

# CAPÍTULO 3 ÁREA DE MATERIALES

## FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE ÁCIDO OCTADECILFOSFÓNICO PARA INCREMENTAR LAS PROPIEDADES DE BARRERA DE SUSTRATOS Ti6Al4V

---

**K. Anaya-Garza<sup>1</sup>, M. A. Domínguez-Crespo<sup>2\*</sup>,  
A. M. Torres-Huerta<sup>2</sup>, S. B. Brachetti-Sibaja<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, CICATA-Altamira, CIAMS, km 14.5 carretera Tampico Puerto Industrial Altamira, Tamps. CP 89600, México.

<sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional, UPIIH-Hidalgo, Carretera Pachuca - Actopan Kilómetro 1+500, Pachuca Ciudad del Conocimiento y la Cultura, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo. CP 42162, México.

<sup>3</sup>Tecnológico Nacional de México, IT de Ciudad Madero, D.E.P.I. Ave Primero de Mayo S.N. Col. Los Mangos, Cd. Madero, Tamps. CP 89449 México.

mdominguezc@ipn.mx

Anaya-Garza, K., Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., & Brachetti-Sibaja, S. B. (2021). Formación de películas de ácido octadecilfosfónico para incrementar las propiedades de barrera de sustratos Ti6Al4V. En E. San Martín-Martínez (Ed.), *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen III* (pp. 215-238). Barcelona, España: Omniascience.

## Resumen

La aleación Ti6Al4V es ampliamente utilizada en la producción de implantes ortopédicos debido a que presenta propiedades mecánicas adecuadas, alta resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. No obstante, presenta baja bioactividad, pobre resistencia al desgaste y a la corrosión por agrietamiento, ocasionando reacciones biológicas que disminuyen su vida útil dentro del cuerpo humano. La formación de películas de ácido octadecilfosfónico (OPA, por sus siglas en inglés), sobre la superficie de diversos metales, se ha utilizado para mejorar su resistencia a la corrosión; sin embargo, la interacción entre ambos no está bien definida y hasta la fecha no se ha reportado la carta cristalográfica del ácido octadecilfosfónico. En este trabajo, se realizó un análisis estructural de películas de OPA depositadas sobre la aleación Ti6Al4V utilizando la técnica de dip-coating con el fin de determinar su estructura cristalina. Para ello se utilizó el método de refinamiento de Rietveld empleando los programas HighScore Plus® y FullProf Suite®. A partir del ajuste atómico realizado, se determinó que la estructura cristalina que presentó un valor de bondad del ajuste ( $\chi^2$ ) más bajo es la monoclinica simple perteneciente a un grupo espacial  $P 1 21 1$ ; por lo que se asume que ésta es la estructura a la que pertenece el OPA bajo las condiciones de síntesis realizadas. Adicionalmente, se determinó que las propiedades de barrera de estos recubrimientos incrementan de manera importante la resistencia a la transferencia de carga, por ende, disminuyendo la velocidad de corrosión de la aleación Ti6Al4V.

**Palabras clave:** Biomateriales, corrosión, películas, ácido octadecilfosfónico, estructura cristalina.

## 1. Introducción

En la actualidad, los implantes médicos con mayor demanda son aquellos causados por enfermedades degenerativas e inflamatorias que afectan a huesos y articulaciones. Entre éstas, se incluyen la osteoartritis degenerativa, artritis degenerativa, artritis reumatoide, osteonecrosis (inducida por esteroides, post-traumática o idiopática), condiciones de cadera congénitas (displasia del desarrollo de la cadera), neoplasias y osteoporosis. En el ser humano cualquiera de estas condiciones ocasiona dolor o la pérdida de las propiedades mecánicas del hueso y/o de las articulaciones, requiriendo implantes o prótesis, dispositivos ortopédicos dentro del cuerpo [1-3].

En este sentido, la evolución y desarrollo de materiales ha permitido que una gran mayoría de los pacientes afectados alivien su enfermedad a través de estos dispositivos. Para que un material sea elegible como implante médico debe presentar ciertas características, como son: poseer propiedades mecánicas similares a los huesos que se desean sustituir, no causar toxicidad o carcinogenicidad, no presentar una respuesta inmunológica, deben ser bio-compatibles y presentar una alta resistencia a la corrosión. Por esta razón, son conocidos también como biomateriales, pueden producirse a partir de materiales cerámicos, metálicos o poliméricos. Son utilizados principalmente en placas de fijación para fracturas, tornillos, reemplazos articulares, cables de ortodoncia, vástago femoral, soportes para válvulas cardíacas, implantes dentales y reemplazos de huesos del oído interno [4, 5].

En particular, los materiales metálicos que son comúnmente empleados como implantes médicos son: acero inoxidable (ASTM F138 y ASTM F745), magnesio, titanio, cobalto y sus aleaciones. Dentro de las aleaciones de titanio, la aleación Ti6Al4V es la más utilizada con este fin [6]; esta aleación puede presentar tres fases diferentes  $\alpha$ ,  $\alpha+\beta$  y  $\beta$ . La adición de aluminio en la aleación estabiliza la fase  $\alpha$  mientras que el vanadio, la fase  $\beta$ . Adicionalmente, se puede utilizar en otras aplicaciones de la industria automotriz, aeroespacial, química, marina y biomédica [4, 7].

La aleación Ti6Al4V ha mostrado excelentes resultados en resistencia mecánica y biocompatibilidad; no obstante, presenta una baja bioactividad y su superficie es susceptible al desgaste, provocando corrosión por desgaste o agrietamiento. Durante este proceso, se ve comprometida la integridad mecánica, tensión superficial (adherencia), que provoca reacciones biológicas y la liberación del vanadio,

induciendo un aflojamiento aséptico en implantes de larga duración [8-10]. Se ha reportado que partículas de titanio liberadas a partir de implantes ortopédicos pueden invadir pulmones, hígado y bazo generando una respuesta inmune, dolor y el fallo del implante [11, 12]. Un método para reducir el desgaste y mejorar la resistencia a la corrosión de los biomateriales es la modificación de sus superficies mediante diferentes tratamientos superficiales y recubrimientos [13, 14]

Para determinar los tratamientos superficiales adecuados, es necesario conocer la interacción que ocurre en este tipo de materiales al integrarse en el cuerpo humano. La respuesta inicial que experimentan los biomateriales al ser implantados es casi instantánea. Primero, sobre la superficie del implante se absorben moléculas de agua formando una capa de hidratación; poco después se absorben también los iones. Después, se inicia la absorción de las proteínas; la configuración de esta capa de proteínas promueve la subsecuente interacción del material con las células, ya que éstas actúan como traductoras entre la superficie del material y los receptores celulares, determinando el destino del implante en el medio biológico (Figura 1) [15]. La absorción de las capas de agua, iones y proteínas sobre la superficie del implante conforman la primera etapa del proceso de osteointegración. La segunda etapa es el proceso de inflamación (con una duración de aproximadamente dos semanas); la tercera etapa consiste en la proliferación y diferenciación de células endoteliales, seguido de la cuarta etapa: la adherencia, proliferación y diferenciación de los osteoblastos. En la etapa final se obtiene una buena osteointegración [16-18]. Este proceso es de vital importancia para el éxito de la interacción entre biomaterial y el medio circundante, por lo tanto, también de la implantación.

