

CONTRATO DE CESIÓN

CELEBRADO ENTRE “LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA” DENOMINADA LA ENTIDAD CESIONARIA Y “GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ, JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA, YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ y KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ” DENOMINADOS LOS CEDENTES.

Entre los suscritos: **GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ**, mayor de edad, identificada con C.C No. 51.726.587, en calidad de INVESTIGADORA PRINCIPAL y Profesora Asociada-dedicación exclusiva del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias; **JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA**, mayor de edad, identificado con C.C No. 19.358.376; **YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ**, mayor de edad identificada con C.C No. 40.398.554 y **KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ**, mayor de edad, identificada con C.C No. 1.071.330.127; en adelante **LOS CEDENTES**; por una parte y por la otra, **JAIME FRANKY RODRÍGUEZ**, identificado con cédula de ciudadanía No. 19.343.653 de Bogotá, quien en su condición de Vicerrector de Sede nombrado mediante Resolución No. 561 del 13 de Junio de 2016 y acta de posesión No. 372 del 15 de Junio de 2016, actuando de conformidad con el Artículo 4 numeral 4 literal b, del Manual de Convenios y Contratos adoptado mediante Resolución de Rectoría No. 1551 del 19 de Diciembre de 2014, en nombre y representación de la Universidad Nacional de Colombia, ente universitario autónomo del orden estatal, vinculado al Ministerio de Educación Nacional de Colombia, regido actualmente por el Decreto 1210 de 1993, con domicilio en la Carrera 45 No 26 – 85, Edificio Uriel Gutiérrez de la ciudad de Bogotá D. C. – Colombia, y quien para los efectos del presente instrumento se denominará en adelante **LA UNIVERSIDAD** o **LA CESIONARIA**, hemos convenido celebrar el presente **CONTRATO DE CESIÓN** para dar cumplimiento a lo previsto en el literal k) del artículo 26 de la Decisión 486 de la CAN, previas las siguientes :

CONSIDERACIONES

1. Que la estudiante de pregrado del programa curricular de Química, Karen Velásquez, realizó el trabajo de grado titulado “*Estudio preliminar de biocompatibilidad de células osteoblásticas de ratón con materiales cerámicos tipo oxinitruro*”, el cual fue premiado como mejor trabajo de grado de pregrado mediante Resolución No. 10 del 05 de abril de 2016 de la Vicerrectoría Académica de la Universidad Nacional de Colombia.
2. Que como parte del trabajo de grado de la estudiante Karen Velásquez, se realizó un trabajo de investigación para encontrar un nuevo material biocompatible y las condiciones para su fabricación, trabajo que se realizó

A

CONTRATO DE CESIÓN

CELEBRADO ENTRE “LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA” DENOMINADA LA ENTIDAD CESIONARIA Y “GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ, JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA, YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ y KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ” DENOMINADOS LOS CEDENTES.

durante el II semestre de 2015 y que fue guiado por la profesora Ivonne Cubillos, el profesor Edgar Alfonso y la profesora Adriana Umaña.

3. Qué como resultado del anterior trabajo **Karen Velásquez**, con la guía de los profesores **Ivonne Cubillos, Edgar Alfonso y Adriana Umaña**, crearon la tecnología denominada “**Películas delgadas de oxinitruro binario de Níquel-Cobre (NiCuO_xN_y) y las condiciones para su fabricación**”.
4. Ante las anteriores consideraciones, el presente contrato de cesión se registrará por las siguientes

CLÁUSULAS

PRIMERA.- OBJETO. LOS CEDENTES, como titulares originarios del derecho a la patente sobre la tecnología denominada “**Películas delgadas de oxinitruro binario de Níquel-Cobre (NiCuO_xN_y) y las condiciones para su fabricación**”, transfieren los derechos patrimoniales derivados de la invención mencionada sin limitación alguna a favor de la Universidad Nacional de Colombia acatando la normatividad interna (artículo 26 del Acuerdo 035 de 2003 C.A.) y la legislación nacional vigente.

