A9	Arreglo óptico interno de un espectrofotómetro.	97
A10	Respuesta espectral del detector de CL UV-Vis utilizado (HSPMT) y respuesta espectral de detectores de CL IR.	98

LISTA DE TABLAS		
Tabla		Página
I	. Comparación de diferentes métodos para la preparación de Hidroxiapatita.	16
II	Tipos de luminiscencia.	23
III	Nomenclatura de muestras.	31
IV	Muestras de hidroxiapatita caracterizadas en este proyecto.	31
V	Técnicas de caracterización y equipos utilizados para su medición.	40
VI	Porcentajes atómicos obtenidos por EDS para las muestras de Eu.	44
VII	Composición superficial de iones de Eu^{+2} y Eu^{+3} .	47
VIII	Porcentajes atómicos obtenidos por EDS para las muestras de Yb.	61
IX	Porcentajes de las áreas de las componentes del Yb calculados para las muestras SC-HAp:Yb y pH-HAp:Yb.	65

AGRADECIMIENTOS

Al centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por el apoyo académico y administrativo.

Al **Dr. Manuel Herrera**, mi asesor de tesis, por su completa disposición, paciencia y confianza en el transcurso del proyecto y sobre todo por su invaluable amistad. Gracias por compartir su experiencia y conocimiento.

A la **Dra. Olivia Graeve**, mi coasesora, que a pesar de las distancias y de su ocupada agenda, estuvo al pendiente del mis avances en el transcurso de estos dos años. Al **Dr. Gustavo Hirata**, por su disposición a proporcionar ayuda siempre que se le necesitó.

A los miembros de mi jurado evaluador, la **Dra. Elena Tchaikina**, el **Dr. Jorge Mata**, el **Dr. Santiago Camacho** y el **Dr. Leonel Cota**, por tomarse el tiempo de revisar mi trabajo y dar sus valiosas recomendaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**), por los apoyos económicos de beca de maestría y beca mixta. Al proyecto **IN-104414** del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (**PAPIIT**) de DGAPA-UNAM por los apoyos económicos brindados para solventar gastos durante la maestría.

Con atención especial, le agradezco a la **Dra. Paloma Fernández**, de la Universidad Complutense de Madrid, por su disposición y buenos consejos brindados durante la estancia que realicé con ella en Madrid. También a todo el departamento de Física de Materiales que se portaron de la mejor manera en el tiempo que estuve trabajando con ellos.

A mis compañeros y amigos del CNyN, por elevarme el ánimo en aquellos momentos de dudas y por los buenos ratos de distracción. En especial a **Brenda Acosta**, **Martin López** y **Luis Pérez** por todo su apoyo al inicio de mi maestría.

A mi **mamá Lulú** y “**el Profe**” Genaro, a mis abuelitos **Luz María** y **Amadeo**, mi hermano **José** y mi hermana **Lulú**, que sé que cuento con ellos para lo que sea y que sé que siempre están conmigo a pesar de la distancia. Gracias por siempre creer en mí y nunca dejarme rendir. Mami... ¡lo logramos otra vez!

Por último, pero de manera muy especial, quiero agradecer y compartir esta satisfacción con mi novio **Noé Díaz de León**, por siempre apoyarme y motivarme para esforzarme y no rendirme, y por ser mi más grande orgullo... Con mucho cariño este trabajo te lo dedico.

Luz Zavala

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La fase mineral de los tejidos calcificados humanos se compone principalmente de cristales de apatita. La hidroxiapatita (HAp) es uno de los constituyentes primarios en los tejidos biológicos duros, que en forma de cerámica sintética presenta un enorme interés en la industria médica, principalmente por sus aplicaciones en regeneración ósea. En la literatura ha sido reportado que las nanopartículas de HAp pueden incrementar significativamente la biocompatibilidad [1], bioactividad y osteoconductividad de diversos materiales sintéticos [2,3]. Las apatitas sintéticas, incluyendo la hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp], poseen una estructura hexagonal similar a la apatita proveniente de fuentes biológicas y los sitios de Ca^{+2} pueden ser fácilmente sustituidos por cationes tales como Al, Sr, Mg, lantánidos, [4,5] entre otros. Existen fuentes naturales de éste material, tales como yacimientos minerales, pero las versiones sintéticas son más importantes en la práctica médica, donde la morfología y composición química pueden ser modificadas [6]. La hidroxiapatita puede sintetizarse por una gran variedad de técnicas, encontrando que aquellos procedimientos a bajas temperaturas generalmente dan como resultado polvos amorfos o con poca cristalinidad por lo que requieren ser calcinados con el fin de obtener un material cristalino [7,8].

Las potenciales aplicaciones que presenta la HAp son: catálisis enzimática y fotocatalisis [9,10], fabricación de sensores de gas [11], adsorbente en cromatografía para separar proteínas y enzimas [12], entre otras. Así mismo, la HAp impurificada con tierras raras presenta un especial interés debido a su potencial uso como sondas fluorescentes debido a sus biocompatibilidad, nula toxicidad, osteoconductividad y propiedades no inflamatorias durante los tratamientos médicos. [13,14,15,16,17]. Además, la HAp es uno de los pocos cristales anfitriones capaces de acomodar tanto iones Eu^{3+} y Eu^{2+} , lo que podría hacerlo útil para diodos emisores de luz blanca (WLED) basados en tecnología de chip UV [18]. También son materiales que pueden usarse como barreras migracionales de desechos nucleares en sitios geológicos profundos [19] y para fabricar diodos láser [20].

Actualmente el desarrollo de materiales luminiscentes es de particular importancia para aplicaciones tecnológicas de en el campo de la optoelectrónica y la imagenología médica. Así se tiene que materiales de hidroxiapatita impurificada con iones de tierras raras, (HAp:RE) han sido estudiados en liberación controlada de fármacos [21] como transportadores de genes “in vitro” e “in vivo” [22], como trazadores y medios de contraste en tratamientos médicos de radiología y resonancia magnética [23,24, 25, 26].

El fenómeno de luminiscencia de las tierras raras es consecuencia de las transiciones electrónicas entre sus estados 4f los cuales necesitan 14 electrones para llenarse. La configuración electrónica de capa parcialmente llena activa ópticamente a estos iones. Los iones de tierras raras en general son insensibles a la influencia del medio sólido que los rodea debido a que los orbitales capa 4f están en el interior de los orbitales 5s y 5p que están ocupados, protegiéndolos de los campos eléctricos externos [27].

La microcaracterización de materiales es un campo de rápido desarrollo. Entre las técnicas usadas en el estudio de las propiedades luminiscentes, la catodoluminiscencia ha alcanzado cierta madurez, lo que se refleja en un incremento en el número de publicaciones en este campo. La rápida tasa de progreso de las aplicaciones de ésta técnica en la caracterización de sólidos inorgánicos ha sido especialmente notable en los últimos años. Ésta técnica puede proveer información por ejemplo, sobre el nivel de impurezas de un sólido derivado de la espectroscopia CL, el análisis cualitativo de la presencia de dopantes a niveles que en algunos casos, no es posible detectar por microanálisis de rayos-X, la localización espacial de defectos por mapeo CL y la determinación de vida media de portadores en secciones transversales de impurezas [28]. La Catodoluminiscencia (CL) es una técnica de análisis que utiliza la luz que se emite desde los materiales cuando son bombardeados con un haz de electrones de alta energía para producir espectros e imágenes de la intensidad luminiscente. Esta técnica se utiliza habitualmente en la industria como una manera no destructiva para investigar y caracterizar compuestos inorgánicos, como los minerales, cerámicas y semiconductores al tiempo que están siendo examinadas en un microscopio electrónico de barrido [29].

En el presente trabajo se sintetizaron polvos nanoestructurados de HAp dopada con tierras raras, sintetizados por el método de combustión a distintos pHs, y se estudiaron sus propiedades y composición antes y después someter las muestras a un tratamiento térmico. La composición de fase cristalina y composición elemental fue estudiada por difracción de

rayos X y EDS, respectivamente. Se realizaron mediciones por la técnica de catodoluminiscencia (CL) en un microscopio electrónico de barrido (SEM) para estudiar localmente la luminiscencia de muestras de HAp:Eu y HAp:Yb.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

II.1 Hidroxiapatita y estructura cristalina.

Las sales de fosfatos de calcio (CaP) son los principales componentes minerales de huesos y dientes de animales vertebrados. Como se muestra en la Fig. 1, el hueso y otros tejidos calcificados se pueden considerar como composites anisotrópicos naturales que consisten en biominerales embebidos en una matriz de proteína, otros materiales orgánicos y agua [30,31]. La fase biomineral, que es uno o más tipos de fosfatos de calcio comprende 65-70% de hueso, el agua representa el 5-8%, y la fase orgánica que es principalmente en la forma de colágeno, representa la porción restante [32].

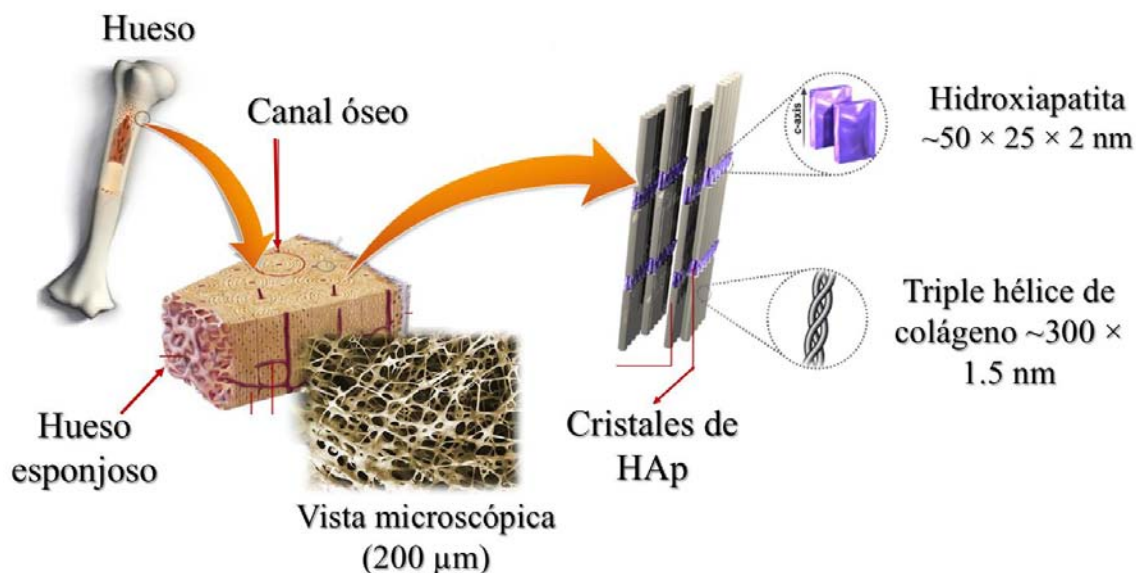


Fig. 1. La estructura jerárquica del hueso a diferentes escalas de longitud.

Entre las sales de CaP, la hidroxiapatita (HAp), posee la mayor similitud con la parte mineral de hueso además de ser una fase cristalina termodinámicamente más estable [32,33]. La composición química de la HAp es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y puede presentar una estructura

cristalina tipo monoclinica $P2_1/b$ ($a = 9.42 \text{ \AA}$, $b = 2a \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$) o bien, una hexagonal (Fig. 2) $P6_3/m$ ($a = b = 9.43 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$, $Z = 2$)[34, 35].

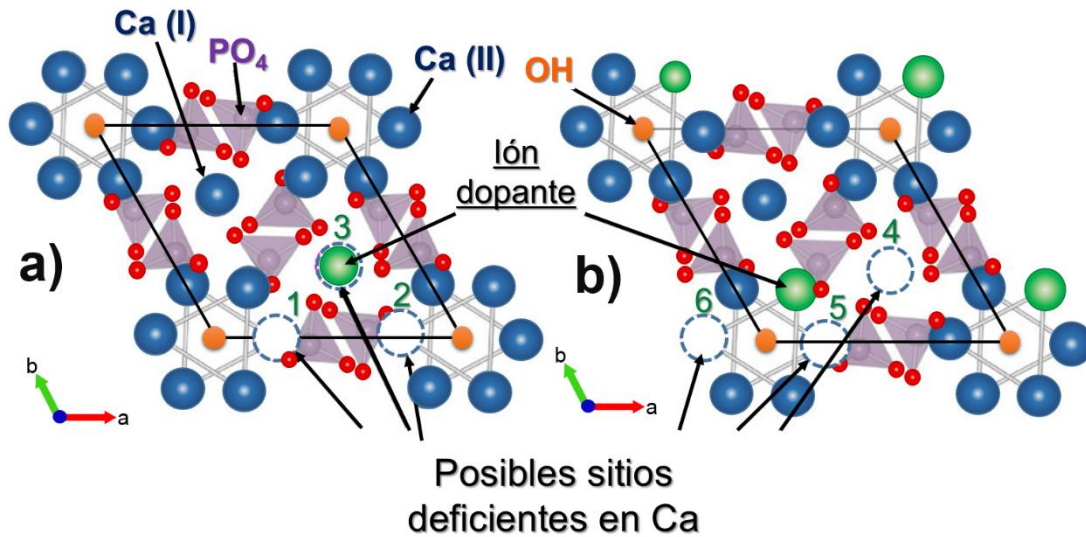


Fig. 2. Estructura de celda unitaria estimada de HAp: (a) Ion dopante sustituyendo Ca (I), (b) Ion dopante sustituyendo sitio Ca (II). Los círculos discontinuos representan posibles vacancias de Ca.

Esta última se genera aproximadamente a temperaturas superiores a los $200 \text{ }^\circ\text{C}$, aparentemente debido al desplazamiento térmico de los iones hidroxilos (OH^-) en la estructura monoclinica. En la celda unitaria de la estructura hexagonal, compuesta por 44 átomos, los iones de calcio (Ca^{+2}) se encuentran en dos posiciones no equivalentes (Fig. 3); la primera a lo largo de la dirección c y ordenados de forma columnar, llamada posición Ca (I). Estos sitios cuentan con simetría trigonal (C_3) debido al prisma trigonal y tricápsula formado por nueve átomos de oxígeno que rodean el sitio. La segunda posición, Ca (II), cuenta con coordinación siete con seis átomos de oxígeno y un ion hidroxilo (OH^-) con simetría (C_s). [36]. La abundancia relativa de estos sitios catiónicos es Ca (I)/Ca (II): $2/3$. Estas posiciones de los iones de calcio son sitios típicos de intercambio iónico en la HAp.

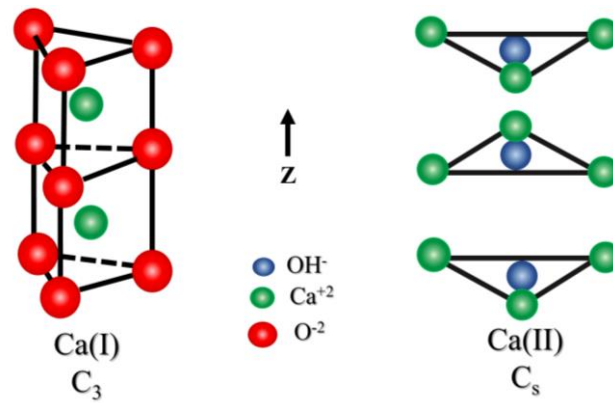


Fig. 3. Posiciones estereográficas de Ca^{+2} en la hidroxiapatita.

II.2 Parámetros en la síntesis de hidroxiapatita.

Existe un gran interés por desarrollar métodos de síntesis de materiales con propiedades específicas (ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas y catalíticas) para aplicaciones tecnológicas. Usualmente estos materiales especializados son preparados por métodos cerámicos (reacciones al estado sólido) o por precipitación a partir de una solución y su subsecuente descomposición térmica. Sin embargo, hay una creciente demanda por rutas alternas de síntesis para preparar materiales con propiedades superiores y que ofrezcan un costo menor. Durante la última década, diversos autores han afirmado preparar nanopartículas HAp con un control preciso en su estructura. Estos métodos implican varias rutas de síntesis, y en cada método, las condiciones de síntesis pueden variar en una amplia gama, derivando en la generación de varios submétodos.

En general, la elección de una ruta específica para sintetizar HAp con propiedades bien definidas puede ser laborioso. La Tabla 1 resume esta clasificación, junto con los puntos fuertes y débiles de diversos métodos, observando que la temperatura y el pH son los factores más significativos que afectan tanto las características estructurales como la morfología al sintetizar nanopartículas de HAp.

Tabla I. Comparación de diferentes métodos para la preparación de Hidroxiapatita.

Método	Aspectos de proceso			Características del material sintetizado						Ref.
	Número de reactivos	Costo	Morfología	Grado de cristalinidad	Pureza de fase	Razón Ca/P	Tamaño	Distribución de tamaño	[I-II]	
Métodos secos	método estado sólido	pocos	bajo	diversa	muy alto	usualmente bajo	variable	micrométrico	ancha	[III-IV]
	método mecanoquímico	pocos	bajo	diversa	muy alto	bajo	usualmente no estequiométrico	nanométrico	usualmente ancha	[V-VI]
métodos húmedos	precipitación química	frecuentemente pocos	bajo	diversa	frecuentemente bajo	variable	no estequiométrico	usualmente nanométrico	variable	[VII-VIII]
	método de hidrólisis	pocos	usualmente alto	diversa	variable	usualmente alto	estequiométrico	variable	variable	[IX-X]
	método de sol-gel	variable	variable	diversa	variable (usualmente bajo)	variable	estequiométrico	nanométrico	angosta	[XI-XII]
	Hidrotermal	variable	usualmente alto	frecuentemente forma de agujas	muy alto	usualmente alto	estequiométrico	nano o micrométrico	usualmente ancha	[XIII-XIV]
	Emulsión	muchos	alto	frecuentemente forma de agujas	frecuentemente bajo	variable	no estequiométrico	nanométrico	angosta	[XV-XVI]
	Sonoquímico	pocos	usualmente bajo	usualmente forma de agujas	variable	usualmente alto	variable	nanométrico	angosta	[XVII-XXVIII]
Métodos de síntesis a alta temperatura	método de combustión	pocos	usualmente bajo	diversa (usualmente irregular)	frecuentemente alto	usualmente alto	variable	usualmente nanométrico	ancha	[XIX-XXI]
	método de pirólisis	variable	usualmente bajo	diversa	alto	variable	usualmente estequiométrico	nanopartículas enbebidas en aglomerados	variable	[XXII-XXIII]
Otros	síntesis de fuentes biológicas	pocos	usualmente bajo	diversa	variable	usualmente bajo	variable	variable	variable	[XXIV-XXV]
	procedimientos combinados	variable	variable	diversa (usualmente forma de agujas)	frecuentemente alto	usualmente alto	usualmente estequiométrico	usualmente nanométrico	variable	[XXV-XXVI]

En la literatura se ha reportado que a valores de pH básico se imposibilita la formación de hebras o fibras de HAp, así también se muestra que se pueden obtener diferentes morfologías, que van desde bastones, varillas, hilos hasta partículas esféricas pueden ser obtenidas controlando el potencial de hidrógeno (pH) en la reacción química durante su síntesis [37]. En la Fig. 4, se resumen los resultados de la preparación de HAp bajo diferentes condiciones de temperatura, tiempo y pH de síntesis.

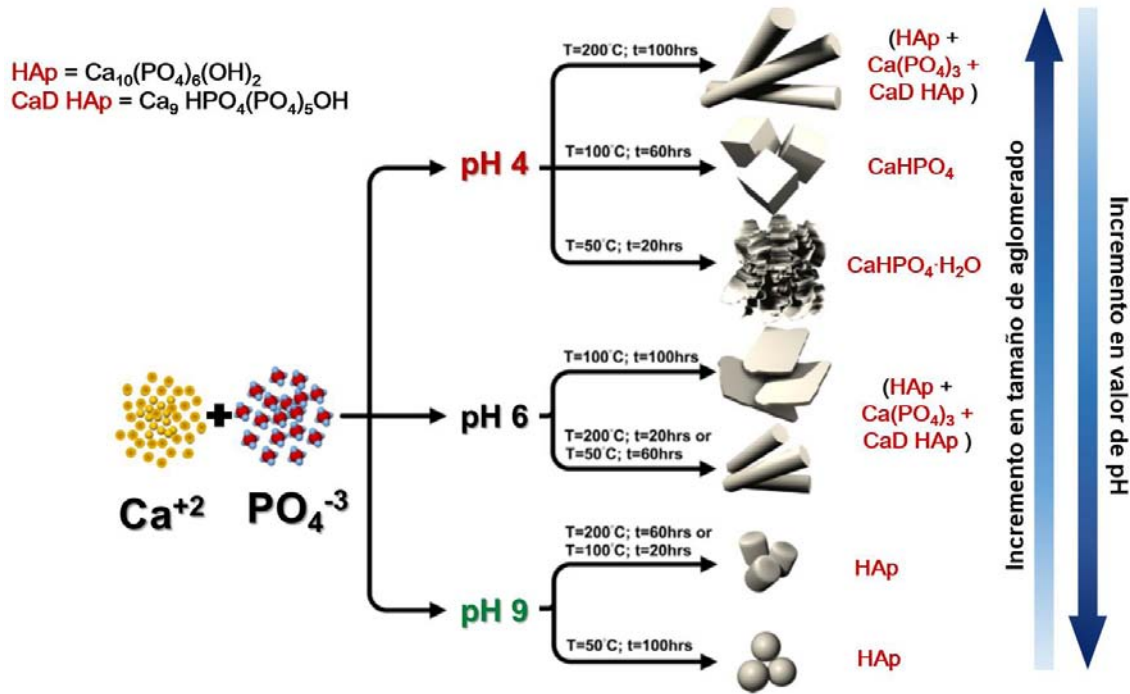


Fig. 4. Efecto del pH, temperatura y tiempo en la pureza de fase, morfología, tamaño de partícula en la síntesis de HAp [35].

II.3 Método de síntesis de combustión en solución.

En los últimos años ha habido un rápido desarrollo en las diferentes rutas para la preparación de HAp, observando un gran énfasis en el escalamiento de diversos procedimientos desarrollados. La Tabla 1 presenta una columna al costo comparativo de tales métodos. La síntesis por combustión presenta diversas ventajas, entre ellas que es una técnica sencilla, rápida y económica [38, 39, 40]. Esta técnica está basada en una reacción de combustión autosostenida entre un combustible y un oxidante, que típicamente involucra un precursor metálico en forma de nitrato [41,42]. En general, la síntesis por combustión (CS) es un método efectivo para la síntesis de materiales a escala nanométrica y ha sido usada en la producción de diversos cerámicos para una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. El

proceso consiste en la reacción exotérmica de un oxidante tal como los nitratos metálicos, nitrato de amonio o perclorato de amonio [43], y un combustible orgánico, típicamente urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), carbhidrazida ($\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$), o glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$) [49]. En este proceso, los reactivos se disuelven en agua para alcanzar, esencialmente, un nivel de homogeneización iónica en el medio de reacción y el cual posteriormente se lleva a cabo en un horno de mufla a una temperatura de 500°C , o bien, a temperaturas inferiores a la temperatura de transición de fase del producto final deseado [44]. En una reacción típica, la mezcla precursora de nitratos metálicos y combustible se descompone, deshidrata y rompe en flama después de 5-10 minutos. El material resultante es un polvo voluminoso y esponjoso (Fig. 5). La energía química liberada durante la reacción exotérmica de los nitratos metálicos y el combustible elevan la temperatura a valores próximos a 1600°C [49]. Por lo regular los productos sintetizados por combustión son más homogéneos, presentan menos impurezas y poseen áreas superficiales más altas que aquellos materiales sintetizados por métodos convencionales de estado sólido [45].

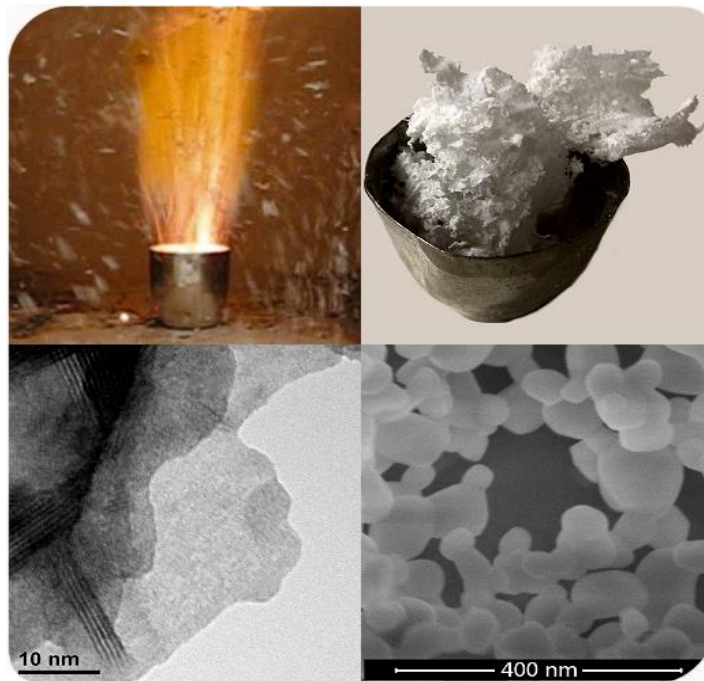


Fig. 5. Método de síntesis de combustión. Una forma rápida y económica de obtener materiales nanoestructurados.

Los parámetros más importantes a controlar durante la reacción incluyen: el tipo de combustible, la razón entre combustible y oxidante, el exceso de oxidante, la temperatura de ignición y el contenido de agua de la mezcla precursora. En general, un buen combustible no debe reaccionar en forma violenta ni producir gases tóxicos y debe actuar como agente quelante de cationes metálicos [46]. Los quelatos o complejos incrementan la solubilidad de los cationes metálicos y de este modo previenen la cristalización preferencial cuando el agua de la solución precursora se está evaporando [47]. La temperatura de flama adiabática, T_F , de la reacción es determinada por el tipo de combustible, relación entre combustible/oxidante, cantidad de agua remanente al momento de iniciada la ignición [48]. Esta temperatura de flama se puede incrementar añadiendo un exceso de oxidante tal como el nitrato de amonio [49], o incrementando la relación molar combustible/oxidante. La siguiente ecuación puede usarse para aproximar la temperatura de flama adiabática en una reacción por combustión:

$$T_F = T_0 + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{C_p} \quad (1)$$

Donde ΔH_r y ΔH_p son las entalpías de formación de los reactivos y productos, respectivamente, C_p es la capacidad calorífica de los productos a presión constante y T_0 es 298 K. La generación de productos gaseosos, así mismo, promueve el incremento del área superficial de los polvos formando regiones micro- y nano porosas. El calor de combustión de la carbohidrazida es de alrededor de 164.1×10^5 J/Kg y de acuerdo a los cálculos realizados para los reactivos utilizados en las presentes síntesis la temperatura que se alcanza en el punto de máximo desprendimiento de calor es de 1825 °C aproximadamente. Se sabe que la temperatura real es inferior debido a pérdidas de calor.

II.4 Defectos en Sólidos.

Los sólidos, como la mayoría de los objetos macroscópicos en la naturaleza, contienen una amplia variedad de defectos (i.e. desviaciones del orden perfecto en la red cristalina). Las categorías básicas de defectos en sólidos son defectos puntuales (e.g., átomos de impurezas sustitucionales e intersticiales y vacancias), unidimensionales o defectos lineales (dislocaciones), bidimensionales o defectos planares (e.g., fronteras de grano, fallas de

apilamiento, superficies) y tridimensionales o defectos de volumen (e.g., vacío, defectos de aglomeramiento, inclusiones) (Fig. 6). Dos defectos puntuales intrínsecos son las vacancias (i.e., un sitio en la red con un átomo faltante) y los defectos intersticiales (i.e., un átomo insertado en un espacio (intersticio) entre los sitio de la estructura cristalina. Una vacancia aislada en la red se denomina defecto *Schottky* y una vacancia asociada a un par de defectos intersticiales se refiere con defecto *Frenkel*. Normalmente el átomo faltante en el caso de un defecto *Schottky* ha migrado de la superficie del cristal, o bien, está atrapado en un defecto extendido tal como una dislocación.

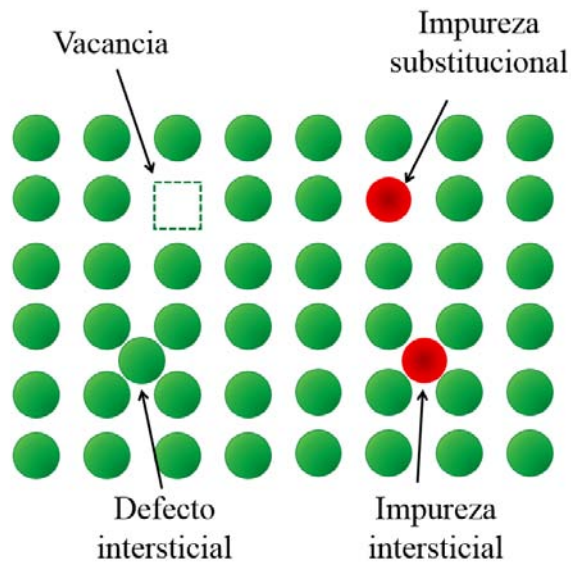


Fig. 6. Defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos.

II.5.- Luminiscencia y fósforos.

Todas las fuentes de luz artificial implican la conversión de alguna forma de energía en radiación electromagnética. Considerada esta conversión como un proceso físico a nivel atómico, la excitación y subsiguiente regreso al estado basal de los electrones que forman parte de átomos o moléculas, es el proceso más empleado para la generación de luz en las fuentes artificiales. Actualmente los fósforos son usados en lámparas fluorescentes, paneles planos electroluminiscentes, pantallas de rayos-X, convertidores infrarrojo a visible, pantallas fluorescentes en microscopios electrónicos, televisiones a color entre otras [50,51,52]. El fenómeno de luminiscencia en sólidos se lleva a cabo cuando los electrones de un estado estable de más baja energía (estado base) son excitados hacia un estado de mayor

energía, por alguna fuente de energía externa, de tal manera que cuando estos electrones regresan a su estado base liberan el exceso de energía en forma de luz (Fig. 7) [53].

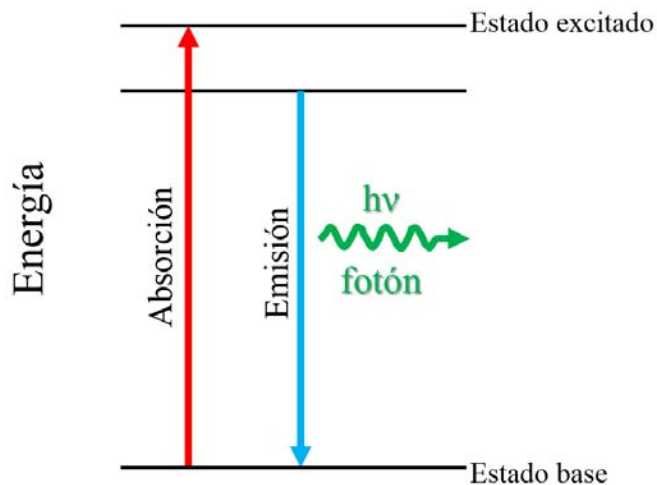


Fig. 7. Fenómeno de luminiscencia.

La frecuencia de la radiación emitida, correspondiente a una línea espectral con una longitud de onda característica, λ , está dada por la relación de Planck:

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre los dos estados, ν es la frecuencia, λ la longitud de onda, c la velocidad de la luz ($c=2.998 \times 10^8$ m/s) y h es la constante de Planck ($h=6.626 \times 10^{-34}$ J·s). La luz emitida tiene una longitud de onda mayor que la radiación de excitación, es decir, no se trata de un fenómeno óptico de difracción o reflexión de la luz. De esta manera, el proceso de emisión ocurre desde el punto de mínima energía en el estado excitado. Como consecuencia de lo anterior, se espera que la longitud de onda de emisión sea más grande comparada con la longitud de onda de absorción (Fig. 8). Este comportamiento es bien conocido y se conoce como el desplazamiento de *Stokes* [54].

Un material o sólido luminiscente, también denominado fósforo, consiste generalmente en una red cristalina anfitrión y un activador, llamado también centro luminiscente y es capaz de convertir cierto tipo de energía en radiación electromagnética visible. La radiación electromagnética conocida como luminiscencia se encuentra en la región visible del espectro electromagnético, además del infrarrojo y ultravioleta cercano (Fig. 9).

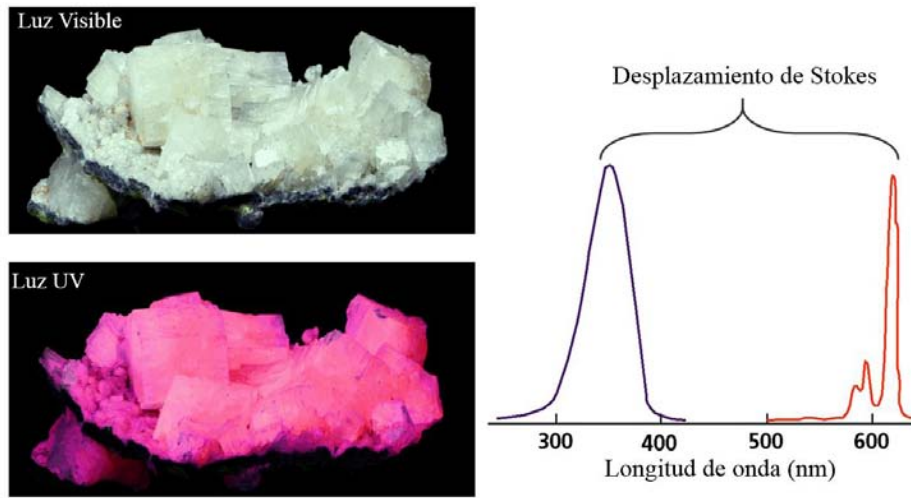


Fig. 8. Desplazamiento de Stokes.

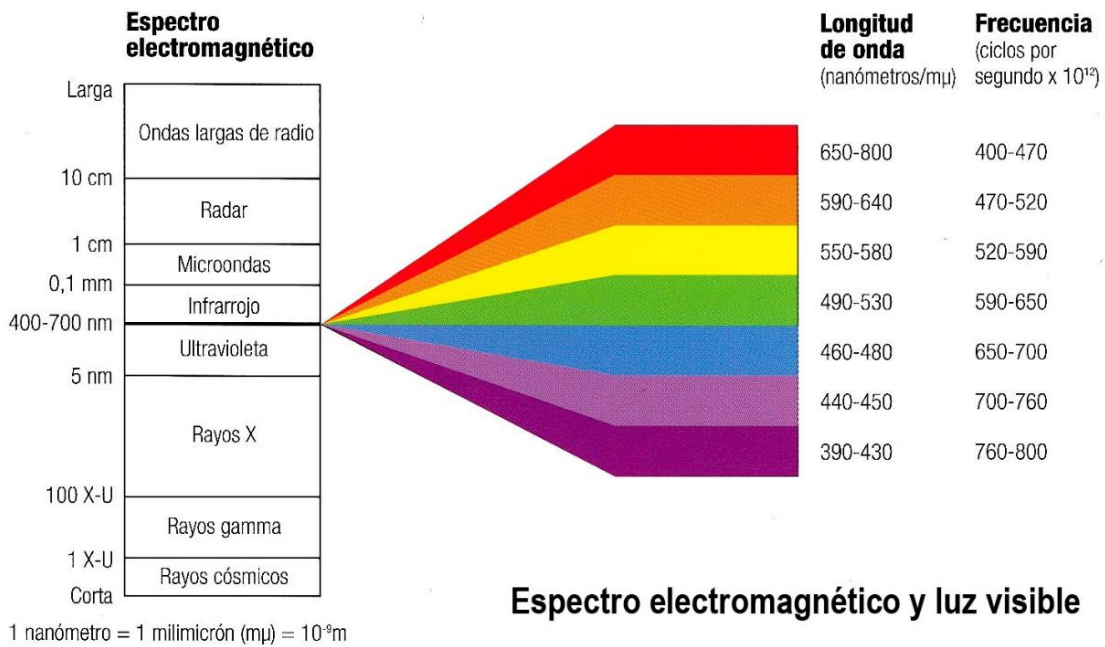


Fig. 9. Espectro electromagnético.

La excitación de electrones puede ser debido a la absorción de energía de una fuente externa (partículas de alta energía, otros electrones, fotones, o incluso los campos eléctricos externos), o también debida a la transferencia de energía dentro de la muestra de fósforo [55].

En general, el proceso de luminiscencia puede ser dividido en: absorción de energía, transferencia de energía y emisión. La absorción de energía no necesariamente tiene que

llevarse a cabo en un ion activador, sino que también puede ocurrir en cualquier lugar de la red cristalina. Esto implica que es necesario transferir la energía absorbida al centro luminiscente para que pueda ocurrir la emisión. La migración de la energía absorbida por la red cristalina puede tomar lugar por los siguientes procesos: [56]

- Migración de carga eléctrica (electrones, huecos)
- Migración de excitones
- Resonancia entre átomos
- Reabsorción de fotones emitidos por otro ión activador o sensibilizador.

El fenómeno de transferencia de carga (CT), por sus siglas en inglés, puede afectar las propiedades luminiscentes del material, ya que la energía absorbida puede migrar a la superficie o hacia defectos cristalinos. Las propiedades luminiscentes son sensibles a la estructura cristalina, a varios tipos de imperfecciones en la red cristalina y a impurezas del sólido. En función del tipo de excitación, los procesos luminiscentes son nombrados de la siguiente forma:

Tabla II. Tipos de luminiscencia.

<i>Proceso luminiscente</i>	<i>Fuente de excitación</i>
<i>Fotoluminiscencia.</i>	electromagnética
<i>Catodoluminiscencia.</i>	bombardeo electrónico
<i>Electroluminiscencia</i>	corriente eléctrica
<i>Quimioluminiscencia</i>	reacción química
<i>triboluminiscencia</i>	energía mecánica
<i>Sonoluminiscencia</i>	ondas sonoras

Otra distinción se hace comúnmente entre fluorescencia y fosforescencia, al considerar el tiempo que tarda la emisión de fotones, después de la excitación. Cuando la emisión de fotones es debido a una transición directa de un estado excitado a uno fundamental, durante un tiempo próximo a 10^{-8} s, la luminiscencia es llamada fluorescencia. La luminiscencia que persiste una vez que la excitación ha sido detenida es llamada fosforescencia. La emisión puede persistir desde 10^{-7} s hasta horas en los fósforos de larga persistencia.

La luminiscencia entre los fósforos tradicionales y semiconductores puede distinguirse principalmente debido a la transferencia de energía (excitación en los fósforos) o a mecanismos de recombinación de portadores de carga (en semiconductores), sin embargo esta distinción no aplica en todos los casos [28]. El principal obstáculo para el desarrollo de nuevos fósforos es que, a pesar de los avances en la física del estado sólido, se sabe poco acerca de la ciencia de los materiales de estas sustancias, por lo que la investigación de fósforos es de carácter más empírico.

II.6 Impurificación con iones de tierras raras (lantánidos).

Los iones de tierras raras tienen la configuración electrónica $[\text{Xe}]^{54}6s^24f^n$. Los orbitales externos 5s, 5p y 6s se llenan antes que el orbital $4f^n$, siendo n el número de electrones de la tierra rara. En la medida que la capa $4f^n$ se va llenando de electrones, aparecen las siguientes interacciones entre éstos [57]:

- Interacción electrónica
- Interacción de intercambio o correlación espín-órbita
- Efecto del campo cristalino

Como se mencionó anteriormente, los centros luminiscentes o iones activadores son impurezas incorporadas intencionalmente a la red anfitrión. En este apartado se discutirá la emisión de luz de fósforos que contienen iones de elementos de tierras raras como iones activadores. Las tierras raras son los llamados elementos lantánidos y se caracterizan por presentar transiciones electrónicas entre sus orbitales f, propiedad que permite que se presente una alta densidad de niveles de energía disponibles para que ocurra la absorción y excitación en un amplio intervalo del espectro electromagnético en la región UV, visible e IR [58].

Los iones activadores poseen niveles de energía que pueden ser ocupados por excitación directa, o indirectamente por transferencia de energía y, como se ha dicho, son los responsables de que ocurra la luminiscencia. Hay tres tipos de transición electrónica propios de los iones de tierras raras, los de transiciones permitidas y los de transiciones prohibidas, siendo ambos casos transiciones dipolo-eléctrico y los de transiciones por transferencia de carga. Estos son discutidos a continuación.

II.6.1 Transiciones electrónicas $f-f$.

Muchos fósforos contienen iones activadores de tierras raras trivalentes que exhiben espectros de emisión compuestos de picos estrechos debido a las transiciones electrónicas $f-f$. La agudeza de las líneas de emisión resulta del hecho de que las transiciones tienen lugar entre los orbitales f que no son muy sensibles al entorno del ion de lantánido, ya que son apantallados por electrones de orbitales $5s$ y $5p$. Los electrones f , al estar bien protegidos del ambiente químico conservan su carácter atómico. Los niveles de energía de los estados que surgen de las configuraciones del electrón $4f$ de iones de tierras raras trivalentes fueron reportados originalmente por *Dieke* [27] y refinado por *Carnall et al.* [59], y estos se muestran en la Fig. 10. Para la interacción electrónica se toma en cuenta el momento angular total de los electrones (L):

$$L = \sum_i l_i \quad (3)$$

Y la suma total de los espines (S):

$$S = \sum_i s_i \quad (4)$$

para dar como resultado el número de funciones de onda $2S+1$ denominada multiplicidad. Cuando $S=0$ se llama estado singulete, $S=1/2$ doblete, $S=1$ triplete, etc.

La interacción espín-órbita está relacionada con el acoplamiento entre los momentos magnéticos del espín y órbita de los electrones en el orbital, mediante el momento angular total en forma vectorial:

$$J = |L + S| \quad (5)$$

Entonces la nomenclatura de los niveles energéticos de las tierras raras se denota usando el término:

$${}^{2S+1}L_J \quad (6)$$

A esta ecuación se le conoce como el acoplamiento Russell-Saunders. Ahora bien, las transiciones electrónicas están gobernadas por reglas de selección que establecen las transiciones permitidas entre distintos orbitales, y no permitidas entre orbitales iguales.