El medio fisiológico es considerado extremadamente agresivo para los biomateriales metálicos, por lo que su funcionalidad dentro del cuerpo depende altamente de la química de los fluidos que rodean al implante. El fluido biológico extracelular (del tejido celular externo), como la sangre y el fluido intersticial; contienen una gran cantidad de materiales orgánicos e inorgánicos necesarios para el cuerpo. Estos son complejos y están compuestos por sales, algunos metales, aminoácidos, azúcares, proteínas, células, etc. Estos componentes producen aniones como cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4^-$ ), bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) y cationes como potasio ( $\text{K}^+$ ), sodio ( $\text{Na}^+$ ), calcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ). El pH normal de la sangre y del fluido intersticial usualmente se mantiene entre 7.35 y 7.45, no obstante, puede disminuir hasta 5.2 durante la implantación en tejido calcificado, normalizándose después de dos semanas; la temperatura se mantiene cercana a

los 37 °C. La alta concentración de iones y el cambio en el pH aceleran el proceso de corrosión de los biomateriales metálicos, lo que puede generar la liberación de iones metálicos [4, 18].

Las articulaciones metal-metal generan aproximadamente entre  $6.7 \times 10^{12}$  y  $2.5 \times 10^{14}$  partículas a partir del desgaste, la corrosión superficial o la combinación de ambos. La ingesta de nanopartículas metálicas ( $< 150$  nm) de las células ocurre por un proceso de endocitosis, particularmente fagocitosis y pinocitosis. Partículas más grandes ( $> 150$  nm) pueden estimular la fagocitosis en células especializadas tales como macrófagos. Una vez internalizada, la partícula metálica puede inducir citotoxicidad, daño cromosómico y estrés oxidativo. El Titanio puede generar especies reactivas de oxígeno, tales como el radical superóxido ( $O_2^-$ ) y el radical hidroxilo ( $OH^\cdot$ ); estas especies reactivas de oxígeno pueden provocar daño al ADN, proteínas y lípidos. Las partículas metálicas liberadas por los biomateriales metálicos poseen una capacidad limitada para activar macrófagos y pueden ocasionar osteólisis por una reacción inmune relacionada a hipersensibilidad [17, 19].

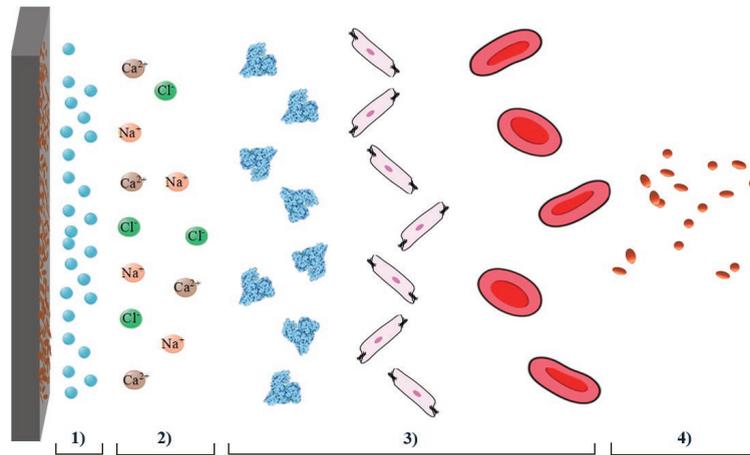


Figura 1. Esquema de la interfase implante-medio biológico. Eventos a nivel molecular sobre la superficie del implante: 1) adsorción de moléculas de agua; 2) incorporación de iones; 3) adsorción de biomoléculas; 4) liberación de material metálico.

De esta manera, los tratamientos superficiales o recubrimientos deberán cumplir con los mismos requisitos de un biomaterial, pero al mismo tiempo, incrementar las propiedades de barrera evitando un detrimento en las propiedades mecánicas, presentar una alta adherencia y rugosidad, evitar un peso excesivo en el dispositivo final y una relación costo-beneficio muy superior al que presenta un implante sin un proceso de modificación superficial. Los métodos utilizados

para la modificación de superficies pueden ser físicos o químicos. La técnica de pulverización catódica, tratamientos térmicos, rociado térmico, tratamientos de conversión química, electrodeposición y técnicas de mojado en diferentes medios son algunas de las técnicas más utilizadas para lograr una modificación superficial en estos materiales.

Las técnicas de mojado se han adoptado por su sencillez y bajo costo, además que a través de ellas se pueden lograr tratamientos superficiales o recubrimientos con un empaquetamiento y ordenamiento adecuado para su uso en implantes médicos. Particularmente, el método por inmersión (dip-coating) permite la modificación superficial a través de las siguientes etapas 1) inmersión: el sustrato se sumerge a una velocidad controlada; 2) proceso: el sustrato se mantiene sumergido durante un tiempo lo suficientemente largo para permitir la formación del tratamiento superficial o recubrimiento; 3) extracción: se extrae al sustrato a una velocidad controlada; 4) secado a temperatura ambiente y 5) evaporación de los compuestos volátiles a temperaturas elevadas (Figura 2). Como es de esperarse parámetros como la viscosidad, gravedad y la tensión superficial tienen un papel importante en la modificación superficial y/o en la formación del recubrimiento [20, 21].

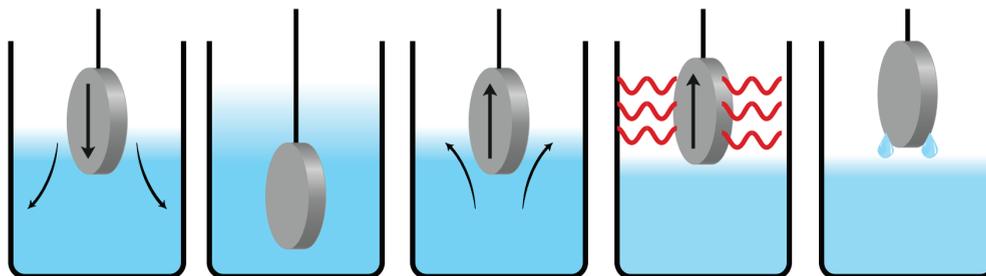


Figura 2. Recubrimiento por inmersión, de izquierda a derecha. El proceso de recubrimiento se inicia por sumergir al sustrato, después de un tiempo de espera (inmersión) comienza la extracción y finaliza con el secado; además, la etapa de evaporación intermedia entre la extracción y el secado.

Una de las soluciones que ha sido explorada para la modificación superficial de sustratos metálicos son los ácidos alquilofosfónicos ( $R-PO(OH)_2$ ). Estos compuestos están formados por cadenas anfifílicas lineales que pueden formar enlaces M-O-P con diversos metales tales como Ti, Zr, Zn, Al, entre otros (Figura 3) [22]. Se han realizado investigaciones con la intención de aumentar la hidrofobicidad de compuestos organometálicos, mejorando su desempeño como refuerzo en matrices poliméricas mediante la adición de ácido octadecilfosfónico (OPA); demostrando que existe interacción química entre ellos [23, 24]. El ácido octadecilfosfónico ha sido utilizado en la formación de películas sobre la superficie de

diferentes aleaciones metálicas para prevenir el proceso de corrosión; se ha reportado que estos recubrimientos presentan un buen desempeño como barreras protectoras, aumentando la resistencia a la degradación de las aleaciones [25, 26].