SEGUNDA.- COMPROMISOS DE LA UNIVERSIDAD. LA UNIVERSIDAD se compromete a:

- a) Efectuar los trámites internos necesarios y presentar la documentación requerida ante la Superintendencia de Industria y Comercio para solicitar patente de invención sobre la tecnología “**Películas delgadas de oxinitruro binario de Níquel-Cobre (NiCuO_xN_y) y las condiciones para su fabricación**”.
- b) Realizar los contactos y evoluciones necesarias a su alcance para lograr la transferencia o comercialización de la invención, o la cofinanciación de las posteriores etapas de investigación y desarrollo.

TERCERA.- COMPROMISOS DE LOS CEDENTES. LOS CEDENTES se comprometen a:

- a) Aportar la información necesaria para el diligenciamiento del formulario de solicitud de patente de invención;
- b) A redactar y/o colaborar en la redacción del documento técnico de la invención y a apoyar las respuestas o correcciones ante los requerimientos de la Superintendencia de Industria y Comercio durante el proceso de análisis de la solicitud de patente;
- c) A suministrar toda la información necesaria y suficiente para el funcionamiento de la invención, considerando que esa información se requiere para la gestión, implantación y explotación de la invención por parte de **LA UNIVERSIDAD**;
- d) A prestar la asistencia técnica necesaria en el momento de la gestión, implantación y explotación de la invención;
- e) A atender y suministrar cualquier documentación que se requiera para el trámite de la solicitud de la invención o para su posible transferencia;

CONTRATO DE CESIÓN

CELEBRADO ENTRE “LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA” DENOMINADA LA ENTIDAD CESIONARIA Y “GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ, JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA, YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ y KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ” DENOMINADOS LOS CEDENTES.

- f) A respetar las condiciones de la cesión aquí establecida.

CUARTA.- DECLARACIONES DE LOS CEDENTES. LOS CEDENTES declaran a través del presente documento:

- a) Que son todos y únicos inventores de la creación o invención denominada “*Películas delgadas de oxinitruro binario de Níquel-Cobre (NiCuO_xN_y) y las condiciones para su fabricación*”.
- b) Que la creación no afecta derecho alguno de terceros en materia de propiedad intelectual.

Como consecuencia, **LOS CEDENTES** en este sentido responderán por los reclamos que terceros al presente documento pudieren hacer a **LA UNIVERSIDAD**, siendo esta última en dicho caso un tercero de buena fe, por lo cual exonerarán a **LA UNIVERSIDAD** de cualquier responsabilidad al respecto.

QUINTA.- USO DE LA INVENCION CEDIDA. En cumplimiento de los actos autorizados por los artículos 52, 59 y 60 de la Decisión 486 y de lo normado por el artículo 29 del Acuerdo 035 de 2003 CA, **LA UNIVERSIDAD** podrá hacer uso de la invención, explotar, licenciar, ceder o vender la invención objeto de este acuerdo. En aquellos casos en que aplique, si del ejercicio de esas acciones resultaran excedentes, considerados regalías por el uso de la invención, **LOS CEDENTES** recibirán la participación que sobre ellos establecen los artículos 30 y 31 del Acuerdo 035 de 2003 CA, a menos que decidan optar por la renuncia prevista en el parágrafo del artículo 30 de la misma norma.

Parágrafo: En el caso en el cual **LA UNIVERSIDAD** no licencie o comercialice en el término de dos (2) años contados a partir de la presentación de la correspondiente solicitud de patente antes identificada, **LOS CEDENTES** podrán solicitar formalmente ante el Comité de Propiedad Intelectual una licencia de explotación comercial a cambio de reconocer participación económica a **LA UNIVERSIDAD** (artículo 32 del Acuerdo 035 de 2003).

SEXTA.- ÁMBITO DE APLICACIÓN. El presente contrato de cesión se firma en el territorio colombiano, pero su aplicación incluye todos los territorios donde se considere pertinente el solicitar la protección de la invención por haberse determinado un mercado potencial o por considerarse estratégico el establecer la protección de la invención.

SÉPTIMA.- VALOR. La cesión establecida mediante el presente contrato no tiene valor comercial por tratarse de una cesión legal, consecuencia de que la invención fue desarrollada como parte de los compromisos laborales, académicos y/o contractuales de **LOS CEDENTES** para con **LA UNIVERSIDAD**.