En las tierras raras las reglas se pueden relajar debido al traslape de las funciones de onda, promovido por el campo cristalino de la red anfitrión lo que ocasiona, una violación de la regla de selección, y por lo tanto, es posible observar transiciones electrónicas que inicialmente son prohibidas fuera de estas condiciones [53].

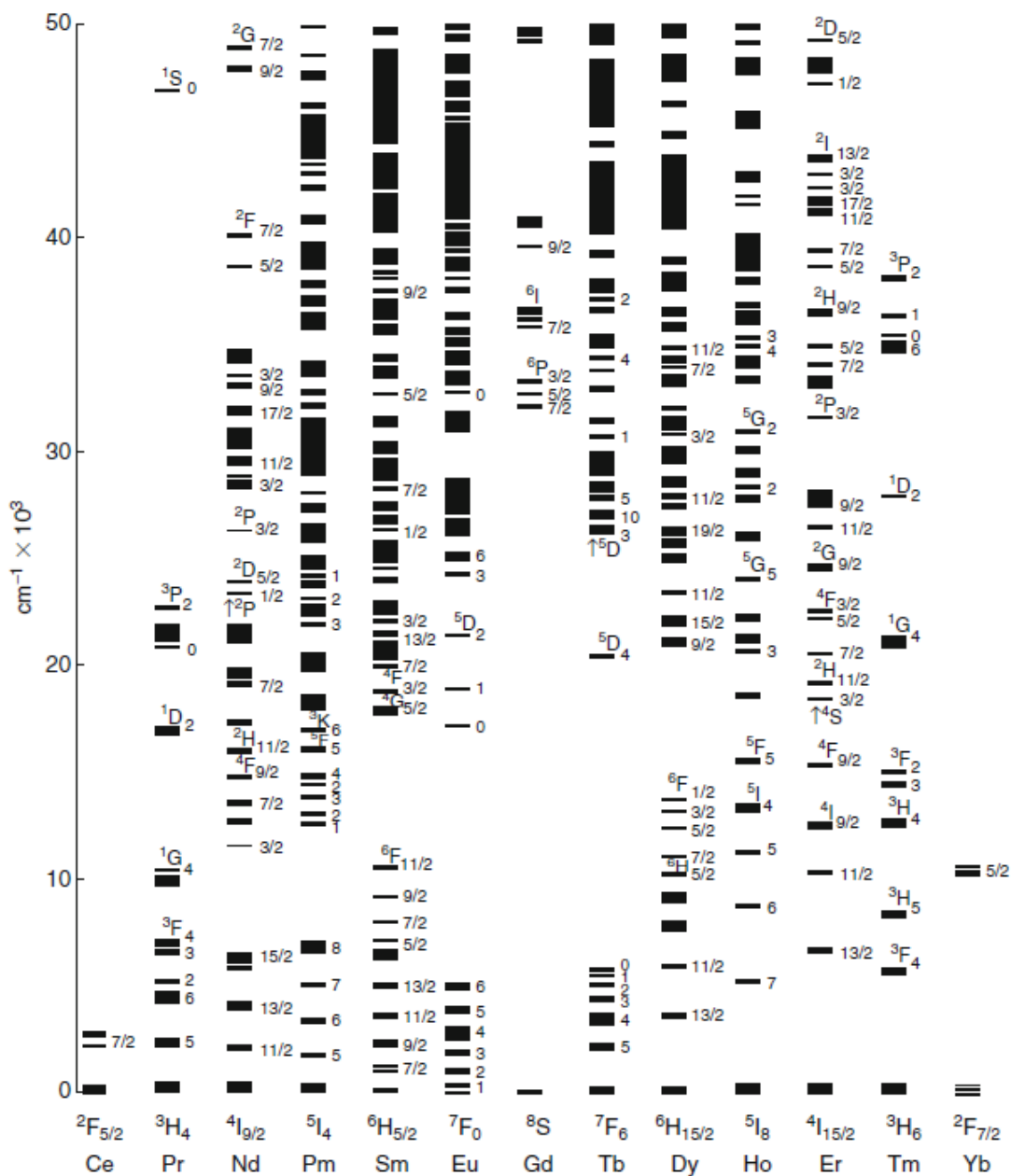


Fig. 10. Diagrama de Dieke. En él se muestran los niveles de energía de los iones trivalentes de elementos de tierras raras que surgen de las configuraciones electrónicas $4f^n$.

II.6.2 Transiciones electrónicas $d-f$.

Las transiciones interconfiguracionales $5d \rightarrow 4f$ son permitidas por la regla de selección de *Laporte*. Esta regla establece que las transiciones de orbitales del mismo subnivel (p-p, d-d) están prohibidas, ya que dichos orbitales tienen la misma paridad.



Tales transiciones son observables en iones de tierras raras que pueden ser oxidados fácilmente, como los iones divalentes Sm^{2+} , Eu^{2+} , y Yb^{2+} , y los iones trivalente Ce^{3+} , Pr^{3+} , y Tb^{3+} . Estas bandas de emisión son amplias y sus posiciones de longitud de onda son muy sensibles al ambiente de los iones activadores en la red anfitrión, a diferencia de las líneas de emisión debido a transiciones 4f-4f. Esto es porque los orbitales 5d son mucho más sensibles a los alrededores de los iones de tierras raras que los orbitales 4f. Las transiciones de dipolo eléctrico tienen lugar entre niveles de energía con diferente paridad.

Ejemplos de transiciones permitidas:

- (i) transición $s \leftrightarrow p$ (electrón atrapado en una vacancia aniónica), Tl^0 .
- (ii) transición $s^2 \leftrightarrow sp$, por ejemplo, en Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} .
- (iii) transición $f \leftrightarrow d$, por ejemplo, en Eu^{2+} , Ce^{3+} .

II.6.3 Transiciones electrónicas por transferencia de carga.

Las transiciones de transferencia de carga son también ópticamente permitidas y dan lugar a bandas de absorción anchas. Tales transiciones se observan en iones de tierras raras que son fácilmente reducidos, por ejemplo, iones tetravalentes como Ce^{+4} , Pr^{+4} , y Tb^{+4} , y trivalentes como Sm^{+3} , Eu^{+3} , y Yb^{+3} [60].

II.6.4 Iones Eu^{+2} , Eu^{+3} e Yb^{+2} , Yb^{+3} como impurezas.

Entre los elementos de tierras raras, el europio es un dopante excepcional, ya que puede existir tanto en estados divalente y trivalente [61]. El comportamiento como centros emisores de los iones Eu^{+3} y Eu^{+2} presenta características muy diferentes, como se ilustra por los diagramas de niveles de energía presentados en la Fig. 11.

El ión Yb^{3+} tiene varias ventajas en comparación con otros iones de tierras raras debido a su simple esquema de nivel de energía, constituido de sólo dos niveles, $^2F_{5/2}$ y $^2F_{7/2}$ [27]. Se sabe que los iones de Yb^{+3} son altamente sensibles a la coordinación del sitio de activador debido a que tienen una sección transversal de absorción grande [62].

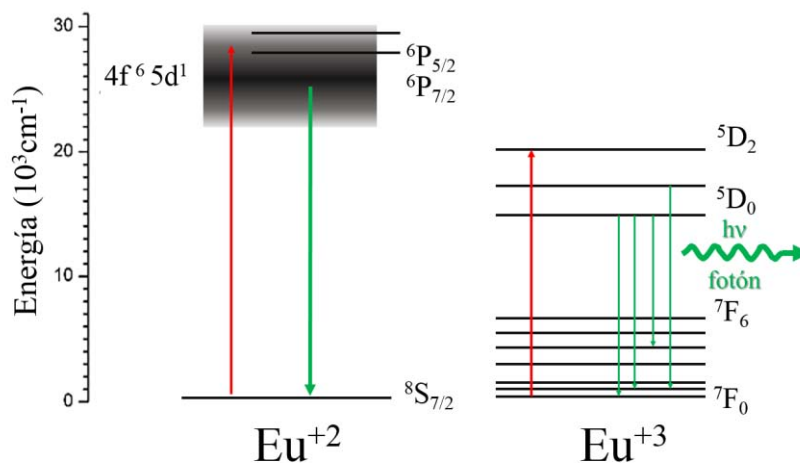


Fig. 11. Diagrama simplificado de las transiciones de los iones Eu^{+2} y Eu^{+3} .

Los iones Yb^{+2} se investigaron por primera vez en haluros de metales alcalinotérreos y los haluros alcalinos y recientemente en fluoruros y óxidos [63], sin embargo estudios a profundidad sobre la luminiscencia son escasos, ya que en la literatura al hablar de impurificación con iones de Yb primordialmente se considera a los iones Yb^{+3} .

II.7 Luminiscencia en fósforos de apatitas impurificadas con tierras raras.

Como ya se ha mencionado en las secciones anteriores, el estado iónico de las tierras raras en la HAp puede verse alterado por el entorno atómico de la matriz cerámica. Recientes resultados de *Graeve et al.* [64] de fotoluminiscencia en HAp:Eu y en Ca-D HAp:Eu mostraron que el estado de oxidación Eu^{3+} predomina en la HAp:Eu $[\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$, mientras que el Eu^{2+} ocurre en la Ca-D HAp:Eu $[\text{Ca}_{9-x}\text{Eu}_x\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}]$. Este efecto es producido por la desestabilización estructural de la CaD-HAp generada por las vacantes de Ca, que limita la oxidación del Eu a 2^+ . Estos resultados revelan que el control de los defectos cristalinos permite optimizar las propiedades luminiscentes de HAp dopada con tierras raras. La impurificación de la HAp con tierras raras presenta un especial interés debido a su potencial uso como sondas fluorescentes durante los tratamientos médicos, debido a sus excelentes propiedades luminiscentes. La impurificación con las tierras raras posibilita alterar también gradualmente la tensión mecánica de la red cristalina, dependiendo del radio iónico de la impureza a sustituir, e influir así en la morfología micro- o nano cristalina de la HAp durante su síntesis. Hui y Wang [65] recientemente reportaron para HAp codopadas

con Eu^{3+} y F- (F-HAp:Eu) una variación en la morfología de nanobastones a nanoestructuras con forma de arroz debido al aumento de la razón de intercambio iónico Eu:Ca de 0:0 hasta 5:95 produce. Así mismo, han reportado que la disminución del radio iónico de la impureza reduce la longitud y diámetro de las nanoestructuras con forma de arroz de F-HAp en aproximadamente la mitad, al reemplazar el Tb por Ce en una razón Tb:Ca de 5:95. Yasukawa *et. al.* reportan que con el aumento de la concentración de iones de tierras raras, las partículas disminuyen su tamaño gradualmente [66]. La cristalinidad de las partículas fue alterada, lo que corresponde con la variación de su tamaño. El estado iónico de las tierras raras en la HAp puede verse alterado por el entorno atómico de la matriz cerámica. Cabe destacar que la mayoría de los autores reportan síntesis de HAp:X considerando la incorporación de sólo iones de tierras raras con estado de oxidación $+3$. Sin embargo la posibilidad de tener incorporación de más de uno de los cationes es una posibilidad que se debe de tomar en cuenta y confirmar por técnicas como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

II.8 Caracterización de fósforos por Catodoluminiscencia (CL).

La catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM) es una técnica muy eficiente para determinar las propiedades ópticas asociadas a defectos cristalinos en diversos materiales luminiscentes. Debido a que se acopla a un SEM, se pueden estudiar tales propiedades de forma local en micro y nanoestructuras independientes, además porque posee una alta resolución espacial de la señal óptica. Esta técnica permite adquirir imágenes de CL (pancromáticas y monocromáticas) para determinar la distribución espacial de la luminiscencia, y espectros de intensidad CL que permiten identificar las energías de emisión radiativa. Particularmente, bajo condiciones de excitación de baja corriente del haz de electrones esta técnica es muy sensible para determinar la luminiscencia asociada a defectos cristalinos. Aunque los fósforos son materiales ideales para los estudios de catodoluminiscencia, pocas investigaciones reportan microcaracterización CL usando técnicas de microscopía electrónica. Un ejemplo aplicado de la catodoluminiscencia como técnica de caracterización es el estudio de *Richards et. al.*, en el que una mezcla de fósforos que emiten los colores primarios se utiliza para dar una luz blanca con un tono preferencial variando las proporciones de fósforos en la mezcla. En este caso, ya que las partículas de

fósforo individuales producen espectros de emisión de banda estrecha, los componentes de la mezcla pueden ser fácilmente identificados a partir de mediciones CL. En estos casos, los espectros de CL proporcionan un medio más fiable de identificación que el análisis de rayos X [67].

II.9.- Hipótesis

Con base en la revisión bibliográfica, se ha observado que la hidroxiapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, resulta ser una adecuada red anfitrión para incorporar iones de tierras raras que actúen como iones activadores para producir luminiscencia. De acuerdo a lo anterior, se propone la siguiente hipótesis de investigación:

Mediante la optimización de un proceso de síntesis por combustión, podrían sintetizarse polvos de hidroxiapatita nanoestructurada impurificados con iones de Eu^{+2} , Eu^{+3} , y de Yb^{+2} e Yb^{+3} , controlando su morfología al variar los parámetros de la reacción. La presencia y distribución de tales iones podría determinarse por la técnica de catodoluminiscencia.

II.10.- Objetivo general

Sintetizar nanoestructuras de HAp impurificadas con Eu e Yb para determinar su estado de oxidación y la distribución espacial de su luminiscencia usando la técnica de catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido.

II.10.1.- Objetivos específicos

- I. Determinar los mecanismos químicos que controlan la síntesis por combustión de nano-partículas luminiscentes de HAp.
- II. Cuantificar las concentraciones de iones luminiscentes con estados de oxidación 2+ y 3+. Estudiar la distribución de cada ión de acuerdo a la luminiscencia que exhiben.
- III. Determinar las propiedades luminiscentes de las nanopartículas de HAp y valorar cómo estas se ven afectadas por el ajuste de pH en las soluciones precursoras.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describe el proceso de síntesis de nanopartículas de HAp impurificada con iones de $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$ e $\text{Yb}^{+2}/\text{Yb}^{+3}$ a diferente pH de solución, usando el método de combustión en solución. Se presenta además un esquema del tratamiento térmico aplicado posteriormente a las muestras sintetizadas. La nomenclatura utilizada para identificar las muestras de hidroxiapatita impurificada se ilustra en las tablas III y IV enumerando las 8 muestras descritas en esta tesis.

Tabla III. Nomenclatura de muestras.

nomenclatura	abreviatura	características
<i>Simple combustion</i>	SC	material sintetizado sin alterar el pH de la solución precursora
<i>pH adjusted</i>	pH	material sintetizado donde el pH de la solución precursora se ajustó a 4
<i>as-synthesized</i>	As-synth	material tal como se sintetizó
<i>heat treated</i>	HT	material tratado térmicamente en oxígeno

Tabla IV. Muestras de hidroxiapatita caracterizadas en este proyecto.

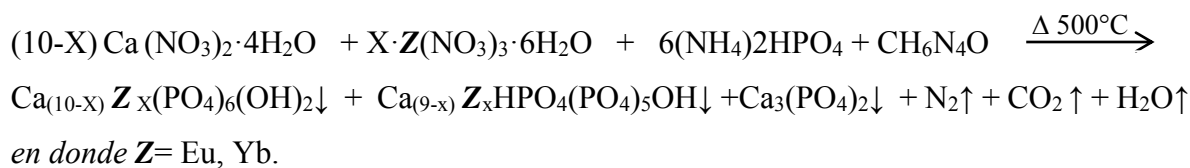
nombre de la muestra	método de síntesis	estado	Impureza
HAp:Eu (SC) as-synth	(SC)	As-synth	Eu
HAp:Eu (SC) HT	(SC)	HT	Eu
HAp:Eu (pH) as-synth	(pH)	As-synth	Eu
HAp:Eu (pH) HT	(pH)	HT	Eu
HAp:Yb (SC) as-synth	(SC)	As-synth	Yb
HAp:Yb (SC) HT	(SC)	HT	Yb
HAp:Yb (pH) as-synth	(pH)	As-synth	Yb
HAp:Yb (pH) HT	(pH)	HT	Yb

En el Apéndice I se muestran a detalle los cálculos estequiométricos de las síntesis. Los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas para obtener resultados de morfología, estructura cristalina, composición, propiedades luminiscentes de los materiales sintetizados en este proyecto se explican en el Apéndice III.

III.1 Síntesis de hidroxiapatita impurificada con europio e iterbio, $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ HAp:Eu y $\text{Ca}_{10-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ HAp:Yb por el método de combustión a diferentes pH's.

En este proyecto de investigación se sintetizaron polvos de hidroxiapatita dopada con europio [$\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, razón Ca:Eu de 5%] e iterbio $\text{Ca}_{10-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, razón Ca:Yb de 5%] por el método de combustión, ajustando el pH de las soluciones a distintos valores. Los reactivos de la síntesis fueron nitrato de europio hexahidratado, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar, 15290), nitrato de iterbio pentahidratado, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Alfa Aesar, 12901), nitrato de calcio tetrahidratado, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Alfa Aesar, A16645), fosfato diamónico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (98%, Alfa Aesar, Ward Hill, 11597), y carbohidrazida $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ (97%, Alfa Aesar, Ward Hill, 10179538). Para preparar las muestras etiquetadas como (SC), se disolvieron los reactivos de Ca y Eu, en agua desionizada hasta tener una solución 1.00 M, y se preparó otra solución de fosfato diamónico 0.67 M. La solución de Ca/Eu se añadió en forma de goteo a la solución de fosfato bajo agitación vigorosa y constante, manteniendo en todo momento la relación estequiométrica de $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{P}=1.67$. Posteriormente, se agregaron 3.0946 g de carbohidrazida a la solución precursora de HAp. Para las muestras con ajuste de pH, etiquetadas como (pH), el pH de la solución de Ca, P y Eu fue fijado a un valor de 4 antes de adicionar la carbohidrazida, usando para ello HNO_3 concentrado. Las mezclas resultantes fueron colocadas en un recipiente de cristalización e introducidas en un horno precalentado a 500°C donde se mantuvieron hasta que se llevó a cabo la combustión, en aproximadamente 7 minutos (fig. 12). Una parte de las muestras obtenidas fue transferida a una canoa de alúmina e introducida en un horno tubular (Figura 13) para ser tratadas térmicamente a 600°C por 4 h, usando un flujo de O_2 (99.99%) de 4 ml/min (fig. 13). Para las muestras de hidroxiapatita dopada con iterbio, se llevó a cabo el mismo procedimiento, usando nitrato de iterbio como fuente de impureza.

La reacción en esta síntesis es la siguiente:



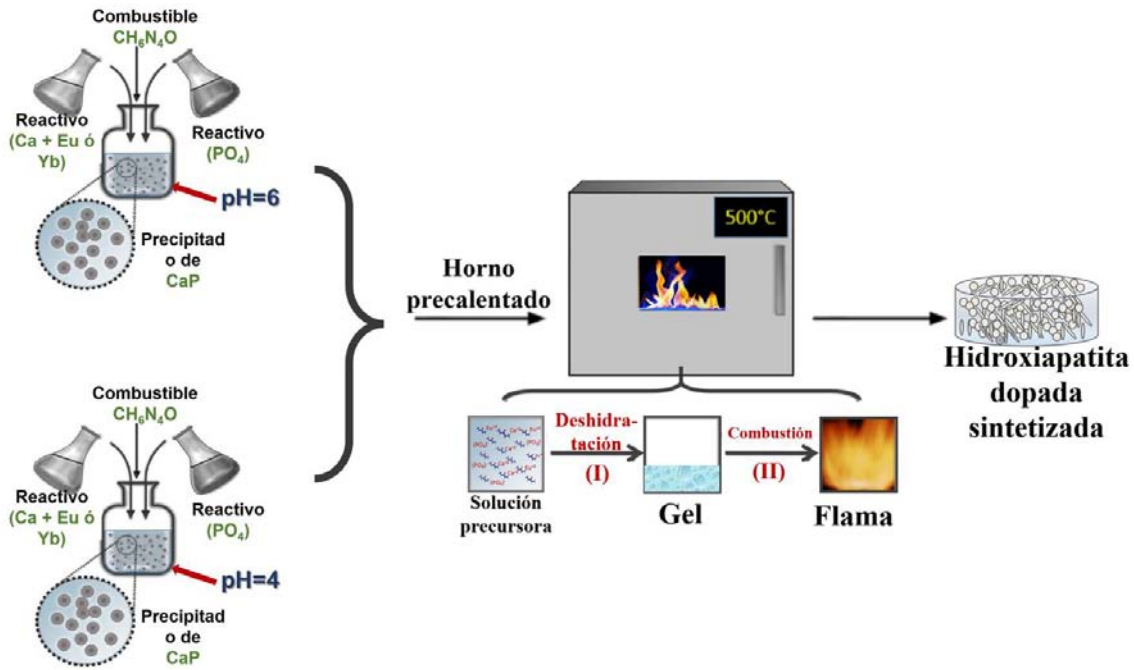


Fig. 12. Diagrama síntesis por combustión.

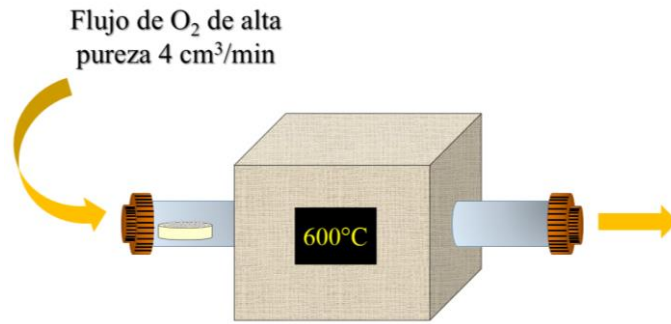


Fig. 13. Tratamiento térmico en atmósfera oxidante.

III.2. Catodoluminiscencia en el microscopio electrónico de barrido.

La técnica de catodoluminiscencia (CL) en un SEM proporciona la posibilidad de observar la distribución espacial de los centros luminiscentes de una muestra. En los semiconductores por ejemplo, la resolución espacial de la CL, está determinada por el tamaño del volumen de generación de los pares electrón-hueco, por la longitud de difusión de los portadores minoritarios del material y también por el diámetro del haz de electrones incidente (fig. 14).

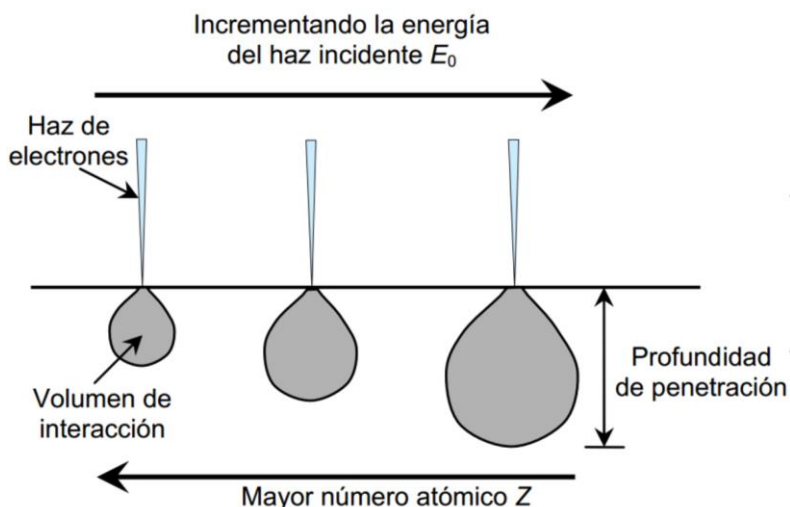


Fig. 14. Dependencia del volumen de interacción con la energía del haz E_0 y con el número atómico Z .

En general, la catodoluminiscencia (CL), se divide en microscopía y espectroscopía. En la primera, se pueden visualizar imágenes o mapas luminiscentes; en la segunda, puede obtenerse un espectro correspondiente a un área seleccionada de la muestra. La CL ofrece un método de caracterización relativamente “no destructivo” y sin contacto de materiales luminiscentes. Las propiedades luminiscentes de fósforos bajo la excitación del haz de electrones son usualmente analizadas con un sistema relativamente simple, el cual contiene un cañón de electrones, un fotomultiplicador, un osciloscopio y un microscopio óptico. La señal CL proviene de un volumen cercano a la superficie del material que es donde los electrones incidentes disipan su energía. Este volumen, en el que tiene lugar la disipación, se conoce como volumen de generación, tal como se ilustra en la figura 14, y su forma depende del número atómico del material (Z): forma de “pera” para Z pequeño, aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$, y semiesférico para Z mayores [28].

La espectroscopía de CL y las imágenes monocromáticas-CL permiten identificar a los centros de recombinación radiativos y su comportamiento (saturación de sus estados, atrapamiento de portadores, etc.) al variar las condiciones de observación tales como la temperatura, densidad de excitación, etc. [68] El análisis mediante CL en un SEM proporciona, por tanto, la posibilidad de observar con buena resolución la distribución espacial de los centros luminiscentes de una muestra. Esta resolución espacial de la CL, como se ha mostrado, está determinada por el tamaño del volumen de generación de los pares

electrón-hueco, por la longitud de difusión de los portadores minoritarios del material y también por el diámetro del haz de electrones incidente. Todas las técnicas de luminiscencia convencionales operan mediante la creación de pares electrón-hueco a través de alguna fuente de excitación externa, que posteriormente se recombinan para producir un fotón de energía característica.

III.3 Sistema experimental empleado.

En este trabajo las medidas de catodoluminiscencia (CL) se llevaron a cabo en dos microscopios de barrido (SEM). El equipo para realizar medidas en el rango ultravioleta-visible (UV-Vis) fue un SEM JEOL JIB-4500 (figs. 15 y 16), equipado con un Tubo Fotomultiplicador Alta Sensibilidad (HSPMT, por sus siglas en inglés), cuya sensibilidad de detección efectiva se encuentra en un rango de 200 a 800nm (espectro UV-Vis.).



Fig. 15. Microscopio electrónico de barrido JEOL-JIB-4500 y su sistema de catodoluminiscencia Gatan-MonoCL4.



Fig. 16. Cámara interna del SEM JEOL-JIB-4500.

A) haz de electrones, B) sonda de catodoluminiscencia, C) portamuestras de aluminio, D) sonda de EDS, E) detector de electrones secundarios.

Para realizar las medidas de emisión en el espectro Infrarrojo se llevaron a cabo en un SEM JEOL JSM-5300 (Fig. 17), adaptado con un monocromador SPEX 3401-E, un detector tipo fotomultiplicador marca Hamamatsu modelo R928, cuyo rango sensible es de 200 – 800 nm (espectro UV) y un fotodiodo G6126 de InGaAs termoelectricamente enfriado, con rango sensible localizado en 0.9 - 1.8 μm (espectro NIR). En el Ap. II se encuentra la información de la respuesta espectral de los detectores de CL UV-vis e IR. Para adquirir espectros en el rango visible e infrarrojo se utilizaron rejillas de difracción de 1200 y 600 líneas/mm, respectivamente. En ambos microscopios se utilizó una energía del haz de electrones de 15 keV, como fuente de excitación para la producción de la señal de CL. Tanto los espectros de CL para el rango UV-Vis como los espectros IR se adquirieron a temperatura ambiente (25 °C). En la figura 18 se presenta el diagrama simplificado del sistema de catodoluminiscencia adaptado al SEM JEOL-JSM-5300, donde el sistema de colección de luz se compone por una fibra óptica que colecta la luz al monocromador. El camino óptico de dicho monocromador es 0.3 m y en su interior se sitúa una rejilla de difracción de 600 líneas/mm.

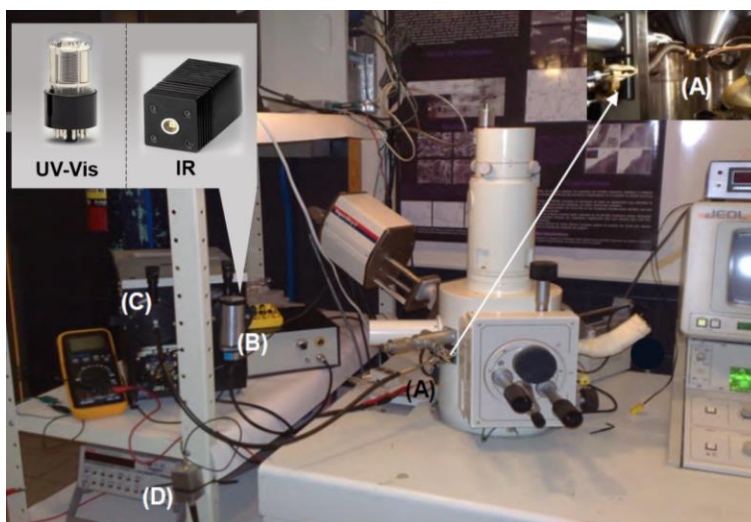


Fig. 17. Microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM-5300 y sistema de CL adaptado al SEM para la adquisición de imágenes y espectros. (A) fibra óptica, (B) fotomultiplicador y fotodiodo de InGaAs, (C) monocromador, y (D) amplificador de corriente*.

*Fuente original [69]

El fotodiodo de InGaAs se encuentra también adaptado al monocromador y funciona como detector de señal IR. La señal generada por éste detector se amplificó usando un amplificador de corriente con el fin poder generar espectros o imágenes de CL.

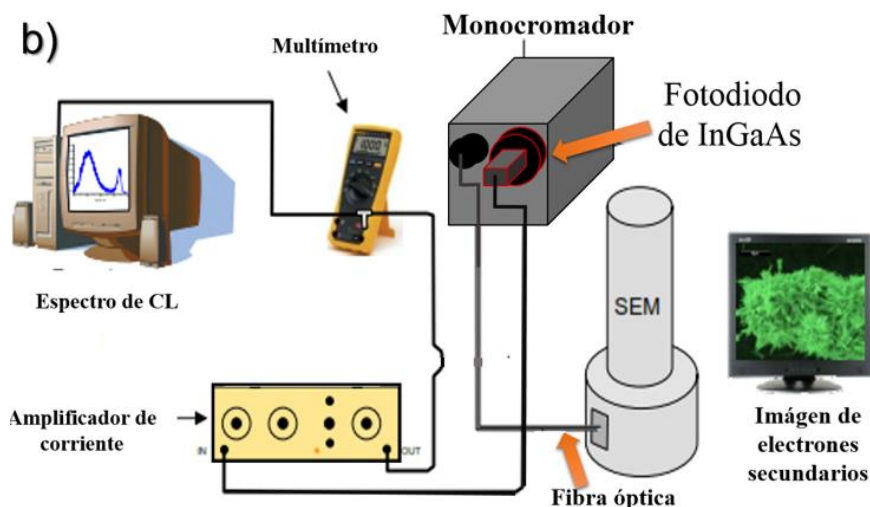


Fig. 18. Configuración del sistema de adquisición de la señal de catodoluminiscencia para espectros e imágenes del JEOL-JSM-5300*.

*Fuente original [70]

La Fig. 19 muestra un esquema del sistema de adquisición de espectros e imágenes de CL en el rango ultravioleta-visible, adaptado al SEM JIB 4500, cuyos elementos se describen a continuación.

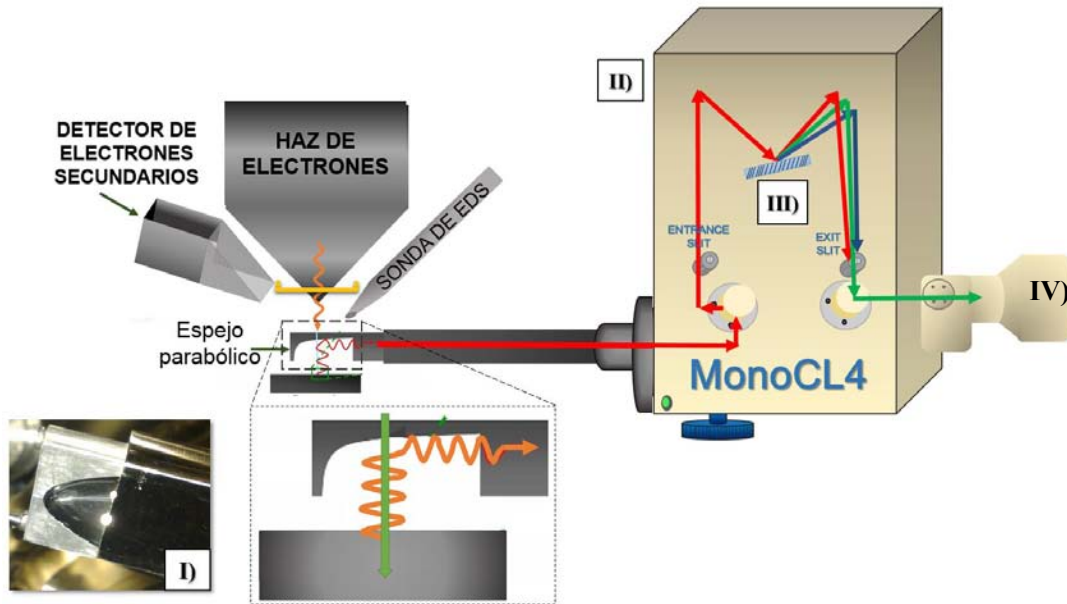


Fig. 19 Ilustración esquemática de espejo parabólico y recorrido de la luz en el monocromador.

I) Espejo colector de luz.

El sistema Gatan MonoCL4 utiliza un espejo parabólico retráctil recubierto con una película de diamante, que posee un orificio de 1 mm en el centro del espejo el cual permite el paso del haz de electrones. En la figura 19 I) se muestra una fotografía real del espejo colector de luz. Cuando la región de emisión de CL de la muestra se posiciona en el punto focal del espejo, la luz se transporta por una fibra óptica hacia un monocromador.

II) Monocromador.

Este se encuentra montado directamente a la cámara del microscopio. Una ilustración esquemática de la trayectoria de la luz monocromática se muestra en la Figura 19. El monocromador cuenta con un camino óptico del 0.3 m y una precisión de 0.2 nm.

(III) Rejillas de Difracción

La rejilla de difracción es un componente óptico vital en un espectrómetro y se utiliza para dispersar la luz espectralmente. El monocromador MonoCL4 contiene una rejilla de 1200 líneas/mm.

(IV) Fotomultiplicador de alta sensibilidad (HSPTM)

Este tubo fotomultiplicador rango visible (200-800 nm) posee una sensibilidad sobresaliente en un amplio intervalo de longitud de onda y ofrece un mejor rendimiento de ruido sobre los tubos estándar.

CAPÍTULO IV

HIDROXIAPATITA IMPURIFICADA CON EUROPIO (HAp:Eu⁺³/Eu⁺²)

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización cristalina, morfológica, composición química y propiedades luminiscentes de las muestras de HAp impurificada con Europio. Los resultados se describen y discuten de acuerdo a la ruta de síntesis utilizada, esto es, por combustión simple (SC) y por combustión controlando el pH de los reactantes (pH). Las propiedades de estas muestras de HAp se comparan con las observadas después de aplicar un tratamiento térmico a 600 °C en una atmósfera de O₂. En este capítulo además se estudian las propiedades de una muestra de HAp:Eu preparada por un método de precipitación convencional [37]. Estas propiedades nos permitieron precisar el papel que juega la carbohidrazida en la generación de las fases cristalinas de los polvos sintetizados. Los resultados de catodoluminiscencia (CL) nos permitieron determinar tanto la distribución espacial de los iones de Eu²⁺ y Eu³⁺ en los cristalitos de la muestra pH- HAp:Eu, así como las energías de emisión de estos iones.

IV.1.- Condiciones de caracterización.

La estructura cristalina y de fase de todas las muestras se determinó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro de rayos X, Bruker D2 Phaser, usando radiación CuK α y un tamaño de paso de 0.01° sobre el rango 2θ de 20 – 80 grados. La morfología de los polvos fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo JEOL JIB-4500, equipado con un filamento de LaB₆, montando los polvos en cinta de grafito y operando el sistema a 15 keV.

Tabla V. Técnicas de caracterización y equipos utilizados para su medición.

	Equipo	Acrónimo	Modelo
1	Difracción de rayos-X	DRX	Difractómetro Bruker D2 Phaser X-ray
2	Microscopio Electrónico de Barrido	SEM	SEM JEOL JIB-4500
3	Espectroscopia de energía dispersada de rayos-X	EDS	SEM JEOL JIB-4500
4	Espectroscopia de fotoelectrones por rayos-X	XPS	SPECS systemPHOIBOS WAL analyzer
5	Microscopio Electrónico de Transmisión	TEM	STEM, JEOL JEM-2100F
6	Fotoluminiscencia	PL	Hitachi model F-7000 Xe Lamp
	Microscopio confocal para Fotoluminiscencia Láser	PL	Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800
7	Catodoluminiscencia espectro UV-Vis	CL UV-Vis	Gatan Mono CL4 system
8	Catodoluminiscencia espectro IR	CL IR	SEM JEOL JSM-5300 con monocromador SPEX 3401-E.

La composición química se determinó por la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) adaptada en el microscopio JEOL JIB-4500. Los espectros de fotoluminiscencia (PL) de emisión y excitación de las muestras de Eu fueron adquiridos a temperatura ambiente en un fluoro-espectrofotómetro Hitachi modelo F-7000, equipado con una lámpara de xenón. Los espectros de emisión de las muestras impurificadas con europio fueron obtenidos usando una longitud de onda de excitación de 325 nm mientras que los espectros de excitación fueron resultado del monitoreo de la emisión de Eu³⁺ centrada en 575 nm. Los espectros de emisión de las muestras de Yb se adquirieron con un microscopio confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 usando como fuente de excitación un láser de 330 nm de longitud de onda. El estado químico de las impurezas lantánidas se estudió por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), usando un sistema SPECS, que cuenta con un analizador PHOIBOS WAL, utilizando el filamento de Aluminio como fuente de electrones. Cada análisis de XPS de alta resolución se llevó a cabo realizando 300 barridos. Las imágenes de TEM se obtuvieron en un microscopio STEM JEOL JEM-2100F, para lo cual las muestras fueron diluidas en alcohol isopropílico y sometidas a ultrasonido durante 10 minutos para después ser montadas en rejillas de cobre tipo *C-lacey*.

IV.2.- HAp:Eu⁺³/Eu⁺² (SC) y (pH). Caracterización estructural, de composición y morfológica.

Se sabe que las técnicas de síntesis en húmedo para la preparación de HAp pueden dar lugar a mezclas de compuestos, ya que existe una superposición en las temperaturas de transformación para las diferentes fases [71, 72], entre las fases alternas a la HAp podemos encontrar la hidroxiapatita deficiente en calcio, Ca₉HPO₄(PO₄)₅OH (Ca-D HAp), *Whitlockita*, Ca₃(PO₄)₂ (β-TCP), pirofosfato de calcio Ca₂P₂O₇, entre otras. Sin embargo, la formación de la fase Ca-D HAp (PDF #046-0905) no puede identificarse claramente al observar que los picos de difracción que se encuentra a ángulos 2θ inferiores a los 60°, presentan superposición casi por completo con los picos de difracción de la estructura de la HAp (Fig. 20).

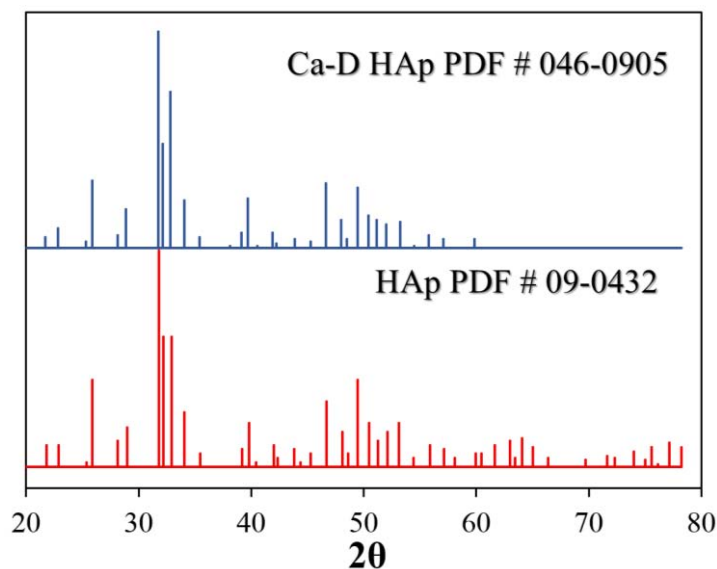


Fig. 20. Patrones de difracción de la HAp y Ca-D HAp.

Las medidas de difracción de rayos X (XRD), de las muestras de HAp:Eu (SC) y HAp:Eu (pH), antes y después del tratamiento térmico, muestran picos de difracción que corresponden a la estructura hexagonal de la HAp, como se puede observar en las curvas (a-d) de la Fig. 21. De acuerdo a la ficha consultada PDF #09-0432, (Ap. I) esta estructura posee parámetros de red: $a = b = 9.4 \text{ \AA}$ y $c = 6.8 \text{ \AA}$. Así mismo, estos resultados mostraron señales de baja intensidad para ángulos de difracción mayores a los 60°, lo que sugiere que en las muestras sintetizadas predominantemente se formó la fase HAp (PDF #09-0432). La fig. 21 también

muestra la formación de dos señales centradas alrededor de 31 y 35 grados (marcadas con *) que revelan la presencia de la fase β -TCP (PDF #06-0426), especialmente en las muestras (pH- HAp:Eu) en donde la señal situada alrededor de 31° aumenta en intensidad respecto a las muestras preparadas por combustión simple. En las curvas (c-d) correspondientes a las muestras (pH-HAp:Eu), se revela además una fase residual de pirofosfato de calcio, Ca₂P₂O₇ (marcada con & en Fig. 21), (PDF # 44-0762) a 26.5 y 29.5 grados.