Recubrimientos de OPA se han empleado además sobre superficies de  $TiO_2$  para evitar la adsorción de bacterias [27, 28]; en  $TiAlN$  para disminuir la energía superficial y mejorar sus propiedades funcionales [29]; electrodos metálicos (por ejemplo, Ag), dieléctricos (como óxido de indio estaño y óxido de hafnio), utilizados en transistores orgánicos, para modular la función de trabajo, energía superficial y la cinética de la transferencia de electrones [30, 31]. Recientemente, se han reportado estudios de simulaciones de dinámica molecular para determinar el mecanismo molecular de adherencia del OPA sobre la superficie de  $\alpha-Al_2O_3$  (0001) [32]. Estas investigaciones indican que se debe tener un control adecuado de los parámetros de síntesis, ya que puede ocasionar defectos en la película formada, debido a las moléculas de ácido octadecilfosfónico que no se adhieren correctamente al sustrato, por lo que se sugiere su uso en disolventes polares para su corrección [33].

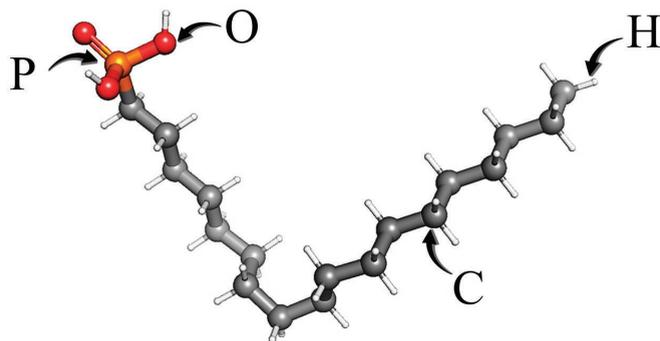


Figura 3. Estructura química del OPA.

Como es de esperarse uno de los retos más importantes cuando se utiliza OPA, es la determinación de la forma en que interactúa con la superficie metálica en la que se deposita, así como el tipo de estructura cristalina. El principal problema en este último caso es que el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD) no tiene en su banco de datos una carta cristalográfica de ácido octadecilfosfónico que apoye a la identificación de las fases durante el crecimiento de películas en materiales metálicos.

Por esta razón, tomando como referencia los antecedentes descritos, en esta investigación se presenta un análisis estructural del crecimiento de películas de ácido octadecilfosfónico (OPA) depositadas sobre la superficie de Ti6Al4V mediante la técnica de inmersión (dip-coating), con el fin de determinar el tipo de estructura cristalina que se deposita en el sustrato metálico y evaluar sus propiedades de barrera utilizando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y un medio que emula las condiciones del medio fisiológico (buffer fosfato salino, PBS). Para conseguirlo, después de realizar la síntesis del sistema OPA/Ti6Al4V a dos diferentes tiempos de inmersión, se realizó un análisis estructural utilizando un refinamiento Rietveld a través de los programas HighScore Plus® y FullProf Suite®, proponiendo las posiciones atómicas de sus bases de datos.

El refinamiento Rietveld es un método utilizado para caracterizar materiales cristalinos de los cuales se desconoce su estructura cristalina, se ajusta un modelo a los datos experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X. Los requerimientos básicos para realizar el refinamiento Rietveld son: 1) datos precisos de difracción del material evaluado; 2) un modelo inicial que sea razonablemente cercano a la estructura cristalina del material de interés; 3) un modelo que describa con precisión las formas, anchuras y cualquier error sistemático en las posiciones de las señales de Bragg en el patrón de difracción.

En general el refinamiento Rietveld se basa en el método de mínimos cuadrados a fin de minimizar la siguiente función residual:

$$\rho = \sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 \quad (1)$$

A partir de esta función y las ecuaciones (2 - 5) se pueden comparar los residuales esperado, ponderado, perfil y Bragg:

Residual esperado ( $R_E$ ):

$$R_E = 100 \sqrt{\frac{(N - P + C)}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (2)$$

Residual de perfil ponderado ( $R_{WP}$  por sus siglas en inglés):

$$R_{WP} = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{obs})^2}} \quad (3)$$

Residual perfil (  $R_p$ ):

$$R_p = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N y_i^{obs}}} \quad (4)$$

Residual de Bragg:

$$R_B = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N N_{ref} (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^N I_i^{obs}}} \quad (5)$$

En estas ecuaciones,  $N$  es el número total de posiciones  $2\theta_i$ ,  $w_i$  es el factor de peso (peso estadístico para cada reflexión);  $y_i^{obs}$  el número de cuentas experimentales para cada ángulo  $2\theta_i$ ;  $y_i^{calc}$  el número de cuentas calculadas para cada ángulo  $2\theta_i$ ;  $I_i^{obs}$  es la intensidad integrada para cada ángulo  $2\theta_i$ ;  $I_i^{calc}$  es la intensidad integrada calculada para cada ángulo  $2\theta_i$ ,  $N - P + C$  es el número de grados de libertad [34-37].

## 2. Metodología

### 2.1. Materiales y reactivos

El ácido octadecilfosfónico (97 %) y la solución salina amortiguada por fosfatos (PBS) fueron adquiridos en la compañía Sigma-Aldrich Co., el alcohol etílico (etanol, 96 %) en Fermont. El sustrato utilizado en este estudio fueron Ti6Al4V grado quirúrgico en forma de discos con diámetro de 20 mm y espesor de 2 mm. Previo al depósito, los sustratos se desbastaron con papel de SiC utilizando grados desde 400 a 1500. Los residuos se eliminaron en disoluciones de agua destilada, etanol, acetona en baño ultrasónico y fueron secados a temperatura ambiente.

### 2.2. Síntesis de las películas de OPA

La formación de las películas de OPA sobre la superficie de los sustratos de Ti6Al4V se realizó empleando una disolución de ácido octadecilfosfónico la cual se preparó usando 0.01724g de ácido octadecilfosfónico que se introdujeron en un matraz de tres bocas en conjunto con 50 mL de etanol, añadidos para alcanzar una concentración de 1mM. Después, el matraz se conectó a un condensador de reflujo y colocó en un baño de aceite a 40 °C durante 2 horas. En la última etapa, la disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente. Posteriormente, se utilizaron 80 mL de la disolución y se colocaron en el vaso de precipitados del

equipo de inmersión modelo Dip Coating WHL-30B. Los sustratos fueron, a su vez colocados en el brazo de velocidad controlada. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, utilizando dos tiempos de inmersión (20 y 30 h), una velocidad de inserción y extracción de 1 mm/min. El secado de la disolución se realizó a temperatura ambiente, el cual fue seguido por un proceso de evaporación efectuada en una mufla marca Lindbergh BF51894C y, finalmente, se enfriaron a temperatura ambiente.

### 3.

#### 3.1. *Caracterización estructural mediante DRX y refinamiento Rietveld*

Los recubrimientos del sistema OPA/Ti6Al4V se caracterizaron estructuralmente mediante un equipo de difracción de rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, el cual está equipado con un detector LINXEYE. Los datos fueron recolectados en el intervalo  $2\theta$  desde 5 hasta  $90^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ \text{ min}^{-1}$  utilizando una radiación  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Para comparación, se evaluó un espectro de polvos de OPA. Los espectros de difracción de rayos-X fueron analizados mediante el método de refinamiento de Rietveld utilizando los programas HighScore Plus® [38] y FullProf Suite® [39]. Como se mencionó previamente, la carta cristalográfica del OPA no se ha encontrado en la literatura por lo que inicialmente se utilizaron cartas cristalográficas con patrones de difracción de rayos-X similares y que están en la biblioteca de datos del programa HighScore Plus.

Para el refinamiento en el programa HighScore Plus® se utilizó un polinomio de cuatro coeficiente, el término  $1/X$  y la función pseudo-Voigt se utilizó para ajustar la forma de las señales; esta función también se empleó para realizar el refinamiento en el programa FullProf Suite®.

#### 3.2. *Caracterización morfológica*

La caracterización morfológica del sistema OPA/Ti6Al4V se realizó utilizando un equipo JEOL JSM 6701F a diferentes aumentos y un voltaje de aceleración de 5 kV.

#### 3.3. *Espectroscopia de impedancia electroquímica*

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) se realizó en una celda de tres electrodos a  $20^\circ \text{C}$ , en una disolución PBS, que

emula las condiciones del medio fisiológico, usando un Potenciostato Gamry Reference 600; las muestras se estabilizaron durante 30 min antes de las evaluaciones. El electrodo de trabajo consistió en un área expuesta de 0.7 cm<sup>2</sup> de la superficie de las muestras con y sin recubrimiento. El electrodo de referencia fue un electrodo de Calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) y una barra de grafito se empleó como contraelectrodo. Las medidas de impedancia se obtuvieron con una señal sinusoidal de voltaje de 10 mV de amplitud aplicada en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 0.01 Hz (diez puntos de frecuencia por década). Todas las mediciones se realizaron por triplicado.

#### 4. Resultados y discusión

##### 4.1. Análisis Morfológico del sistema OPA/Ti6Al4V

En la Figura 4 a-d se presentan las micrografías de los sistemas OPA/Ti6Al4V producidos a dos tiempos de inmersión (20 y 30 h) y diferentes magnificaciones. La molécula de OPA presenta una longitud de onda de  $\sim 15 \text{ \AA}$ , por lo que se ha observado previamente que el análisis morfológico es complicado. Sin embargo, bajo las condiciones de síntesis se puede observar en estas imágenes que la película presenta aglomerados de la molécula, por lo que se puede inferir que la película se formó a partir de nucleación de partículas mismas que fueron creciendo hasta formar el recubrimiento. Muy probablemente este crecimiento se dio a partir de la composición de las fases  $\alpha$  y  $\beta$  características de esta aleación. El tamaño de estos aglomerados es difícil de determinarse con exactitud; sin embargo, se observa que son del orden micrométrico, las cuales a su vez están integrados por partículas más pequeñas. En estas micrografías también puede observarse que debido al mecanismo de crecimiento se presentan porosidades superficiales,

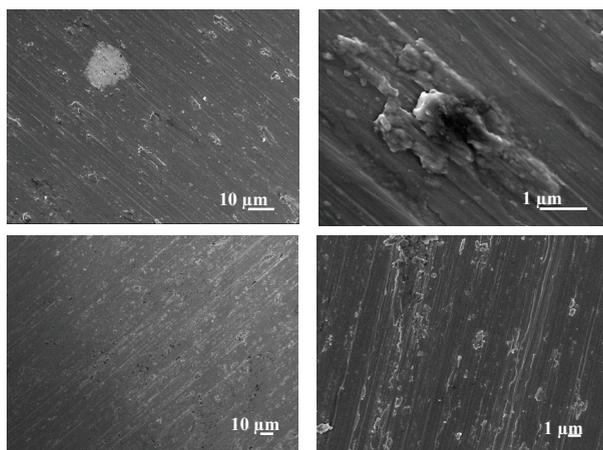


Figura 4. Micrografías de SEM de la aleación Ti6Al4V recubierta con OPA utilizando dos tiempos de inmersión. a-b) 20 h y c-d) 30 h.

mismas que disminuyen con el tiempo de inmersión. Las líneas observadas están relacionadas con el procedimiento de pulido mecánico.

#### 4.2. Patrones de difracción de rayos X

En la Figura 5 se muestran los patrones de difracción de los cristales del OPA (tal como se recibieron), los sustratos de Ti6Al4V sin recubrir y los sistemas OPA/Ti6Al4V con dos tiempos de inmersión (20 y 30 h). Los espectros de difracción muestran para el caso de los cristales de OPA, la aparición de reflexiones a  $5^\circ$ ,  $7.6^\circ$  y  $12.7^\circ$ . Por su parte, el sustrato metálico sin recubrir presenta tres principales reflexiones que se localizan aproximadamente a  $32.3^\circ$  ( $100$ ) $_{\alpha}$ ,  $38.1^\circ$  ( $002$ ) $_{\alpha}$ ,  $39.6^\circ$  ( $110$ ) $_{\beta}$ ,  $40.2^\circ$  ( $101$ ) $_{\alpha}$ ,  $53.4^\circ$  ( $102$ ) $_{\alpha}$ ,  $64.6^\circ$  ( $110$ ) $_{\alpha}$ , y  $71.1^\circ$  ( $211$ ) $_{\alpha}$  ( $103$ ) $_{\beta}$  que corresponden a las fases hexagonal de  $\alpha$ -Ti (JCPDS # 44-1294) y cúbica de  $\beta$ -Ti (JCPDS # 44-1288). Por su parte, los sistemas OPA/Ti6Al4V presentan las principales reflexiones de sustrato, OPA así como la aparición dos pequeñas reflexiones localizadas aproximadamente a  $22.2^\circ$  y  $25.9^\circ$  ( $\theta$ - $2\theta$ ), las cuales se han atribuido a la interacción de la OPA y la superficie metálica [23,24]. La intensidad de las señales disminuye al aumentar el tiempo de inmersión de 20 a 30 h, por lo que se observa que a 30 h estas señales se integran en una sola reflexión. La disminución de la intensidad de las señales es característica de la reducción en la cristalinidad de película.

El refinamiento Rietveld intentó realizarse en los sistemas OPA/ Ti6Al4V; sin embargo, como era de esperarse, el número de conteos (intensidades) fue demasiado pequeño para la obtención de resultados confiables durante el análisis de la estructura cristalina de OPA, por lo que el refinamiento Rietveld se realizó a partir del patrón de difracción de OPA cristalino.

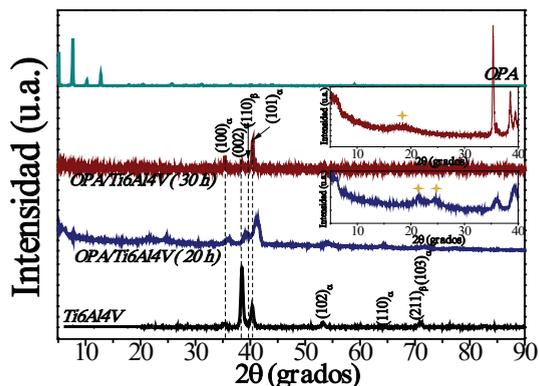


Figura 5. Patrones de difracción del OPA en polvo, las aleaciones Ti6Al4V sin recubrir y recubiertas con las películas de OPA.