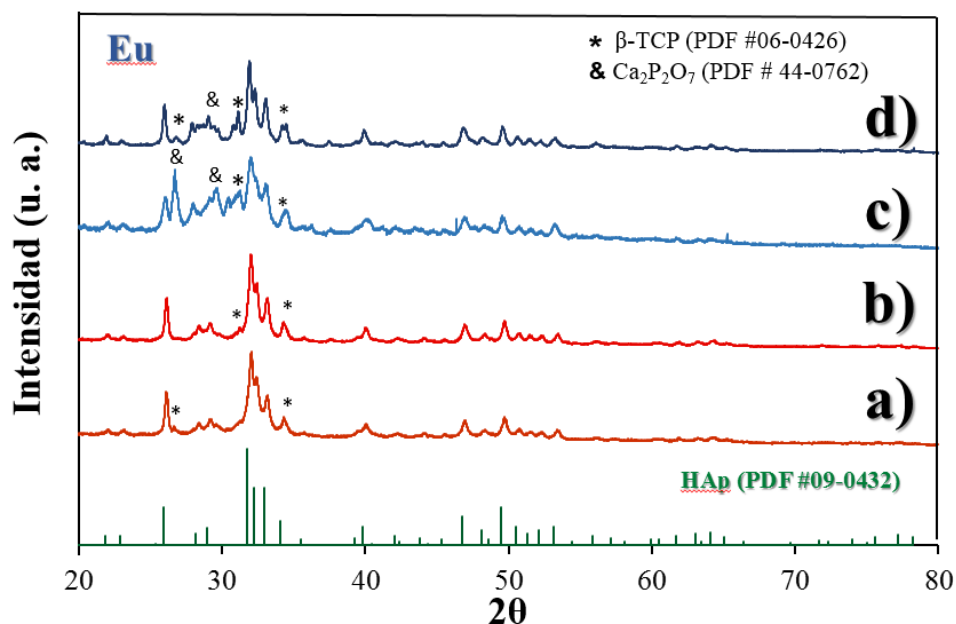


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X para las muestras (a) SC- HAp:Eu, (b) SC-HAp:Eu tratada térmicamente, (c) pH- HAp:Eu sin tratamiento térmico y (d) pH- HAp:Eu tratada térmicamente.

En ninguna de las muestras sintetizadas se detectaron precipitados de óxidos de europio (Eu₂O₃), ni desplazamientos en el ángulo de difracción de los picos, sugiriendo así una eficiente sustitución de los iones de Eu en los sitios de Ca de la red de hidroxiapatita, aparentemente debido a la similitud en sus radios iónicos de 98 y 100 pm para el Eu⁺³ el Ca⁺², respectivamente.

Por otro lado, los resultados de XRD de las muestras de HAp:Eu sintetizadas por el método de precipitación se muestran en la Fig. 22. Estos espectros presentan picos correspondientes a los compuestos Ca₂P₂O₇ y CaHPO₄, siendo este último compuesto una fase amorfa (*monetita*) de un fosfato de calcio.

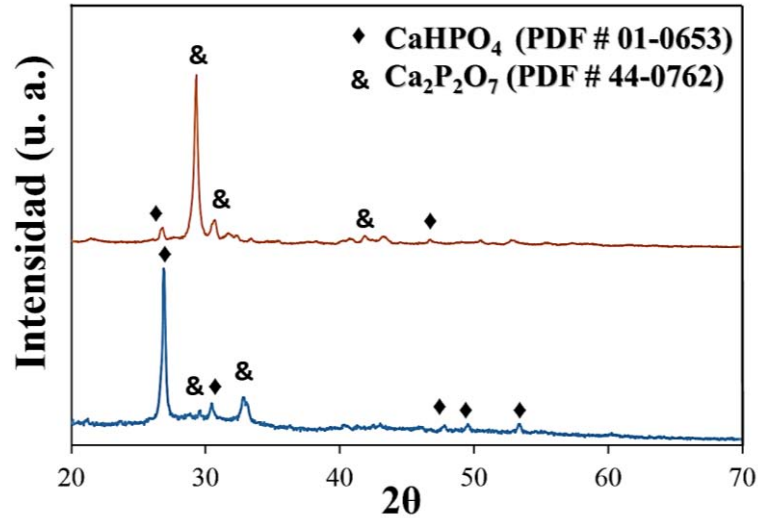
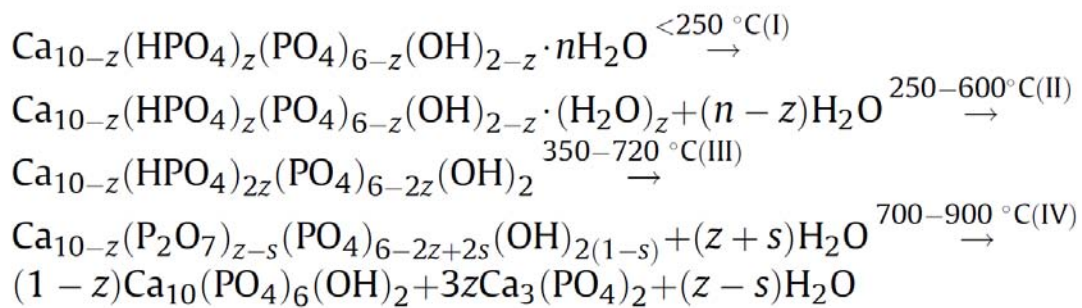


Figura 22. Patrones de difracción de rayos-X de muestras sintetizadas por el método de precipitación.

Debido a que no se observó ningún indicio de la formación de HAp en estas muestras, se concluyó que la formación de este compuesto es favorecido por la inclusión de la carbohidrazida entre los reactivos de la síntesis. Esto debido a que la carbohidrazida además de elevar la temperatura durante su combustión, actúa como agente *quelante* de cationes metálicos, aumentando su solubilidad en el compuesto y evitando la cristalización de fosfatos por la evaporación de agua. El mecanismo de formación descrito por *Mortier et. al.* [73] se ilustra con las siguientes reacciones:



El análisis elemental cuantitativo realizado por EDS arrojó como resultado espectros de composición como el mostrado en la fig. 23. En todos ellos se observaron los elementos constituyente de la hidroxiapatita impurificada, es decir, Ca, P, O y Eu. Estos resultados además nos permiten concluir que el método de combustión genera HAp libre de impurezas, por lo que no requiere ser lavada como ocurre con otros métodos de síntesis.

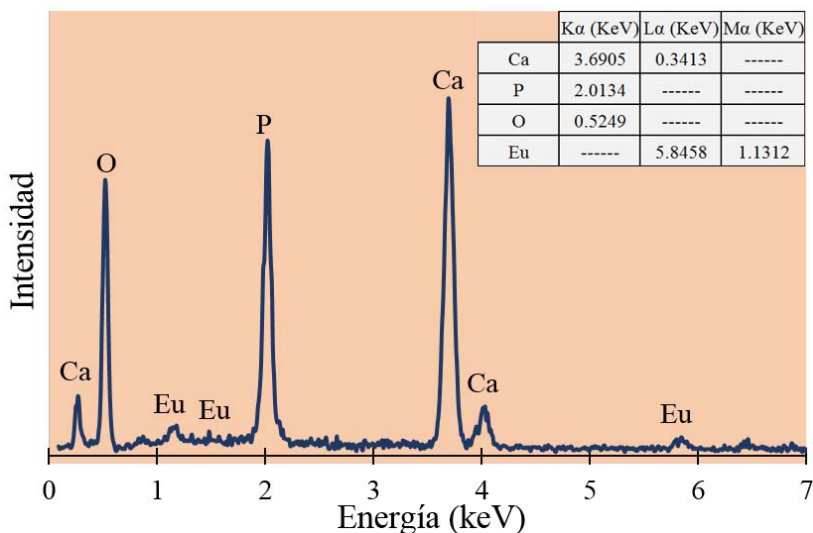


Fig. 23 .Espectro de EDS de una muestra de HAp:Eu. En la tabla se encuentran las energías de rayos X de los elementos presentes.

El análisis cuantitativo de estos elementos para cada muestra de HAp se muestra en la Tabla VI, revelando una concentración prácticamente constante de Eu. Así mismo, las muestras registraron una relación atómica (Ca+Eu)/P próxima al valor teórico ideal de 1.67, con valores entre 1.54 y 1.61 en las muestras pH- HAp:Eu que sugiere la presencia de defectos tipo vacantes de calcio (V_{Ca}). Esta deficiencia en calcio además sugiere que la fase CaD-HAp se encuentra en mayor concentración en las muestras pH- HAp:Eu que en las muestras SC- HAp:Eu. Los mapeos de distribución de los elementos de la HAp y del Eu en estas dos muestras reflejaron una uniformidad en su distribución, como muestra la Fig. 24.

Tabla VI. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS para las muestras de Eu.

Elemento	pH=6		pH=4	
	antes de calc.	calc. 600°C	antes de calc.	calc. 600°C
Ca	18.54	18.96	17.73	17.55
P	12.28	12.31	12.26	11.63
O	67.8	67.35	68.84	69.65
Eu	1.38	1.38	1.17	1.17
total	100	100	100	100
Ca/P	1.62	1.65	1.54	1.61

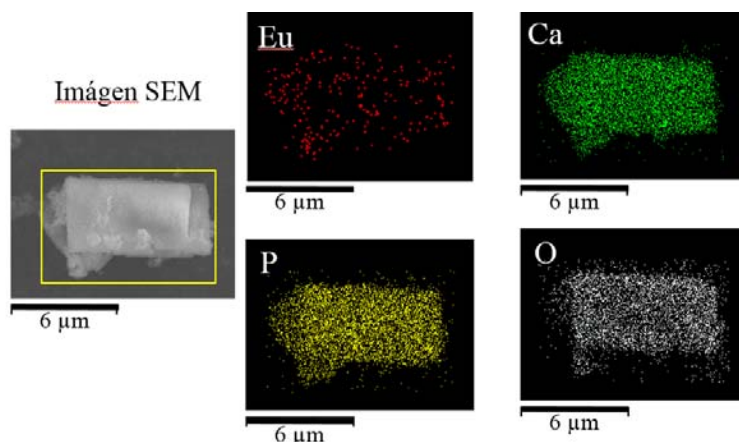
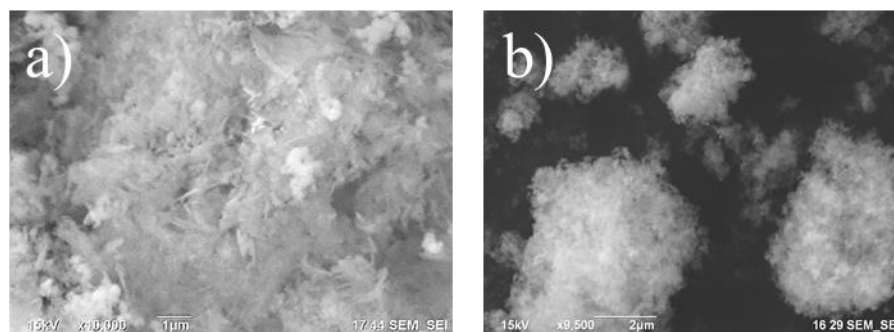


Fig. 24. Mapeo de composición elemental adquirido por en la muestra HAp:Eu (pH).

La figura 25 muestra las imágenes de SEM de las muestras SC- y pH- HAp:Eu adquiridas a diferentes ampliaciones. La muestra SC revela la formación de aglomerados de nanoestructuras alargadas de HAp:Eu con tamaños entre los 100 y 800 nm, aproximadamente. Esta morfología es característica de la HAp sintetizada por el método de combustión, como ha sido reportado previamente por otros autores [74,75]. En contraste, las imágenes de SEM de las muestras pH- HAp:Eu muestran la formación de numerosos microcristales prismáticos de HAp:Eu (Fig. 25c), algunos con terrazas rectangulares como muestra la Figura 25 (c). Las muestras SC- y pH- HAp:Eu tratadas térmicamente en un flujo de oxígeno en general no revelaron cambios en su morfología, con lo cual se descartaron efectos de sinterización. Como se ha indicado previamente, la finalidad de realizar estos tratamientos térmicos es para oxidar posibles residuos de orgánicos en las muestras provenientes de los reactivos usados durante su síntesis.



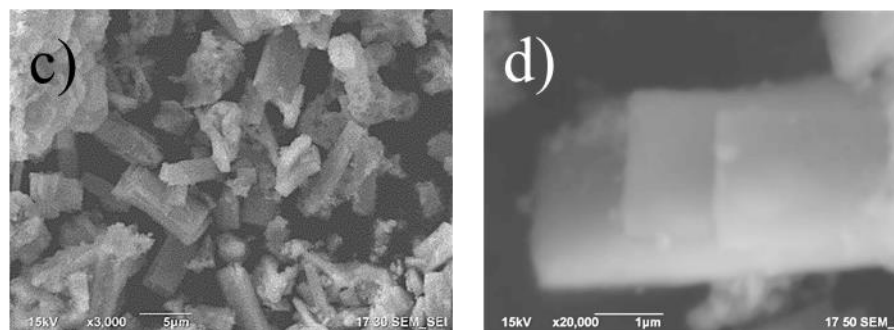


Fig. 25. Imágenes de SEM de las (a - b) muestras SC- HAp:Eu y (c - d) pH- HAp:Eu adquiridas a diferentes ampliaciones.

Con el fin de cuantificar el estado de oxidación del Eu, en las muestras tratadas térmicamente, se llevaron a cabo mediciones de XPS. De acuerdo al trabajo previo de Graeve [64], se espera que los iones de Eu en la HAp sintetizada por el método de combustión posean estados de oxidación ²⁺ y ³⁺. Esto se puede observar en mediciones de XPS de alta resolución, las cuales revelan el doblete del nivel de energía 3d_{5/2} del Eu (Ap. II), el cual aparece como dos componentes separadas aproximadamente 9.02 eV con diferente intensidad relativa [76,77,78]. Los espectros de XPS adquiridos a baja resolución mostraron las señales de O 1s, Ca 2p_{3/2} y P 2p con energías de amarre de 531, 133 y 347 eV respectivamente. Se encontró así mismo un corrimiento en todo el espectro de 4.5 eV, debido a efectos de acumulación de carga eléctrica. La fig. 26 muestra los espectros de XPS de las muestras SC- HAp:Eu y pH- HAp:Eu tratadas térmicamente adquiridos con alta resolución para las señales 3d_{5/2} del Europio, mostrando claramente un doblete que fue ajustado mediante dos curvas Gaussianas utilizando una línea base tipo Shirley. Las intensidades máximas de estas dos componentes se situaron en 1126.4 y 1135.8 eV, que se asignaron para los estados de oxidación 3+ y 2+ del Eu, respectivamente. Estos resultados nos permitieron determinar la proporción del Eu²⁺ y Eu³⁺ en las muestras, la cual se indica en la Tabla VII.

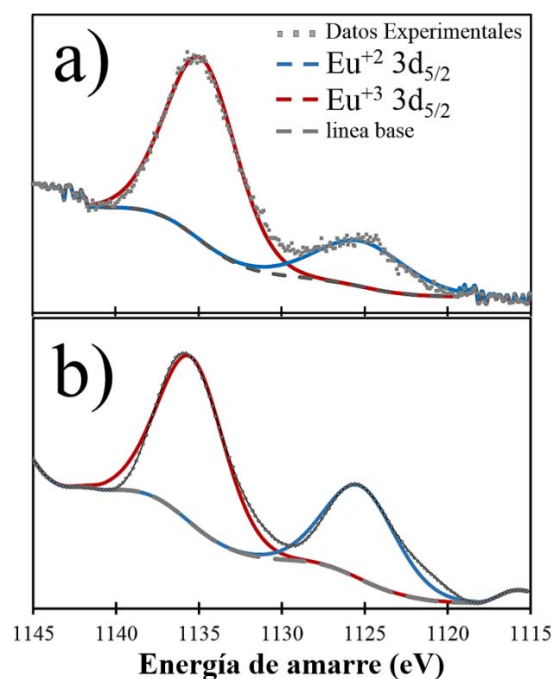


Fig. 26 . Espectros de XPS de alta resolución para el $\text{Eu } 3d_{5/2}$ de HAp:Eu.

Tabla VII . Composición superficial de iones de Eu^{+2} y Eu^{+3} calculada por XPS.

Muestra	Ión	Nivel de energía	Posición (eV)	% at. presente en la muestra
SC-HAp:Eu (HT)	Eu^{+2}	3 $d_{5/2}$	1135.80	24.16
	Eu^{+3}	3 $d_{5/2}$	1126.40	75.84
pH-HAp:Eu (HT)	Eu^{+2}	3 $d_{5/2}$	1135.80	35.31
	Eu^{+3}	3 $d_{5/2}$	1126.40	64.69

Las micrografías de TEM de la muestra SC-HAp:Eu son mostradas en la fig. 27. Se observa que esta muestra se compone por nanopartículas alargadas, con longitudes entre 10 y 200 nm, y diámetros entre 5 y 12 nm aproximadamente. La forma de estas nanopartículas de HAp resulta ser muy similares a las sintetizadas por otros autores mediante el método hidrotérmal [37].

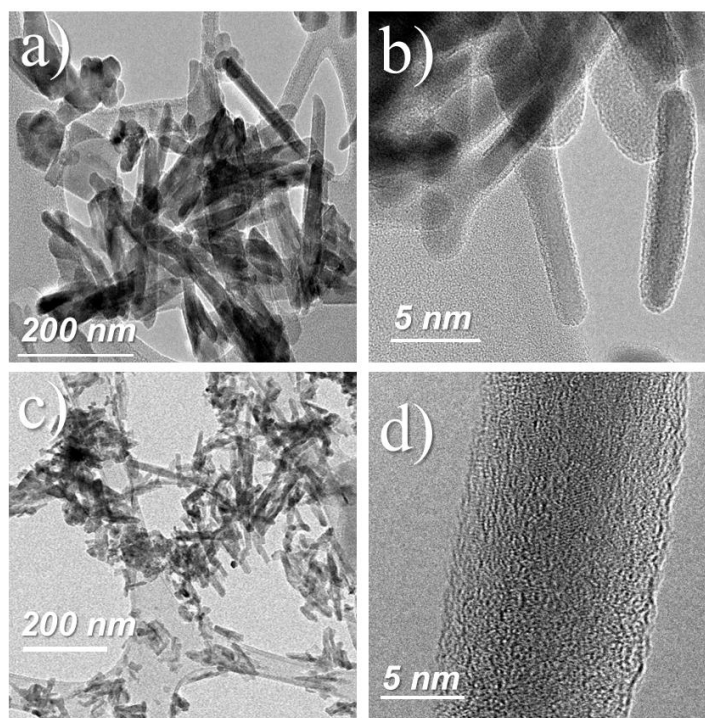


Fig. 27. Imágenes de TEM de la muestra SC-HAp:Eu revelando la formación de nanoestructuras alargadas.

En el caso de la muestra pH- HAp:Eu las imágenes de TEM revelaron en algunas regiones una morfología tipo nanovarillas con aproximadamente 20 nm de diámetro (Fig. 28, a-b), y con un mayor grado de aglomeración que en las muestras anteriores. Estos resultados sugieren que la formación de las microplacas observadas en SEM (Figs. 25 c y d) son consecuencia de un apilamiento transversal de nanovarillas de HAp:Eu.

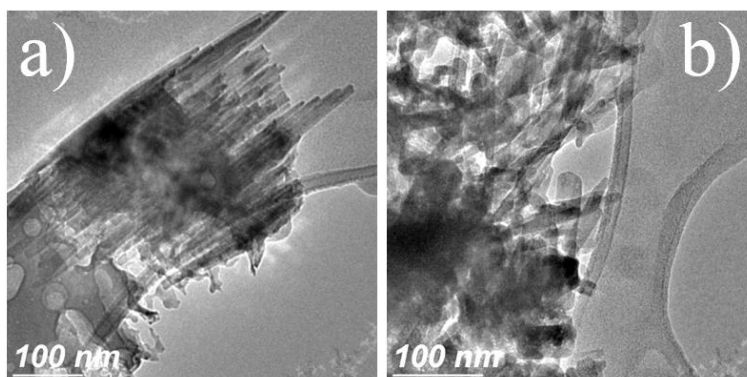


Fig. 28. Imágenes de TEM de la muestra HAp:Eu (pH).

Las propiedades luminiscentes de la HAp dopada con Eu fueron evaluadas visualmente usando como fuente de excitación una lámpara UV portátil (365 nm ó 254 nm).

En la fig. 29 se muestra la luminiscencia de las muestras SC- y pH- HAp:Eu recién sintetizados. Para el caso de nuestros materiales, las muestras emiten intensa luminiscencia antes y después de tratamiento térmico.

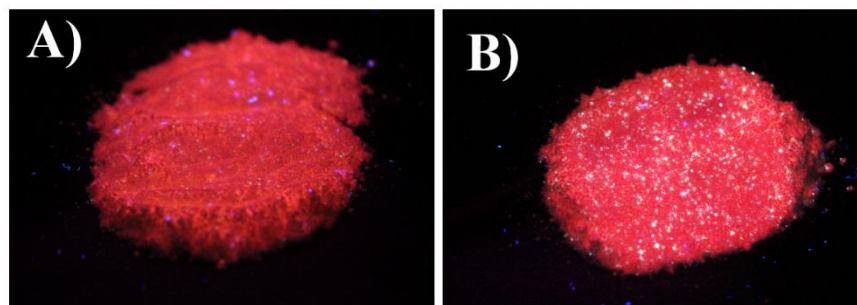


Fig. 29. Imagen de la luminiscencia de las muestras de HAp:Eu sintetizadas con un a) pH = 6 y b) pH = 4 en la solución precursora.

Los espectros de emisión fotoluminiscente (PL_{em}) de las muestras SC- HAp:Eu y pH- HAp:Eu, antes y después de tratamiento térmico, mostraron señales muy bien definidas y características del Eu⁺³ (Figs. 30 y 31). Pudo observarse una emisión débil en estos espectros entre los 400 y 550 nm, la cual se atribuye a la presencia de Eu⁺² en las muestras. La baja intensidad de esta emisión posiblemente se debe a un efecto de atenuación óptica de la señal, producida por el filtro óptico ($\lambda=350$ nm) utilizado en el sistema de medición. En los recuadros de las Figs. 30 y 31 se observa que la emisión del Eu⁺² de las muestras tratadas térmicamente decrece en intensidad, aparentemente debido a la oxidación de la impureza. Los espectros de PL_{em} también revelan un doblete en el pico asociado a la transición $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, con una separación de aproximadamente 6 nm (22 meV), generado por el efecto Stark, efecto donde los campos electrostáticos de la red anfitriona de HAp generan un desdoblamiento de las líneas espectrales [79]. La fig. 32 muestra los espectros de excitación fotoluminiscente (PL_{ex}) de las muestras SC- HAp:Eu y pH- HAp:Eu antes y después de los tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno. Estos espectros fueron adquiridos midiendo los cambios en la intensidad de la banda más intensa del ión Eu⁺³ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$) producidos al variar la longitud de onda de excitación. Todos los espectros obtenidos consistieron de una banda amplia, centrada a 330 nm, compuesta por varios picos alrededor de los 400 nm, y además por dos intensos picos centrados en 464 y 530 nm atribuidos a las transiciones $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ y $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ del Eu³⁺ respectivamente.

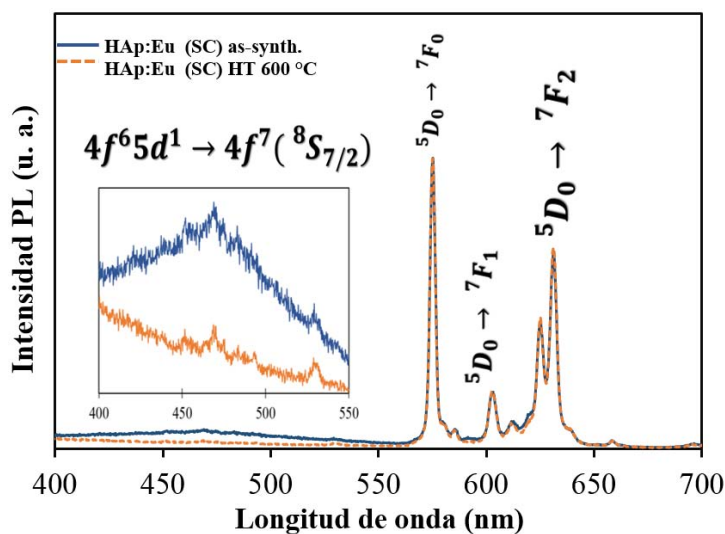


Fig. 30. Espectros de fotoluminiscencia de HAp:Eu (SC) antes y después de tratamiento térmico.

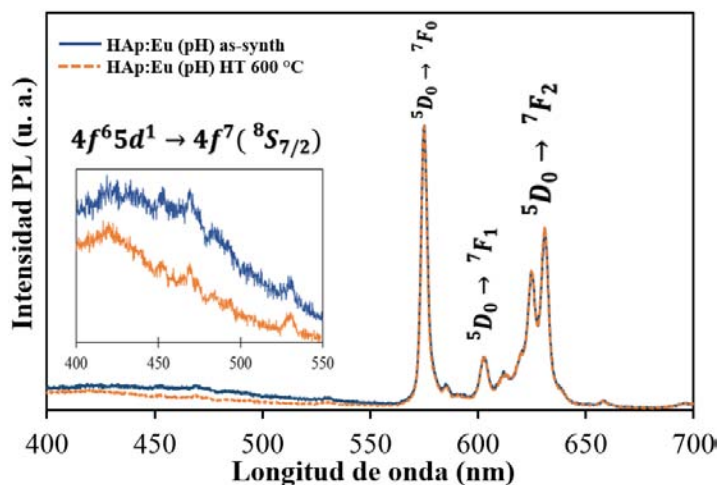


Fig. 31. Espectros de fotoluminiscencia de HAp:Eu (pH) antes y después de tratamiento térmico.

La banda ancha de 330 nm se relaciona al proceso de transferencia de carga entre los iones Eu⁺³ y O⁻² [79], mientras los picos de 395 nm y 412 nm a transiciones intra-configuracionales 4f-4f: (395 nm) ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ y (464 nm) ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$. Los picos afilados procedentes de las transiciones f-f de Eu³⁺ también pueden ser observados en la región de longitud de onda mayor.

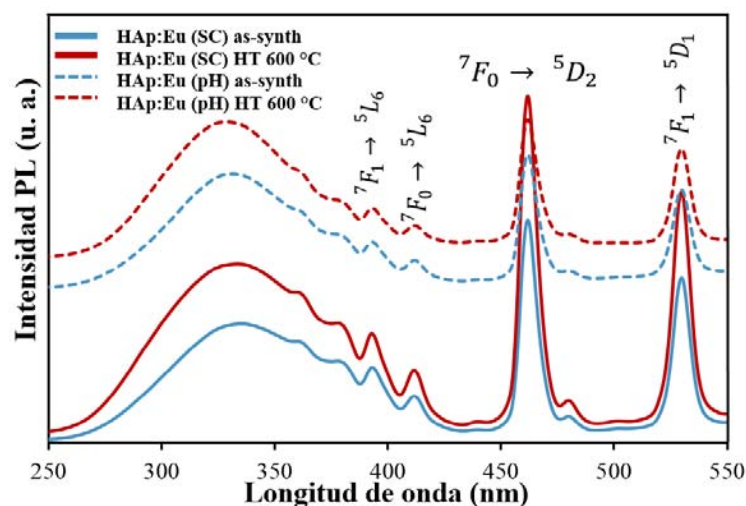


Fig. 32. Espectros de fotoluminiscencia de excitación de las muestras SC- HAp:Eu y pH- HAp:Eu antes y después del tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno.

IV.3.- Catodoluminiscencia en muestras de HAp:Eu.

Se encontraron grandes diferencias de luminiscencia entre las muestras sintetizadas a pH=4 y las sintetizadas a pH=6. En la fig. 33 se muestran los espectros de CL de la muestra SC-HAp:Eu antes (a) y después de tratamiento térmico (b). En ellos se observan intensas emisiones correspondientes a las transiciones del $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_j \ j=0,1,2,3,4$. A diferencia de PL, con catodoluminiscencia fuimos capaces de observar dos transiciones más después de 650 nm. Alrededor de 425 nm se ubica una señal de menor intensidad correspondiente a la transición $4f^6 5d1 \rightarrow 4f^7 (8S_{7/2})$ del Eu^{2+} , la cual pierde intensidad una vez que es tratada térmicamente.

El espectro de CL de las muestra sintetizada ajustando el pH de solución (pH- HAp:Eu) mostró también emisión UV-azul (Fig. 34), pero a diferencia de las muestras SC-HAp:Eu, la intensidad de la emisión azul es considerablemente superior. Esto puede ser explicado en términos de la formación de la fase deficiente en calcio de la hidroxiapatita (Ca-D HAp:Eu). La presencia del Eu^{2+} en Ca-D HAp:Eu es la consecuencia de un ineficiente mecanismo de compensación de carga del Eu^{3+} en un sitio Ca^{3+} [64].

Análogamente, *Zanh y Hochrein* han reportado que la Ca-D HAp muestra cierta preferencia en formar defectos tipo vacantes de Ca^{2+} , observando una neutralización de carga eléctrica en la red cristalina por la presencia adyacente de H_2O y por la formación de defectos iónicos tipo HPO_4^{2-} [80]. Por otro lado, *Sun et al.*, recientemente han reportado que las vacantes de

calcio V_{Ca} son los defectos cristalinos más estables en la HAp, con una energía de formación de tan solo 0.39 eV [81].

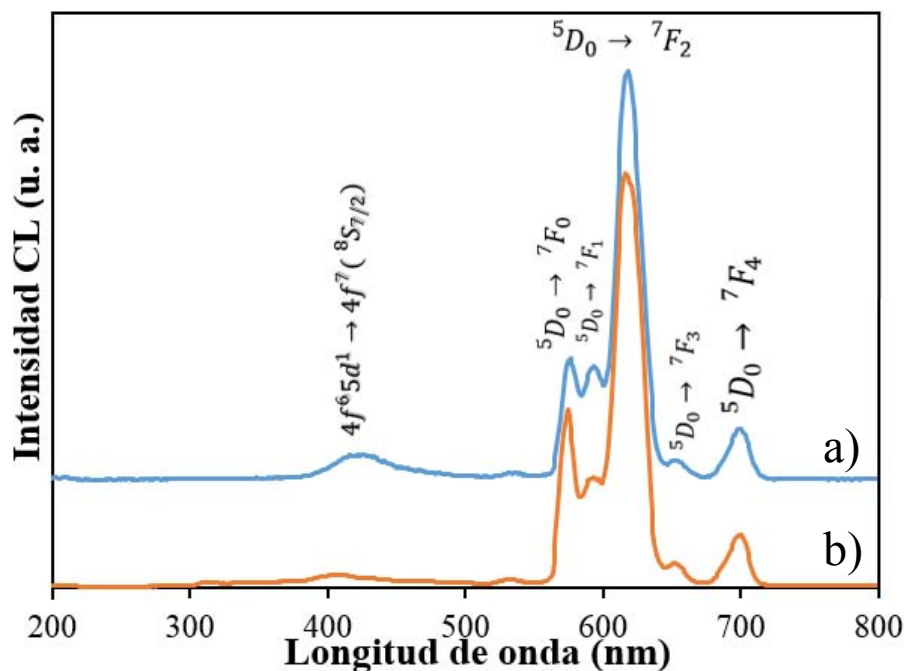


Fig. 33. Espectros de CL de las muestras SC-HAp:Eu antes y (b) después de tratamiento térmico.

Después del tratamiento térmico a 600°C en atmósfera de oxígeno se revela un fuerte decremento en la intensidad de la emisión del Eu⁺² (fig. 34 b). Este efecto claramente es producido por la oxidación del Eu⁺² a Eu⁺³ durante el tratamiento, y aparentemente por el recocido de vacantes de Ca, ya que la presencia de iones de Eu⁺² en la Ca-D HAp está asociado a la presencia de este tipo de defectos cristalinos.

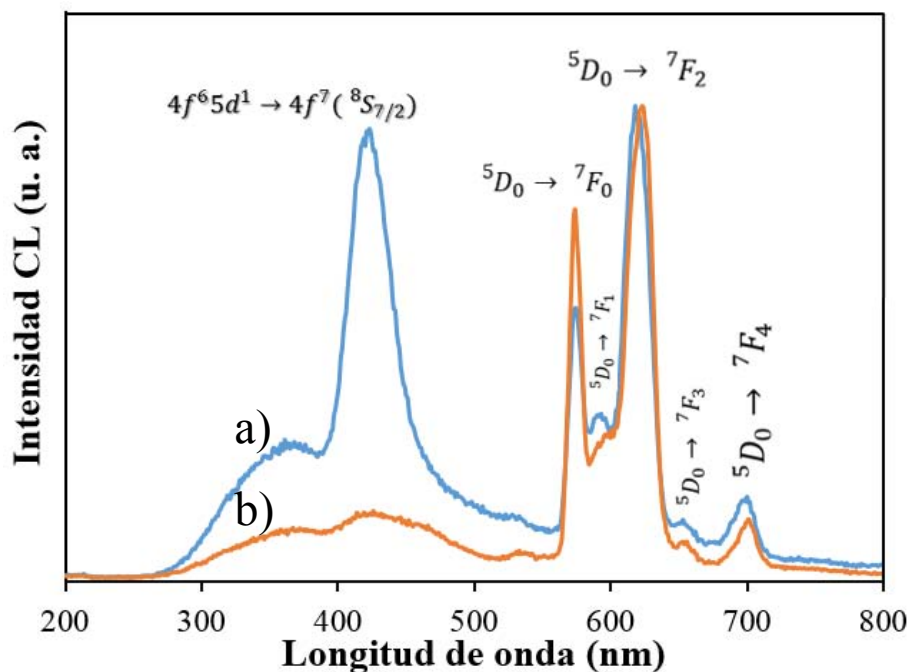


Fig. 34. Espectros de CL de las muestras de Eu (pH). Antes (a) y después de calcinación (b).

Las imágenes de CL pancromáticas de las muestras SC- HAp:Eu mostraron una luminiscencia homogénea en los aglomerados de nanopartículas (Fig. 35), lo cual se atribuye a una distribución uniforme de los iones de Eu³⁺ en la muestra (Fig. 24).

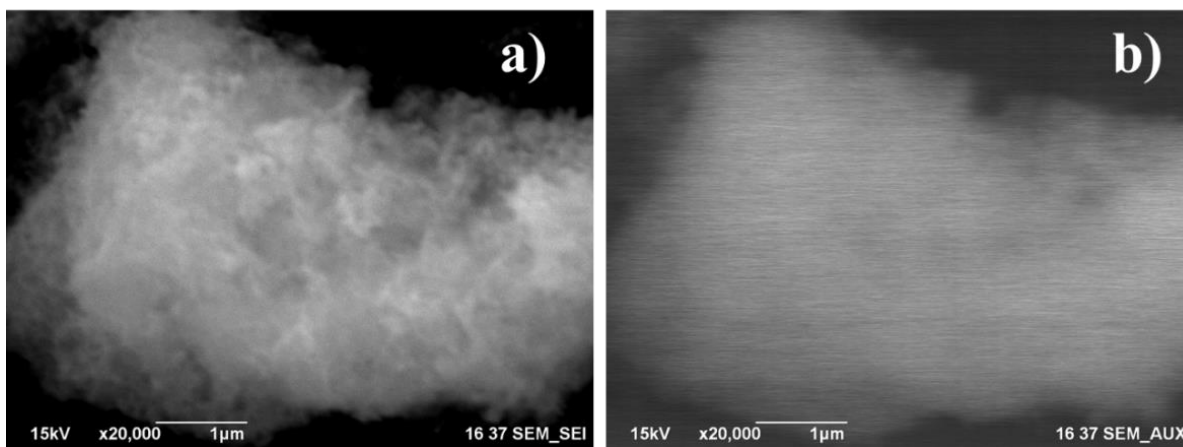


Fig. 35. Imagen de SEM (a) e imagen de CL pancromática (b) de HAp:Eu (SC).

Las imágenes de CL monocromáticas de las muestras pH- HAp:Eu exhibieron una distribución espacial inhomogénea para las emisiones atribuidas a los iones Eu²⁺ y Eu³⁺ como muestra la Fig. 36. Las imágenes de CL adquiridas a 425 nm muestran una intensidad homogénea dentro de los microcristales de HAp:Eu [Fig. 36 (b)], mientras que las imágenes

de CL adquiridas a 616 nm muestran regiones más brillantes en los bordes de las microestructuras [Fig. 36 (c)]. Estos resultados revelan por una parte, que los iones de Eu²⁺ y defectos V_{Ca}²⁺ están presentes en el volumen de las microestructuras de HAp:Eu, y por otro lado que la concentración de Eu⁺³ es más alta en los bordes y superficies laterales de estas.

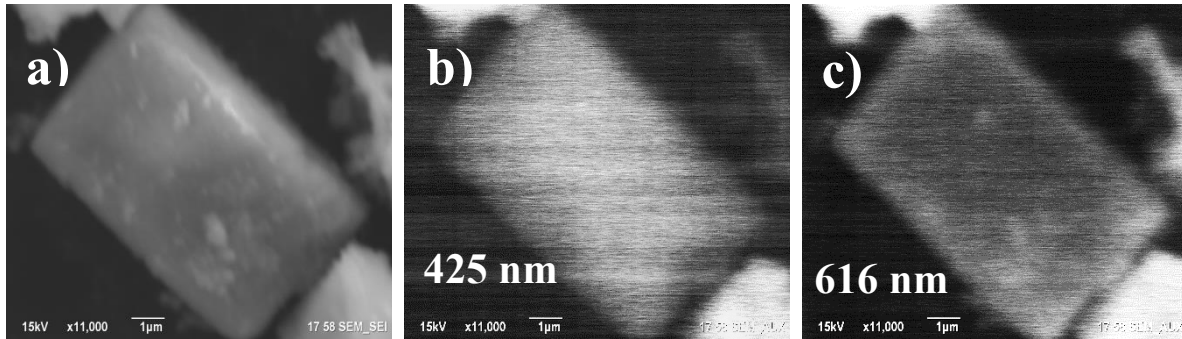


Fig. 36. Imágenes de SEM y sus correspondientes imágenes monocromáticas de CL de la muestra pH- HAp:Eu. Las imágenes obtenidas a 616 nm corresponden a la emisión del Eu⁺³, y 424 nm para el Eu⁺²

CAPÍTULO V

HIDROXIAPATITA IMPURIFICADA CON ITERBIO (HAp:Yb⁺³/Yb⁺²)

Las muestras de HAp:Yb reportadas en este capítulo fueron sintetizadas y tratadas térmicamente de la misma forma que las muestras impurificadas con Eu, descritas en el capítulo anterior. La impurificación de la HAp con Yb se hizo agregando Yb(NO₃)₃ y controlando el pH de la solución precursora en 4 y 6. Las mediciones de EDS revelaron una concentración de Yb en ambas muestras entre 1.3 y 1.5 % atómico. La presencia de Yb²⁺ e Yb³⁺ en ambas muestras se determinó mediante XPS. La emisión radiativa de ambas especies iónicas se determinó mediante CL, encontrando una fuerte luminiscencia IR asociada al Yb³⁺.

V.1.- HAp:Yb⁺³/Yb⁺² (SC) y (pH). Caracterización estructural, de composición y morfológica.

Los resultados de DRX de las muestras SC-HAp:Yb y pH-HAp:Yb revelaron la estructura hexagonal P6₃/m de la HAp, reportada en la ficha PDF #09-0432 (Fig. 37). Los patrones de difracción de la serie de muestras de HAp:Yb presentan señales correspondientes a las fases de β-TCP a 24° y de Ca₂P₂O₇ alrededor de 30°, en 2θ. En las curvas c) y d), que corresponden a las muestras donde el pH de la solución precursora se ajustó a 4, las señales correspondientes a las fases β-TCP y Ca₂P₂O₇ presentan una intensidad superior que las muestras donde el pH de la solución precursora fue 6. La formación de fases alternas de fosfatos de calcio viene de la mano con un alza en la formación de CaD-HAp; recordando que los reactivos en la síntesis se usan en cantidades estequiométricas y no en exceso. Este efecto es atribuido a las condiciones de síntesis, y a que en un rango de pH neutro a ácido la formación de la fase deficiente en calcio Ca-D HAp se ve favorecida. Estas dos observaciones asocian que las muestras pH-HAp:Yb posean una mayor que concentración de CaD-HAp que aquellas sintetizadas por combustión simple, SC-HAp:Yb.

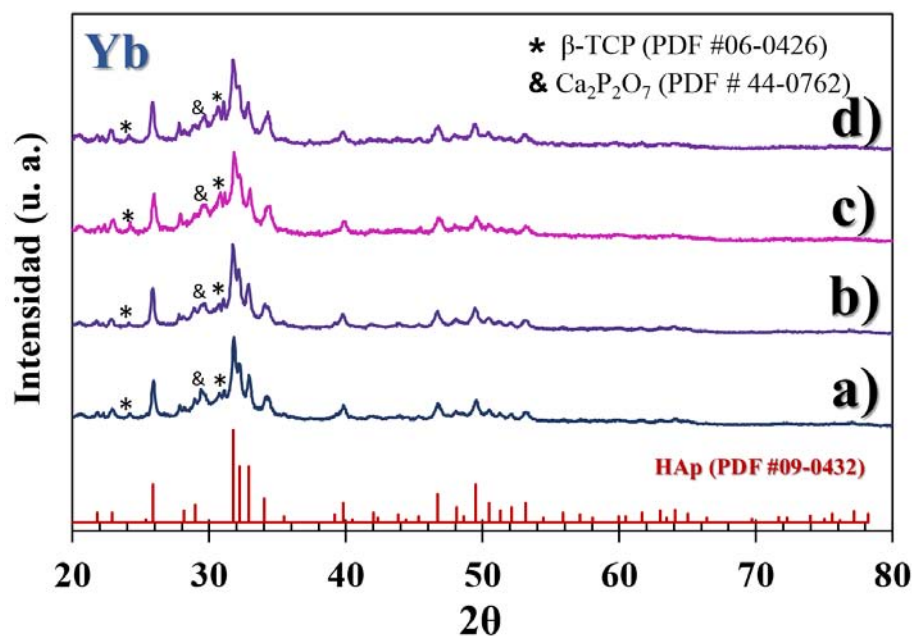


Fig. 37. Patrones de difracción de rayos X para las muestras impurificadas con Yb. (a) SC-HAp:Yb as-synth, (b) SC-HAp:Yb tratada térmicamente, (c) pH-HAp:Yb as-synth, (d) pH-HAp:Yb (pH) tratada térmicamente.

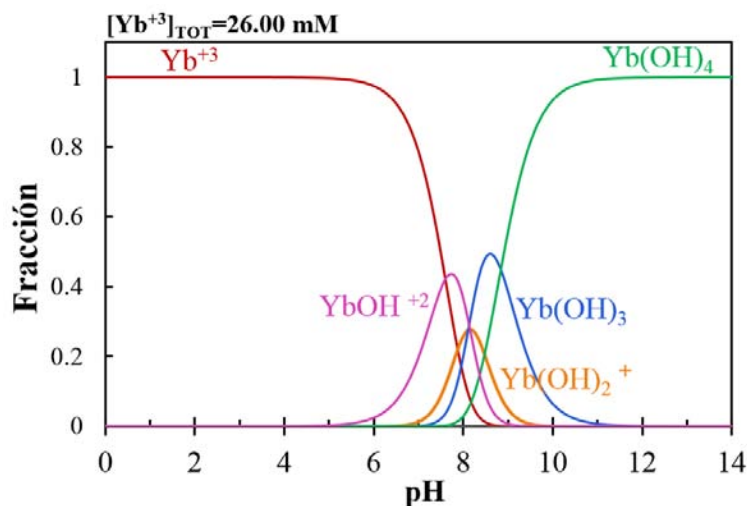


Fig. 38. Diagramas de formación de especies a diferentes pHs para la síntesis de HAp:Yb. El cálculo se realizó en HydraMedusa.

En los primeros intentos de síntesis de las muestras de SC-HAp:Yb se identificaron picos de DRX correspondientes a una fase de Yb₂O₃, sugiriendo que las condiciones termodinámicas de tales reacciones no fueron las adecuadas para permitir el proceso de sustitución de los iones Yb⁺² o Yb⁺³ en la HAp por los iones Ca²⁺ de la HAp. Otra de las posibles causas de no haber observado esta incorporación se debe a la diferencia de los radios

iónicos entre el iterbio (0.86 Å) y el calcio (1.00 Å). Este problema se resolvió elevando la temperatura de la solución precursora a una temperatura de 70°C, para aumentar la solubilidad de las sales. Ahora bien, las síntesis de las muestras pH-HAp:Yb no presentaron dichos precipitados de Yb₂O₃ en ninguna ocasión, debido a que las especies de Yb(OH)₃ e Yb(OH)₄, no son formados a pH inferiores a 4 como muestra el diagrama de especies químicas de la fig. 38. Las mediciones de EDS confirmaron la presencia del Yb en las muestras obtenidas, con una relación (Ca+Yb)/P cercana al valor ideal de la HAp pura de 1.67, como muestra la Tabla VIII.

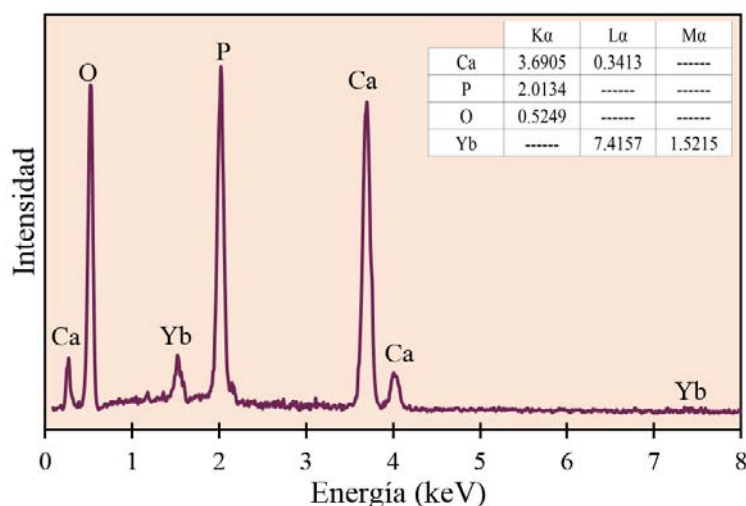


Fig. 39. Espectro EDS de la muestra pH-HAp:Yb.

Tabla VIII. Porcentajes atómicos obtenidos por EDS para las muestras de Yb.

Elemento	pH=6		pH=4	
	antes de calc.	calc. 600°C	antes de calc.	calc. 600°C
Ca	19.4	19.57	18.06	18.2
P	12.83	12.85	12.67	12.43
O	66.21	66.02	67.89	68.01
Yb	1.56	1.56	1.38	1.36
total	100	100	100	100
Ca/P	1.63	1.64	1.53	1.57

En estos resultados se puede observar que el porcentaje de Yb es muy similar en todas las muestras, y además que en las muestras pH-HAp:Yb la relación (Ca+Yb)/P resultó ser inferior a 1.67. Por otro lado, debido a que durante las mediciones de EDS se obtuvieron un número considerable de cuentas de fotones de cada especie atómica (Fig. 39), fue posible

adquirir un mapeo elemental en cada muestra como el mostrado en la Fig. 40, revelando una homogénea distribución del Yb sin efectos de segregación.

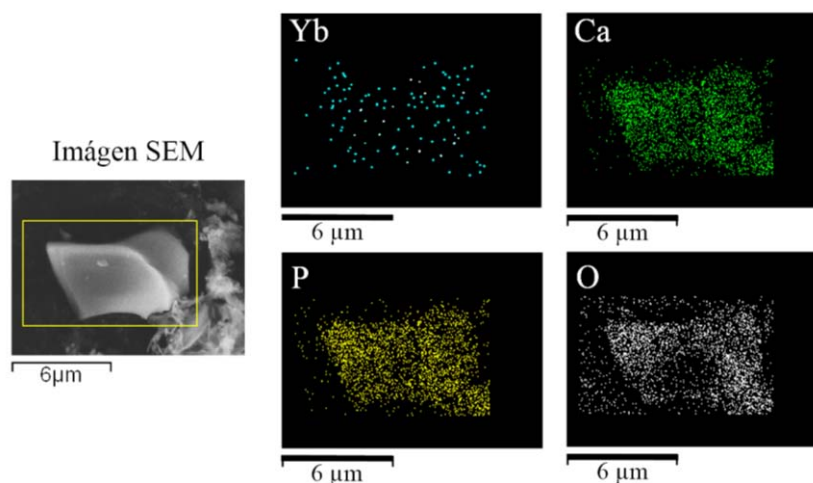


Fig. 40. Imágenes de un mapeo elemental de la muestra de pH-HAp:Yb.

Las imágenes de SEM mostraron que la muestra de SC-HAp:Yb presenta una morfología similar a la observada en la muestra de SC-HAp:Eu, compuesta por aglomerados de nanoestructuras alargadas de varias micras de longitud y con terminaciones en punta (Fig. 41). La muestra pH-HAp:Yb mostró la formación de microestructuras prismáticas de anchura irregular y longitudes mayores a las 5 μm, como muestra la imagen panorámica de la Fig. 41 (c). Las imágenes adquiridas a mayores aumentos revelaron además la formación de nanoestructuras alargadas similares a las observadas en la muestra SC-HAp:Yb [Fig. 41 (d)]. Las muestras tratadas térmicamente no mostraron cambios en su morfología, indicando que no sinterizaron durante este tratamiento.

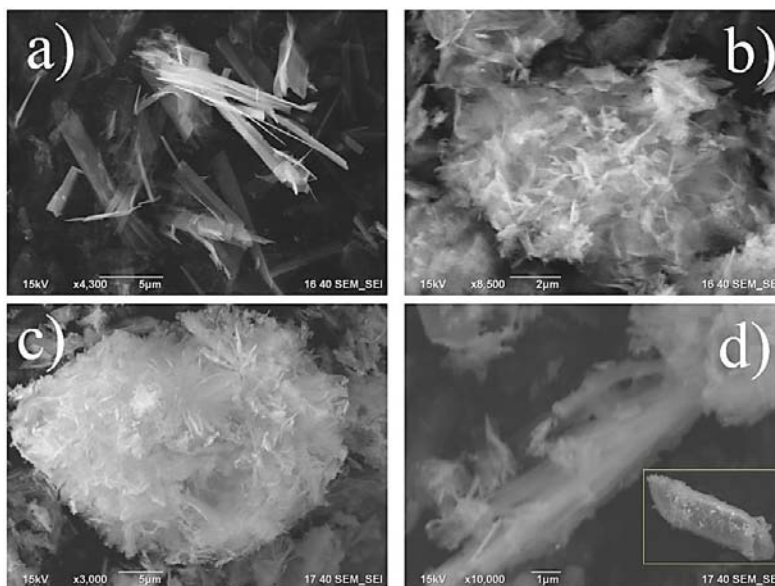


Figura 41. Morfología de HAp:Yb. Imágenes a) y b) HAp:Yb preparada por combustión simple, figuras b) y c) HAp:Yb sintetizada ajustando pH a 4.

Las medidas de composición química en la superficie de las muestras de HAp:Yb realizadas por XPS se muestran en la Fig. 42, en donde se presentan los espectros correspondiente a las muestras pH- HAp:Yb antes y después del tratamiento térmico, (curvas B y C), y SC- HAp:Yb también antes y después del tratamiento térmico (curvas D y E). Esta figura incluye además un espectro de una muestra de HAp pura (curva A), que se usó como referencia ya que la señal 1s del P de la HAp centrada en 187.0 eV traslapa con las energías de amarre del Yb. Regularmente el espectro de XPS de la señal 4d del Yb es bastante complejo, constituido por 4 o más picos, sin embargo su interpretación es sencilla como se describe a continuación. La Fig. 43 muestra la deconvolución de la muestra pH- HAp:Yb centrado las componentes del Yb²⁺ e Yb³⁺ en los valores de energía de amarre reportados en estudios previos [82,83]. Las curvas a' y b' corresponden a las componentes 4d_{5/2} y 4d_{3/2} del Yb²⁺, respectivamente, mientras que las curvas a y b corresponden a las componentes 4d_{3/2} y 4d_{5/2} de Yb⁺³ [82,84]. En la Tabla IX se muestran los valores relativos del área de tales componentes, mediante los cuales fueron calculadas las relaciones Yb⁺²/Yb⁺³ de cada muestra.

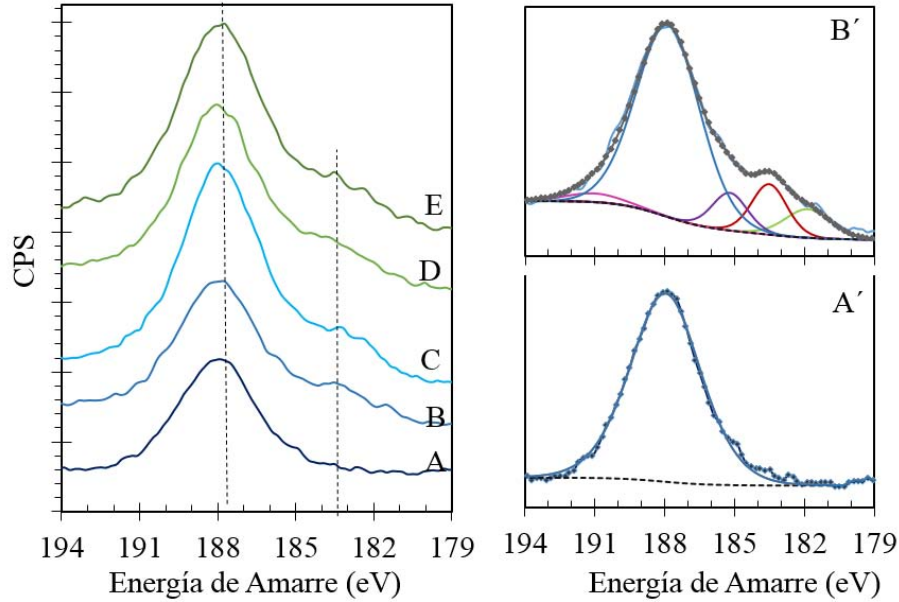


Fig. 42. (a) Espectro de XPS de muestras de HAp pura (curva A), pH- HAp:Yb antes y después del tratamiento térmico (curvas B y C) y SC- HAp:Yb antes y después del tratamiento térmico (curvas D y E). Deconvoluciones de los espectros correspondientes a las muestras (b) pH- HAp:Yb tratada térmicamente y (c) HAp pura.

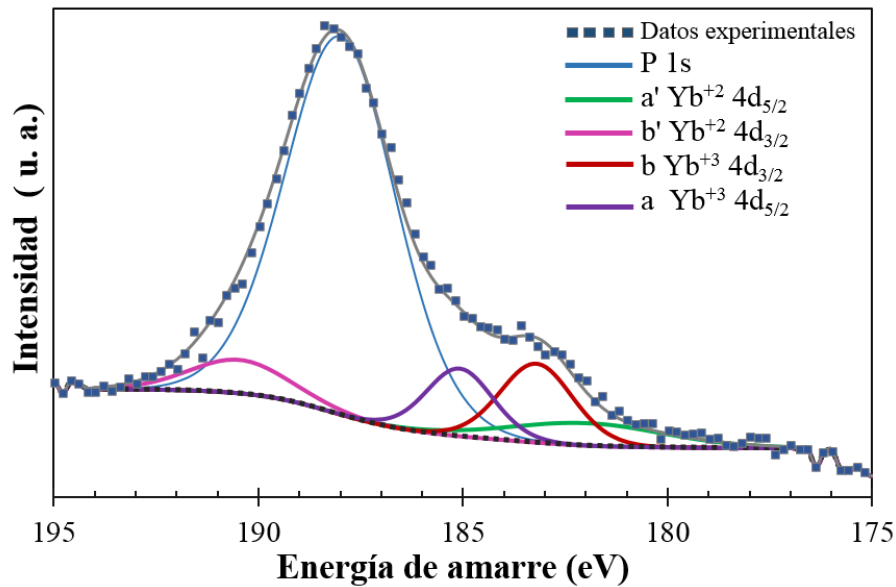


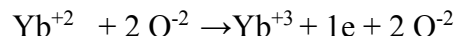
Fig. 43. Deconvolución del espectro de XPS de la muestra pH-HAp:Yb tratada térmicamente.

Estos resultados demuestran que los iones Yb⁺³ son la especie que predomina en la red de HAp, y que en todas las muestras de la serie los iones de Yb⁺² se encuentran presentes. Así mismo, se observó que la relación de porcentaje es superior en las muestras pH- HAp:Yb que en las muestras SC-HAp:Yb.

Tabla IX. Porcentajes de las áreas de las componentes del Yb calculados para las muestras SC-HAp:Yb y pH-HAp:Yb.

Señal	pH=6		pH=4	
	antes de calc.	calc. 600°C	antes de calc.	calc. 600°C
P	74.14	66.69	71.07	71.91
Yb ⁺² a'	6.59	3.49	5.93	7.68
Yb ⁺² b'	2.32	2.78	5.61	2.4
Yb ⁺³ a	12.31	15.48	9.71	10.29
Yb ⁺³ b	4.63	11.56	7.68	7.73
% Yb ⁺²	34.48	18.81	39.87	35.86
% Yb ⁺³	65.52	81.19	60.13	64.14
razón Yb⁺²/Yb⁺³	0.56	0.23	0.66	0.53

Las medidas de XPS también revelan que la cantidad de Yb⁺² presente en las muestras disminuyó después del tratamiento térmico en oxígeno, a consecuencia de la oxidación de los iones:



Las micrografías de TEM de las muestras SC-HAp:Yb revelan predominantemente nanopartículas con forma de varillas, clásica morfología de la HAp cristalina [Fig. 44]. Algunas de las partículas poseen longitudes grandes, en el rango de 100 nm hasta varias micras. También se observan estructuras con poros de aproximadamente 5 a 10 nm de diámetro. Estos poros se forman por la evaporación abrupta de agua y por desprendimientos violentos de los gases generados en el momento de la ignición durante la síntesis por combustión. En general, se pudo comprobar que esta muestra está constituida por nanoestructuras de entre 3 y 5 nanómetros de ancho y de largo variable. Para aplicaciones en biotecnología y biomedicina, en donde se requiere funcionalizar o recubrir a las partículas con algún material biocompatible para que éstas puedan tener una aplicación específica, es muy importante que éstas posean un área superficial significativa y uniformidad. Por lo tanto, las partículas sintetizadas por el método de combustión presentan un gran potencial para aplicaciones óseas, ya que además de sus dimensiones su morfología alargada permitiría una alta osteoconductividad.

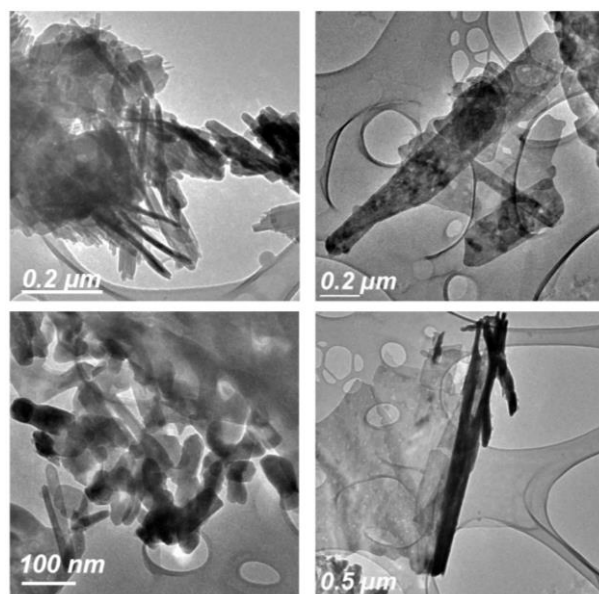


Figura 44. Micrografías de TEM muestras de HAp:Yb (SC).

Las imágenes de TEM de las muestras pH-HAp-Yb, mostraron aglomerados de partículas en algunas zonas [Fig. 45]. La morfología en general no presentó un cambio drástico respecto al visto en las muestras SC-HAp:Yb, observando también la formación de algunas microplacas delgadas muy porosa y nuevamente nanovarillas largas con anchos entre 10 a 20 nm. Sin embargo, las muestras pH-HAp:Yb mostraron aglomerados de partículas de mayor tamaño que los de las muestras SC-HAp:Yb.

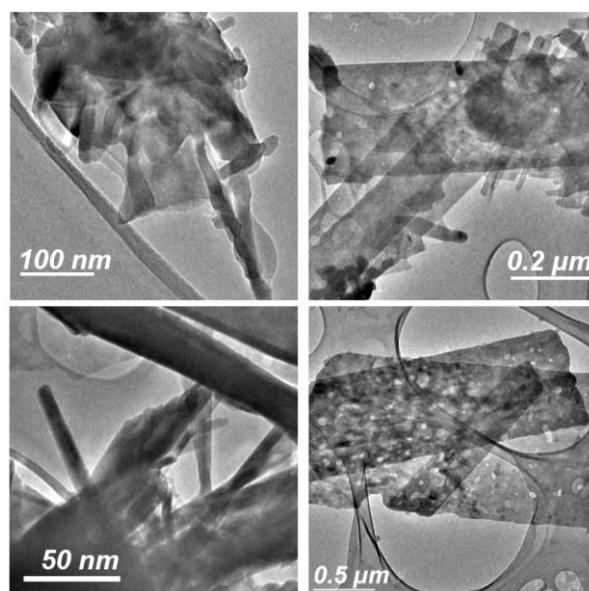


Figura 45. Micrografías de TEM de las muestras HAp:Yb (pH).

Las propiedades luminiscentes de la HAp dopada con Yb fueron evaluadas visualmente usando como fuente de excitación una lámpara UV portátil (254 nm) y se observó una emisión azul, más intensa en la muestra pH-HAp:Yb [Fig. 46]. *A priori*, esto nos llevó a sugerir que esta muestra presenta un mayor contenido de iones Yb⁺², ya que como es sabido, los iones Yb⁺³ emiten en el espectro infrarrojo cercano (NIR), en longitudes de onda superiores a los 900 nm, mientras que los iones Yb⁺² emiten en el espectro UV-Vis. En la Fig. 47 se muestran los espectros de fotoluminiscencia adquiridos con un láser (PL) de las muestras de HAp:Yb.

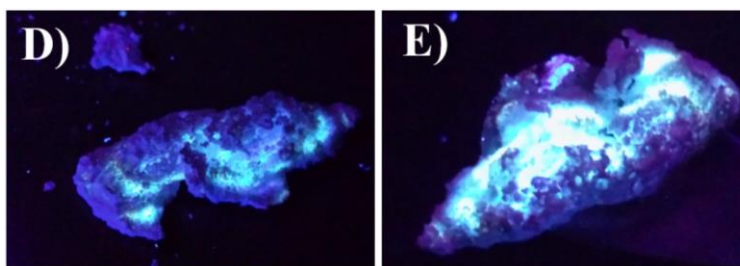


Fig. 46. Luminiscencia de los materiales HAp:Yb. a) y d) se sintetizaron sin ajustes de pH mientras que en b) y e) el pH de la solución precursora se ajustó a 4.

La longitud de onda de excitación del láser usado para estas medidas fue de 330 nm. En las muestras SC-HAp:Yb se observó una emisión intensa en 380 nm, la cual incrementó su intensidad después del tratamiento térmico. La muestra pH-HAp:Yb generó además de esta emisión UV una emisión muy ancha que abarca desde los 360 a los 700 nm, revelando tres señales picos centrados en 574.2, 623 y 630 nm, atribuidas a transiciones entre los niveles $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ [85]. Similarmente a lo observado en las muestras SC-HAp:Yb, la emisión PL decreció después del tratamiento térmico en O₂.

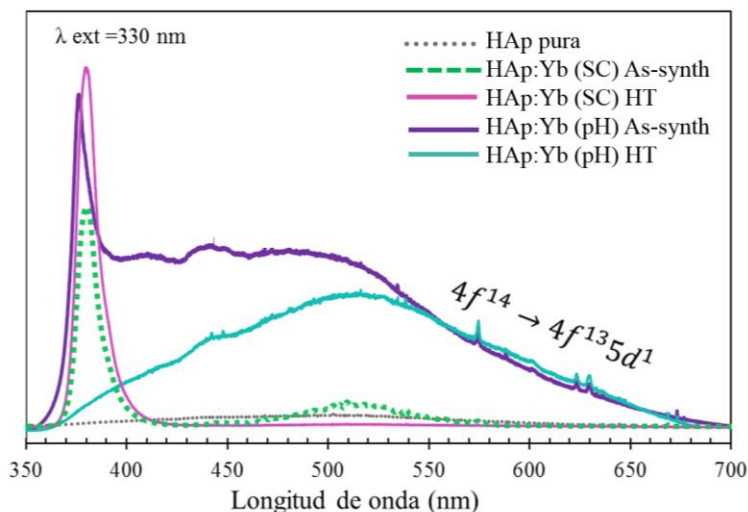


Fig. 47 .Espectros de fotoluminiscencia de las muestras HAp:Yb (SC) y HAp:Yb (pH) antes y después de tratamiento térmico en atmósfera de O₂.

V.2.- Catodoluminiscencia en muestras de HAp:Yb.

Los materiales impurificados con Yb regularmente presentan luminiscencia en el espectro infrarrojo, debido a los iones Yb⁺³. Las emisiones de iones de Yb⁺² no son reportadas tan frecuentemente, ya que en diferentes materiales esta emisión se inactiva por debajo de la temperatura ambiente, no obstante, en algunos compuestos se reportan emisiones en el rango UV y Visible relacionadas a dichos iones.

Los espectros de CL de los polvos de HAp:Yb presentaron emisiones en el espectro UV, Visible e Infrarrojo cercano. En las Figs. 48-49 se presentan los espectros de CL en el rango UV-Visible. Se obtuvo también el espectro de CL de una muestra referencia de HAp pura con el fin de comparar con las emisiones de las muestras dopadas (curva gris, Figs. 49 y 50).

Los espectros de las muestras HAp-Ref y SC-HAp:Yb se componen de dos bandas centradas en 350 y 580 nm, con variaciones en la intensidad luminiscente. *Kamenskikh et. al.*, recientemente reportaron para YAlO₃:Yb⁺³ espectros conformados por dos bandas en UV-Vis y tres bandas en IR [86]. Dado que la emisión de los iones de Yb³⁺ solo es observable en el rango IR, las emisiones UV-Vis observadas en sus materiales están relacionadas con la luminiscencia intrínseca del propio YAlO₃.

En los espectros de CL de las muestras pH-HAp:Yb además de dos bandas anchas a 350 y 550 nm, se observaron una serie de picos centrados en 379, 415, 436, 487, 546, 588, 620 y 760 nm. Transcurrido el tratamiento térmico, estos siete picos perdieron intensidad. Se asume que la pérdida de intensidad está asociada con un decremento en la concentración de iones Yb⁺² y por lo tanto de luminiscencia asociada a dichos iones. Esto lleva a postular que estas emisiones son atribuidas a las transiciones entre Yb⁺² los niveles $4f^{14}$ y $4f^{13}5d^1$ del ion Yb⁺².

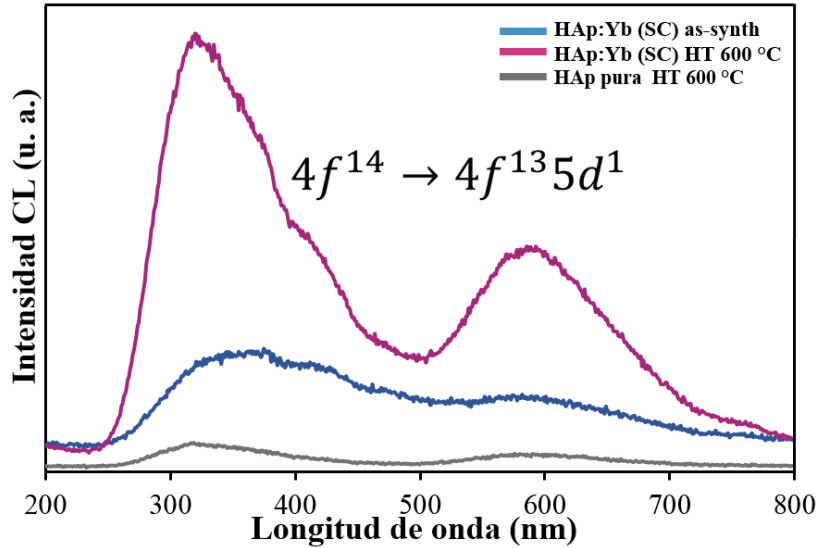


Fig. 48. Espectros de CL de las muestras de SC-HAp:Yb. Antes (a) y después de tratamiento térmico (b) comparadas con una muestra sin impurificar (c).

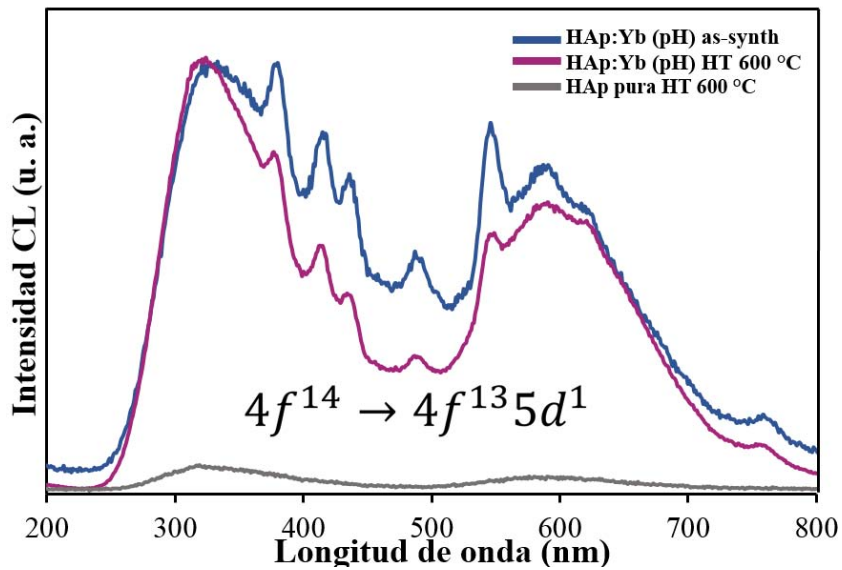


Fig. 49. Emisión CL de las muestras de HAp pura y pH-HAp:Yb, antes y después del tratamiento térmico.

El origen de las transiciones UV-Vis en HAp:Yb es atribuido a diferentes fenómenos, entre ellos el desdoblamiento del campo cristalino del estado 5d, la existencia de los dos diferentes sitios cristalográficos Ca(I) y Ca(II) y la simetría del propio cristal que genera el rompimiento de la degeneración de los estados.

[87].

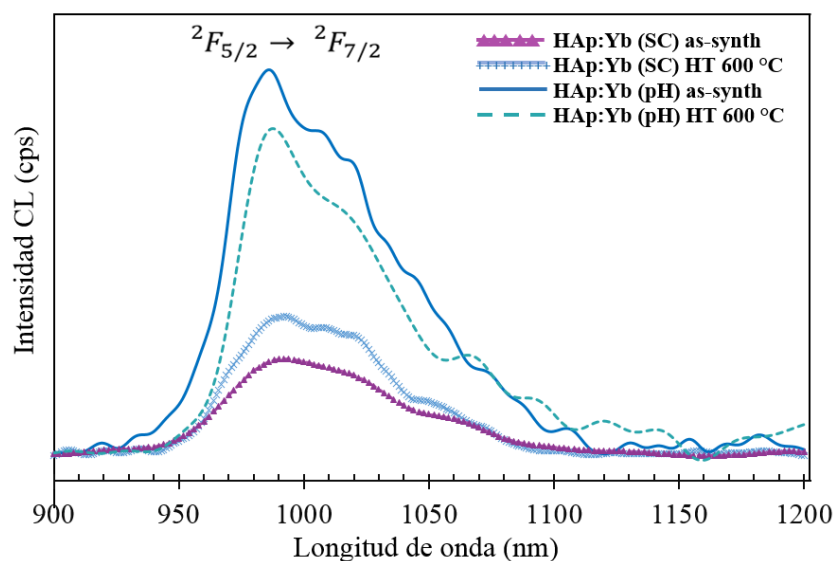


Fig. 50. Espectros de CL en el infrarrojo de las muestras de Yb.

Los resultados de emisiones de CL en el infrarrojo son presentados en la figura 50, observando que las cuatro muestras presentan una banda ancha con un máximo en 987 nm. Esta luminiscencia es atribuida a transiciones intraconfiguracionales entre el estado excitado $^2F_{5/2}$ y el estado basal $^2F_{7/2}$ del Yb⁺³ [88]. Tres señales pudieron resolverse en los espectros de CL como componentes centradas en 984, 1015 y 1049 nm, como se aprecia en la figura 51, las cuales coinciden con los resultados reportados por *T. Kallel* para GaN impurificado con Yb⁺³ [89]. Recordando que las transiciones f-f de los iones Yb³⁺ son insensibles al campo cristalino circundante, las energías de su emisiones serán cercanamente en distintos cristales. El desdoblamiento de esta transición en tres señales se debe a la presencia de un campo eléctrico generado por el cristal anfitrión, en este caso la HAp, y se conoce como efecto Stark.

Las muestras pH-HAp:Yb se distinguieron por presentar mayor luminiscencia que las muestras SC-HAp:Yb, esto es atribuido a una mejor incorporación de iones Yb debido al pH ácido de la solución precursora durante la síntesis. Otra observación importante es que el

tratamiento térmico incrementa la intensidad luminiscente en las muestras, y esto se debe tanto a efectos de recocido de la red anfitriona de hidroxiapatita, como a la oxidación de los iones Yb⁺².

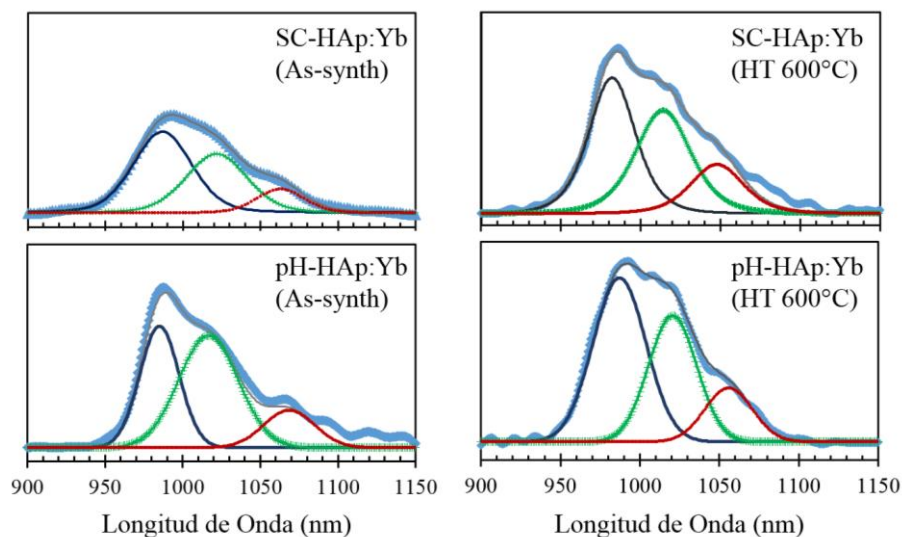


Fig. 51. Descomposiciones de los espectros de CL en el infrarrojo de las muestras de Yb.

Las imágenes pancromáticas de CL del espectro UV-Vis mostraron en general una distribución luminiscente homogénea en la serie de muestras impurificadas con Yb. En la fig.52 se puede observar la imagen de SEM (c) y CL (d) de la muestra pH-HAp:Yb sin tratamiento térmico, en donde se aprecia claramente que la luminiscencia no presenta mayor variación a lo largo y ancho del microcristal. Analizando las imágenes de CL en el rango IR de esta muestra, se observó que la distribución de la misma no es homogénea mostrando los bordes de algunos cristalitas brillantes en algunas zonas compuestas por partículas aglomeradas de HAp:Yb.

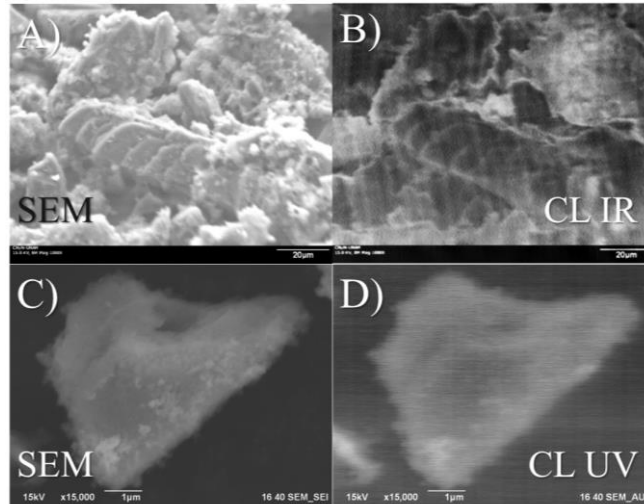


Fig. 52. (A-B) Distribución inhomogénea de la luminiscencia en el espectro infrarrojo y (C-D) distribución homogénea en el espectro UV-Vis de las muestras de $\text{HAp}:\text{Yb}$.

Un análisis de la distribución espacial de la catodoluminiscencia más minucioso fue realizado en las muestras pH-HAp:Yb, ya que presentaron mayor intensidad en sus emisiones tanto en el UV-Vis como en IR. En la fig. 53 se presentan los resultados de luminiscencia en el rango UV-Vis (c y d) de dos zonas diferentes en donde se aprecia una distribución prácticamente homogénea, mientras que las imágenes adquiridas en las mismas zonas para el espectro infrarrojo (IR) presentan zonas considerablemente más brillantes. Estos resultados demuestran que mientras el Yb^{+2} se incorpora homogéneamente en la HAp, el ión Yb^{+3} lo hace de forma inhomogénea.

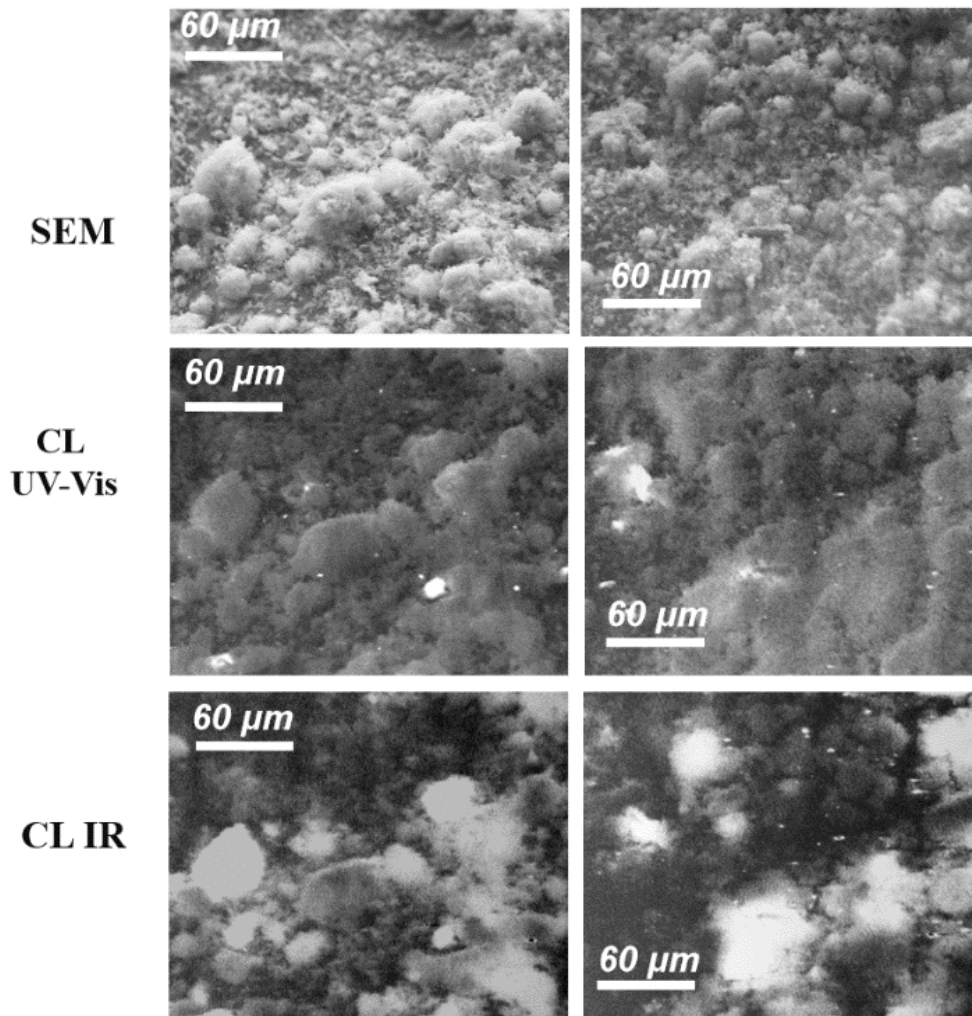


Figura 53. Imágenes de CL de la muestra pH-HAp:Yb para diferentes rangos del espectro electromagnético.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

A continuación, enumeramos las principales conclusiones de este trabajo de tesis:

1. Se sintetizaron polvos de hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] impurificadas con Eu e Yb al 5% (Ca:Eu, Ca:Yb) usando el método de síntesis por combustión, controlando el pH de las soluciones precursoras en valores de 4 y 6. Las muestras se componen de la fase hexagonal de la HAp. Se encontraron trazas de fases residuales de β -TCP y $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, especialmente en las muestras sintetizadas a pH=4.
2. Los estudios de composición elemental de las muestras de HAp:RE, (RE= Eu o Yb), mostraron que:
 - Las muestras sintetizadas a pH=6 poseen una relación (Ca+RE)/P de alrededor de 1.62, valor muy próximo a 1.67, el cual es el esperado para la HAp estequiométrica.
 - Las muestras sintetizadas a pH=4 presentó una relación (Ca+RE)/P de alrededor de 1.54, lo que lleva a postular que estas muestra se componen de una mezcla de fases Ca-D HAp y HAp.
 - El porcentaje atómico de impurezas es del orden del 1% en ambas series.
3. Las mediciones de XPS confirman que los dos estados de oxidación del Eu y del Yb, ($^{2+}$ y $^{3+}$), están presentes tanto en las muestras de HAp:Eu como en las muestras HAp:Yb.
 - La muestra pH-HAp presenta mayor concentración de iones Eu^{2+} e Yb^{2+} , efecto que se atribuye al aumento en la formación de Ca-D HAp. La fase de Ca-D HAp resulta más propensa a coordinarse con iones +2 como consecuencia de un mecanismo de compensación de carga menos eficiente que en la HAp estequiométrica.
 - La razón de concentraciones $\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$ presente en las muestras SC-HAp y pH-HAp decrece en las muestras tratadas térmicamente a 600 °C en atmósfera de O_2 debido a la oxidación de los iones $^{2+}$.

4. Las muestras de HAp:Eu presentaron claras diferencias en su morfología al variar el pH fijado en la síntesis. Las imágenes de SEM y TEM revelaron que :
 - La muestra de HAp:Eu sintetizada a pH = 4 está constituida por nano-varillas de 20 nm de diámetro, los cuales forman arreglos compactos crecidos en forma prismática.
 - La muestra sintetizada a pH=6 muestra la formación de aglomerados de nanoestructuras alargadas con diámetros entre 5 y 12 nm y longitudes entre 10 y 200 nm.

5. Para las muestras de HAp:Yb se observaron nuevamente diferencias en morfología al variar el pH. Las imágenes de SEM y TEM revelaron que:
 - La muestra sintetizada a pH=6 presenta formación de aglomerados de nanoestructuras alargadas con diámetros entre 5 y 10 nm y longitudes variables de 100 – 500 nm, así como placas porosas.
 - La muestra de HAp:Yb sintetizada a pH = 4 está constituida por nanovarillas de 15 nm de diámetro así como placas mesoporosas del orden de micras, los cuales forman arreglos compactos crecidos en forma prismática.