### 4.3. Refinamiento Rietveld

En literatura se ha encontrado que la identificación de materiales desconocidos se realiza principalmente utilizando la técnica de difracción de rayos X en polvo, una técnica no destructiva con la cual se examinan fases, textura, cristalinidad, etc. A partir de la información obtenida de esta técnica, se puede realizar el análisis de la estructura cristalina de materiales desconocidos o nuevos, cuya estructura no se encuentra en las bases de datos, utilizando el método de refinamiento Rietveld empleando diversos softwares [40].

Como se mencionó anteriormente, la intensidad de las señales de las películas del OPA sobre la aleación Ti6Al4V no es suficiente para realizar el análisis de su estructura mediante el método de refinamiento Rietveld, por lo que se utilizaron los datos del patrón de difracción de OPA en polvo. Esta información fue utilizada para refinamiento Rietveld combinando los programas HighScore Plus® y FullProf suite®. Primero, se realizó una búsqueda de cartas cristalográficas cuyo compuesto estuviera formado a partir de los mismos elementos que componen de OPA, con patrones de difracción con señales en las mismas posiciones o posiciones cercanas a las encontradas en las cartas cristalográfica del OPA experimental, utilizando diversas bases de datos mediante el programa HighScore Plus®. A partir de esta búsqueda se encontraron coincidencias mostradas en la Tabla I. Como puede apreciarse en esta Tabla, todas las estructuras que se acercan a las reflexiones de la OPA ajustan con la fase monoclinica. Por lo que éstas se evaluaron mediante el refinamiento Rietveld utilizando los resultados experimentales. Es importante mencionar que las coordenadas atómicas de la estructura del OPA se obtuvieron a partir de los archivos de información cristalográfica (5FIC.cif) [41].

Tabla 1. Información cristalográfica de la base de datos contenida en el programa HighScore plus® como punto de partida para el refinamiento Rietveld.

<i>Núm. Carta cristalográfica</i>	<i>Estructura cristalina</i>	<i>Grupo espacial</i>	<i>Núm. de grupo espacial</i>	<i>Fórmula química</i>
96-201-2866	monoclínica	P 1 21 1	4	P8.00O32.00H40.00C28.00
96-402-1899	monoclínica	C 1 2 1	5	C176.00H128.00O16.00P8.00
96-431-0891	monoclínica	C 1 2/c 1	15	P8.00O16.00C248.00H248.00
96-430-9594	monoclínica	C 1 2/c 1	14	P4.00C136.00H172.00O12.00
96-222-7302	monoclínica	C 1 2/c 1	14	P4.00O16.00C168.00H252.00

A partir de los refinamientos realizados se observó que el valor de la bondad del ajuste del patrón de difracción experimental más bajo se obtuvo al compararlo con la carta cristalográfica JCPDS # 96-201-2866 ( $\chi^2 = 53$ ) utilizando el software HighScore plus®, mientras que el ajuste mínimo que se obtuvo en el programa Fullprof Suite® fue de  $\chi^2 = 59.2$  para esta misma carta. Es evidente que este valor puede resultar muy alto para cualquier análisis de este tipo; sin embargo, la aproximación se considera adecuada si se toma en cuenta la complejidad de la molécula (OPA) y la carencia de datos disponibles. De esta manera, la estructura cristalina del ácido octadecilfosfónico a temperatura ambiente es monoclinica simple con una simetría  $P 1 21 1$ , grupo espacial 4. En la Tabla II se presentan los resultados del ajuste obtenido mediante el refinamiento Rietveld en etapas inicial, intermedia y final del análisis realizado utilizando el programa Fullprof Suite®. Por su parte, en la Figura 6 se muestran los cambios en el refinamiento a través de las diferentes posiciones atómicas propuesta para la estructura de la OPA. En esta Figura, las diferencias en los perfiles calculados y experimentales indican un mejor ajuste.

Tabla 2. Resultados del refinamiento Rietveld para la estructura cristalina de ácido octadecilfosfónico utilizando como referencia la carta cristalográfica JCPDS # 96-201-2866

<i>Ajuste</i>	<i>Inicial</i>	<i>Intermedio</i>	<i>Final</i>
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 1 21 1	P 1 21 1	P 1 21 1
$a$ (Å)	5.07(5)	5.60(1)	5.58(6)
$b$ (Å)	23.24(1)	23.41(5)	23.21(4)
$c$ (Å)	8.76(1)	8.64(2)	8.75(4)
$\beta$ (°)	98.3(2)	97.3(3)	97.0(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1150.2(1)	1124.8(5)	1125.7(4)
Factores R			
$R_p$ (%)	89.7	103	41.3
$R_{wp}$ (%)	95	95-4	53.4
$R_{exp}$ (%)	7.57	7.84	6.93
$\chi^2$	157	148	59.2

Las diferencias con el ajuste experimental son bastante aceptables con  $R_{exp} = 6.93\%$ , mientras que en el caso de los residuales de ponderados y de perfil son altos con valores de  $R_p = 41.3\%$  y  $R_{wp} = 53.4\%$ , respectivamente. Los parámetros de

celda unitaria que corresponde a este ajuste son:  $a = 5.583(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.210(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.753(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.03(13)^\circ$ ,  $V = 1125.7(14) \text{ \AA}^3$  y contiene 122 átomos, 2 moléculas por celda unitaria.

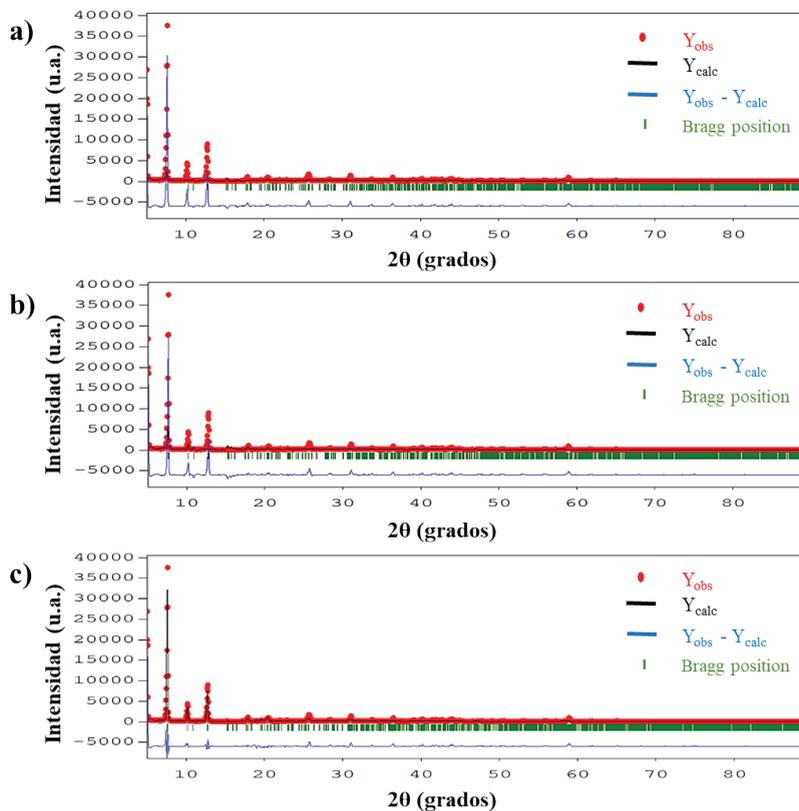


Figura 6. Gráficas del refinamiento Rietveld para el OPA en polvo a lo largo del análisis. Etapa inicial (a), intermedia (b) y final (c)

En la Figura 7 se muestra una propuesta de los diagramas de celda unitaria del ácido octadecilfosfónico utilizando los resultados por etapa del refinamiento Rietveld. Estas celdas fueron construidas en el programa Diamond® mediante los archivos CIF generados [42].

Los parámetros del refinamiento de la etapa inicial (Figura 7 a) no presentan una variación drástica respecto a la etapa intermedia (Figura 7 b); sin embargo, a medida que se refinaron los parámetros iniciales, se presentan una estructura muy diferente. Los cambios en las posiciones atómicas pueden en gran medida modificar las propiedades del sistema OPA/Ti6AL4V. Por esta razón, con el fin de complementar la información y recordando que el objetivo de este estudio era

determinar la estructura cristalina de los recubrimientos de OPA sobre la aleación Ti6Al4V, así como sus propiedades de barrera en un medio que simule un medio fisiológico; se realizó un análisis de los sistemas OPA/Ti6Al4V mediante espectroscopia de impedancia electroquímica.

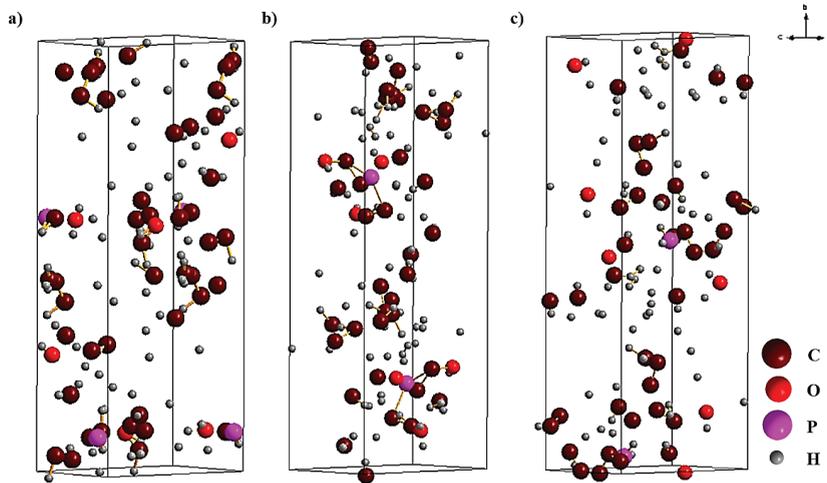


Figura 7. Diagramas de la celda unitaria del OPA en polvo a lo largo del refinamiento de Rietveld. Etapa inicial (a), intermedia (b) y final (c)

#### 4.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

La Figura 8 muestra los espectros obtenidos mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando una disolución de PBS. Para comparación, se presenta el desempeño electroquímico de sustratos sin recubrir de Ti6Al4V. Todos los espectros presentan una sola constante de tiempo con una influencia directa sobre las propiedades de barrera del tiempo de inmersión de los recubrimientos aplicados. En el diagrama de Nyquist se puede observar claramente que las propiedades de barrera de la aleación Ti6Al4V se incrementan de manera importante con la adición de los recubrimientos de OPA. Una comparación rápida de este comportamiento sugiere que la resistencia a la polarización se modifica de  $24 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$  para el sustrato desnudo y se incrementa entre  $256.2 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$  -  $0.86 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-2}$  con un tiempo de 20 y 30 h de inmersión, respectivamente. Este comportamiento puede corroborarse con los diagramas de impedancia total y ángulo de fase en donde se observa un incremento en la respuesta capacitiva (de altas a bajas frecuencias) a mayores tiempos de inmersión. Para determinar los valores de la resistencia a la transferencia de carga de las muestras analizadas, se realizó un ajuste mediante el uso de circuitos equivalentes. Los

circuitos equivalentes propuestos para el sustrato sin recubrir es  $R_s(R_{ct}CPEdc)$ , mientras que para los sistemas OPA/ Ti6Al4V se propuso un circuito  $R_s(R_r (R_{ct} CPEdc) CPEr)$ . En estos circuitos  $R_s$  describe la resistencia a la solución,  $R_r$  es la resistencia del recubrimiento y  $R_{ct}$  es la resistencia al a transferencia de carga. Por su parte, la capacitancia de la doble capa eléctrica fue ajustada mediante un elemento de fase constante. El elemento de fase constante se utilizó para ajustar las desviaciones de la idealidad del semicírculo y son referidas en este caso a rugosidades observadas durante el crecimiento de la película. Por lo tanto  $CPEr$ , está relacionada con la capacitancia del recubrimiento, mientras que  $CPEdc$  con la capacitancia de la doble capa eléctrica.

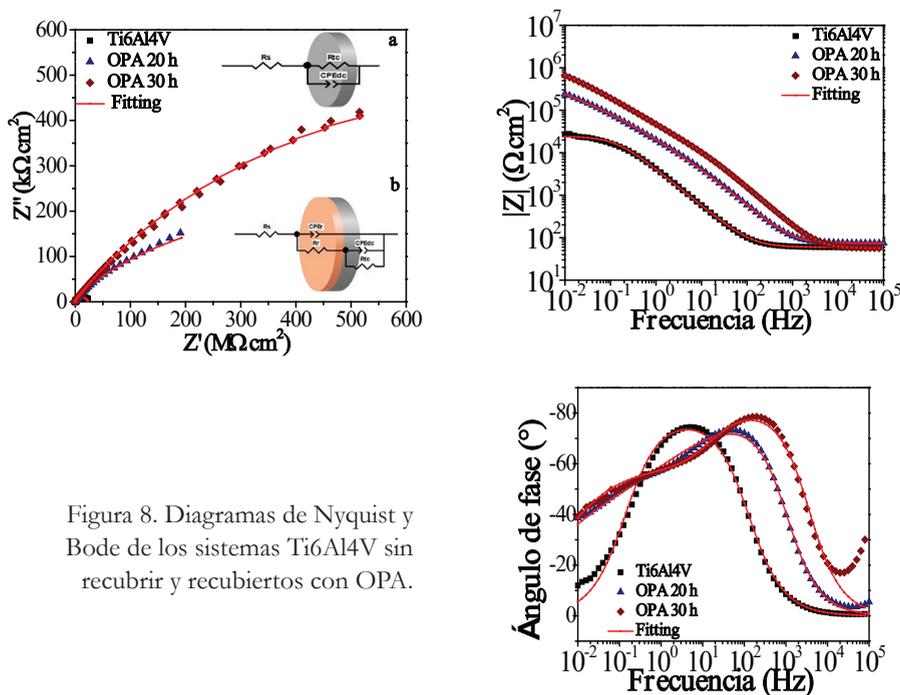


Figura 8. Diagramas de Nyquist y Bode de los sistemas Ti6Al4V sin recubrir y recubiertos con OPA.