6. Los estudios de CL de las muestras HAp:Eu revelaron la formación de las emisiones asociadas a la presencia de los iones Eu^{2+} y Eu^{3+} . Además de que:
 - Se confirmó que el tratamiento térmico aplicado a las muestras promueve la oxidación de los iones de Eu^{2+} , generando un fuerte decremento en la intensidad CL asociada a las transiciones $4f^65d^1 - 4f^7 ({}^8S_{7/2})$.
 - Las imágenes de CL nos permitieron determinar la distribución espacial de los iones de Eu^{2+} y Eu^{3+} en los microcristales prismáticos de la muestra pH-HAp:Eu, observando que los iones de Eu^{2+} se distribuyen homogéneamente en el volumen mientras que los iones Eu^{3+} en las aristas y bordes.

7. Para las muestras HAp:Yb, los espectros de CL adquiridos en el rango 200 – 800 nm mostraron diversos picos atribuidos a las transiciones $4f^{14} - 4f^{13}5d^1$ de los iones de Yb^{+2} .

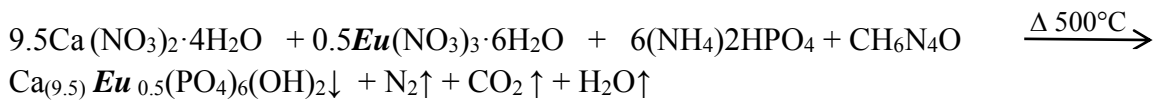
- Los espectros de CL adquiridos en el rango 900 – 1200 nm mostraron una emisión compuesta por tres bandas centradas en 985, 1015 y 1049 nm, atribuidas a las transiciones entre el estado excitado $^2F_{5/2}$ y el estado basal $^2F_{7/2}$ del Yb^{3+} .
- Finalmente, las imágenes de CL adquiridas mostraron una distribución homogénea para las emisiones del Yb^{2+} , e inhomogénea para las emisiones CL del Yb^{3+} .

APÉNDICE I

CÁLCULOS ESTEQUIMÉTRICOS PARA LA SÍNTESIS DE $\text{Ca}_{10-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ Y $\text{Ca}_{10-x}\text{Yb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

El dopaje se realizó impurificando vacancias de Ca. La molécula de HAp cuenta con 10 átomos de calcio (relación 10:1), por lo tanto, para obtener un material de HAp impurificado al 5% de Eu o al 5% de Yb, la fracción atómica x deberá ser igual a 0.5.

Ap II. 1 Ecuación de la Reacción de HAp impurificada con Eu:



Reactivos	# de serie	$y\text{H}_2\text{O}$	PM _{reactivo}	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar #A16645	4	236.150	g/mol
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Alfa Aesar #11597	0	132.052	g/mol
$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar #15290	7	464.062	g/mol
$\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$	Alfa Aesar #A11145	0	90.0850	g/mol

Masa de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a producir: 1 gramo.

Peso Molecular de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 1060.56585$ g/mol

Moles de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a producir:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{m_{\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \text{ a producir (g)}}}{PM_{\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \text{Moles de } \text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$$

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{1060.56585 \text{ g/mol}} = 0.00094 \text{ mol}$$

Donde n es el número de moles, PM es el peso molecular y m es la masa.

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para 1 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 9.5 moles de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto para 0.00094 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 0.00896 mol de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de calcio:

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = (n \cdot PM)_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \left(0.00896 \text{ mol} \times \frac{236.15 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 2.115 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para 1 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 0.5 moles de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Por lo tanto para 0.00094 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 0.00047 mol de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de europio:

$$m_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = (n \cdot PM)_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \left(0.00047 \text{ mol} \times \frac{464.06 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 0.219 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para 1 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 6 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Por lo tanto para 0.00094 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 0.00566 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de fosfato de amonio:

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = (n \cdot PM)_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = \left(0.00896 \text{ mol} \times \frac{132.05 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 0.747 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo combustible de $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Eu}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para formar las cadenas de complejos necesarias para formar la HAp:Eu, se utilizará una cantidad equivalente de combustible al reactivo de Ca y Eu, y en 50% en exceso.

$$\begin{aligned} m_{\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}} &= (n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}) \cdot PM_{\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}} \cdot 1.50 \\ &= \left(0.00943 \text{ mol} \times \frac{90.084 \text{ g}}{\text{mol}}\right) \times 1.50 = 1.46 \text{ g} \end{aligned}$$

El 50% en exceso fue fijado al encontrar que una cantidad superior generaba mayor formación fase b-TCP, mientras que una cantidad inferior, un producto con impurezas de reactivos sin reaccionar.

La cantidad de solvente se calculó de acuerdo a la concentración que se deseaba tener de los reactivos de $(\text{Ca}+\text{Eu})/\text{P}=1.67$, relación propia de la HAp:

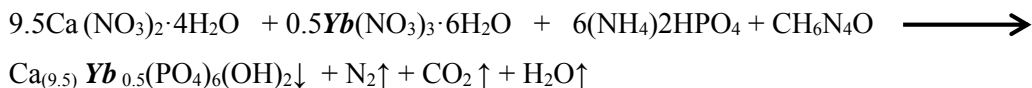
- **Cálculo de volumen de H_2O desionizada necesario para obtener solución $(\text{Ca} + \text{Eu})$ 1.00 M.**

$$\begin{aligned} V_{(\text{Ca}+\text{Eu})} &= \frac{(n_{\text{Ca}} + n_{\text{Eu}})}{M} = \frac{(0.00896 + 0.00047) \text{ mol}}{1 \text{ mol/L}} = 0.00943 \text{ L} * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) \\ &= 9.4 \text{ mL} \end{aligned}$$

- **Cálculo de volumen de H₂O desionizada necesario para obtener solución (PO₄) 0.67 M.**

$$V_{(P)} = \frac{(n_P)}{M} = \frac{(0.00566)\text{mol}}{0.67 \text{ mol/L}} = 0.00847 \text{ L} * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1\text{L}}\right) = 8.5 \text{ mL}$$

Ap II. 1 Ecuación de la Reacción de HAp impurificada con Yb:



Reactivos	# de serie	yH ₂ O	PM reactivo
Ca(NO ₃) ₂ •yH ₂ O	Alfa Aesar #A16645	5	254.17 g/mol
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Alfa Aesar #11597	0	132.05 g/mol
Yb(NO ₃) ₃ •yH ₂ O	Alfa Aesar #12901	5	449.13 g/mol
CH ₆ N ₄ O	Alfa Aesar #A11145	0	90.08 g/mol

Masa de Ca_{9.5} Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ a producir: 1 gramo.

Peso Molecular de Ca_{9.5} Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂=1071.08 g/mol

Moles de Ca_{9.5} Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ a producir:

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{m_{\text{Ca}_{9.5} \text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \text{ a producir (g)}}}{PM_{\text{Ca}_{9.5} \text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = \text{Moles de Ca}_{(9.5)} \text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$$

$$n = \frac{m}{PM} = \frac{1 \text{ g}}{1071.08 \text{ g/mol}} = 0.00093 \text{ mol}$$

Donde *n* es el número de moles, *PM* es el peso molecular y *m* es la masa.

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo Ca(NO₃)₂•4H₂O para obtener 1 g de Ca_{9.5} Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂.**

Para 1 mol de Ca_{9.5}Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ se necesitan 9.5 moles de Ca(NO₃)₂•5H₂O. Por lo tanto para 0.00093 mol de Ca_{9.5}Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ se necesitan 0.00887 mol de Ca(NO₃)₂•5H₂O, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de calcio:

$$m_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = (n \cdot PM)_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} = \left(0.00887 \text{ mol} \times \frac{254.17 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 2.231 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo Yb(NO₃)₃•5H₂O para obtener 1 g de Ca_{9.5} Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂.**

Para 1 mol de Ca_{9.5}Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ se necesitan 0.5 moles de Yb(NO₃)₃•5H₂O. Por lo tanto para 0.00093 mol de Ca_{9.5}Yb_{0.5}(PO₄)₆(OH)₂ se necesitan 0.00047 mol de Yb(NO₃)₃•5H₂O, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de iterbio:

$$m_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = (n \cdot PM)_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \left(0.00047 \text{ mol} \times \frac{449.13 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 0.2094 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para 1 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 6 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Por lo tanto para 0.00093 mol de $\text{Ca}_{9.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ se necesitan 0.00560 mol de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, multiplicando por su peso molecular, obtenemos los gramos de reactivo de fosfato de amonio:

$$m_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = (n \cdot PM)_{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4} = \left(0.00560 \text{ mol} \times \frac{132.05 \text{ g}}{\text{mol}}\right) = 0.725 \text{ g}$$

- **Cálculo de la masa necesaria de reactivo combustible de $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}$ para obtener 1 g de $\text{Ca}_{9.5}\text{Yb}_{0.5}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.**

Para formar las cadenas de complejos necesarias para formar la HAp:Yb, se utilizará una cantidad equivalente de combustible al reactivo de Ca e Yb, y en 50% en exceso.

$$\begin{aligned} m_{\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}} &= (n_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Yb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}) \cdot PM_{\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}} \cdot 1.50 \\ &= \left(0.00934 \text{ mol} \times \frac{90.084 \text{ g}}{\text{mol}}\right) \times 1.50 = 1.16 \text{ g} \end{aligned}$$

La cantidad de solvente se calculó de acuerdo a la concentración que se deseaba tener de los reactivos de (Ca+Yb)/P=1.67, relación propia de la HAp:

- **Cálculo de volumen de H_2O desionizada necesario para obtener solución (Ca + Yb) 1.00 M.**

$$\begin{aligned} V_{(\text{Ca}+\text{Yb})} &= \frac{(n_{\text{Ca}} + n_{\text{Yb}})}{M} = \frac{(0.00887 + 0.00047) \text{ mol}}{1 \text{ mol/L}} = 0.00934 \text{ L} * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) \\ &= 9.34 \text{ mL} \end{aligned}$$

- **Cálculo de volumen de H_2O desionizada necesario para obtener solución (PO_4) 0.67 M.**

$$V_{(\text{P})} = \frac{(n_{\text{P}})}{M} = \frac{(0.00560) \text{ mol}}{0.67 \text{ mol/L}} = 0.00836 \text{ L} * \left(\frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}\right) = 8.36 \text{ mL}$$

Referencias consultadas en la tabla I.

- [I] Pramanik S, Agarwal AK, Rai K, Garg A. Development of high strength hydroxyapatite by solid state-sintering process. *Ceram Int* 2007;33:419–26.
- [II] Teshima K, Lee SH, Sakurai M, Kameno Y, Yubuta K, Suzuki T, et al. Well formed one-dimensional hydroxyapatite crystals grown by an environmentally friendly flux method. *Cryst Growth Des* 2009;9:2937–40.
- [III] Fahami A, Ebrahimi-Kahrizsangi R, Nasiri-Tabrizi B. Mechanochemical synthesis of hydroxyapatite/Ti nanocomposite. *Solid State Sci.* 2011;13:135–41.
- [IV] Mochales C, Wilson RM, Dowker SEP, Ginebra MP. Dry mechanosynthesis of nanocrystalline calcium deficient hydroxyapatite: structural characterisation. *J Alloys Compd* 2011;509:7389–94.
- [V] Catros S, Guillemot F, Lebraud E, Chanseau C, Perez S, Bareille R, et al. Physico-chemical and biological properties of a nano-hydroxyapatite powder synthesized at room temperature. *IRBM* 2010;31:226–33.
- [VI] Zhang Y, Lu J. The transformation of single-crystal calcium phosphate ribbonlike fibres to hydroxyapatite spheres assembled from nanorods. *Nanotechnology* 2008;19:155608.
- [VII] Sturgeon JL, Brown PW. Effects of carbonate on hydroxyapatite formed from CaHPO_4 and $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$. *J Mater Sci: Mater Med* 2009;20:1787–94.
- [VIII] Seo DS, Lee JK. Synthesis of hydroxyapatite whiskers through dissolution–reprecipitation process using EDTA. *J Cryst Growth* 2008;310:2162–7.
- [IX] Ruban Kumar A, Kalainathan S. Sol–gel synthesis of nanostructured hydroxyapatite powder in presence of polyethylene glycol. *Phys B Condens Matter* 2010;405:2799–802.
- [X] Fathi M, Hanifi A, Mortazavi V. Preparation and bioactivity evaluation of bone-like hydroxyapatite nanopowder. *J Mater Process Tech* 2008;202:536–42.
- [XI] Zhang H, Darvell BW. Synthesis and characterization of hydroxyapatite whiskers by hydrothermal homogeneous precipitation using acetamide. *Acta Biomater* 2010;6:3216–22.
- [XII] Zhang H, Darvell BW. Morphology and structural characteristics of hydroxyapatite whiskers: effect of the initial Ca concentration, Ca/P ratio and pH.
- [XIII] *Acta Biomater* 2011;7:2960–8. Sadat-Shojai M, Khorasani MT, Jamshidi A. Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles – a Taguchi experimental design approach. *J Cryst Growth* 2012;361:73–84.
- [XIV] Zhang C, Yang J, Quan Z, Yang P, Li C, Hou Z, et al. Hydroxyapatite nano- and microcrystals with multiform morphologies: controllable synthesis and luminescence properties. *Cryst Growth Des* 2009;9:2725–33.
- [XV] Ethirajan A, Ziener U, Chuvilin A, Kaiser U, Colfen H, Landfester K. Biomimetic hydroxyapatite crystallization in gelatin nanoparticles synthesized using a miniemulsion process. *Adv Funct Mater* 2008;18:2221–7.

- [XVI] Chen BH, Chen KI, Ho ML, Chen HN, Chen WC, Wang CK. Synthesis of calcium phosphates and porous hydroxyapatite beads prepared by emulsion method. *Mater Chem Phys* 2009;113:365–71.
- [XVII] Jevtic M, Mitric M, Skapin S, Jancar B, Ignjatovic N, Uskokovic D. Crystal structure of hydroxyapatite nanorods synthesized by sonochemical homogeneous precipitation. *Cryst Growth Des* 2008;8:2217–22.
- [XVIII] Kim W, Saito F. Sonochemical synthesis of hydroxyapatite from H_3PO_4 solution with $Ca(OH)_2$. *Ultrason Sonochem* 2001;8:85–8.
- [XIX] Ayers RA, Burkes DE, Gottoli G, Yi HC, Zhim F, Yahia LH, et al. Combustion synthesis of porous biomaterials. *J Biomed Mater Res* 2007;81:634–43.
- [XX] Ghosh SK, Roy SK, Kundu B, Datta S, Basu D. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Mater Sci Eng B* 2011;176:14–21.
- [XXI] Sasikumar S, Vijayaraghavan R. Synthesis and characterization of bioceramic calcium phosphates by rapid combustion synthesis. *J Mater Sci Technol*. 2010;26:1114–8.
- [XXII] Itatani K, Tsugawa T, Umeda T, Musha Y, Davies IJ, Koda S. Preparation of submicrometer-sized porous spherical hydroxyapatite agglomerates by ultrasonic spray pyrolysis technique. *J Ceram Soc Jpn* 2010;118:462–6.
- [XXIII] Wakiya N, Yamasaki M, Adachi T, Inukai A, Sakamoto N, Fu D, et al. Preparation of hydroxyapatite–ferrite composite particles by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater Sci Eng B* 2010;173:195–8.
- [XXIV] Zhao H, He W, Wang Y, Zhang X, Li Z, et al. Biom mineralization of large HAp particles using ovalbumin as biosurfactant. *Mater Lett* 2008;62:3603–5.
- [XXV] Meski S, Ziani S, Khireddine H. Removal of lead ions by hydroxyapatite prepared from the egg shell. *J Chem Eng Data* 2010;55:3923–8.
- [XXVI] An GH, Wang HJ, Kim BH, Jeong YG, Choa YH. Fabrication and characterization of a hydroxyapatite nanopowder by ultrasonic spray pyrolysis with salt-assisted decomposition. *Mater Sci Eng A* 2007;449:821–4.
- [XXVII] Walsh P, Buchanan F, Dring M, Maggs C, Bell S, Walker G. Low-pressure synthesis and characterisation of hydroxyapatite derived from mineralise red algae. *Chem Eng J* 2008;137:173–9.

APÉNDICE II

INFORMACION COMPLEMENTARIA PARA DRX, XPS Y CL.

1.- Hidroxiapatita deficiente en calcio $\text{Ca}_9\text{HPO}_4 (\text{PO}_4)_5\text{OH}$

Reference code: 00-046-0905
 PDF index name: Hidroxiapatita deficiente en calcio
 Empirical formula: $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{O}_{25}\text{P}_6$
 Chemical formula: $\text{Ca}_9\text{HPO}_4 (\text{PO}_4)_5\text{OH}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63/m
 Space group number: 176

a (Å): 9.4410
 b (Å): 9.4410
 c (Å): 6.8810
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 2.97
 Volume of cell (10⁶ pm³): 531.15
 Z: 1.00

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Quality: Star (S)

Comments

Color: White
 General comments: Calcium-deficient hydroxyapatite.
 Sample preparation: Sample dried overnight at 120 C in air prior to XRD measurements.

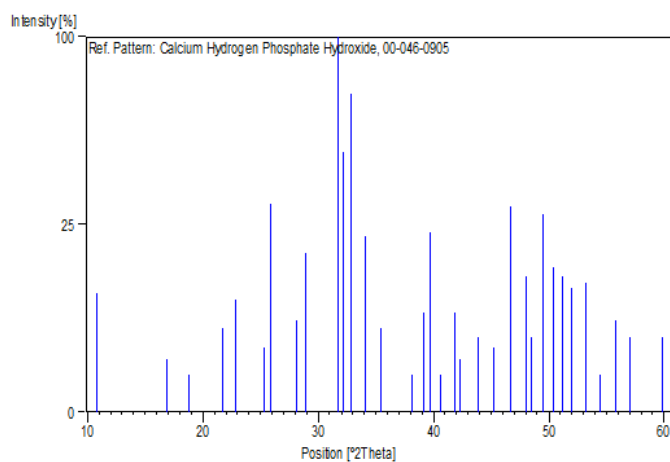
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	8.18800	10.796	10.0
2	1	0	1	5.26400	16.829	2.0
3	1	1	0	4.72600	18.761	1.0
4	2	0	0	4.08900	21.717	5.0
5	1	1	1	3.89200	22.831	9.0
6	2	0	1	3.51600	25.310	3.0

APENDICE II. Información complementaria para DRX, XPS y CL.

7	0	0	2	3.44100	25.872	31.0
8	1	0	2	3.17100	28.118	6.0
9	2	1	0	3.09000	28.871	18.0
10	2	1	1	2.81900	31.716	100.0
11	1	1	2	2.78100	32.161	48.0
12	3	0	0	2.72600	32.828	72.0
13	2	0	2	2.63200	34.035	22.0
14	3	0	1	2.53400	35.394	5.0
15	2	2	0	2.35900	38.117	1.0
16	2	1	2	2.29900	39.152	7.0
17	3	1	0	2.26800	39.710	23.0
18	2	2	1	2.22300	40.548	1.0
19	3	1	1	2.15400	41.907	7.0
20	3	0	2	2.13700	42.257	2.0
21	1	1	3	2.06300	43.849	4.0
22	2	0	3	2.00100	45.282	3.0
23	2	2	2	1.94600	46.636	30.0
24	3	1	2	1.89400	47.996	13.0
25	3	2	0	1.87500	48.514	4.0
26	2	1	3	1.84200	49.440	28.0
27	3	2	1	1.80900	50.405	15.0
28	4	1	0	1.78400	51.161	13.0
29	4	0	2	1.75700	52.006	11.0
30	4	1	1	1.72000	53.212	12.0
31	1	0	4	1.68300	54.477	1.0
32	3	2	2	1.64700	55.770	6.0
33	3	1	3	1.61200	57.091	4.0
34	4	2	0	1.54500	59.812	4.0

Patrón de Barras



2.- Hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Reference code: 00-009-0432

Mineral name: Hydroxylapatite, syn

PDF index name: Calcium Phosphate Hydroxide
 Empirical formula: $\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
 Chemical formula: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P63/m
 Space group number: 176

a (Å): 9.4180
 b (Å): 9.4180
 c (Å): 6.8840
 Alpha (°): 90.0000
 Beta (°): 90.0000
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm³): 3.16
 Measured density (g/cm³): 3.08
 Volume of cell (10⁶ pm³): 528.80
 Z: 2.00

Subfiles and Quality

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

Comments

Color: Green, bluish green, yellow-green, grayish green, violet, violet-blue, violet, colorless, light greenish white, gray, brown, pinkish red, pinkish-red, blue

General comments: I/I_1 are peak values from a pattern which shows slight broadening of prism reflections.
 Validated by calculated data 24-33.

Sample source: Sample obtained following the procedure indicated by Hodge et al., *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10** 156 (1938).

Optical data: B=1.651, Q=1.644, Sign=-

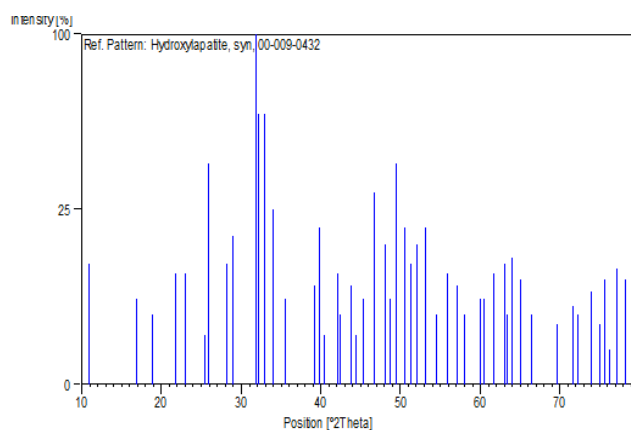
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	8.17000	10.820	12.0
2	1	0	1	5.26000	16.842	6.0
3	1	1	0	4.72000	18.785	4.0
4	2	0	0	4.07000	21.820	10.0
5	1	1	1	3.88000	22.902	10.0
6	2	0	1	3.51000	25.354	2.0
7	0	0	2	3.44000	25.879	40.0
8	1	0	2	3.17000	28.127	12.0
9	2	1	0	3.08000	28.967	18.0
10	2	1	1	2.81400	31.774	100.0
11	1	1	2	2.77800	32.197	60.0
12	3	0	0	2.72000	32.902	60.0

APENDICE II. Información complementaria para DRX, XPS y CL.

13	2	0	2	2.63100	34.049	25.0
14	3	0	1	2.52800	35.481	6.0
15	2	1	2	2.29600	39.205	8.0
16	3	1	0	2.26200	39.819	20.0
17	2	2	1	2.22800	40.453	2.0
18	3	1	1	2.14800	42.030	10.0
19	3	0	2	2.13400	42.319	4.0
20	1	1	3	2.06500	43.805	8.0
21	4	0	0	2.04000	44.370	2.0
22	2	0	3	2.00000	45.306	6.0
23	2	2	2	1.94300	46.713	30.0
24	3	1	2	1.89000	48.104	16.0
25	3	2	0	1.87100	48.624	6.0
26	2	1	3	1.84100	49.469	40.0
27	3	2	1	1.80600	50.494	20.0
28	4	1	0	1.78000	51.285	12.0
29	4	0	2	1.75400	52.102	16.0
30	0	0	4	1.72200	53.145	20.0
31	1	0	4	1.68400	54.442	4.0
32	3	2	2	1.64400	55.881	10.0
33	3	1	3	1.61100	57.129	8.0
34	5	0	1	1.58700	58.075	4.0
35	4	2	0	1.54200	59.940	6.0
36	3	3	1	1.53000	60.459	6.0
37	2	1	4	1.50300	61.662	10.0
38	5	0	2	1.47400	63.013	12.0
39	5	1	0	1.46500	63.445	4.0
40	3	0	4	1.45200	64.080	13.0
41	5	1	1	1.43300	65.033	9.0
42	4	2	2	1.40700	66.388	4.0
43	5	1	2	1.34800	69.701	3.0
44	4	3	1	1.31600	71.653	5.0
45	5	2	0	1.30600	72.288	4.0
46	4	2	3	1.28000	73.997	7.0
47	3	2	4	1.26500	75.025	3.0
48	2	1	5	1.25700	75.586	9.0
49	4	3	2	1.24900	76.156	1.0
50	5	1	3	1.23500	77.177	11.0
51	5	2	2	1.22100	78.230	9.0

Patrón de Barras



3.- Whitlockita, β -TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Reference code: 00-006-0426

Mineral name: Whitlockite
 PDF index name: Calcium Phosphate Oxide

Empirical formula: $\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_2$
 Chemical formula: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: JV Smith verbal August 15, 1958.
 Color: White below 200 C
 General comments: Whitlockite is identical with low temperature anhydrous tricalcium phosphate, β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ and also with zeugite, pyrophosphorite, martenite.
 Sample source: Sample from North Groton, New Hampshire, USA.
 Optical data: A=1.626, B=1.629

References

Primary reference: Frondel., *Am. Mineral.*, **28**, 215, (1943)

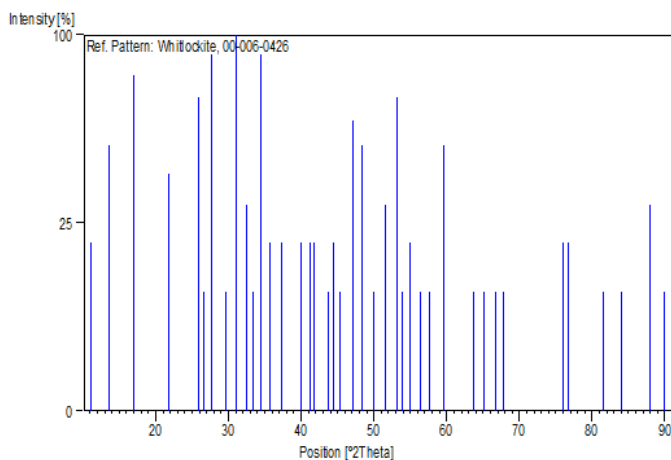
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				8.03000	11.009	20.0
2				6.55000	13.508	50.0
3				5.24000	16.907	80.0
4				4.07000	21.820	40.0
5				3.45000	25.803	70.0
6				3.35000	26.587	10.0
7				3.21000	27.769	90.0
8				3.02000	29.555	10.0
9				2.88000	31.027	100.0
10				2.75000	32.533	30.0
11				2.68000	33.408	10.0
12				2.60000	34.467	90.0
13				2.52000	35.598	20.0
14				2.41000	37.281	20.0
15				2.25000	40.041	20.0
16				2.19000	41.187	20.0

APENDICE II. Información complementaria para DRX, XPS y CL.

17	2.16000	41.786	20.0
18	2.07000	43.694	10.0
19	2.04000	44.370	20.0
20	2.00000	45.306	10.0
21	1.93000	47.046	60.0
22	1.88000	48.376	50.0
23	1.82000	50.079	10.0
24	1.77000	51.596	30.0
25	1.72000	53.212	70.0
26	1.70000	53.888	10.0
27	1.67000	54.937	20.0
28	1.63000	56.403	10.0
29	1.60000	57.559	10.0
30	1.55000	59.599	50.0
31	1.46000	63.687	10.0
32	1.43000	65.186	10.0
33	1.40000	66.763	10.0
34	1.38000	67.861	10.0
35	1.25000	76.084	20.0
36	1.24000	76.809	20.0
37	1.18000	81.506	10.0
38	1.15000	84.107	10.0
39	1.11000	87.889	30.0
40	1.09000	89.934	10.0

Patrón de Barras



4.- Pirofosfato de Calcio $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Reference code:	00-044-0762
Common name:	dicalcium pyrophosphate tetrahydrate
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydrate
Empirical formula:	$\text{Ca}_2\text{H}_8\text{O}_{11}\text{P}_2$
Chemical formula:	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Crystallographic parameters

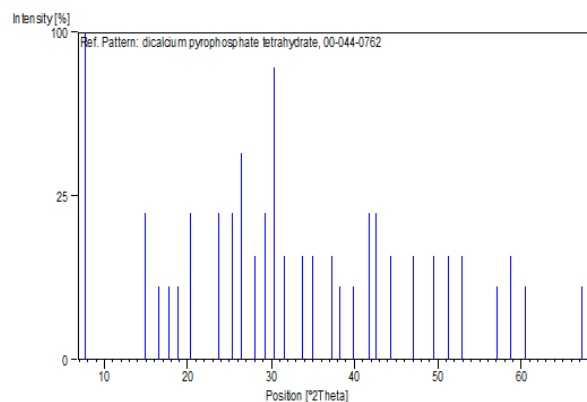
Crystal system:	Unknown
-----------------	---------

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Forensic
Quality: Doubtful (O)

Peak list

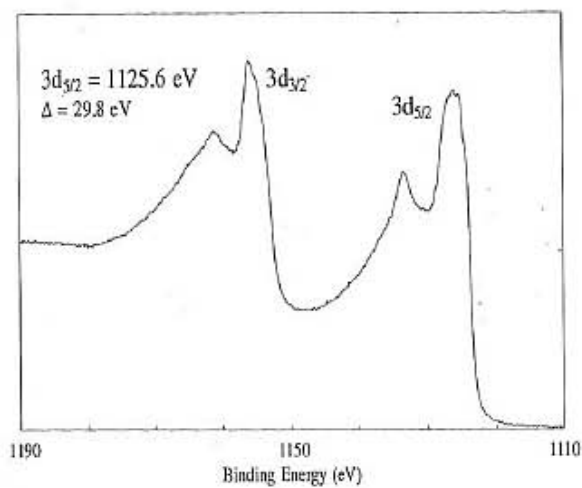
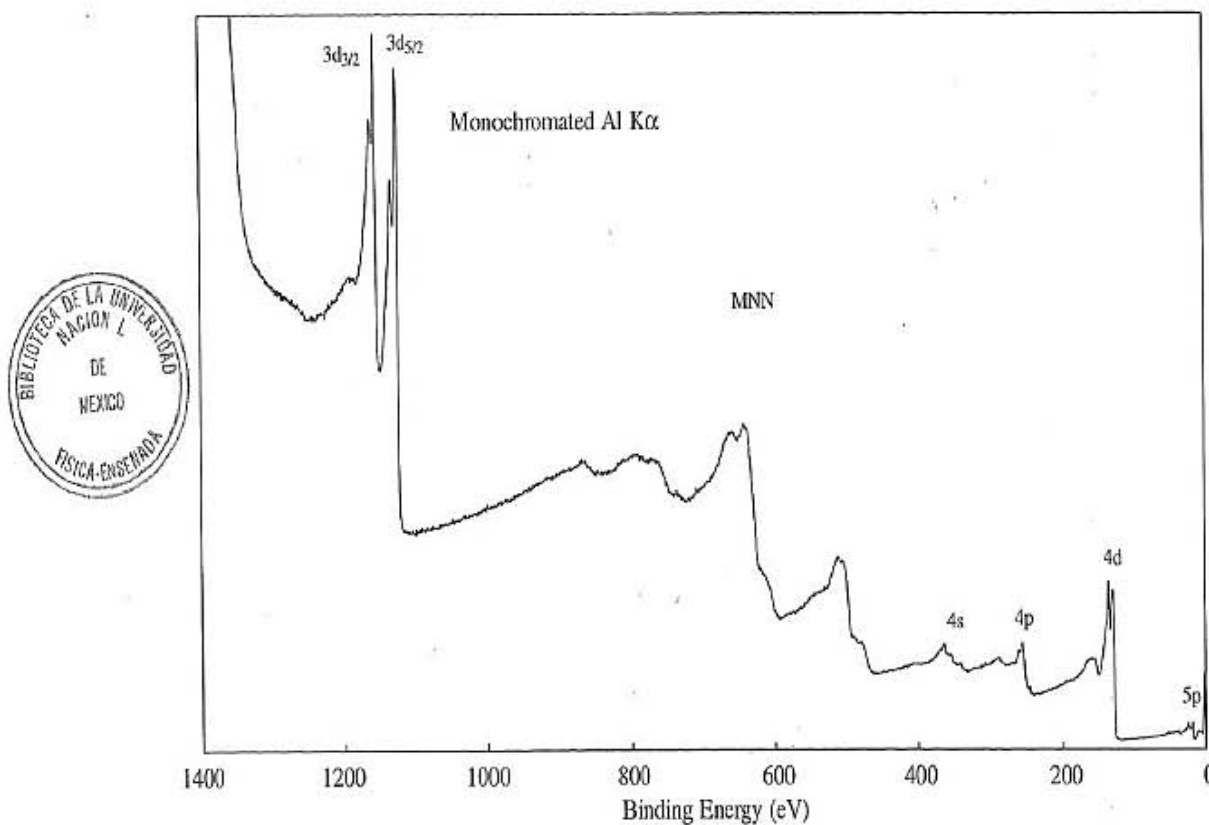
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				11.40000	7.749	100.0
2				5.95000	14.877	20.0
3				5.37000	16.494	5.0
4				4.99000	17.760	5.0
5				4.70000	18.866	5.0
6				4.37000	20.305	20.0
7				3.75000	23.707	20.0
8				3.52000	25.281	20.0
9				3.37000	26.426	40.0
10				3.18000	28.037	10.0
11				3.05000	29.258	20.0
12				2.94000	30.378	80.0
13				2.83000	31.589	10.0
14				2.65000	33.797	10.0
15				2.56000	35.023	10.0
16				2.41000	37.281	10.0
17				2.35000	38.269	5.0
18				2.26000	39.856	5.0
19				2.16000	41.786	20.0
20				2.12000	42.612	20.0
21				2.04000	44.370	10.0
22				1.93000	47.046	10.0
23				1.84000	49.498	10.0
24				1.78000	51.285	10.0
25				1.73000	52.880	10.0
26				1.61000	57.168	5.0
27				1.57000	58.765	10.0
28				1.53000	60.459	5.0
29				1.39000	67.307	5.0

Patrón de Barras

Europium Eu

Atomic Number 63

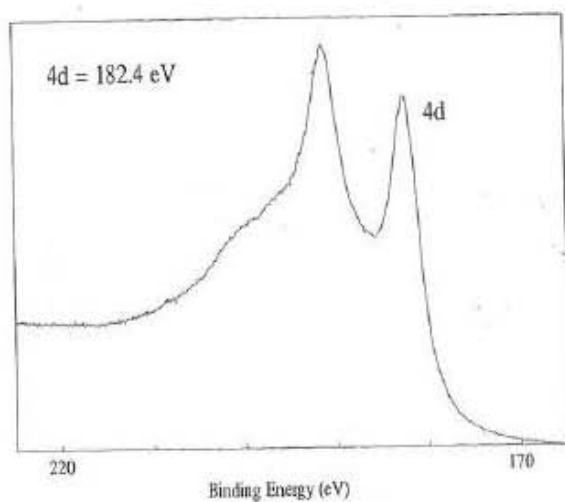
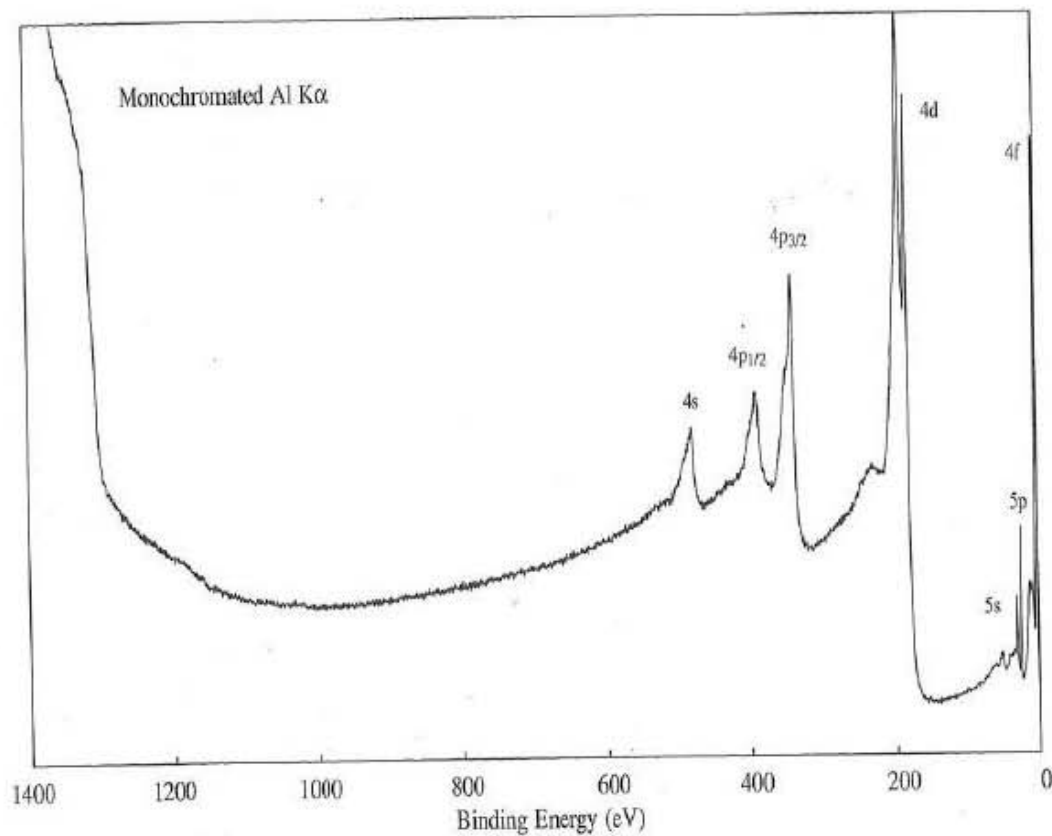
Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy



Line Positions (eV)							
<u>Photoelectron Lines</u>							
3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d	5s	5p
1155	1126	363	289	255	128	39	19
<u>Auger Lines</u>							
M ₄₅ N ₄₅ N ₄₅							
637		(Al)					
404		(Mg)					

Ytterbium Yb
Atomic Number 70

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy



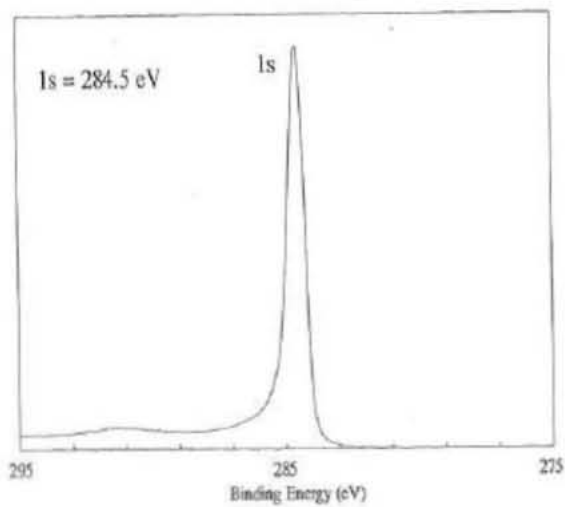
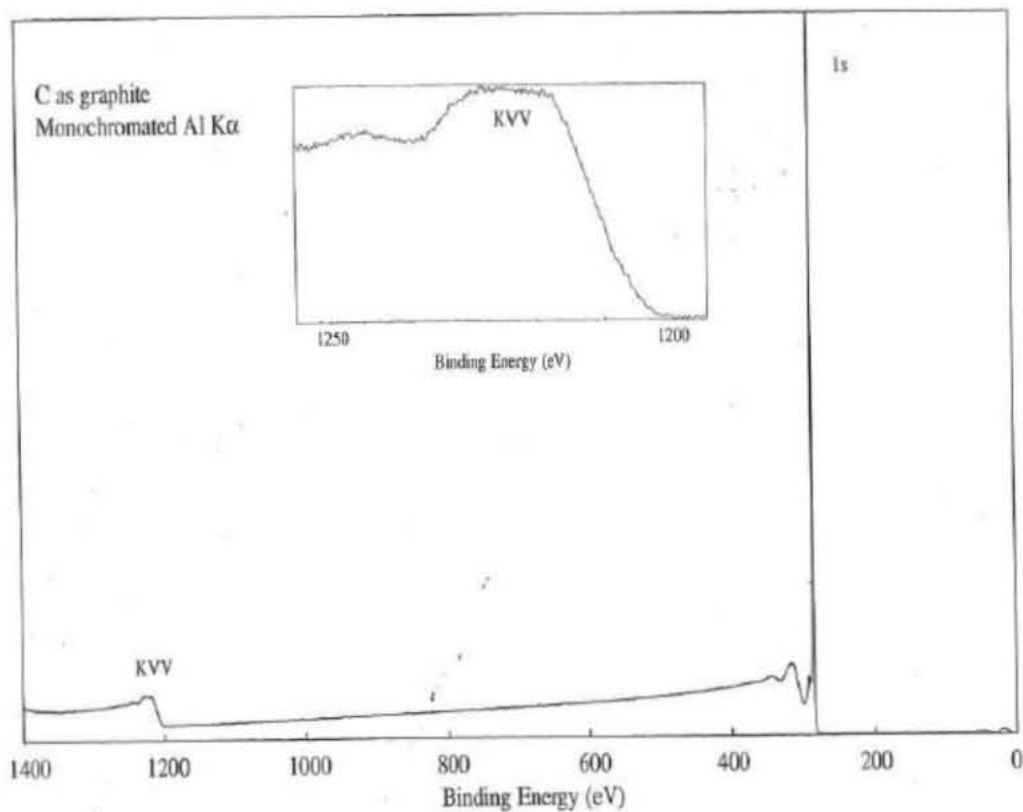
Line Positions (eV)

Photoelectron Lines

4s	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d	5s	5p _{1/2}	5p _{3/2}	4f
482	389	341	182	51	30	24	3

Carbon C
Atomic Number 6

Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy



Line Positions (eV)	
<u>Photoelectron Lines</u>	
1s	285
<u>Auger Lines</u>	
KVV	
1223	(Al)
990	(Mg)

APÉNDICE III

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Ap III.1 Difracción de Rayos X (XRD).

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de corta longitud de onda, equivalente a las distancias interatómicas en los cristales (0.15 -0.4 nm), y por ende de alta energía (3 y 8 keV). Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de éste haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto [90], si éste haz incide en un par de planos cristalinos paralelos se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase. Esta condición de difracción se resume en la Ley de Bragg, Expresión (A1):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta \quad (\text{A1})$$

Al variar el ángulo incidente Θ , ángulo de Bragg, los haces reflejados dejan de interferir constructivamente.