Los resultados del ajuste realizado a los datos experimentales a partir de los circuitos propuestos se presentan en la Tabla III. Los valores de resistencia a la disolución se encuentran en el intervalo observado para este tipo de electrolitos, mientras que los valores de  $n$  se encuentran en congruencia con el ajuste de la capacitancia a partir del elemento de fase constante del recubrimiento, el cual es cercano a la unidad. Por su parte, en el mejor de los casos se observó un incremento en las propiedades de barrera de hasta casi dos órdenes en magnitud en comparación con el sustrato. Si bien es cierto que el tiempo de inmersión es muy

alto en comparación con los dos experimentos propuestos, la aplicación de estos materiales puede justificar en un balance de costo-beneficio.

Tabla 3. Valores obtenidos a partir de la simulación de la aleación Ti6Al4V sin recubrir y recubierta con el OPA en PBS.

Muestra	CPE <sub>r</sub>			CPE <sub>dc</sub>			Equiv. Circuit		
	R <sub>s</sub>	Y <sub>O<sub>1r</sub></sub>	n <sub>1</sub>	R <sub>r</sub>	Y <sub>O<sub>2dc</sub></sub>	n <sub>2</sub>		R <sub>tc</sub>	
	( $\Omega \text{ cm}^2$ )	( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )		( $\Omega \text{ cm}^2$ )	( $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^n$ )			( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$\chi^2$ ( $10^{-3}$ )
Ti6Al4V	59.24	-	-	-	4.73E-5	0.87	24.43E3	2.49	a
20 h	73.81	3.95E-6	0.92	730	12.24E-6	0.59	833E3	1.01	b
30 h	55.93	1.66E-8	0.92	17.29E3	5.44E-6	0.69	1.84E6	13.41	b

Específicamente con 30 h de inmersión la reducción en la velocidad de corrosión puede estar relacionado con varios factores, por ejemplo, el mayor espesor que tienen las películas en comparación con las de 20 h; asimismo, la reducción en la porosidad de los recubrimientos a tiempos mayores, lo cual se observó en la inspección morfológica de las muestras. Finalmente, un factor que puede influir es el tipo de estructura cristalina del recubrimiento y su interacción con el sustrato metálico. Durante el crecimiento de los sustratos y su posterior secado, se liberan no solo disolventes, sino una cantidad de energía debida a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el polímero y metal, lo cual puede modificar los tamaños de cristalita en el recubrimiento. Sin embargo, en este caso los tamaños fueron muy similares por lo que este factor no debe afectar el desempeño final del material. En lo que respecta a la estructura cristalina, la cual se sugiere es monoclinica, ésta afectará principalmente, las propiedades mecánicas del sistema, las cuales no fueron evaluadas durante esta investigación.

## 5. Conclusiones

En este estudio se evaluó la estructura cristalina del ácido octadecilfosfónico en polvo, un material empleado como película para prevenir el proceso de corrosión en la superficie de la aleación Ti6Al4V, cuya carta cristalográfica no ha sido reportada en literatura. La estrategia inicial se enfocó en analizar morfológicamente el crecimiento de los recubrimientos de OPA en sustratos metálicos, utilizando tiempos de inmersión a 20 y 30 h. El crecimiento de estas películas ocurre mediante islas presumiblemente en la fase  $\beta$ -Ti, para después recubrir con el tiempo de inmersión la superficie del sustrato. Películas más uniformes y una

menor porosidad se observaron a 30 h. Los espectros de DRX indican una interacción fuerte de OPA la cual se presenta con la aparición de pequeñas reflexiones que no aparecen en el sustrato metálico ni en el material reactivo. A partir de los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld a través de los softwares HighScore Plus® y FullProf Suite®, se sugiere que la estructura de la OPA es monoclinica con una simetría  $P 1 21 1$ , no obstante que el valor de  $\chi^2$  es alto para esta determinación. La resistencia a la transferencia de carga es incrementada hasta en dos órdenes de magnitud cuando se aplica un recubrimiento de OPA en la superficie de Ti6Al4V. Aunque el tiempo de aplicación es largo 30 h, el costo beneficio en estos materiales justifica su aplicación. Finalmente, las propiedades de barrera están relacionadas con las características del recubrimiento como lo es la reducción en la porosidad y espesor que puede alcanzarse con tiempos de inmersión prolongados.

### **Agradecimientos**

K. Anaya Garza agradece por su beca a CONACYT (492198), COFAA y SIP-IPN. Los autores también están agradecidos por el soporte financiero proporcionado por el Instituto Politécnico Nacional a través de SIP 20210691, 20210664, 20210681, 20210693 y COFAA; CONACYT a través de CB-2015-252181 y SNI-CONACYT.

## Bibliografía

1. Liu, Y., Rath, B., Tingart, M., & Eschweiler, J. (2020). Role of implants surface modification in osseointegration: A systematic review. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(3), 470-484.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36829>
2. Kremers, H. M., Lewallen, E. A., van Wijnen, A. J., & Lewallen, D. G. (2016). Clinical factors, disease parameters, and molecular therapies affecting osseointegration of orthopedic implants. *Current molecular biology reports*, 2(3), 123-132.  
<https://doi.org/10.1007/s40610-016-0042-6>
3. Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review. *Progress in materials science*, 54(3), 397-425.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
4. Singh, R., & Dahotre, N. B. (2007). Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18(5), 725-751.  
<https://doi.org/10.1007/s10856-006-0016-y>
5. Veiga, C., Davim, J., & Loureiro, A. (2012). Properties and applications of titanium alloys: a brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 32(2), 133-148.
6. Sridhar, T., Vinodhini, S., Kamachi Mudali, U., Venkatachalapathy, B., & Ravichandran, K. (2016). Load-bearing metallic implants: electrochemical characterisation of corrosion phenomena. *Materials Technology*, 31(12), 705-718.  
<https://doi.org/10.1080/10667857.2016.1220752>
7. Almanza, E., Pérez, M., Rodríguez, N., & Murr, L. (2017). Corrosion resistance of Ti-6Al-4V and ASTM F75 alloys processed by electron beam melting. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(3), 251-257.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.003>
8. Dalmiglio, M., Schaaff, P., Holzwarth, U., Chiesa, R., & Rondelli, G. (2008). The effect of surface treatments on the fretting behavior of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 86(2), 407-416.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.31034>
9. Saleh, L. S., & Bryant, S. J. (2015). In vitro and in vivo models for assessing the host response to biomaterials. *Drug Discovery Today: Disease Models*, 24, 13-21.  
<https://doi.org/10.1016/j.ddmod.2018.04.002>
10. Sullivan, S. J., & Topoleski, L. T. (2015). Surface modifications for improved wear performance in artificial joints: a review. *Jom*, 67(11), 2502-2517.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-015-1543-0>

11. Javed, F., Al-Hezaimi, K., Almas, K., & Romanos, G. E. (2013). Is titanium sensitivity associated with allergic reactions in patients with dental implants? A systematic review. *Clinical implant dentistry and related research*, 15(1), 47-52.  
<https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2010.00330.x>
12. Olmedo, D., Guglielmotti, M. B., & Cabrini, R. L. (2002). An experimental study of the dissemination of titanium and zirconium in the body. *Journal of materials science: Materials in medicine*, 13(8), 793-796.  
<https://doi.org/10.1023/A:1016131310025>
13. Bose, S., Robertson, S. F., & Bandyopadhyay, A. (2018). Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing. *Acta biomaterialia*, 66, 6-22.  
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.11.003>
14. Gans, A., Dressaire, E., Colnet, B., Saingier, G., Bazant, M. Z., & Sauret, A. (2019). Dip-coating of suspensions. *Soft matter*, 15(2), 252-261.  
<https://doi.org/10.1039/C8SM01785A>
15. Silva-Bermudez, P., & Rodil, S. (2013). An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants. *Surface and Coatings Technology*, 233, 147-158.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.04.028>
16. Bai, L., Du, Z., Du, J., Yao, W., Zhang, J., Weng, Z. et al. (2018). A multifaceted coating on titanium dictates osteoimmunomodulation and osteo/angio-genesis towards ameliorative osseointegration. *Biomaterials*, 162, 154-169.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2018.02.010>
17. Doorn, P. F., Campbell, P. A., Worrall, J., Benya, P. D., McKellop, H. A., & Amstutz, H. C. (1998). Metal wear particle characterization from metal on metal total hip replacements: transmission electron microscopy study of periprosthetic tissues and isolated particles. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and the Australian Society for Biomaterials*, 42(1), 103-111.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199810\)42:1<103::AID-JBM13>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199810)42:1<103::AID-JBM13>3.0.CO;2-M)
18. Ratner, B. D. (2015). Healing with medical implants: The body battles back. *Science translational medicine*, 7(272), 272fs4-272fs4.  
<https://doi.org/10.1126/scitranslmed.aaa5371>
19. Kubrak, O. I., Husak, V. V., Rovenko, B. M., Storey, J. M., Storey, K. B., Lushchak, V. I. et al. (2011). Cobalt-induced oxidative stress in brain, liver and kidney of goldfish *Carassius auratus*. *Chemosphere*, 85(6), 983-989.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.078>
20. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., & Payne, D. (2013). *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*. Springer.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>

21. Tang, X., & Yan, X. (2017). Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 81(2), 378-404.  
<https://doi.org/10.1007/s10971-016-4197-7>
22. Guerrero, G., Mutin, P., & Vioux, A. (2001). Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles. *Chemistry of Materials*, 13(11), 4367-4373.  
<https://doi.org/10.1021/cm001253u>
23. Bac, B. H., Song, Y., Kim, M. H., Lee, Y.-B., & Kang, I. M. (2009). Surface-modified aluminogermanate nanotube by OPA: Synthesis and characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, 12(10), 1045-1048.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.08.017>
24. Sun, Y., Sun, Q., Huang, H., Aguila, B., Niu, Z., Perman, J. A. et al. (2017). A molecular-level superhydrophobic external surface to improve the stability of metal-organic frameworks. *Journal of materials chemistry A*, 5(35), 18770-18776.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA05800D>
25. Kosian, M., Smulders, M. M., & Zuilhof, H. (2016). Structure and long-term stability of alkylphosphonic acid monolayers on SS316L stainless steel. *Langmuir*, 32(4), 1047-1057.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04217>
26. Mioč, E. K., Gretić, Z. H., & Ćurković, H. O. (2018). Modification of cupronickel alloy surface with octadecylphosphonic acid self-assembled films for improved corrosion resistance. *Corrosion Science*, 134, 189-198.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.021>
27. Dias, L. F. G., Stamboroski, S., Noeske, M., Salz, D., Rischka, K., Pereira, R. et al. (2020). New details of assembling bioactive films from dispersions of amphiphilic molecules on titania surfaces. *RSC Advances*, 10(65), 39854-39869.  
<https://doi.org/10.1039/D0RA06511K>
28. Zhang, K., Zhu, Y., Liu, X., Cui, Z., Yeung, K. W., Pan, H. et al. (2017). Sr/ZnO doped titania nanotube array: an effective surface system with excellent osteoinductivity and self-antibacterial activity. *Materials & Design*, 130, 403-412.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.085>
29. Theile-Rasche, C., Wiesing, M., Schwiderek, S., Noeske, M., & Grundmeier, G. (2020). How self-assembled organophosphonic acid monolayers on TiO<sub>2</sub> 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5N hard coatings affect the adsorption of polycarbonate melt. *Applied Surface Science*, 513, 145701.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145701>
30. Acton, O., Dubey, M., Weidner, T., O'Malley, K. M., Kim, T. W., Ting, G. G. et al. (2011). Simultaneous Modification of Bottom-Contact Electrode and Dielectric Surfaces for Organic Thin-Film Transistors Through Single-Component Spin-Cast Monolayers. *Advanced Functional Materials*, 21(8), 1476-1488.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201002035>

31. Paniagua, S. A., Giordano, A. J., Smith, O. N. L., Barlow, S., Li, H., Armstrong, N. R. et al. (2016). Phosphonic acids for interfacial engineering of transparent conductive oxides. *Chemical reviews*, 116(12), 7117-7158.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00061>
32. Meltzer, C., Dietrich, H., Zahn, D., Peukert, W., & Braunschweig, B. R. (2015). Self-Assembled monolayers get their final finish via a Quasi-Langmuir–Blodgett transfer. *Langmuir*, 31(16), 4678-4685.  
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00440>
33. Dietrich, H., & Zahn, D. (2017). Molecular Mechanisms of Solvent-Controlled Assembly of Phosphonate Monolayers on Oxide Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(33), 18012-18020.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05750>
34. Bonetto, R. D., Zalba, P. E., Conconi, M. S., & Manassero, M. (2003). The Rietveld method applied to quantitative phase analysis of minerals containing disordered structures. *Revista geológica de Chile*, 30(1), 103-115.  
<https://doi.org/10.4067/S0716-02082003000100007>
35. Descarrega, J. M. A. (2006). Nociones de cristalografía aplicadas al estudio de materiales policristalinos por difracción de los rayos X. *El método de Rietveld*. (3ª ed.). Castelló de la Plana: Universitat Jaume I.
36. Post, J., & Bish, D. (1989). Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. *Modern Powder Diffraction*, 20, 277-308.  
<https://doi.org/10.1515/9781501509018-012>
37. Toby, B. H. (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, 21(1), 67-70.  
<https://doi.org/10.1154/1.2179804>
38. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., König, U., & Nénert, G. (2014). The highscore suite. *Powder diffraction*, 29(S2), S13-S18.  
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000840>
39. Rodríguez-Carvajal, J. (2001). An introduction to the program. In Laboratoire Léon Brillouin.
40. Baskar, M., & Patania, A. (2020). X-Ray Powder Diffraction Data—Identification and Structure Elucidation of Unknown Stone—Rietveld Refinement Approach. *Journal of Biophysical Chemistry*, 11(4), 51-61.  
<https://doi.org/10.4236/jbpc.2020.114005>
41. Gorelik, A., Illes, K., Heinz, L. X., Superti-Furga, G., & Nagar, B. (2016). Crystal structure of mammalian acid sphingomyelinase. *Nature communications*, 7(1), 1-9.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms12196>
42. Brandenburg, K. (1998). Diamond version 2.0 impact GbR. Bonn, Germany.