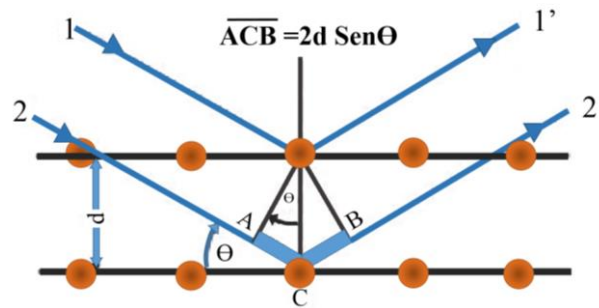


Figura A1. Esquema de la familia de planos que cumplen la ley de Bragg para la radiación incidente a un ángulo Θ .

Las fuentes para generar rayos-X están constituidas por un ánodo, un cátodo y una ventana de salida. La fuente se polariza con un potencial de decenas de kilovolts (kV) que producen un haz de electrones energéticos que salen del cátodo e impactan en el ánodo.

Un equipo de difracción de rayos X cuenta con un goniómetro, este es un mecanismo ensamblado que consta de un portamuestras, un brazo detector y un sistema de desplazamiento. La distancia entre el punto focal del rayo a la muestra es la misma que de

ésta al detector. Al mover angularmente el portamuestra y el detector en una relación 1:2, el haz difractado estará enfocado en un círculo de radio constante. El detector se mueve en éste círculo. Para el goniómetro $\Theta=2\Theta$ el tubo de rayos-X es estacionario, es decir, la muestra es movida un ángulo Θ y el detector simultáneamente movido 2Θ . El rango de potencia depende de la conductividad térmica del material objetivo. Para un tubo de rayos-X de Cu es 463 W/mm². Esta potencia es lograda por un largo y fino tubo de enfoque y un objetivo de 12 mm de largo y 0.4 mm de ancho. Las líneas de radiación X del tubo son la CuK α 1 y la CuK α 2, y sus longitudes de onda son 0.154056 y 0.154439 nm respectivamente.

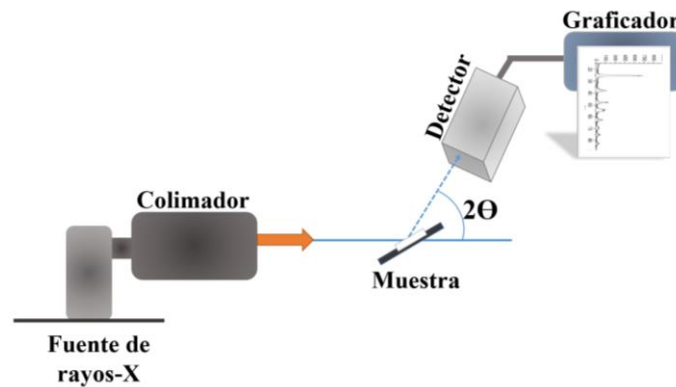


Figura A2. Esquema de difracción de rayos-X de una muestra.

Ap III.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

El principio de operación de un SEM se basa en la interacción de un haz de electrones con un sólido, en donde ocurre la dispersión de electrones por colisiones elásticas e inelásticas en las direcciones determinadas por la topografía del sólido [Figura A3]. En un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés, *Scanning Electron Microscopy*) una imagen micrométrica de la superficie de un material se obtiene como producto de la interacción de un haz de electrones enfocado en un punto, con un diámetro del orden de unos cuantos nanómetros y que barre un área determinada de la muestra.

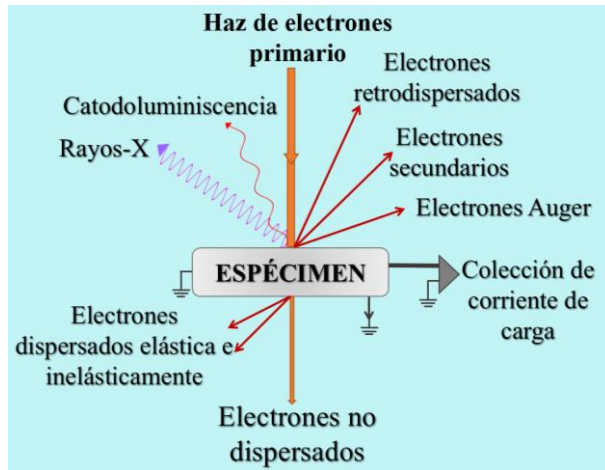


Figura A3. Diagrama esquemático de los tipos de interacciones o señales disponibles debido a las interacciones entre un sólido y un haz de electrones.

El haz de electrones barre una superficie de la muestra mediante las bobinas deflectoras de barrido de la columna. Los electrones secundarios dispersados en cada punto de la superficie de la muestra en donde incide el haz, son colectados por un detector de electrones secundarios (regularmente tipo centellador), el cual genera una señal eléctrica que es representada en un tubo de rayos catódicos [91]. En la Figura A4 se muestra un esquema típico de la columna de un SEM. Los experimentos en este trabajo de tesis se hicieron usando un SEM JEOL JIB-4500.

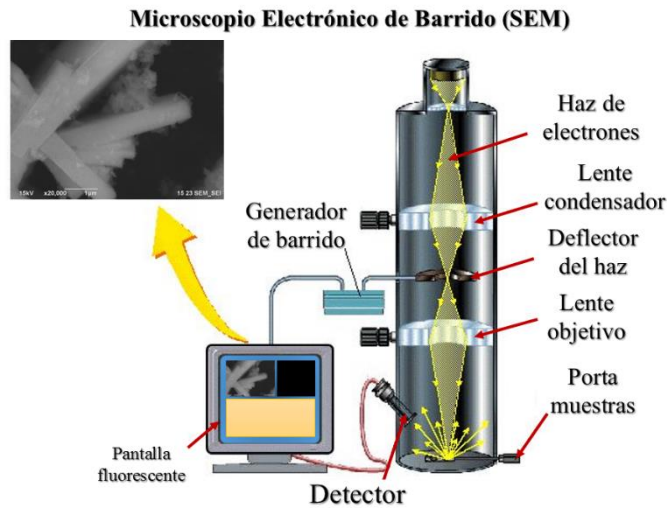


Figura A4. Esquema general de la columna de SEM.

Ap III.3 Espectroscopía de Energía Dispersada de Rayos-X (EDS)

Éste análisis químico es obtenido a partir de la emisión de rayos-X generados por la muestra que es bombardeada por un haz de electrones de muy alta potencia. Estos rayos X son generados cuando un electrón de una capa interna de un átomo es expulsado por el electrón proveniente del haz de electrones del microscopio, dejando una vacante en la capa interna, la cual puede ser llenada de dos formas: la primera es que un electrón de alguna de las capas superiores ocupe ese lugar emitiendo un fotón. Al emitir los fotones, se está generando un espectro característico de rayos-X. La segunda es la emisión de un electrón Auger.

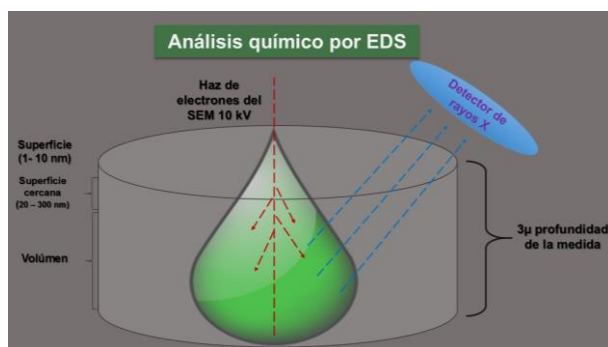


Figura A5. Regiones de generación de señal de EDS.

Se dice que un átomo está en su estado basal cuando su energía total es mínima. Cuando los electrones son movidos a niveles de energía superiores o sacados del átomo, dejando un hueco en un nivel inferior, entonces el átomo estará excitado. Para excitar un átomo el haz electrónico debe tener una energía superior que la energía crítica para sacar un electrón de un nivel dado [92]. Cuando los electrones en orbitales interiores son expulsados de los átomos de la muestra debido a la irradiación de los electrones incidentes, las vacantes generadas en los orbitales son llenadas por electrones de orbitales exteriores, y la muestra emite rayos-X cuyas energías corresponden a la diferencia de energía entre el orbital exterior y el orbital interior de electrones. Estos rayos-X son llamados “rayos-X característicos”, debido a que sus energías (longitudes de onda), son características de elementos químicos individuales de la muestra. Todos los elementos exceptuando el hidrógeno (H) y el helio (He) producen rayos-X característicos. La mínima energía de radiación X medida en equipos convencionales es de aproximadamente 0.1 keV, con lo cual se excluye la identificación de litio (Li) (0.052 keV) por esta técnica. Las mediciones de los demás elementos, seguidos del

berilio (Be) (0.108 keV) son posibles. Los rayos-X característicos que son emitidos por la excitación de los electrones en los orbitales K son llamados “líneas K”, de la misma manera para los orbitales L y M. Mientras el elemento sea más pesado la energía de sus rayos-X característicos será más alta, así como la energía de los electrones necesaria para excitarlos. Los elementos ligeros típicamente se detectan con las líneas espectrales K o L. las regiones de generación de señal de EDS se muestra en la Figura A5.

Ap III.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

La técnica de XPS se basa en el efecto fotoeléctrico (figura A6), que surge cuando fotones de alta energía (por lo general en el rango de keV) golpean un material con la consecuente emisión de fotoelectrones. La energía cinética de los fotoelectrones, E_k , que es la cantidad medida en el experimento, está dada por la ley de Einstein:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (A2)$$

Donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y E_b la energía de enlace del electrón en un determinado nivel o energía de amarre. Si el fotón incidente posee suficiente energía, muchos niveles diferentes en la muestra pueden ser ionizados y por lo tanto se produce un espectro mostrando todos los niveles de energía accesibles como una distribución de fotoelectrones con energías cinéticas que se rigen por la Expresión (A2) [93]. Los picos fotoelectrónicos están etiquetados de acuerdo con los números cuánticos del nivel desde el cual el electrón se origina. El electrón se caracteriza por el número de momento total $j = l + s$, donde l es el número de momento orbital y s el número de momento de espín que es igual a $1/2$ o $-1/2$. Por lo tanto, cada vez que $l > 0$, el pico se divide en un doblete, con una diferencia de energía llamada *separación espín-órbita* que aumenta con Z aproximadamente como Z^5 [93,94].

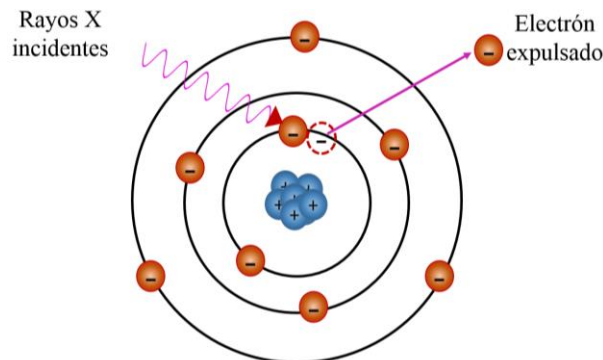


Figura A6. Efecto fotoeléctrico.

Para cada elemento se tiene una energía de enlace característica asociada con los orbitales atómicos internos, es decir, cada elemento va a producir un espectro con un conjunto de picos característico. Esta técnica permite, a parte de una identificación elemental, hacer un análisis cuantitativo de alguna región de la muestra. También se conoce con el acrónimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) Las fuentes de rayos-X más comunes son: radiación de Al K α : $h\nu = 1486.6$ eV y radiación de Mg K α : $h\nu = 1253.6$ eV. Los fotoelectrones emitidos tienen una energía cinética entre 0 y 1250 eV ó 0 y 1480 eV y el camino libre medio inelástico, (*IMFP*), por sus siglas en inglés, para estos electrones es muy pequeño, lo cual hace esta técnica sensible a la superficie [95,96]. La medición de la energía cinética de los fotoelectrones permite calcular la energía de enlace BE usando la expresión (A3):

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad (A3)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, BE energía de enlace del electrón y ϕ_s la función trabajo del sólido. La medición de la energía cinética de los fotoelectrones permite calcular la energía de enlace BE , y dado que cada elemento tiene un valor característico de energía de enlace, asociada a sus orbitales atómicos internos, esta técnica permite obtener un espectro con un conjunto de picos característicos para los elementos presentes en la superficie.

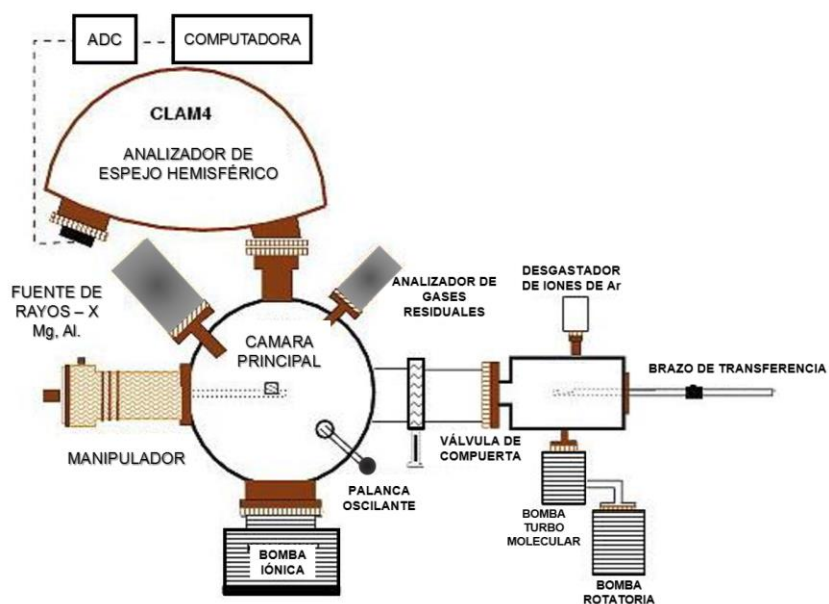


Figura A7. Diagrama esquemático de un espectrómetro XPS.

En cuanto a la interpretación de un espectro, en la mayoría de los casos contienen las líneas correspondientes al carbono C1s, C (KLL) y oxígeno O1s, (KLL) ya que son los más

sensibles en un espectro de XPS y se usan como referencia para identificar las otras líneas correspondientes a los otros elementos. En esta identificación es importante evaluar que la separación debida a los dobletes del spin sean las correctas (para los picos p, d, f) [97].

Ap III.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la técnica de microscopía electrónica de transmisión, TEM (*Transmission Electron Microscopy*) se produce un haz de electrones mediante un filamento de tungsteno calentado que se encuentra en la parte superior de una columna que se encuentra al vacío y se acelera hacia la parte inferior de la columna con un alto voltaje, por lo general, de 100 a 300 Kv (Figura A8). Se usan lentes electromagnéticas para condensar el haz de electrones, que luego se hace pasar a través de la rejilla de cobre que contiene la muestra. A medida de que los electrones pasan a través de la muestra, algunos son transmitidos y otros se dispersan, de tal manera que cambian de dirección. El espesor de la muestra es crítico; una muestra gruesa no permitirá el paso de los electrones debido a excesivas absorciones y difracciones. Las diferencias en los arreglos atómicos cristalinos causarán la dispersión electrónica. Después de que el haz de electrones se hace pasar a través del espécimen, se enfoca con la lente electromagnética y luego se magnifica y proyecta sobre una pantalla fluorescente [98]. Puede formarse una imagen ya sea uniendo los electrones directos o los electrones dispersos. La elección se hace insertando una abertura en el plano focal posterior del objetivo. Si se selecciona el haz directo, la imagen resultante se denomina imagen de campo brillante, si se selecciona los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro.

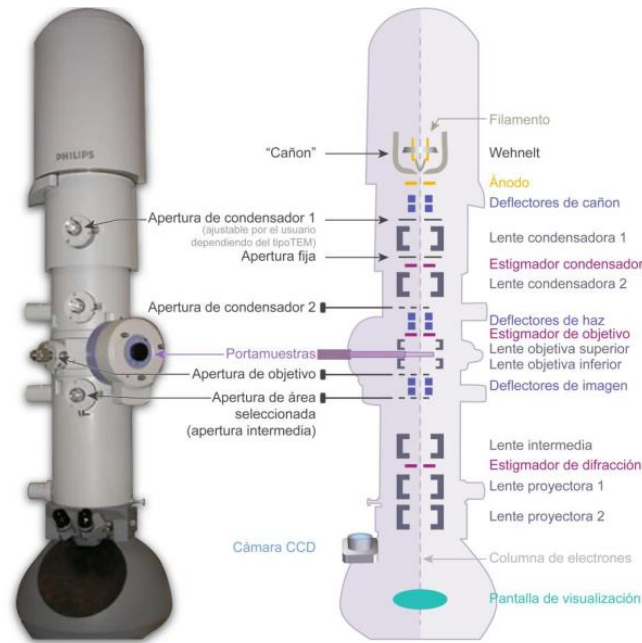


Figura A8. Disposición de lentes en un TEM*.

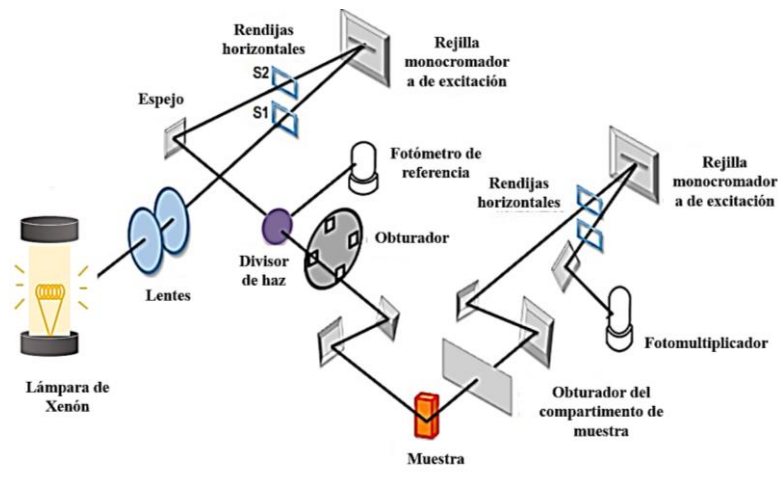
*Fuente original [99]

En la modalidad de campo brillante, una región de un espécimen metálico que tienda a dispersar los electrones en mayor grado aparecerá oscura en la pantalla de observación. Así las dislocaciones que tienen arreglos atómicos lineales e irregulares aparecerán como líneas oscuras en la pantalla del microscopio electrónico. La microscopía electrónica de transmisión puede proporcionar una alta resolución debido a que la dispersión elástica es un proceso de interacción que es altamente localizado en las regiones ocupadas por el campo coulombico de los núcleos atómicos, mientras que la dispersión inelástica es más difusa, esta se esparce demasiado alrededor del orden de nanómetros. Las interacciones elásticas e inelásticas nos forman la imagen y el patrón de difracción del área de la muestra iluminada. La imagen revela la morfología de la muestra y el patrón de difracción nos da la información cristalográfica; ambas técnicas en conjunto, nos proporcionan una poderosa ayuda en la caracterización de materiales.

Ap III.6 Fotoluminiscencia (PL).

Un espectrofotómetro está compuesto por una fuente de luz blanca, un arreglo de monocromadores de luz principalmente de rejillas de difracción, aperturas, lentes, espejos y un detector de fotones. El sistema cuenta con una lámpara de luz blanca de xenón, la cual proporciona la radiación de excitación; esta radiación se monocroma al pasar por un difractor

y una apertura. El difractor dispersa la luz y la apertura se coloca en la posición de la longitud de onda deseada para la excitación. La apertura proporciona una ventana que deja pasar sólo la luz con la longitud de onda deseada y obstruye el resto del espectro. La muestra se ilumina con esta luz monocromática y produce su respuesta característica o emisión. La radiación emitida pasa por otro arreglo monocromador. De ésta manera se barre el espectro visible y se colecta la intensidad por medio de un tubo fotomultiplicador (TFM). Este gráfico se conoce como espectro de emisión. Otra medida que se realiza para la caracterización de FL es la medición del espectro de excitación, el cual se obtiene al fijar una longitud de onda de emisión y hacer un barrido, con incrementos definidos (1, 2, 5, ó 10 nm), a lo largo del espectro [100]. Así, se obtiene un arreglo de valores de intensidad de emisión con un valor asociado de longitud de onda de excitación. A éste gráfico se le conoce como espectro de excitación.



*Figura A9. Arreglo óptico interno de un espectrofotómetro.**

*Fuente original [98].

Ap. III.7 Respuestas espectrales de los detectores de Catodoluminiscencia adaptados a los microscopios de barrido.

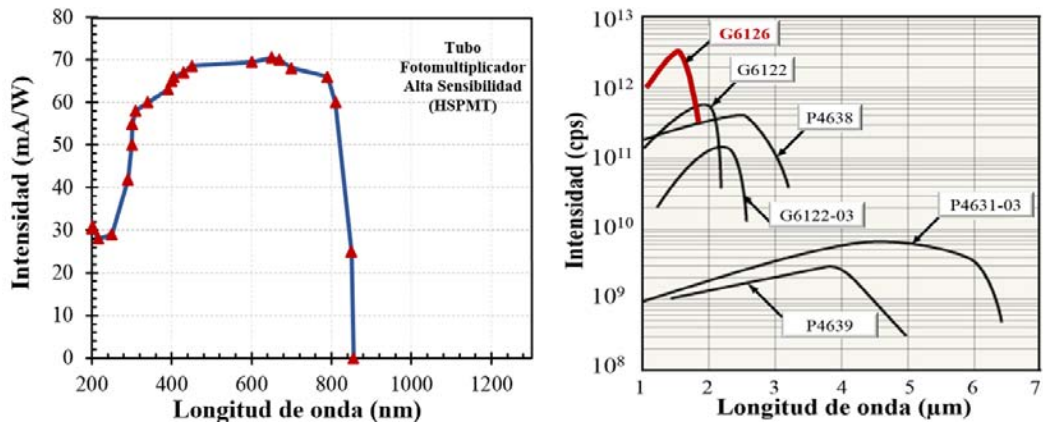


Figura A10 .Respuesta espectral del detector de CL UV-Vis utilizado (HSPMT) y respuesta espectral de detectores de CL IR. La curva roja corresponde a la utilizada InGaAs.

ARTÍCULOS PRODUCTO DE ESTE PROYECTO

Distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in hydroxyapatite: A cathodoluminescence and Raman study

Luz A. Zavala-Sanchez¹, Gustavo A. Hirata¹, Ekaterina Novitskaya², Keyur Karandikar², Manuel Herrera^{1*}, Olivia A. Graeve^{1,2*}

¹ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km 107 Carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, C.P. 22800, Mexico

² Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive - MC 0411, La Jolla, CA 92093-0411, USA

Corresponding Authors

* Manuel Herrera (Email: zaldivar@cnyn.unam.mx)

* Olivia A. Graeve (Email: ograeve@ucsd.edu, Tel: (858) 246-0146, URL: <http://graeve.ucsd.edu/>)

ABSTRACT

We present a cathodoluminescence study of the spatial distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} dopants in hydroxyapatite powders. The results demonstrate that the distribution of europium ions in the hydroxyapatite lattice depends on their valence state. Monochromatic cathodoluminescence images from prismatic powders show that while the Eu^{2+} is distributed homogeneously in the entire powder volume, the Eu^{3+} is present mainly at the powder edges. The luminescence spectrum of the Eu^{2+} ions displayed a wide and strong blue emission centered at 420 nm, while the luminescence spectrum of the Eu^{3+} ions displayed several orange-red emissions covering the range from 575 to 725 nm. These emissions correspond to transitions between levels $4f^65d^1 - 4f^7(^8S_{7/2})$ of the Eu^{2+} ions and $^5D_0 - ^7F_J$ levels of the Eu^{3+} ions. Micro Raman measurements reveal that europium doping generates two phonon signals with frequencies of 555 and 660 cm^{-1} , both of which have not been reported earlier. The powders were synthesized by the combustion synthesis method, maintaining constant the concentration of the europium salt used, and varying the pH of the precursor solutions to modify the concentration ratio of Eu^{2+} with respect to Eu^{3+} . X-ray photoelectron spectroscopy measurements were used to determine values of 0.32 and 0.55 for the ratio $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ in samples synthesized at pH values of 6 and 4, respectively. Thermal treatments of the samples, at 873 K in an oxygen atmosphere, resulted in a strong quenching of the Eu^{2+} luminescence due to oxidation of the Eu^{2+} ions into Eu^{3+} , as well as probable annealing of calcium vacancy defects.

Keywords: Hydroxyapatite, europium, cathodoluminescence, monochromatic CL images.

1. Introduction

Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp) is a material with potential applications as a drug and gene delivery agent,¹⁻² chromatographic adsorbent,³ gas sensor,⁴ and catalyst.⁵⁻⁶ Doped with rare-earth ions, this material can be used to acquire contrast-enhanced images from magnetic resonance, X-ray, and near-infrared reflection imaging,⁷ as well as a fluorescent probe in medical technologies.⁸⁻¹¹

As one of the primary constituents of hard biological tissues, there is strong interest in this material mainly for applications in bone regeneration, as it shows great similarity with the mineral part of human bones.¹² HAp exhibits either monoclinic or hexagonal crystalline phases, with space groups $P2_1/b$ and $P6_3/m$, respectively. The hexagonal phase can change to the monoclinic phase by heating at temperatures higher than 200°C, due to displacements of the hydroxyl ions (OH^-) in the crystal structure.¹³ The unit cell of the hexagonal phase contains 44 atoms, with calcium ions showing two distinct stereochemistries, that is, Ca(I) with C_3 symmetry surrounded by nine oxygen atoms, and Ca(II) with C_s symmetry surrounded by six oxygen atoms and one (OH^-) ion. Furthermore, Ca(I) and Ca(II) ions exhibit a relative abundance ratio of 4:6 and have low bond energy values that promote cationic exchange properties in the HAp lattice.^{9,14-16}

Considering its many uses, the preparation of HAp has received significant attention.¹⁷⁻¹⁹ For example, the material can be prepared by combustion synthesis in a single reaction step that allows the facile incorporation of rare-earth dopants into the structure. Specifically for europium doping, we have shown that the valence state of the europium ions is affected by calcium-deficiency in the structure.²⁰ The presence of only Eu^{3+} has been found in stoichiometric HAp, while a mixture of Eu^{3+} and Eu^{2+} has been detected in calcium-deficient HAp (Ca-D HAp). We previously reported that this last effect can be explained by considering the de-stabilization of the Ca-D HAp:Eu crystal structure when Eu^{3+} ions substitute for Ca^{2+} ions, which require a

charge compensation that forces the removal of a proton from the structure. We have postulated that the energy required to remove the protons from the Ca-D HAp:Eu structure might be too high, resulting in a significant amount of Eu^{2+} in the Ca^{2+} sites of the crystal. Although other authors have reported the coexistence of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in different materials,²¹⁻¹⁴ there have been no reports on the distribution and quantification of these ions in HAp.

Cathodoluminescence (CL) is a highly effective technique to study the luminescent properties of various materials locally, providing spatial resolutions of several nanometers.²⁵ CL spectroscopy in the scanning electron microscope uses the electron beam as an excitation source, allowing one to obtain monochromatic and panchromatic CL images from different regions of a luminescent solid. In addition, this technique has the added advantage of operating at high excitation energy, allowing observation of optical transitions whose excitation is complicated or impossible to detect using conventional light sources.²⁶ CL is also considered a powerful technique to study the location and identification of crystal defects in semiconductors.²⁷⁻²⁹ It has also been used to investigate phosphorescent properties,³⁰⁻³² radiation detector materials,³³ sedimentary rocks and petrographic marbles,³⁴⁻³⁵ and nanophosphor-assisted biological cell imaging.³⁶

In this work, we have used the CL technique to study the spatial distribution of Eu^{2+} and Eu^{3+} dopant ions in HAp:Eu. We have found that the valence state of the europium ion determines its position within the HAp:Eu microcrystals. While the Eu^{2+} is distributed homogeneously in the overall volume of the HAp powders, the Eu^{3+} is present mainly at the edges. In addition, XPS measurements reveal that the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio changes as the pH is modified during synthesis of the powders.

2. Experimental procedure

Undoped and europium doped hydroxyapatite samples were synthesized by combustion synthesis.³⁷⁻⁴³ An undoped sample [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] was prepared as a reference against the europium doped samples and is hereafter named HAp-Ref. The reagents used were calcium nitrate tetrahydrate [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA], ammonium hydrogen phosphate [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 98%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA], and carbonylhydrazide [$\text{CO}(\text{NHNH}_2)_2$, 97%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA]. Two europium doped HAp samples, named HAp:Eu6 and HAp:Eu4 (the latter number referring to the pH of the solutions during synthesis) were prepared using europium nitrate hexahydrate [$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA] as the dopant source.

The HAp-Ref powders were prepared by dissolving 7.052 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ into 29.86 mL of deionized water to form a 1.00 M solution and separately 2.366 g of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were dissolved in 26.87 mL of deionized water to form a 0.67 M solution. The $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution was then added dropwise to the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution under continuous stirring, maintaining a ratio of Ca to P of 1.67, which is the stoichiometric ratio in HAp. The native pH value of this solution was approximately 6. Subsequently, 4.035 g of carbonylhydrazide were dissolved into the mixed solution and placed in a Pyrex crystallization dish, to be introduced into a furnace preheated to 773 K until ignition occurred (within approximately 7 minutes).

The HAp:Eu6 and HAp:Eu4 powders were prepared by dissolving separately 6.346 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 0.656 g of $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 28.28 mL of deionized water to form a 1.00 M solution, and 2.2412 g of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 25.45 mL of deionized water to form a 0.67 M solution. This followed the same mixing procedure and carbonylhydrazide incorporation as in the HAp-Ref synthesis. For the HAp:Eu4 powders, the pH of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution was adjusted to 4 using a 1.00 M HNO_3 solution. After synthesis, the samples were calcined at 873 K in a tube furnace using an O_2 (99.99%) flow rate of 4 mL/min for 4 hours.

As-synthesized and calcined samples were characterized with a Bruker D2 Phaser X-ray diffractometer, using $\text{CuK}\alpha$ radiation and a step size of 0.01° over the 2θ range of 20 to 80 degrees. Raman spectroscopy was completed on a Horiba Jobin-Yvon LabRam Hr800 confocal microscope with a 630 nm laser at 300 K. Particle size distributions were determined using a Microtrac Nanotrac ULTRA dynamic light scattering (DLS) system,⁴⁴⁻⁵⁶ dispersing approximately 0.48 g of powder in 25 mL of ethanol, stirring for 15 minutes and ultrasonicing for 5 minutes. Energy dispersive spectroscopy was used to determine elemental composition using an X-Max Oxford-Instruments system with a detector size of 20 mm². The morphology of the powders was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JIB-4500 instrument and transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM-2010 instrument operated at 200 kV. CL measurements were performed in the SEM using a Gatan MonoCL4 system at 300 K in the UV-visible spectral range. Monochromated images of the Eu^{2+} and Eu^{3+} emissions were obtained by fixing the diffraction grating at wavelengths of 425 nm and 615 nm, respectively. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements

were acquired in a SPECS system equipped with a PHOIBOS WAL analyzer using an Al anode. XPS measurements were performed after a sputtering treatment with Ar⁺ ions at 3 keV for 15 seconds, using an energy pass of 5 kV. High-resolution spectra were obtained using 300 scans during the measurement. To estimate the areal intensity of Eu³⁺ and Eu²⁺ components, final spectra were deconvoluted into Gaussian peaks using a Shirley background with the aid of CasaXPS processing software. Hydra-Medusa software was used to obtain the chemical equilibrium diagram of Eu species at different pH values, considering the Eu concentration of the prepared powders (0.05 M).⁵⁷

3. Results and Discussion

3.1. General powder characteristics

From XRD analysis (Figure 1), the as-synthesized and calcined samples consist of hexagonal hydroxyapatite with lattice parameters $a = b = 0.9446$ nm and $c = 0.6890$ nm for the HAp-Ref, $a = b = 0.9480$ nm and $c = 0.6829$ nm for the HAp:Eu6 powders, and $a = b = 0.9433$ nm and $c = 0.6858$ nm for the HAp:Eu4 powders. These lattice parameter values are essentially the same as those reported in PDF card #09-0432. The formation of calcium deficient hydroxyapatite (Ca-D HAp) phase in these samples cannot be ruled out since this phase shows overlapping diffraction peaks with the hexagonal hydroxyapatite phase. XRD patterns from the doped as-synthesized and calcined powders also show a peak at about 29 degrees 2 θ that corresponds to a residual calcium pyrophosphate (Ca₂P₂O₇) phase. Similarly, peaks associated with residual β -tricalcium phosphate (β -TCP) and CaHPO₄ appear in the powders. For both doped samples no europium oxide phases were found before or after calcination. The atomic compositions of the samples from energy dispersive spectroscopy are listed in Table I, revealing about 1 at% of europium for both doped samples. For the HAp-Ref and HAp:Eu6 samples, the calculated (Ca+Eu)/P atomic ratio values were near stoichiometric HAp (1.66). The ratio was lower for the as-synthesized and calcined HAp:Eu4 powders, suggesting the formation of a larger amount of Ca-D HAp in this particular sample.

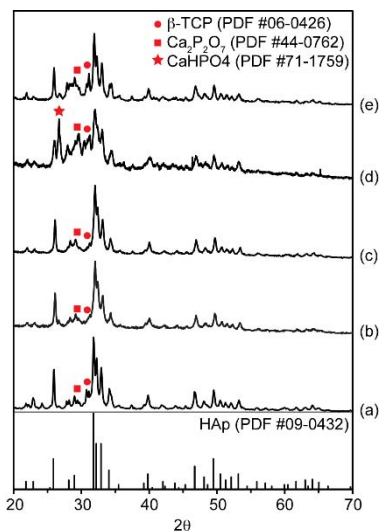


Fig. 1. X-ray diffraction of the HAp and HAp:Eu samples: (a) HAp-Ref, (b) as-synthesized HAp:Eu6, (c) calcined HAp:Eu6, (d) as-synthesized HAp:Eu4 and (e) calcined HAp:Eu4.

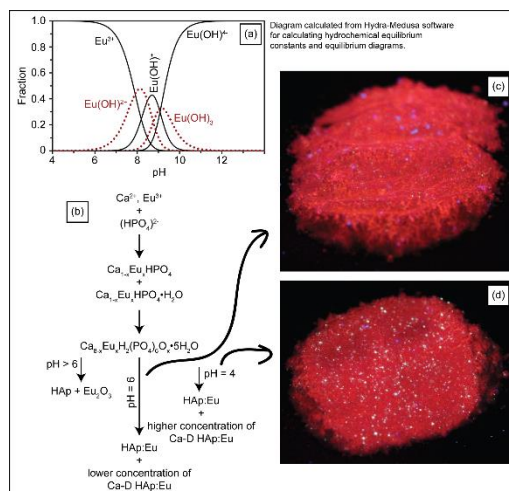


Fig. 2. (a) Formation mechanism of Eu²⁺ in HAp and Ca-D HAp samples and speciation diagram of Eu simulated with Hydra-Medusa software. Luminescence images of the samples for (b) HAp:Eu6 and (c) HAp:Eu4, generated by UV irradiation revealing the emission of red and blue light, respectively.

TABLE II. Concentration ratio Eu²⁺/Eu³⁺ in the doped HAp samples after calcination, determined from X-ray photoelectron spectroscopy measurements.

	Ion	Binding Energy 3d _{5/2} (eV)	Partial concentration at. %	Eu ²⁺ /Eu ³⁺ ratio
HAp:Eu6 (calcined)	Eu ²⁺	1135.8	24.16	0.32
	Eu ³⁺	1126.4	75.84	
HAp:Eu4 (calcined)	Eu ²⁺	1135.8	35.31	0.55
	Eu ³⁺	1126.4	64.69	

The effect of pH on the combustion synthesis of Ca-D HAp is illustrated in Figure 2. Starting from solutions of Ca^{2+} , Eu^{3+} and $(\text{HPO}_4)^{2-}$ ions (Figure 2(b)), the formation of soluble calcium orthophosphates, CaHPO_4 (monetite) and $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (brushite), is first observed. During exposure to the high temperatures provided by the exothermicity of the combustion reaction, these phases nucleate into the intermediate compound $\text{Ca}_{8-x}\text{Eu}_x\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (OCP).⁵⁸ Under alkaline pH, this compound can become HAp.⁵⁹ The speciation diagram calculated for a concentration of Eu^{3+} of 0.05 M in the precursor solution (Figure 2(a)) shows that at $\text{pH} > 6$ the Eu^{3+} transforms into $\text{Eu}(\text{OH})^{+2}$ and $\text{Eu}(\text{OH})^+$, possibly increasing the probability of the formation of Eu_2O_3 . Diaz de Leon *et al.*⁶⁰ have reported similar diagrams for other systems. At the unmodified pH of the precursor solution ($\text{pH} = 6$) the intermediate compound OCP becomes mostly HAp with a small amount of the Ca-D HAp phase. Under acidic conditions ($\text{pH} = 4$), the OCD compound hydrolyzes to form HAp crystals with a larger amount of CaD-HAp, as a result of the limited OH^- concentration in the solution. The formation of the CaD-HAp phase then results in the generation of a high Eu^{2+} concentration, which emits in the blue part of the electromagnetic spectrum. One can see from Figure 2(c)-(d) that the HAp:Eu4 sample emits more strongly in the blue compared to the HAp:Eu6 sample. As has been described previously,²⁰ the substitution of Eu^{3+} ions for Ca^{2+} in the Ca-D HAp lattice requires charge compensation that forces the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} .

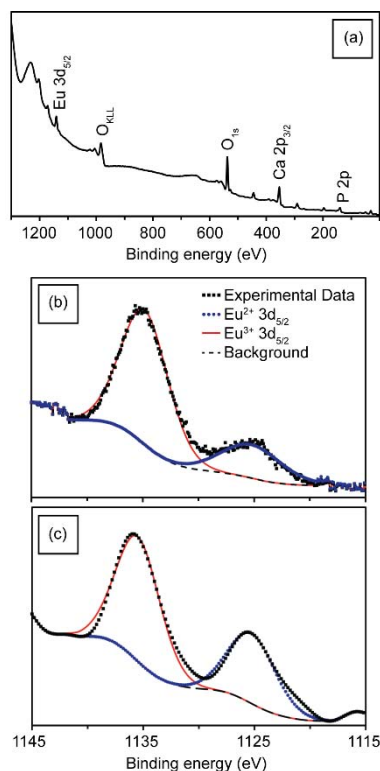


Fig. 3. (a) X-ray photoelectron spectrum (XPS) of the calcined samples with signals of Eu (3d), O (1s), Ca (2p) and P (2p). (b) XPS signals of Eu^{2+} and Eu^{3+} of the calcined HAp:Eu6. (c) XPS signals of the Eu^{2+} and Eu^{3+} of the calcined HAp:Eu4.

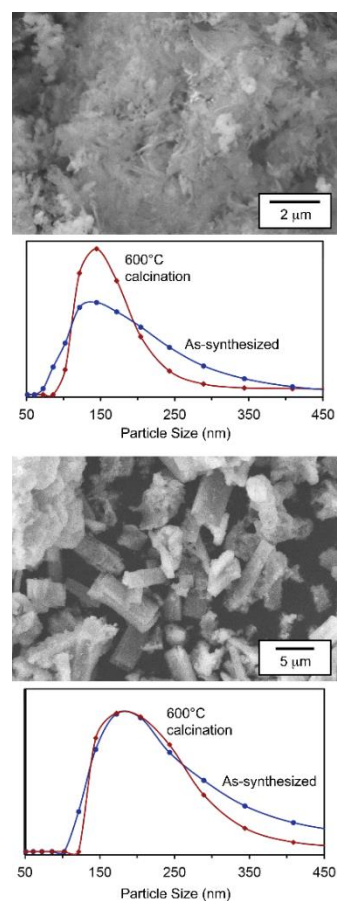


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) HAp:Eu6 and (c) HAp:Eu4. The corresponding DLS histograms are illustrated in (b) and (d), respectively.

The XPS spectrum of the calcined HAp:Eu6 powders with O 1s, Ca 2p_{3/2} and P 2p signals centered at binding energies of 531.0 eV, 347.2 eV, and 133.1 eV, respectively, is illustrated in Figure 3(a). The signal for Eu 3d_{5/2} is also marked in the figure and will be discussed later. Similar XPS spectra were obtained for the HAp-Ref and HAp:Eu4 powders (not shown), with the same experimental outcomes, except that the HAp-Ref powders obviously did not contain a europium signal. The Eu 3d_{5/2} signals are centered at 1125.6 and 1135.3

eV for the calcined HAp:Eu6 (Figure 3(b)) and HAp:Eu4 (Figure 3(c)) samples. These signals correspond to europium oxidation states of +2 and +3, respectively,⁶¹⁻⁶² and reveal different relative intensities for each sample. Table II lists values of the concentrations of europium and the $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio, calculated from the area ratio of the two XPS deconvoluted curves. These results show a higher surface concentration of Eu^{2+} in the HAp:Eu4 powders than in the HAp:Eu6 powders, a trend that can be explained based on the arguments presented previously and outlined in Figure 2. Therefore, we conclude that the rise of Eu^{2+} concentration shown in our XPS results for the HAp:Eu4 is related to an increase in Ca-D HAp. This is also supported by our XRD results.

SEM images of the HAp:Eu6 powders show formation of nanoparticles irregularly agglomerated (Figure 4(a)), with average hard agglomerate diameters between 150 and 167 nm as revealed by DLS measurements (Figure 4(b)). SEM images of HAp:Eu4 calcined powders show the formation of numerous prismatic HAp microcrystals with lengths between 2 and 7 μm , and widths lower than 5 μm (Figure 4(c)). These powders also contain smaller agglomerates of average diameter between 160 and 170 nm, as determined from DLS measurements (Figure 4(d)). Although geometric CaP crystals have been previously synthesized by the hydrothermal method at pH = 4, the thermodynamic conditions of this method promote the formation of other undesired calcium phosphate phases that become dominant, such as CaHPO_4 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{OH}_2$ [17], an outcome not observed in our HAp:Eu4 powders. From TEM (Figure 5), we also see nanorods of several hundreds of nanometers in length and widths lower than 5 nm for the HAp:Eu6 powders (Figure 5(a)-(b)) and prismatic microstructures of about 10 nm in diameter for the HAp:Eu4 powders (Figure 5(c)-(d)).

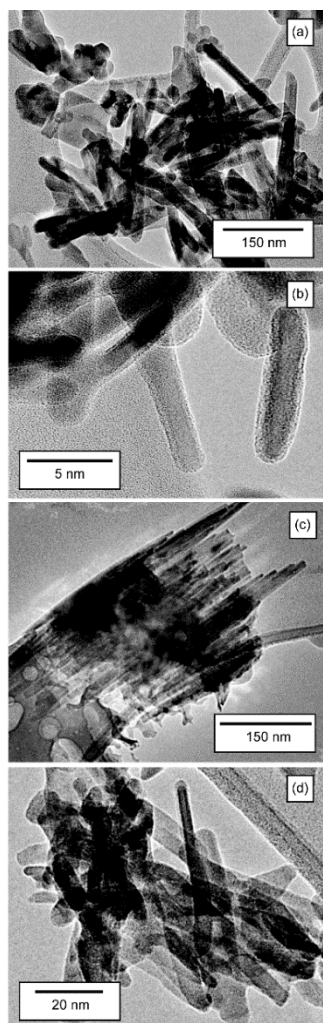


Fig. 5. Transmission electron micrographs of the calcined (a-b) HAp:Eu6 and (c-d) HAp:Eu4 powders.

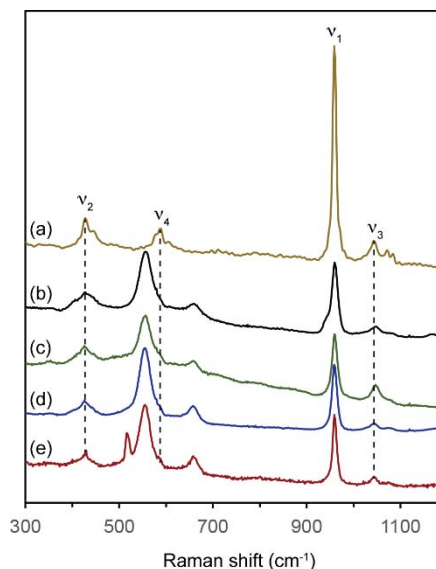


Fig. 6. Raman spectra of (a) HAp-Ref, (b) as-synthesized HAp:Eu6, (c) calcined HAp:Eu6, (d) as-synthesized HAp:Eu4, and (e) calcined HAp:Eu4.

TABLE I. Atomic composition of the as-synthesized and calcined samples from energy dispersive spectroscopy measurements.

	pH	Ca (at. %)	P (at. %)	Eu (at. %)	O (at. %)	Ca/P ratio
HAp-Ref	6	22.5	13.5	0.0	64.1	1.66
HAp:Eu6 (as-synthesized)	6	18.5	12.3	1.4	67.8	1.62
HAp:Eu6 (calcined)	6	19.0	12.3	1.4	67.4	1.65
HAp:Eu4 (as-synthesized)	4	17.7	12.3	1.2	68.8	1.54
HAp:Eu4 (calcined)	4	17.6	11.6	1.2	69.7	1.61

2.2. Effects of europium on the luminescence and vibration responses of HAp

The influence of the europium ions in the hydroxyapatite host were evaluated by micro-Raman spectroscopy (Figure 6). The Raman spectrum of the HAp-Ref powders (Figure 6(a)) reveals four peaks centered at 428, 580, 960 and 1043 cm^{-1} , which correspond to the ν_2 , ν_4 , ν_1 , and ν_3 vibrational modes of the phosphate ions, respectively.⁶³⁻⁶⁴ The Raman spectra of the as-synthesized and calcined doped samples (Figure 6(b)-(e)) show the same phonon signals, although clearly attenuated in intensity as an effect of the europium incorporation in the HAp host.⁶⁵⁻⁶⁶ The spectra of the europium doped samples also show the presence of two signals centered at 555 and 660 cm^{-1} , apparently generated by vibrational modes of the phosphate ions bonded to the europium ions. These are Raman signals that, to the best of our knowledge, have never been seen before in HAp, though are present in other phosphate compounds. De Aza et al. have reported a Raman signal centered at 555 cm^{-1} in polycrystalline β -TCP, generated by the ν_4 vibrational mode of the phosphate ions.⁶⁷ Similarly, Koudelka and Mosner reported a signal centered at 660 cm^{-1} in boron phosphate samples, attributing their origin to symmetric stretching vibrations of the phosphate ions bonded to the boron atoms.⁶⁸ CL spectra (Figure 7) of the samples show a broad UV-blue emission in the range between 300 and 475 nm, and several orange-red bands between 575 and 725 nm. The UV-blue emission corresponds to transitions between levels $4f^65d^1$ and $4f^7(^8S_{7/2})$ of the Eu^{2+} ions,⁶⁹ while the orange-red emission corresponds to the transitions between levels 5D_0 and 7F_J of the Eu^{3+} ions. Moreover, CL spectra show that the as-synthesized HAp:Eu4 powders (Figure 7(a)) exhibit a strong Eu^{2+} emission, which we explain as a result of the formation of the Ca-D HAp:Eu phase. Table I shows that the atomic ratio Ca/P of the HAp:Eu4 sample is clearly lower than the expected value for stoichiometric HAp (1.67), revealing calcium deficiency in the sample. As described earlier, we have found the presence of significant amounts of Eu^{2+} in Ca-D HAp:Eu that was explained in terms of de-stabilization of the crystal structure when Eu^{3+} ions substitute for Ca^{2+} ions.²⁰ On the other hand, Zahn and Hochrein⁶⁸ have reported that Ca-D HAp show a preference for Ca^{2+} vacancy defects ($V_{\text{Ca}^{2+}}$) accompanied by charge neutralization by adjacent H_2O and HPO_4^{2-} defects. Moreover, Sun *et al.*⁷¹ recently reported that $V_{\text{Ca}^{2+}}$ defects are the most stable defect in HAp, with a formation energy of only 0.39 eV. Because the HAp:Eu4 sample showed a strong Eu^{2+} emission, we conclude that adjusting of pH to 4 during synthesis induces the formation of Ca-D HAp phase as well as $V_{\text{Ca}^{2+}}$ point defects. In Figure 7(b) we also see a strong decrease in the relative intensity of the Eu^{2+} emission after the calcination treatment, which can be attributed to the oxidation of Eu^{2+} to Eu^{3+} and possibly by the annealing of the $V_{\text{Ca}^{2+}}$ defects.⁷²

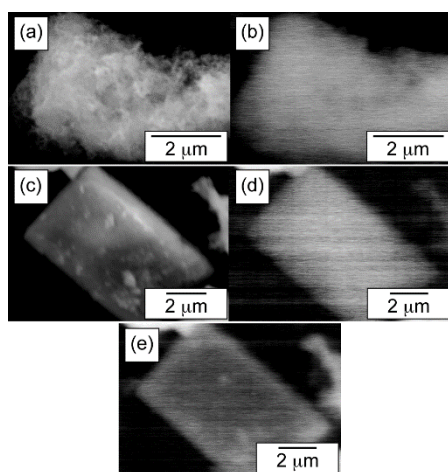


Fig. 7. (a) Cathodoluminescence spectra of as-synthesized HAp-Ref, as-synthesized HAp:Eu6 and calcined HAp:Eu6. (b) Cathodoluminescence spectra of the as-synthesized and calcined HAp:Eu4.

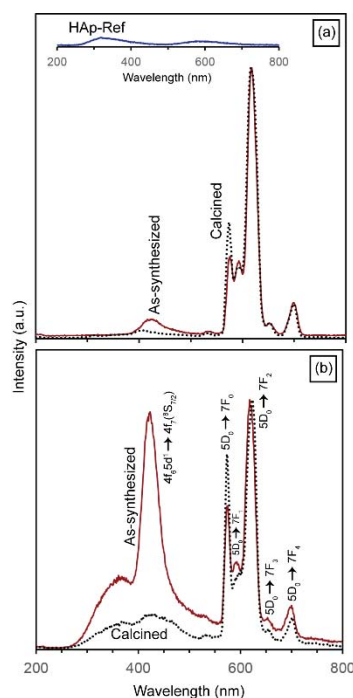


Fig. 8. (a) Secondary electron and (b) panchromatic cathodoluminescence images of HAp:Eu6. (c) Secondary and monochromatic cathodoluminescence images of HAp:Eu4 obtained at (d) 425 and (e) 616 nm.

Whereas panchromatic CL images of the as-synthesized HAp:Eu6 powders show a homogeneous luminescence (Figure 8(a) and (b)), corresponding to a uniform distribution of Eu^{3+} , monochromatic CL images of the as-synthesized HAp:Eu4 powders show an inhomogeneous spatial distribution of the Eu^{2+} and Eu^{3+} emissions (Figure 8(c)-(d)). Monochromatic CL images obtained at a fixed wavelength of 425 nm (Figure 8(d)) to analyze the Eu^{2+} emission, show homogeneous intensity throughout the microcrystals, while monochromatic CL images acquired at a fixed wavelength of 616 nm (Figure 8(e)) to analyze the Eu^{3+} stronger emission, show brighter regions at the edges of the microcrystals. This contrast could be explained considering that the specific surface area of the microcrystals is higher at their edges, generating, therefore higher CL emission from these regions. However, since this effect is not observed in the CL image obtained at 425 nm (Figure 8(d)), we assign that the CL image obtained at 616 nm represents mainly the Eu^{3+} distribution. Thus, Eu^{2+} ions are present in the entire volume of the HAp particles, while the Eu^{3+} ions are present mainly at the edges. We attribute this effect to the strong stability of the $\text{V}_{\text{Ca}}^{2+}$ defects in the entire volume of the Ca-D HAp lattice⁶⁹ whose formation correlates with the presence of Eu^{2+} ions in the HAp:Eu4 sample.

In summary, we report a cathodoluminescence study demonstrating the segregation of europium ions in doped HAp. The Eu^{2+} ions are present in the entire volume of the HAp particles, while the Eu^{3+} ions are present mainly at the edges. Micro-Raman measurements confirmed the incorporation of europium in HAp, revealing two phonon signals with frequencies of 555 and 660 cm^{-1} .

4. Conclusions

Undoped and europium-doped hydroxyapatite powders were synthesized by combustion synthesis controlling the pH of the Ca/Eu precursor solution. Two europium-doped samples were grown at pH values of 6 (HAp:Eu6) and 4 (HAp:Eu4), revealing a morphology of nanopowders and prismatic microstructures, respectively. The presence of Eu^{2+} and Eu^{3+} in the powders was confirmed by XPS measurements, revealing a surface concentration ratio $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ of about 0.32 and 0.55 for samples HAp:Eu6 and HAp:Eu4, respectively. Cathodoluminescence (CL) spectra revealed the formation of a broad UV-blue emission in the 300 and 475 nm range and several orange-red bands between 575 and 725 nm, attributed to the Eu^{2+} and Eu^{3+} emissions, respectively. Monochromatic CL images of the powders grown at pH 4 exhibited an inhomogeneous spatial distribution of the Eu^{2+} and Eu^{3+} emissions. The Eu^{2+} emission was generated homogeneously in the HAp:Eu4 prismatic microstructures while the Eu^{3+} emission was generated at the edges and surfaces. These results show that Eu^{2+} and calcium vacancies (V_{Ca}) are present in all the volume of the prismatic HAp microstructures, whereas Eu^{3+} is predominantly present at the edges and lateral faces. A thermal treatment at 873 K in O_2 atmosphere revealed a strong quenching of the Eu^{2+} CL emission, due both the oxidation of Eu^{2+} ions and the elimination of V_{Ca} defects.

5. Acknowledgments

This work was supported by a grant from the National Science Foundation (No. 1334160) and a grant from PAPIIT-UNAM (No. IN104414). The technical assistance of J.N. Díaz de León, I. Pérez-Montfort and J. Díaz is greatly appreciated.

6. References

- (1) Itokazu, M.; Yang, W.; Aoki, T.; Ohara, A.; Kato, N. Synthesis of antibiotic-loaded interporous hydroxyapatite blocks by vacuum method and in vitro drug release testing. *Biomaterials* **1998**, *19*, 817–819. DOI: 10.1002/jbm.b.31557
- (2) Lee, L.; Upadhye, K.; Kumta, P. N. Nano-sized calcium phosphate (CaP) carriers for non-viral gene delivery. *Mater. Sci. & Eng. B* **2012**, *177*, 289–302. DOI: 10.1016/j.mseb.2011.11.001
- (3) Cummings, L. J.; Snyder, M. A.; Brisack, K. Protein chromatography on hydroxyapatite columns. *Methods Enzymol.* **2009**, *463*, 387–404. DOI: 10.1016/S0076-6879(09)63024-X
- (4) Mene, R. U.; Mahabole, M. P.; Khairnar, R. S. Surface modified hydroxyapatite thick films for CO_2 gas sensing application: Effect of swift heavy ion irradiation. *Radiation Phys. and Chem.* **2011**, *80*, 682–687. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.02.002
- (5) Vukomanovi, M.; Zunic, V.; Otonicar, M.; Repnik, U.; Turk, B.; Skapin, S. D.; Suvorov, D. Hydroxyapatite/platinum biophotocatalyst: a biomaterial approach to self-cleaning. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10571–10580. DOI: 10.1039/C2JM00136E
- (6) Anmin, H.; Tong, L.; Ming, L.; Chengkang, C.; Huiqin, L.; Dali, M. Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/ TiO_2 compound by hydrothermal treatment. *Appl. Catal. B: Env.* **2006**, *63*, 41–44. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.08.003
- (7) Ashokan, A.; Menon, D.; Nair, S.; Koyakutty, M. A molecular receptor targeted, hydroxyapatite nanocrystal based multi-modal contrast agent. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2606–2016. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2009.11.113
- (8) De Araujo, T. S.; Macedo, Z. S.; De Oliveira, P. A. S. C.; Valerio, M. E. G. Production and characterization of pure and Cr³⁺-doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2236–2243. DOI: 10.1007/s10853-006-0536-3
- (9) Jagannathan, R.; Kottaisamy, M. Eu^{3+} luminescence: a spectral probe in $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ apatites (M = Ca or Sr; X = F⁻, Cl⁻, Br⁻ or OH⁻). *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 8453–8466. DOI: 10.1088/0953-8984/7/44/014

- (10) Li, L.; Liu, Y.; Tao, J.; Zhang, M.; Pan, H.; Xu, X. Surface modification of hydroxyapatite nanocrystallite by a small amount of terbium provides a biocompatible fluorescent probe. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12219–12224. DOI: 10.1021/jp8026463
- (11) Pappalardo, R.G.; Walsh, J.; Hunt, R. B. Cerium-activated halophosphate phosphors. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 2087–2096. DOI: 10.1149/1.2119528
- (12) Malmberg, P.; Nygren, H.; Methods for the analysis of the composition of bone tissue, with a focus on imaging mass spectrometry (TOF-SIMS). *Proteomics*, **2008**, *8*, 3755–3762. DOI: 10.1002/pmic.200800198
- (13) Elliott, J.C. In *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier Academic Press, United Kingdom, 1994. ISBN: 978-0-444-81582-8.
- (14) Tsukada, M.; Wakamura, M.; Yoshida, N.; Watanabe, T.; Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: comparison with anatase-TiO₂. *J. Molec. Catal. A: Chem.* **2011**, *338*, 18–23. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.01.017
- (15) Suzuki, T.; Hatsushika, T.; Hayakawa, Y.; Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *J. Chem. Soc.* **1981**, *77*, 1059–1062. DOI: 10.1039/F19817701059
- (16) Zhenping, Q.; Yahui, S.; Chen, D.; Wang, Yi; Possible sites of copper located on hydroxyapatite structure and the identification of active sites for formaldehyde oxidation, *J. of Mol. Cat. A: Chemical* **2014**, *393*, 182–190. DOI: 10.1016/j.molcata.2014.06.00
- (17) Sadat-Shojai, M.; Khorasani, M.-T.; Dinpanah-Khoshdargi, E.; Jamshidi, A.; Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia*, **2013**, *9*, 7591–7621. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.04.012
- (18) Koutsopoulos, S. Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: a review study on the analytical methods. *J. Biomed. Mater. Res.*, **2002**, *62*, 600–612, DOI: 10.1002/jbm.10280
- (19) Vallet-Regí, M.; González-Calbet, JM. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog. Solid State Chem.*, **2004**, *32*, 1–31. DOI: 10.1016/j.prosolidstchem.2004.07.001
- (20) Graeve, A., O.; Kanakala, R.; Madadi, A.; Williams, B., C. and Glass K., C.; Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu²⁺ and Eu³⁺. *Biomaterials*, **2010**, *31*, 4259–4267. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.02.009
- (21) Dai, W. B.; Mechanism of the reduction and energy transfer between Eu²⁺ and Eu³⁺ in Eu-doped CaAl₂Si₂O₈ materials prepared in air. *J. of Materials Chemistry C*, **2014**, *2*, 3951–3959. DOI: 10.1039/C3TC32378
- (22) Zhang, J.C.; Long, Y.Z.; Zhang, H.D, Sun, B.; Han, W.P.; Sun, X.Y. Eu²⁺/Eu³⁺ -emission-ratio-tunable CaZr(PO₄)₂:Eu phosphors synthesized in air atmosphere for potential white light-emitting deep UV LEDs. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, *2*, 312. DOI: 10.1039/C3TC31798F
- (23) Panatarani, C.; Lenggoro, I. W.; Okuyama, K. The crystallinity and the photoluminescent properties of spray pyrolyzed ZnO phosphor containing Eu²⁺ and Eu³⁺ ions. *J. Phys. Chem. Solids*, **2004**, *65*, 1843–1847. DOI: 10.1016/j.jpcs.2004.06.008
- (24) Chen, X.; Zhao, J.; Yu, L.; Rong, C.; Li, C., Lian, S. A white light emitting phosphor Sr_{1.5}Ca_{0.5}SiO₄:Eu³⁺, Tb³⁺, Eu²⁺ for LED-based near-UV chip: Preparation, characterization and luminescent mechanism. *J. Lumin.*, **2011**, *131*, 2697–2702. DOI: 10.1016/j.jlumin.2011.06.056
- (25) Poelman, D.; Smet, P. F.; Time resolved microscopic cathodoluminescence spectroscopy for phosphor research. *Physica B* **2014**, *439*, 35–40. DOI: 10.1016/j.physb.2013.10.062
- (26) Trofimov, A. N.; Zamoryanskaya, M. V. Characterization of radiative centers in wide-band-gap materials by local cathodoluminescence by the example of europium-doped YAG. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, **2009**, *3*, 15–20. DOI: 10.1134/S1027451009010030
- (27) Zamoryanskaya, M.V.; Domracheva, Y. V.; Shakhmin, A.A.; Shustov, D.B.; Trofimov, A.N.; Konnikov, S.G. Local cathodoluminescence study of defects in semiconductors and multilayer structures *Physica B*, **2009**, *404*, 5042–5044. DOI: 10.1016/j.physb.2009.08.205
- (28) González, A.; Herrera, M.; Valenzuela, J.; Escobedo, A.; Pal, U. Cathodoluminescence evaluation of defect structures in hydrothermally grown ZnO:Sb nanorods. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, *11*, 1–6. DOI: 10.1166/jnn.2011.3424
- (29) Guzmán, G., M. Herrera; Valenzuela, J; Maestre, D. CL study of blue and UV emissions in β-Ga₂O₃ nanowires grown by thermal evaporation of GaN. *J. Appl. Phys.*, **2011**, *110*, 034315. DOI: 10.1063/1.362098
- (30) Ramakrishna, P.V.; Cathodoluminescence properties of gadolinium-doped CaMoO₄:Eu nanoparticles. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2015**, *149*, 312–316. DOI: 10.1016/j.saa.2015.04.047
- (31) Ekdal, E.; Garcia, J.; Kelemen, A.; Ayvacikli, M.; Canimoglu, A.; Jorge, A.; Karali, T.; Can, N. Cathodoluminescence and Raman characteristics of CaSO₄:Tm³⁺, Cu phosphor. *J. Lum.* **2015**, *161*, 358–362. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.01.043
- (32) Tomala, R.; Marciniak, L.; Jiang, L.; Yubai, P.; Lenczewska, K.; Strek, W.; Hreniak, D. A comprehensive study of photoluminescence and cathodoluminescence of YAG:Eu³⁺ nano- and microceramics. *Opt. Mater.* **2015**, in press, DOI: 10.1016/j.optmat.2015.06.04
- (33) Tyrell, G.C. Phosphors and scintillators in radiation imaging detectors. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*. **2005**, *546*, 180–187. DOI: 10.1016/j.nima.2005.03.103
- (34) Omer, M.F. Cathodoluminescence petrography for provenance studies of the sandstones of Ora formation (Devonian–Carboniferous), Iraqi Kurdistan region, northern Iraq. *J. Afr. Earth Sci.* **2015**, *109*, 195–210. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2015.05.021
- (35) Jarc, S.; Zupancic, N. A cathodoluminescence and petrographical study of marbles from the Pohorje area in Slovenia. *Chemie der Erde* **2009**, *69*, 75–80. DOI: 10.1016/j.chemer.2008.01.001
- (36) Niioka, H.; Furukawa, T.; Ichimiya, M.; Ashida, M.; Araki, T.; Hashimoto, M. Multicolor cathodoluminescence microscopy for biological imaging with nanophosphors. *Appl. Phys. Express*, **2011**, *4*, 112402. DOI: 10.1143/APEX.4.112402
- (37) Lopez, O.A.; McKittrick, J.M. and Shea, L.E. Fluorescence properties of polycrystalline Tm³⁺ activated Y₃Al₅O₁₂ and Tm³⁺-Li⁺ co-Activated Y₃Al₅O₁₂ in the visible and near IR Ranges. *J. Lum.*, **1997**, *71*, 1–11. DOI: 10.1016/S0022-2313(96)00123-8
- (38) Shea, L.E.; McKittrick, J.; Lopez, O.A.; Sluzky, E. and Phillips, M.L.F. Advantages of self-propagating combustion reactions for synthesis of oxide phosphors. *J. Soc. Inf. Disp.*, **1997**, *5*, 117–125. DOI: 10.1889/1.1985140
- (39) Shea, L.E.; McKittrick, J.; Lopez, O.A.; and Sluzky, E. Synthesis of red-emitting, small particle size oxide phosphors using an optimized combustion process. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, *79*, 3257–3265. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08103.x
- (40) Shea, L.E.; McKittrick, J.; Lopez, O.A.; and Sluzky, E. Effect of processing parameters on luminescence of combustion-synthesized, rare earth activated Y₃Al₅O₁₂ phosphors, *Ceram. Trans.*, **1996**, *67*, 105–108.

- (41) Kanakala, R.; Escudero, R.; Rojas-George, G.; Ramisetty, M. and Graeve, O.A. mechanisms of combustion synthesis and magnetic response of high-surface-area hexaboride compounds. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, *3*, 1093-1100. DOI: 10.1021/am1012276
- (42) Kanakala, R.; Rojas-George, G. and O.A. Graeve. Unique preparation of hexaboride nanocubes: A first example of boride formation by combustion synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, *93*, 3136-3141. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04007.x
- (43) Graeve, O.A.; Varma, S.; Rojas-George, G.; Brown, D. and Lopez, E.A. Synthesis and characterization of luminescent yttrium oxide doped with Tm and Yb. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, *89*, 926-931. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.00845.x
- (44) Cahill, J.T.; Ruppert, J.N.; Wallis, B.; Liu, Y. and Graeve, O.A. Development of mesoporosity in scandia-stabilized zirconia: particle size, solvent, and calcination effects. *Langmuir*, **2014**, *19*, 5585-5591. DOI: 10.1021/la4049743
- (45) Vargas-Consuelos; C.I.; Seo, K.; Camacho-Lopez, M. and Graeve, O.A. Correlation between particle size and Raman vibrations in WO₃ Powders. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 9531-9537. DOI: 10.1021/jp501095y
- (46) Fathi, H.; Kelly, J.P.; Saterlie, M.S.; Sinha, K. G.; Rojas, G.; Kanakala, R., Brown, D.R. and Lopez, E.A.. Reverse micelle synthesis of oxide nanopowders: mechanisms of precipitate formation and agglomeration effects, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, *407*, 302-309. DOI:10.1016/j.jcis.2013.07.003
- (47) Higgins, B.; Graeve, O.A. and Edwards, D.D. New methods for preparing submicron powders of the tungstate-ion conductor Sc₂(WO₄)₃ and its Al and In analogs. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2013**, *96*, 2402-2410. DOI: 10.1111/jace.12416
- (48) Saterlie, M.S.; Sahin, H.; Kavlicoglu, B.; Liu, Y. and Graeve, O.A. Surfactant effects on dispersion characteristics of copper-based nanofluids: A dynamic light scattering study. *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 3299-3306. DOI: 10.1021/cm203853f
- (49) Fathi, H.; Kelly, J.P.; Vasquez, V.R. and Graeve, O.A. Ionic concentration effects on reverse micelle size and stability: Implications for the synthesis of nanoparticles, *Langmuir*, **2012**, *28*, 9267-9274. DOI: 10.1021/la300586f
- (50) Saterlie, M.S.; Sahin, H.; Kavlicoglu, B.; Liu, Y. and O.A. Graeve, Particle size effects in the thermal conductivity enhancement of copper-based nanofluids, *Nanoscale Res. Lett.*, **2011**, *6*, 217, DOI:10.1186/1556-276X-6-217
- (51) Kelly, J.P. and Graeve, O.A. Statistical experimental design approach for the solvothermal synthesis of nanostructured tantalum carbide powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2011**, *94*, 1706-1715. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04304.x
- (52) Vasquez, V.R.; Williams, B.C. and Graeve, O.A. Stability and comparative analysis of AOT/Water/Isooctane reverse micelles system using dynamic light scattering and molecular dynamics, *J. of Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 2979-2987. DOI: 10.1021/jp109202f
- (53) J.P. Kelly, R. Kanakala, and O.A. Graeve, "A solvothermal approach for the preparation of nanostructured carbide and boride ultra-high temperature ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2010**, *93*, 3035-3038. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04007.x
- (54) Graeve, O.A.; Madadi, A.; Kanakala, R. and Sinha, K. Analysis of particle and crystallite size in tungsten nanopowder synthesis, *Metall. Mater. Trans. A*, **2010**, *41*, 2691-2697. DOI: 10.1007/s11661-010-0280-9
- (55) Sinha, K.; Kavlicoglu, B.; Liu, Y.; Gordaninejad, F. and Graeve, O.A. A comparative study of thermal behavior of iron and copper nanofluids, *J. Appl. Phys.*, **2009**, *106*, 064307. DOI: 10.1063/1.3225574
- (56) Graeve, O.A. and Sinha, K. Dynamic light scattering study of reverse micellar systems for the synthesis of iron-based nanofluids, *Int. J. Mod. Phys. B*, **2007**, *28*, 4774-4781. DOI: 10.1142/S0217979207045657
- (57) Puigdomenech, I.; Hydra-Medusa software. (Hydrochemical Equilibrium Constant, Database and Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms), Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004
- (58) Mathew, M.; Brown, W.E.; Schroeder, L.W.; Dickens, B. Crystal structure of octacalcium bis(hydrogenphosphate) tetrakis(phosphate)pentahydrate, Ca₈(HPO₄)₂(PO₄)₅·5H₂O. *J. Cryst. Spect. Res.* **1988**, *18*, 235-250. DOI: 10.1007/BF01194315
- (59) Sadat-Shojai, M.; Khorasani, M. T.; Jamshidi, A. Hydrothermal processing of hydroxyapatite nanoparticles - A Taguchi experimental design approach. *J. Cryst. Growth*, **2012**, *361*, 73-84, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.09.01
- (60) Díaz de León, J. N.; Picquart, M.; Villarroel, M.; Vrinat, M.; Gil Llambias, F. J. and J.A. de los Reyes. Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS₂-Al₂O₃ catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, *323*, 1-6. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.03.008
- (61) Maruyama, T.; Morishima, S.; Bang, H.; Akimoto, K.; Nanishi, Y. Valence transition of Eu ions in GaN near the surface. *J. Cryst. Growth*, **2002**, *237-239, Part 2*, 1167-1171. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)02150-9
- (62) Vercaemst, R.; Poelman, D.; Fiersman, L.; Van Meirhaeghe, R.L.; Laflere, W.H.; Cardon, F.; *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1995**, *74*, 45-56. DOI: 10.1016/0368-2048(95)02349-6
- (63) Yamini D.; Devanand Venkatasubbu G.; Kumar, J. and Ramakrishnan V. Raman scattering studies on PEG functionalized hydroxyapatite nanoparticles. *Spectrochim. Acta, Part A*, **2014**, *117*, 299-303. DOI: 10.1016/j.saa.2013.07.064
- (64) Penel, G.; Leroy, G.; Rey, C.; Bres, E. MicroRaman spectral study of the PO₄ and CO₃ vibrational modes in synthetic and biological apatites. *Calcif. Tissue Int.* **1998**, *63*, 475-481. DOI: 10.1007/s002239900561
- (65) Ciobanu, C. S.; Iconaru, S. L.; Massuyeau, F.; Constantin, L. V.; Costescu, A.; Predoi, D. synthesis, structure, and luminescent properties of europium-doped hydroxyapatite nanocrystalline powders. *J. Nanomater.* **2012**, 942801. DOI: 10.1155/2012/942801
- (66) Frumosu, F.; Iconaru, S. L.; Predoi D. Europium concentration effect of europium doped hydroxyapatite on proliferation of osteoblast cells. *Digest J. Nanomater. Biostructures* **2011**, *6*, 1859-1865.
- (67) De Aza, P. N.; Guitián, F.; Santos, C.; de Aza, S.; Cuscó, R. and Artús, L. Vibrational properties of calcium phosphate compounds. 2. Comparison between hydroxyapatite and β-tricalcium phosphate. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 916-922. DOI: 10.1021/cm9604266
- (68) Koudelka, L.; Mosner, P. *J Non-Cryst. Solids* Study of the structure and properties of Pb-Zn borophosphate glasses **2001**, *293*, 635.
- (69) Sinha, K.; Pearson, B.; Casolco, SR.; Garay, J.; Graeve, O.A. Synthesis and consolidation of BaAl₂Si₂O₈:Eu: Development of an integrated process for luminescent smart ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, *92*, 2504-2511. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03242.x
- (70) Zahn, D. and Hochrein, O. On the composition and atomic arrangement of calcium-deficient hydroxyapatite: An ab-initio analysis. *J. Solid State Chemistry*, **2008**, *181*, 1712-1716. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.03.035
- (71) Sun, J.P.; Song, Y.; Wen, G.W.; Wang Y. and Yang R. Softening of hydroxyapatites by vacancies: A first principle investigation. *Mater. Sci. and Engineering C* **2013**, *33*, 1109-1115. DOI:10.1016/j.msec.2012.12.001

Cathodoluminescence study of the interconfigurational transitions of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions in hydroxyapatite.

Luz A. Zavala-Sanchez¹, J. N. Díaz de León¹, Olivia A. Graeve^{2*}, Paloma Fernández³, Manuel Herrera^{1*}

¹ Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ensenada, Baja California 22800 Baja California, Mexico.

² Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California, San Diego, 9500 Gilman Drive - MC 0411, La Jolla, CA 92093-0411, USA

³ Departamento de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, Madrid 28040, Spain.

Corresponding Authors

* Manuel Herrera (Email: zaldivar@cnyn.unam.mx)

* Olivia A. Graeve (Email: ograeve@ucsd.edu, Tel: (858) 246-0146. URL: <http://graeve.ucsd.edu/>)

ABSTRACT

We present a cathodoluminescence (CL) study of the interconfigurational transitions of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions in hydroxyapatite powders. The results demonstrate for first time interconfigurational transitions of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions in hydroxyapatite. CL spectra of the Yb²⁺ ions displayed a series of sharp peaks centered at 3.27, 2.98, 2.85, 2.53, 2.27, 2.09 and 1.6 eV, corresponding with transitions between manifold levels generated from the Yb²⁺ 4f₁₃5d configuration. CL spectra of the Yb³⁺ ions displayed three emissions centered at 1.16, 1.22 and 1.26 eV, corresponding with interconfigurational transitions between the ²F_{5/2} and ²F_{7/2} states of Yb³⁺ ions. The powders were synthesized by the combustion method, maintaining constant the concentration of ytterbium salt used, and varying the pH of the precursor solutions to modify the concentration ratio of Yb²⁺ with respect to Yb³⁺. X-ray photoemission spectroscopy measurements were used to determine values of 0.23 and 0.56 for the ratio of Yb²⁺/Yb³⁺ in samples synthesized at pH values of 6 and 4, respectively. Infrared CL images of the both samples exhibited an inhomogeneous spatial distribution of the Yb³⁺ emission in HAp powders. Thermal treatment of the samples, at 873 K in an oxygen atmosphere, resulted in a quenching of the Yb²⁺ luminescence due to oxidation of the Yb²⁺ ions into Yb³⁺.

Keywords: Hydroxyapatite, ytterbium, cathodoluminescence, interconfigurational transitions.

1. INTRODUCTION.

Rare earth doped hydroxyapatite, Ca_{10-x}RE_x(PO₄)₆(OH)₂ (HAp:RE), recently has received much attention due to its remarkable luminescent properties. In the biomedical field HAp:RE permits to acquire contrast-enhanced images from magnetic resonance, X-ray, and near-infrared reflection imaging, as fluorescent probes.^{1,2,3,4,5}

Synthetic hydroxyapatite (HAp), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, possesses a hexagonal crystal structure and exhibits the property to exchange their Ca²⁺ ions by other external cations.^{6,7,8,9,10,11,12,13} HAp structure has two different crystallographic sites available for Ca²⁺ ions: Ca (I) site with C₂ symmetry, and Ca (II) with C_s symmetry. The Ca (I) site shows an average Ca-O distance of 2.50 Å, while the Ca (II) site shows a smaller value, of 2.42 Å. Cation substitutions in these Ca sites regularly modify the characteristics of the HAp structures, such as their size, crystallinity, optical properties, surface structure and adsorptive activity.^{14,15}

Recently Yb has received special interest because, besides of being inexpensive, is considered an excellent candidate for up-conversion luminescence (UCL).^{16,17,18} Although in the literature the Yb³⁺ luminescence properties are frequently reported, the Yb²⁺ luminescence is rarely studied because exhibits quenching at room temperature in several materials. The Yb³⁺ luminescence is generated by inner ²F_{5/2} - ²F_{7/2} transitions, while the Yb²⁺ luminescence is generated by electronic transitions 4f₁₃5d₁ - 4f₁₄, which can split into manifold levels due to the strong electric fields present in different lattice hosts.^{19,20,21} At the present time, no reports of the Yb²⁺ emission in apatite compounds are available, neither evidence of the generation of manifold levels by Stark effect.

In this work we report for first time interconfigurational transitions of Yb²⁺ between Stark levels generated by strong electric fields in the hydroxyapatite lattice. We used the cathodoluminescence technique to identify these transitions between the levels generated by the splitting of 5d electron levels in calcium deficient (Ca-D) HAp. Additionally, we report evidences of generation of sevenfold levels corresponding to the splitting of the ²F_{5/2} and ²F_{7/2} states in the same lattice host.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Undoped and ytterbium doped hydroxyapatite samples were synthesized by solution combustion synthesis according to a previous study as follows.²² An undoped sample [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp] was prepared as a reference to compare some of the properties of ytterbium doped samples; this sample was named HAp-Ref. The starting reagents for combustion synthesis were calcium nitrate tetrahydrate [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA], ammonium hydrogen phosphate [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 98%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA], and carbonyldiurea [$\text{CO}(\text{NHNH}_2)_2$, 97%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA]. Two ytterbium doped HAp samples, named HAp:Yb6 and HAp:Yb4 (the latter number referring to the pH of the solutions during synthesis) were prepared using ytterbium nitrate hexahydrate [$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Alfa Aesar, Ward Hill, MA] as the dopant source. The HAp-Ref sample was prepared by dissolving 7.052 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ into 29.86 ml of deionized water to form a 1.00 M_{Ca} solution and separately 2.366 g of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ were dissolved in 26.87 ml of deionized water to form a 0.67 M_P solution. The resulting $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution was then added dropwise to the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution under continuous stirring. Subsequently, 3.784 g of carbonyldiurea were dissolved into the mixed solution and placed in a Pyrex crystallization dish, to be introduced into a furnace preheated to 500 °C until ignition occurred for approximately 7 minutes. The synthesis of the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples was achieved by dissolving separately 6.695 g of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 0.628 g of $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 28.10 ml of deionized water to form a 1.00 M_{Ca+Yb} solution, and 2.175 g of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in 25.08 ml of deionized water to form a 0.67 M_P solution. It followed the same mixing procedure and carbonyldiurea combustion as in the synthesis of the HAp-Ref sample. For the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples, the pH of the $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution was adjusted to 6 and 4, respectively, by using a 1.00 M HNO_3 solution. After synthesis, the samples were calcined at 600 °C in a horizontal furnace using an O_2 (99.99%) flow rate of 4 mL/min for 4 hours.

The crystallinity of as-synthesized and calcined samples was characterized by X-ray diffraction (XRD) with a Bruker D2 Phaser diffractometer using Cu K α radiation ($\lambda=0.15405$ nm) and a step size of 0.01° over a 2 θ range of 20 to 80 degrees. Elemental composition characterization was done by energy dispersive spectroscopy (EDS) using an X-Max Oxford-Instruments system with a detector size of 20 mm². Identification and quantification of the atomic valence of Yb ions were studied using X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) with a Riber instrument LDM-32 using an Al anode. The calibration of the energy positions of the peak maxima was done using the BE of the 1s peak of C, at 284.6 eV, as a reference. High-resolution spectra were obtained after 100 scans during the measurement and final spectra were deconvoluted into Gaussian peaks using a Shirley background with the aid of CasaXPS processing software. The morphology of the powders was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JIB-4500 instrument and transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL JEM-2010 instrument operated at 15 and 200 kV respectively. Cathodoluminescence (CL) spectra and images of the UV-Vis spectral range (200 - 900 nm) were acquired at room temperature with a Gatan MonoCL4 system adapted to a SEM JEOL JIB-4500. A nitrogen cooled IR Oriel 74100 monochromator and a Photocool Series PC176 photomultiplier were used for the analysis of the near-infrared range (800–2500 nm), equipped in a Hitachi S2500 SEM.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

XRD patterns acquired from HAp-Ref, HAp:Yb6, and HAp:Yb4 samples, as-synthesized and calcined in O_2 atmosphere, are depicted in Figure 1.

All samples present diffractive peaks identified as the hexagonal P6₃/m HAp structure that fit correctly with the PDF card #09-0432, without show evidences of strain in the lattice structure by the Yb incorporation. Particularly, the HAp:Yb6 sample showed lattice parameters values $a = b = 9.41$ Å and $c = 6.88$ Å, while the HAp:Yb4 sample showed values of $a = b = 9.43$ Å and $c = 6.88$ Å. XRD patterns also show two small peaks centered at about 30.63 and 31.03 degrees, which correspond to the β -TCP $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF #06-0426) present in all samples as a residual phase. The presence of this phase is expected because exhibits a formation temperature of about 700 °C,²³ which is lower than the carbonyldiurea combustion temperature achieved during the HAp synthesis. Previously, it has been reported that nominal HAp samples prepared by the combustion method result in a mixture of pure HAp with other CaP phases.^{24,25}

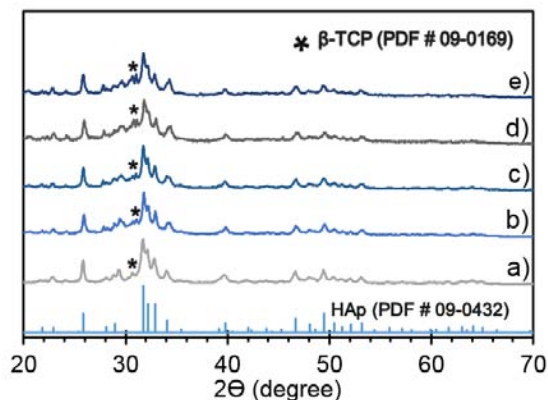


Figure 1. X-ray diffraction results for the HAp-Ref (a), (b) as-synthesized HAp:Yb6(c) and calcined(d), and HAp:Yb4 as-synthesized(e) and calcined.

Additionally, the presence of calcium deficient HAp phase (Ca-D HAp) is also expected in samples, mainly in the HAp:Yb4 sample due to it was synthesized at an acidic pH value. In the precursor solution used for the HAp preparation, an acidic environment promote the substitution of phosphate ions (PO_4^{3-}) by hydrogen phosphate ones (HPO_4^{2-}), which limits the calcium incorporation in the HAp framework generating Ca-D HAp.²⁶ The identification of this phase in the HAp XRD patterns, however, results complicated because both structures almost exhibit diffraction peaks with identical Bragg angles.

Table I shows the atomic composition of the as-synthesized and calcined samples measured by EDS, revealing for HAp:Yb6 and HAp:Yb4 sample Yb concentrations of about 1.1 atomic percent. The (Ca+Yb)/P ratio values of the HAp-Ref and HAp:Yb6 were near to the stoichiometric value of 1.67, while for the HAp:Yb4 sample exhibits clearly a lower value, of about 1.5, attributed to the formation of the Ca-D HAp phase. The mechanism of generation of this phase at acid pH values is explained next. In the HAp synthesis the chemical reaction begins with the presence of the Ca^{2+} , HPO_4^- and Yb^{3+} ions in the precursor solution, forming soluble calcium orthophosphates, CaHPO_4 (Monetite) and $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Brushite), all unpurified with ytterbium. The high temperature provided by the carbohydrazide combustion produce their nucleation into an intermediate compound $\text{Ca}_{8-x}\text{Yb}_x\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (OCP), which under alkaline pH follows a direct transformation into HAp. However, under acid pH values this intermediate OCP compound hydrolyzes to form HAp crystals with a larger amount of CaD-HAp [$\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$], as result of a limited OH^- concentration in the solution.

Table I. Chemical composition of HAp and HAp-Yb series by EDS.

samples	pH	Experimental data (%)				theoretical ratios		measured ratios by EDS	
		Ca	O	P	Yb	Yb/(Ca+Yb)	Ca+Yb/P	Yb/(Ca+Yb)	Ca+Yb/P
HAp-Ref (calcined)	6	22.45	64.1	13.5	0.00	0.00	1.67	0.000	1.66
HAp:Yb6 (as-synthesized)	6	19.40	66.60	12.83	1.17	0.05	1.67	0.057	1.60
HAp:Yb6 (calcined)	6	19.57	66.42	12.85	1.16	0.05	1.67	0.056	1.61
HAp:Yb4 (as-synthesized)	4	18.06	68.09	12.67	1.18	0.05	1.67	0.061	1.52
HAp:Yb4 (calcined)	4	18.20	68.21	12.43	1.16	0.05	1.67	0.060	1.56

The surface chemical composition of the as-synthesized and calcined samples was studied by XPS. Figure 2 (a) shows XPS spectra of the HAp-Ref (curve 1), HAp:Yb6 (curves 2 and 3), and HAp:Yb4 (curves 4 and 5) samples. All samples show a P 1s signal at a binding energy of 187.0 eV, as reveal the deconvoluted spectrum of the HAp-Ref sample showed in Figure 2 (b).

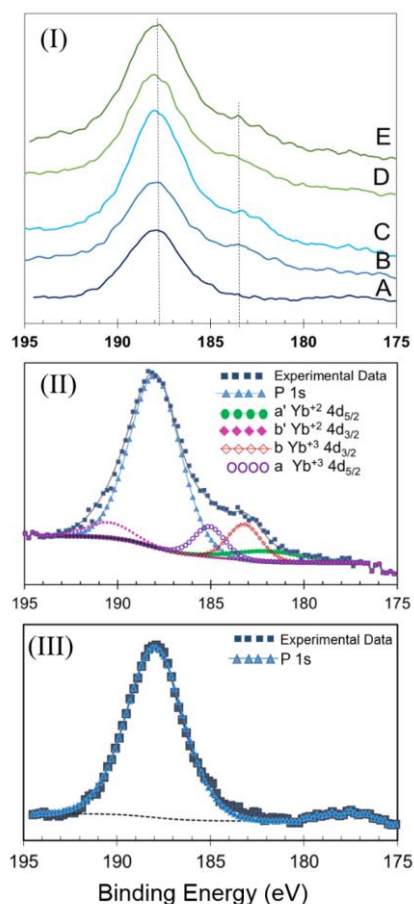
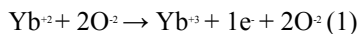


Figure 2. (I) XPS spectra of HAp-Ref(A), HAp:Yb6 as-synthesized and calcined(B-C), HAp:Yb4 as-synthesized and calcined(C-D). (II) Spectrum deconvolution of sample 2 calcined. (III) HAp undoped spectrum with no Yb signals.

Table II. Yb $4d_{5/2}$ and Yb $4d_{3/2}$ binding energies (eV) and XPS derived atomic ratios of the Yb:HAp samples.

Position (Binding Energy, eV)	Signal	Sample 1 as-synth	Sample 1 calcined	Sample 2 as-synth	Sample 2 calcined
188.01	P	74.14	66.69	71.07	71.91
180.30	Yb ²⁺ $4d_{5/2}$ a'	6.59	3.49	5.93	7.68
188.80	Yb ²⁺ $4d_{3/2}$ b'	2.32	2.78	5.61	2.40
185.00	Yb ³⁺ $4d_{5/2}$ a	12.31	15.48	9.71	10.29
181.87	Yb ³⁺ $4d_{3/2}$ b	4.63	11.56	7.68	7.73
	% Yb ²⁺	34.48	18.81	39.87	35.86
	% Yb ³⁺	65.52	81.19	60.13	64.14
	Yb ²⁺ /Yb ³⁺	0.53	0.23	0.66	0.56

XPS spectra of the Yb-doped samples show a weak band at about 183 eV [marked with one vertical line in Figure 2 (a)], which was deconvoluted using Gaussian components centered at 181.5, 183, 185, 187 and 190.5 eV [Fig. 2 (c)]. The components of 181.5 and 190.5 eV correspond to the Yb²⁺ signal with the $4d_{7/2}$ and $4d_{5/2}$ configurations, while the components of 183 and 185 eV correspond to the Yb³⁺ signal with the same 4d configurations, such as they have been previously reported by other authors.^{27,28} The relative areas calculated for the XPS signals of the Yb²⁺ and Yb³⁺ ions are shown in Table II. These results demonstrate that Yb³⁺ are the predominant ions in all samples, and that Yb²⁺ ions are present at higher concentration in the HAp:Yb4 sample. These results also revealed that the amount of Yb²⁺ present in the as-synthesized HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples decreases after calcination in oxygen atmosphere, due to the oxidation of Yb²⁺ ions:



The coexistence of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions in the HAp lattice can be explained in similar terms that the used in a previous work, where we have demonstrated the coexistence of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions in similar HAp samples.²² In that work we found that Eu²⁺ ions are present mostly in the Ca-D HAp phase, because the substitution of Eu³⁺ in Ca-D HAp is not an efficient process due to it intensifies their low lattice stability, generated by Ca-deficiency. The replacement of Ca²⁺ ions with Eu³⁺ in the HAp structure demands charge compensation by the removal of a proton from the lattice that corresponds to the substitution of OH⁻ with O²⁻ ions, generating crystalline de-stabilization. We propose that a similar selective incorporation of Yb²⁺ and Yb³⁺ ions occurs in the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples, with a preferential incorporation of Yb²⁺ in the Ca-D HAp phase presents in the HAp:Yb4 sample.

Typical TEM images from HAp:Yb6 sample are shown in Figures 4 (a) and (b), showing some nanorods of about 30 nm in diameters and irregular nanoparticles. TEM images from HAp:Yb4 sample show several flake-like structures composed by numerous porous of about 4 nm in diameter [Figs. 4 (c) and (d)], generated apparently due to the reduction of the cohesive strength in the Ca-D HAp lattice, promoted by their high concentration of Ca²⁺ vacancies.²⁹

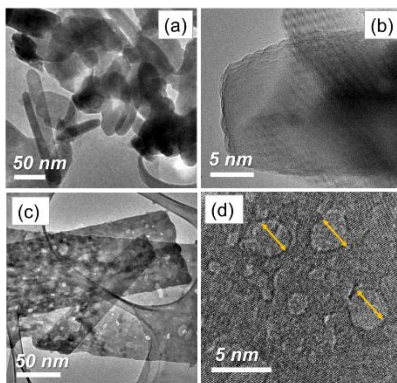


Figure 3. TEM of calcined (a-b) sample 1 and calcined (c-d) sample 2.

Figure 5 shows CL spectra from samples obtained in the UV-vis spectral range. The CL spectrum of the HAp-Ref (curve 1) shows two broad bands centered at about 2.1 eV and 3.8 eV, which correspond to emissions of the HAp by the presence of crystal defects such as oxygen vacancies.³⁰ CL spectra from HAp:Yb6 sample obtained before and after the calcination treatment show a broad emission covering all spectral range, which decrease in intensity after the calcination treatment (curves 2 and 3 in Fig. 5). CL spectra from HAp:Yb4 sample show a series of sharp peaks centered at 3.27 (A), 2.98 (B), 2.85 (A'), 2.53 (C), 2.27 (E), 2.09 (D) and 1.6 (F) eV (curves 4 and 5 in Fig. 5) overlaid to the defect-related HAp broad-bands. These HAp bands revealed an increase in intensity, of about four times compared with the detected for the HAp-Ref sample (curve 1), corresponding with the high defect density expected to this sample. Furthermore, CL spectra also reveal that the calcination treatment generates quenching in the luminescence of the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples, due to an annealing of HAp point defects. The multiple sharp peaks detected in the HAp:Yb4 sample corresponds to interconfigurational transitions of Yb²⁺ generated by the splitting of their 5d electron levels. As has been commented, several lattice host generate strong electrical fields that induce manifold levels due to spin-orbit coupling and Stark effect.^{21,31} Figure 6 shows a scheme of the manifold energy levels generate from the Yb²⁺ 4f¹³5d configuration, showing the splitting of twofold degenerated E_g states and threefold degenerated T_{2g} states, reported recently by Kück et al. to an octahedral crystal field symmetry.³² Some transitions calculated from this level structure agree very well with the CL emissions energy showed in Figure 5, labeled as A, B, C, D, E and F. We believe that due to the strong emission of the HAp emission, CL measurements only resolved transitions with lower energy than the corresponding to the 2F_{7/2} T_{2g} - 1S₀ transition (A). Further, we propose that transitions from the twofold 2F_{5/2} E_g levels were not detected because its overlap with the HAp conduction band.

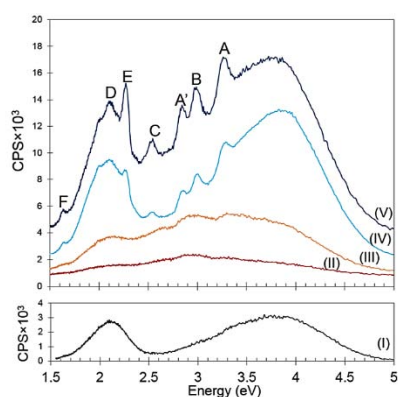


Figure 5. CL spectra in the UV-Vis. (A) HAp undoped, (B-C) SC-HAp:Yb as synthesized and calcined, (d-e) pH-HAp:Yb as synthesized and calcined.

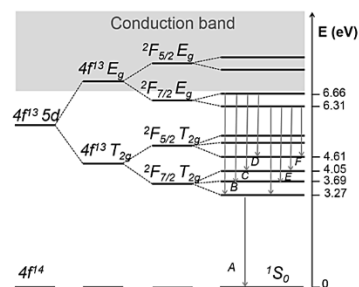


Figure 6. Scheme of the manifold energy levels generate from the Yb²⁺ 4f¹³5d configuration,

Figure 7a shows CL spectra from as-synthesized and calcined Yb doped samples obtained in the IR spectral range, with a broad emission centered at 1.25 eV. The asymmetry and large width of this emission band was attributed to the presence of almost three components, which were calculated using Gaussian curves centered at 1.16, 1.22 and 1.26 eV [Fig. 7(b)]. These components correspond to the intraconfigurational transitions between $2F_{5/2}$ and $2F_{7/2}$ states of Yb^{3+} , which presents seven Stark levels distributed as threefold degenerated $2F_{5/2}$ levels and fourfold degenerated $2F_{7/2}$ levels.^{33,34} The inset in Figure 7(b) shows the electronic transitions of the three IR CL components proposed to the Yb^{3+} -doped HAp samples, which correspond to those reported by other authors in GaN:Yb and $Y(PO_3)_3:Yb$.^{33,35} Additionally, an increase in the intensity of the calcined HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples was observed in CL measurements, which clearly demonstrate the oxidation of Yb^{2+} ions during the thermal treatment [chemical reaction equation (1)].

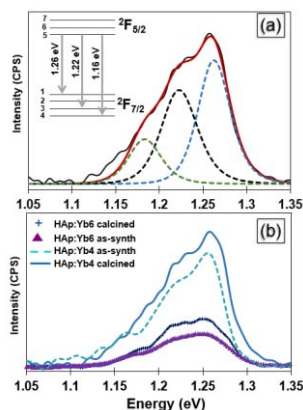


Figure 7. IR CL spectra. HAp undoped is omitted due to a lack of emission.

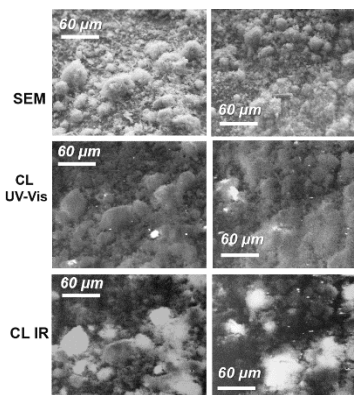


Figure 8. IR and UV-vis CL images of Sample 2 as synthesized (left column) and calcined (right column).

Figure 8 shows secondary and panchromatic CL images of the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples, obtained in the UV-Vis and IR spectral ranges. UV-Vis CL images show almost homogeneous intensity in the surface of both samples due to the regular distribution of point-defects in HAp samples, responsible of the 2.1 and 3.7 eV bands that dominate their CL spectra [Fig. 5]. In contrast, IR CL images show an inhomogeneous intensity distribution, demonstrating an inhomogeneous incorporation of Yb^{3+} in the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples.

4. CONCLUSIONS

Undoped and ytterbium-doped hydroxyapatites powders were synthesized by combustion synthesis controlling the pH of the Ca/Eu precursor solution. Two ytterbium-doped samples were grown at pH values of 6 (HAp:Yb6) and 4 (HAp:Yb4), revealing a morphology of nanopowders. The presence of Yb^{2+} and Yb^{3+} in the powders was confirmed by XPS measurements, revealing a surface concentration ratio Yb^{2+}/Yb^{3+} of about 0.23 and 0.56 for samples HAp:Yb6 and HAp:Yb4, respectively. Cathodoluminescence (CL) spectra obtained in the UV-vis spectral range revealed a series of sharp peaks centered at 3.27, 2.98, 2.85, 2.53, 2.27, 2.09 and 1.6 eV, generated by interconfigurational transitions of Yb^{2+} ions. CL spectra obtained in the IR spectral range revealed a broad emission composed by components centered at 1.16, 1.22 and 1.26 eV, corresponding with interconfigurational transitions between the $2F_{5/2}$ and $2F_{7/2}$ states of Yb^{3+} ions. IR CL images of the HAp:Yb6 and HAp:Yb4 samples exhibited an inhomogeneous spatial distribution of the Yb^{3+} emission in HAp powders.

Acknowledgments

This work was supported by grant from the National Science Foundation (No. 1334160) and a grand from PAPIIT-UNAM (No. IN104414).

Reference

- [1] Ashokan, A.; Menon, D.; Nair, S.; Koyakutty, M. A molecular receptor targeted, hydroxyapatite nanocrystal based multi-modal contrast agent. *Biomaterials* **2010**, *31*, 2606-2016. doi:10.1016/j.biomaterials.2009.11.113.
- [2] De Araujo, T. S.; Macedo, Z. S.; De Oliveira, P. A. S. C.; Valerio, M. E. G. Production and characterization of pure and Cr^{3+} -doped hydroxyapatite for biomedical applications as fluorescent probes. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2236-2243. doi: 10.1007/s10853-006-0536-3.
- [3] Jagannathan, R.; Kottaisamy, M. Eu^{3+} luminescence: a spectral probe in $M_5(PO_4)_3X$ apatites (M = Ca or Sr; X = F-, Cl-, Br- or OH-). *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 8453-8466. doi:10.1088/0953-8984/7/44/014.

- [4] Li, L.; Liu, Y.; Tao, J.; Zhang, M.; Pan, H.; Xu, X. Surface modification of hydroxyapatite nanocrystallite by a small amount of terbium provides a biocompatible fluorescent probe. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12219–12224. doi: 10.1021/jp8026463.
- [5] Pappalardo, R.G.; Walsh, J.; Hunt, R. B. Cerium-activated halophosphate phosphors. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, *130*, 2087-2096. doi:10.1149/1.2119528.
- [6] Webster, T.J.; Massa-Schlueter EA, Smith JL, Slamovich EB. Osteoblast response to hydroxyapatite doped with divalent and trivalent cations. *Biomaterials* 2004;25:2111–21
- [7] Gary A. Fielding, Mangal Roy, Amit Bandyopadhyay, Susmita Bose *Acta Biomaterialia*, Volume 8, Issue 8, August 2012, Pages 3144-3152
- [8] L. Krishna Bharat a , Jin Young Park b , Jae Su Yu a. *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 179–186.
- [9] Olivia A. Graeve , Raghunath Kanakala, Abhiram Madadi, Brandon C. Williams, Katelyn C. Glass a *Biomaterials* **31** (2010) 4259–4267.
- [10] M. Wakamura, K. Kandori, T. Ishikawa, *Colloids Surf. A* **164** (2000) 297.
- [11] Zhigang Liu, Qiao Wang, Shaowei Yao, Lirong Yang, Shouwu Yu, Xiaoxin Feng, Fengfeng Li *Ceramics International*, Volume **40**, Issue 2, March 2014, Pages 2613-2617
- [12] Ying Liu, Yun Sun, Cong Cao, Yang Yang, Yongquan Wu, Dianwen Ju, Fuyou Li *Biomaterials*, Volume **35**, Issue 10, March 2014, Pages 3348-3355
- [13] Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Volume **360**, August 2012, Pages 54-60 Kazuhiko Kandori, Makoto Oketani, Yusuke Sakita, Masato Wakamura.
- [14] Junfeng Hui and Xun Wang Luminescent, Colloidal, F-Substituted, Hydroxyapatite Nanocrystals chemistry a European journal.
- [15] Z. Feng, Y. Liao, M. Ye, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* **16** (2005) 417.
- [16] Y. Liu, K.Ai, J. Liu, Q. Yuan, Y. He, and L. Lu* A High-Performance Ytterbium-Based Nanoparticulate Contrast Agent for In Vivo X-Ray Computed Tomography Imaging. *Angewandte chemie Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1437-42.
- [17] B. Díaz-Herrera, E. Jiménez-Rodríguez, B. González-Díaz, A. Montesdeoca-Santana, J.J. Velázquez, R. Guerrero-Lemus. Combined up conversion, down conversion and down shifting photo-luminescence of low cost erbium–ytterbium co-doped porous silicon produced by stain etching. *Thin Solid Films* **519** (2011) 6110.
- [18] Q.J. Chen, W.J. Zhang, X.Y. Huang, G.P. Dong, M.Y. Peng and Q.Y. Zhang Efficient down- and up-conversion of Pr³⁺–Yb³⁺ co-doped transparent oxyfluoride glass ceramics *Journal of Alloys and Compounds* **513** (2012) 139
- [19] R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, J. J. Pearson and G. F. Hermann Energy levels of Yb³⁺ in Gallium and Aluminum Garnets. II. Calculations. *Physical Review* **159** (1967) 251.
- [20] V. Petit, J. L. Doualan, P. Camy, V. Ménard and R. Moncorgé. CW and tunable laser operation of Yb³⁺ doped CaF₂. *Appl. Phys B* **78** (2004) 681.
- [21] T. S. Piper, J. P. Brown and D. S. McClure. *fd* and *f_{3d}* configurations in a crystal field, and the spectrum of Yb ⁺⁺ in cubic crystals. *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 1353
- [22] Zavala-Sanchez, L. A.; Hirata, G.A.; Novitskaya, E., Herrera, M., Olivia A. Graeve. Distribution of Eu²⁺ and Eu³⁺ ions in hydroxyapatite: A cathodoluminescence study. *Submitted to ACS Biomaterials Science & Engineering* (2015)
- [23] Synthesis of Hydroxyapatite-Based Powders by Mechano-Chemical Method and their Sintering M. Toriyama, A. FLavaglioli, A. Krajewski, G. Celotti” & A. Piancastelli” “Institute
- [24] A. CuEneyt Tas Combustion synthesis of calcium phosphate bioceramic powders *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 2389-2394 doi:10.1016/S0955-2219(00)00129-1
- [25] Lin FH, Liao CJ, Chen KS, Sun JS. Preparation of high-temperature stabilized b-tricalcium phosphate by heating deficient hydroxyapatite with Na₄P₂O₇·10H₂O addition. *Biomaterials* 1998;**19**:1101–7.
- [26] Elliott JC, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. In: Elliott JC, editor. *Studies in inorganic chemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 148–54.
- [27] S. Schmidt, S. Hüfner, F. Reinert and W. Assmus, X-ray photoemission of YbInCu₄ *Phys. Rev. B* **71**, 195110 (2005)
- [28] Youichi Ohno. XPS studies of the intermediate valence state of Yb in (YbS)_{1.25}CrS₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **165** (2008) 1–4.
- [29] J. P. Sun, Y. Song, G. W. Wen, Y. Wang and R. Yang. Softening of hydroxyapatites by vacancies: A first principles investigation. *Mat. Sci. and Engineering C* **33** (2013) 1109.
- [27] Barbarand, J. & Pagel, M. (2001) Cathodoluminescence study of apatite crystals. *Amer. Miner.* **86**: 473-484.
- [31] E. Loh. Strong-Field Assignment on 4f₁₃ Sd Levels of Yb²⁺ in SrCl₂. *Phys Rev B* **7** (1973) 1846.
- [32] Kück, M. Henke and K. Rademaker, Crystal Growth and Spectroscopic Investigation of Yb²⁺-Doped Fluoride Crystals. *Laser Physics* **11** (2001) 116.
- [33] Riadh Ternane, Mokhtar Ferid, Yannick Guyot, Malika Trabelsi-Ayadi, Georges Boulon. Luminescent properties of Yb-doped monoclinic yttrium polyphosphates. *J. of Luminescence* **128** (2008) 387–393
- [34] Soharab M., Bhaumik I., Bhatt R., Saxena A., Karnal A., K. Satapathy and Gupta P.K., Effect of Yb doping on the crystal structure, polarization dependent optical absorption and photoluminescence of Yb:YVO₄ single crystal grown by optical floating zone technique *J. Alloys and Compounds* **649** (2015) 766.
- [35] T. Kallel, M. Dammak, J. Wang, W.M. Jadwisieniczak. Optical studies and crystal field calculation of GaN nanorods doped with Yb³⁺ ions. *Journal of Alloys and Compounds* **609** (2014) 284–289.

REFERENCIAS DE LA TESIS

- [1] Rabiei, A.; Blalock, T.; Thomas, B.; Cuomo, J.; Yang, Y. and Ong, J. Microstructure, mechanical properties, and biological response to functionally graded HA coatings. *Mater. Sci. Eng. C.*, **2007**, *27*, 529-33.
- [2] Jiang, H.; Zuo, Y.; Zou, Q.; Wang, H.; Du, J.; and Li, Y. Biomimetic spiral-cylindrical scaffold based on hybrid chitosan /cellulose/nano-hydroxyapatite membrane for bone regeneration. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, *5*, 22, 12036-44.
- [3] Chen, H.; Sun, K.; Tang, Z.; Law, R.V. and Mansfield, J.F.. Synthesis of fluorapatite nanorods and nanowires by direct precipitation from solution. *Cryst. Growth. Des.*, **2006**, *6*, 1504-8.
- [4] Elliott, J.C. Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates. *Studies in Inorganic Chemistry*, **1994**, 1-389.
- [5] Yasukawa, A.; Ueda, E.; Kandori, K. and Ishikawa, T. Preparation and characterization of carbonated barium-calcium hydroxyapatite solid solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *288*, 468-474.
- [6] Tadic, D. and Epple M. A thorough physicochemical characterization of 14 calcium phosphate-based bone substitution materials in comparison to natural bone. *Biomaterials*, **2004**, *25*, 987-94.
- [7] Lebugle, A.; Zahidi, E. and Bonel G. Effect of structure and composition on the thermal decomposition of calcium phosphates (Ca/P = 1.33). *J. React. Solid.*, **1986**, *2*, 151-61.
- [8] Betts, F. and Posner, A.S. An X-ray radial distribution study of amorphous calcium phosphate. *Materials Research Bulletin*, **1994**, *9*, 353-60.
- [9] Vukomanovic, M.; Zunic, V.; Otonicar, M.; Repnik, U.; Turk, B.; Skapin, S. D. and Suvorov, D. Hydroxyapatite/platinum bio-photocatalyst: a biomaterial approach to self-cleaning. *J. Mater.Chem.*, **2012**, *22*, 10571.
- [10] Anmin, H.; Tong, L.; Ming, L.; Chengkang, C.; Huiqin, L. and M. Dali. Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/TiO₂ compound by hydrothermal treatment. *Appl. Catal. B:Environmental*, **2006**, *63*, 41-44.
- [11] Mene, R. U., Mahabole, M. P., and R. S. Khairnar. Surface modified hydroxyapatite thick films for CO₂ gas sensing application: Effect of swift heavy ion irradiation. *Radiation Phys. and Chem.*, **2011**, *80*, 682.
- [12] Cummings, L. J., Snyder, M. A. and Brisack, K. Protein chromatography on hydroxyapatite columns. *Methods in Enzymology*, **2009**, *463*, 387-404.
- [13] Itokazu, M.; Yang, W.; Aoki, T. and Ohara, A. Synthesis of antibiotic-loaded interporous hydroxyapatite blocks by vacuum method and in vitro drug release testing. *Biomaterials*, **1998**, *19*, 817-819.

-
- [14] Almirall, A.; Larrecq, G.; Delgado, J. A.; Martinez, S.; Planell, J.A. and Ginebra, M.P. Fabrication of low temperature macroporous hydroxyapatite scaffolds by foaming and hydrolysis of an alpha-TCP paste. *Biomaterials* **2004**, *17*, 3671-80.
- [15] Barralet, J.E.; Lilley, K.J.; Grover, L.M.; Farrar, D.F. ; Ansel, C. and Gbureck, U. Cements from nanocrystalline hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2004**, *15*, 407.
- [16] Rauschmann, M.A.; Wichelhaus, T.A.; Stiral, V.; Dingeldein, E.; Zichner, L.; Schnettler, R. and Alt, V. Nanocrystalline hydroxyapatite and calcium sulphate as biodegradable composite carrier material for local delivery of antibiotics in bone infections. *Biomaterials*, **2005**, *26*, 2677-84.
- [17] Matsumura, Y.; Sugiyama, S.; Hayashi, H. and Moffat, J.B. Lead-calcium Hydroxyapatite: cation effects in the oxidative coupling of methane. *J. Solid State Chem.*, **1995**, *1*, 138-145.
- [18] Baran, A; Mahlik, S.; Grinberg, M. and Zych, E. High pressure and time-resolved luminescence spectra of $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{SiO}_4)_3$ doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} . *J. Phys. Condens. Matter.*, **2013**, *25*, 256-260.
- [19] Martin, P.; Carlot, G.; Chevarier, A.; Den-Auwer, C. and Panczer, G. Mechanisms involved in thermal diffusion of rare earth elements in apatite. *J. of Nuclear Materials*, **1999**, *3*, 268-276.
- [20] DeLoach, L. D.; Payne, S. A.; Chase, L. L.; Smith, L. K. and Kway, W. L. Evaluation of absorption and emission properties of Yb^{3+} doped crystals for laser applications. *IEEE Journal of quantum electronics*, 1993, *4*, 1179-1191.
- [21] Zhang, C.; Li, C.; Huang, S.; Self-activated luminescent and mesoporous strontium hydroxyapatite nanorods for drug delivery. *Biomaterials* **2010**, *31*, 3374–3383.
- [22] Huang, S.; Zhu, J. and Zhou, K. Effects of Eu^{3+} ions on the morphology and luminescence properties of hydroxyapatite nanoparticles synthesized by one-step hydrothermal method *Materials Research Bulletin*, **2012**, *47*, 24–28.
- [23] Wagner, D.; Eisenmann K. and Nestor-Kalinoski, A. A microwave-assisted solution combustion synthesis to produce europium-doped calcium phosphate nanowhiskers for bioimaging applications. *Acta Biomaterialia*, **2013**, *9*, 8422-8432.
- [24] Gnach, A.; Prorok, K.; Misiak M.; Cichya B. and Bednarkiewicz A. Up-converting $\text{NaYF}_4:0.1\%\text{Tm}^{3+}$, $20\%\text{Yb}^{3+}$ nanoparticles as luminescent labels for deep-tissue optical imaging. *Journal of Rare Earths*, **2014**, *32:3*, 207–212.
- [25] Gnach, A. and Bednarkiewicz, A. Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges. *Nano Today*, **2012**, *7*, 532-537.
- [26] Wang, F.; Banerjee, D.; Liu, Y.; Chen, X. and Liu, X. Up-conversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy. *Analyst*, **2010**, *135*, 1839-1845.
- [27] Dieke, G. H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience, **1968**.

-
- [28] Yacobi, B. G. and Holt, D. B. Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids. Plenum Press. 1st Ed. New York. **1990**, 292-5.
- [29] Nichols, G. Applications of cathodoluminescence spectroscopy and imaging in the characterisation of pharmaceutical materials. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **2012**, *45*, 19-42.
- [30] Sato, K. Mechanism of hydroxyapatite mineralization in biological systems. *J. Ceram. Soc. Japan*. **2007**, *115*, 124–30.
- [31] Malmberg, P. and Nygren, H. Methods for the analysis of the composition of bone tissue, with a focus on imaging mass spectrometry (TOF-SIMS). *Proteomics* **2008**, *8*, 3755–62.
- [32] Batchelar, D.L.; Davidson, M.M.; Dabrowski, W. and Cunningham, I.A. Bone composition imaging using coherent-scatter computed tomography: assessing bone health beyond bone mineral density. *Med. Phys.* **2006**, *33*, 904–15.
- [33] Hu Y.Y.; Rawal, A. and Schmidt-Rohr K. Strongly bound citrate stabilizes the apatite nanocrystals in bone. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2010**, *107*, 22425–9.
- [34] J. C. Elliott. Monoclinic space group of hydroxyapatite. *Nature Phys. Sci.*, **1971**, *230*, 72.
- [35] Hochrein, O.; Kniep, R. and Zahn, D. Atomistic Simulation Study of the Order/Disorder (Monoclinic to Hexagonal) Phase Transition of Hydroxyapatite. *Chem. Mater. ACS*. **2005**, *17*, 1978-1981.
- [36] R. Jagannathan, M. Kottaisamy. Eu³⁺ luminescence: A spectral probe in M₅(PO₄)₃X apatites (M=Ca or Sr; X=F⁻, Cl⁻, Br⁻ or OH⁻). *J. Phys. Condens. Matter* **1995** *7*, 8453-8466.
- [37] Sadat-Shojai, M.; Khorasani, M.T.; Dinpanah-Khoshdargi, E. and Jamshidi, A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta Biomaterialia* **2013**, *9*, 7591–7621.
- [38] Ayers, R.A.; Burkes, D. E.; Gottoli, G.; Yi, H. C.; Zhim, F. and Yahia, L.H., Combustion synthesis of porous biomaterials. *J. Biomed. Mater. Res.* **2007**, *81*, 634–43.
- [39] Sasikumar, S. and Vijayaraghavan, R. Effect of metal-ion-to-fuel ratio on the phase formation of bioceramic phosphates synthesized by self-propagating combustion. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 115-9.
- [40] Aghayan, M. and Rodríguez, M. Influence of fuels and combustion aids on solution combustion synthesis of Bi-phasic Calcium Phosphates (BCP). *Mater. Sci. Eng. C*. **2012**, *32*, 2464–8.
- [41] Jagdale, P.N. and Bamane, S.R. Calcium hydroxyapatite bioceramics and evaluation of their in vitro biocompatibility. *RJPBCS*, **2011**, *2*, 180–6.
- [42] Sasikumar, S. & Vijayaraghavan, R. Synthesis and characterization of bioceramic calcium phosphates by rapid combustion synthesis. *J. Mater. Sci. Technol.* **2010**, *26*, 1114–8.

-
- [43] Kingsley, J.J. and Pederson, L.R. Energetic materials in ceramics synthesis, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 296, 361–366.
- [44] Ghosh, S.K.; Roy, S.K.; Kundu, B.; Datta, S. and Basu, D. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Mater. Sci. Eng. B* **2011**; 176, 14–21.
- [45] Zhang, Y. and Stangle, G.C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process, *J. Mater. Res.* **1994**, 9, 1997–2004.
- [46] Roth, R.S. “Classification of perovskite and other ABO_3 -type compounds”, *J. Res. NBS.* **1957**, 2, 75–88.
- [47] Pederson, L.R.; Maupin, G.D.; Weber, W.J.; McCready, D.J. and Stephens, R.W. Combustion synthesis of YBa_2Cu_3O : glycine/metal nitrate method. *Mater. Lett.* **1991**, 9, 437–443.
- [48] J.J. Kingsley, L.R. Pederson, Combustion synthesis of perovskite $LnCrO_3$ powders using ammonium dichromate, *Mater. Lett.* **1993**, 18, 89–96.
- [49] McKittrick, J.; Shea, L.E.; Bacalski, C.F. and Bosze, E.J. The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis. *Displays*, 4, **1999**, 169–172.
- [50] Vanithakumari, S. C. and Nanda, K. K. A One-Step Method for the Growth of Ga_2O_3 -Nanorod-Based White-Light-Emitting Phosphors. *Adv. Mater.* **2009** 21, 3581-4.
- [51] Krames, M. R.; Shchekin O. B., Mueller-Mach, R., Mueller, G. O.; Zhou, L.; Harbers, G. and Craford, M. G. Status and Future of High-Power Light-Emitting Diodes for Solid-State Lighting. *J. Disp. Technol.*, **2007**, 3, 160.
- [52] Zhou L. Y., Wei J. S., Wu J. R., Gong F. Z., Yi L. H. and Huang J. L. Potential red-emitting phosphor for white LED solid-state lighting *J. Alloys Compounds*, **2009**, 1-2, 390.
- [53] Vij, D. R. Luminescence of Solids, New York, NY, Plenum Press, **1998**, 427.
- [54] Stokes, G. G. On the Change of Refrangibility of Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1852**, 142, 463–562.
- [55] Ronda, C. Luminescence from theory to applications. *Wiley-VCH*. **2008**.
- [56] Jüstel, T.; Nikol, H. and Ronda C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angew. Chem.* **1998**, 37, 3084-3103.
- [57] Laidler, K. J. and Meiser, J. H. Physical Chemistry, Houghton Mifflin, Boston, MA, 3rd edn, **1999**.
- [58] Zhang Q.Y., Huang X.Y., Recent progress in Quantum cutting Phosphors. *Progress in materials Science*, **2009**.

-
- [59] Carnall, W.T., Goodman, G.L., Rajnak, K., Rana, R.S.. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443–3457.
- [60] Blasse, G., Grabmeier, B.C. Luminescent materials. Springer, Berlin. **1994**
- [61] Qiao, Y., Zhang, X., Ye, X., Chen, Y. and Guo, H. Photoluminescent properties of Sr₂SiO₄:Eu³⁺ and Sr₂SiO₄:Eu²⁺ phosphors prepared by solid-state reaction method. *J. Rare Earths*, **2009**, *27*, 323.
- [62] Vetrone, F., Boyer, J. C., Capobianco, J. A., Speghini, A. and Bettinelli, M. Effect of Yb³⁺ codoping on the upconversion emission in nanocrystalline Y₂O₃:Er³⁺. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *5*, 1107–1112.
- [63] Lizzo, S. Luminescence of Yb⁺², Eu⁺² and Cu⁺ in solids, Ph. D. Thesis, Universiteit Utrecht, **1995**.
- [64] Graeve, A. O.; Kanakala, R.; Madadi, A.; Williams, B. C. and Glass K. C. Luminescence variations in hydroxyapatites doped with Eu²⁺ and Eu³⁺. *Biomaterials*, **2010**, *31*, 4259–4267.
- [65] Hui, J. y Wang, X. Luminescent, Colloidal, F-Substituted, Hydroxyapatite Nanocrystals. *Chemistry A European Journal*, **2011**, *25*, 6926–6930.
- [66] Yasukawa, A.; Gotoh, K.; Tanaka, H. and Kandori, K. Preparation and structure of calcium hydroxyapatite substituted with light rare earth ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. **2012**, *393*, 53– 59
- [67] Richards, B. P., Trigg, A. D., and King, W. G. Investigation of fluorescent lamp phosphors using the combined CL and EDS modes of the SEM, *Scanning*, **1984**, *2*, 8–19.
- [68] Urbietta, A. Micro- y Nanocaracterización de ZnSe y ZnO por microscopía electrónica de barrido y microscopías de campo próximo. Tesis Doctoral. Madrid, España, **2003**.
- [69] Guzmán, G., “Síntesis por depósito físico de vapor y catodoluminiscencia de nanohilos de β-Ga₂O₃ y GaN”. Tesis de Maestría en ciencias físicas, **2011**.
- [70] González A., “Caracterización de nanovarillas de óxido de zinc impurificadas con indio y antimonio por catodoluminiscencia y espectroscopía túnel”. *Tesis de doctorado en física de materiales*, **2010**, CICESE.
- [71] Bohner, M. Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements. *Injury*, **2000**, *31*, 37–47.
- [72] Toriyama, M.; Ravaglioli, A.; Krajewski, A.; Celotti, G. and Piancastelli A. Synthesis of hydroxyapatite based powders by mechano-chemical method and their sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1996, *16*, 429–36.
- [73] Mortier, A.; Lemaitre, J.; Rouxhet, P.G. Temperature-programmed characterization of synthetic calcium-deficient phosphate apatites. *Thermochim Acta* **1989**, *143*:265–82.
- [74] Zhao, J.; Dong, X.; Bian, M.; Solution combustion method for synthesis of nanostructured hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, **2014**, *314*, 1026–1033.

-
- [75] Ghosh, S. K.; Sujit, K. R.; Kundu, B. Synthesis of nano-sized hydroxyapatite powders through solution combustion route under different reaction conditions. *Materials Science and Engineering B* **2011**, *176*, 14–21.
- [76] Maruyama, T.; Morishima, S.; Bang, H.; Akimoto, K., and Nanishia, Y. Valence transition of Eu ions in GaN near the Surface. *Journal of Crystal Growth*. **2002**, *237–239*, 1167–1171
- [77] Vercaemst, R.; Poelman, D.; Fiersman, L.; Van Meirhaeghe, R.L. ; Laflere, W.H.; Cardon, F.; *J. electron spectroscopy and related phenomena*, **1995**, *74*, 45-56.
- [78] Schneider, W. D., Laubschat, C., Nowik, I. and Kaindl G. Shake-up excitations and core-hole screening in Eu systems. *Physical Review B*, **1981**, *9*, 5422.
- [79] Wang, J.; Cheng, Y.; Huang, Y.; Structural and luminescent properties of redemitting Eu³⁺-doped ternary rare earth antimonates R₃SbO₇ (R = La, Gd, Y). *J. of materials Chemistry C*, **2014**, *2*, 5559-5569.
- [80] Zahn, D. and Hochrein, O. On the composition and atomic arrangement of calcium-deficient hydroxyapatite: An ab-initio analysis. *J. Solid State Chem.*, **2008**, *181*, 1712-1716.
- [81] Sun, J.P.; Song, Y.; Wen; G.W.; Wang, Y. and Yang R., Softening of hydroxyapatites by vacancies: A first principle investigation. *Mater. Sci. and Engineering C*, **2013**, *33*, 1109-1115.
- [82] Ohno, Y. XPS studies of the intermediate valence state of Yb in (YbS)_{1.25}CrS₂. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2008**, *165*, 1–4.
- [83] Schmidt, S.; Hüfner, S.; Reinert, F.; Assmus, W. X-ray photoemission of YbInCu₄. *Phys. Rev. B*, **2005**, *71*, 195110.
- [84] Crerar, S. J.; Mar, A. and Grosvenor, A.P. Electronic structure of rare-earth chromium antimonides RECrSb₃ (RE=La–Nd, Sm, Gd–Dy, Yb) by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*, **2012**, *196*, 79-86.
- [85] Henke M.; Perbon, J.; Kuck, S. Preparation and spectroscopy of Yb⁺²-doped Y₃Al₅O₁₂, YAlO₃, and LiBaF₃. *Journal of Luminescence*, **2000**, *87-89*, 1049-1051.
- [86] Kamenskikh, I.A.; Guerassimova, N.; Dujardin, C. Charge transfer fluorescence and f–f luminescence in ytterbium compounds. *Optical Materials*, **2003**, *24*, 267–274.
- [87] Ternane, R.; Ferid, M.; Guyot, Y.; Trabelsi-Ayadi, M., Boulon, G. *Journal of Luminescence*, **2008**, *128*, 387–393.
- [88] Kenyon, A.J. Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics. *Prog. Quant. Electron.* **2002**, *26*, 225-9.
- [89] Kallel, T.; Dammak, M.; Wang, J. and Jadwisienczak, W. M. Optical studies and crystal field calculation of GaN nanorods doped with Yb⁺³ ions. *J. of Alloys and Compounds*, **2014**, *609*, 284–289.
- [92] Callister, W. D., *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales*. Department of materials science and engineering, **1998**.

-
- [91] Lee, R. E.. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. PTR Prentice-Hall, Inc. 1ra Edición. Englewood Cliff, NJ. **1993**, 458.
- [92] Yacamán, M. J. y Gasga, J. R. Microscopía electrónica, una visión del microcosmos. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. Fondo de cultura económica, **1995**.
- [93] Carlson, T.A. Photoelectron and Auger Spectroscopy, *Plenum Press*, New York, **1975**, 1.
- [94] Briggs, D. and Seah, M. Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, *Wiley Library*, **1990**.
- [95] Wagner, C.D.; Riggs, W.M.; Davis, L.E.; Moulder, J. F. and Muilenberg, G. E. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, **1979**.
- [96] Douglas A. Skoog, *Análisis Instrumental*, McGraw-Hill, **2000**.
- [97] Susarrey-Arce, A. “síntesis de nanoestructuras de ZnO no soportadas y soportadas en zeolitas: estudio de sus propiedades ópticas por catodoluminiscencia”. *Tesis de maestría en ciencia e ingeniería de materiales UNAM*, **2008**, 43.
- [98] AMMRF. *Transmission Electron Microscope: Training module*. <http://www.ammrf.org.au/myscope/pdfs/tem.pdf>.
- [99] Izaguirre Espinoza, N. “Nanopartículas magnéticas/luminiscentes para detección y tratamiento de cáncer por ablación térmica”. *Tesis de maestría en ciencias físicas de materiales CICESE*, **2014**, 32.
- [100] Michel García, N. L. “Síntesis de partículas Magnético-luminiscentes por el método de spray pirolisis”. *Tesis de maestría en ciencia e ingeniería de materiales UNAM*, **2014**, 53.