OCTAVA.- SOLUCIÓN DE CONTROVERSIAS. Las partes manifiestan que llevarán a cabo de buena fe todas las acciones derivadas del presente contrato, por lo que

CONTRATO DE CESIÓN

CELEBRADO ENTRE "LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA" DENOMINADA LA ENTIDAD CESIONARIA Y "GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ, JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA, YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ y KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ" DENOMINADOS LOS CEDENTES.

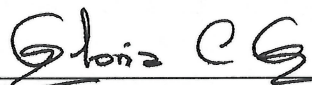
pondrán todo su empeño para su debido cumplimiento. En caso de desacuerdo, controversia o reclamación, las partes se comprometen a resolver directa y voluntariamente las diferencias que puedan originarse.

Parágrafo: En el caso de no llegar a un acuerdo directo entre las partes, se optará por mecanismos alternativos para la solución de controversias como la conciliación, transacción o amigable composición. No obstante, siempre debe preferirse el arreglo directo o a través de conciliación prejudicial.

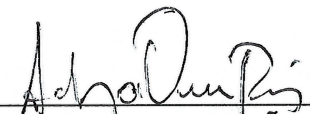
NOVENA.- PERFECCIONAMIENTO. El presente contrato se entenderá perfeccionado al momento de ser firmado por las partes.

El presente acuerdo se firma por las partes, en la ciudad de Bogotá a los **19** SEP 2017

LOS CEDENTES:

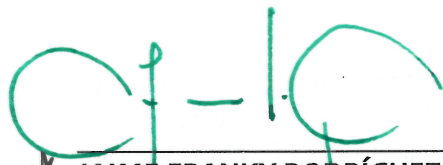

GLORIA IVONNE CUBILLOS GONZÁLEZ
Profesora Asociada-dedicación exclusiva
C.C 51.726.587
Investigadora Principal


JOSÉ EDGAR ALFONSO ORJUELA
Profesor Asociado-dedicación exclusiva
C.C 19.358.376


YADI ADRIANA UMAÑA PÉREZ
Profesora Asociada-dedicación exclusiva
C.C 40.398.554


KAREN LIZZETTE VELÁSQUEZ MÉNDEZ
C.C 1.071.330.127
Estudiante de Química

LA UNIVERSIDAD


JAIME FRANKY RODRÍGUEZ
Vicerrector de Sede
C.C. 19.343.653 de Bogotá
Cesionario

PELICULAS DELGADAS DE OXINITRURO BINARIO DE NÍQUEL-COBRE (NiCuO_xN_y) Y LAS CONDICIONES PARA SU FABRICACIÓN

SECTOR TÉCNICO

La presente invención describe un nuevo material con propiedades cerámicas y las condiciones a las cuales se produce dicho material. Específicamente, el procedimiento describe los detalles para la obtención de películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva, bajo diferentes condiciones de depósito sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L y vidrio. Dependiendo de las condiciones de depósito, las películas delgadas de NiCuO_xN_y obtenidas son altamente biocompatibles y tienen propiedades ópticas características.

ESTADO DEL ARTE

Actualmente la ciencia de materiales se ha planteado como prioridad el desarrollo de nuevos materiales que tengan tanto excelentes propiedades de resistencia a la corrosión como propiedades optoelectrónicas. Los materiales cerámicos han sido muy estudiados en los últimos años debido a que algunos de ellos al ser depositados en forma de películas delgadas sobre la superficie de aleaciones, como el acero, permiten mejorar su resistencia a la corrosión (Cubillos, *et al.*, 2015; Wierzchoń, T., *et al.*, 2000; Pohrelyuk, I., *et al.*, 2014). Además, se ha observado que los materiales cerámicos poseen propiedades optoelectrónicas tales como la de ser semiconductores eléctricos y absorber longitudes de onda en la región del ultravioleta, lo que los hace atractivos para la fabricación de dispositivos funcionales como celdas solares (Lee, E., *et al.*, 2016; Santana, G., *et al.*, 2013; Zakutayev, A., 2016; Aroutiounian, V., *et al.*, 2006). Por otra parte, algunos han sido descritos como materiales bioactivos altamente biocompatibles (Chang, Y., *et al.*, 2013; Mitran, V., *et al.*, 2015).

Dentro del amplio grupo de materiales cerámicos se encuentran los oxinitruros de los metales de transición (ONMT), compuestos formados por metal, oxígeno y nitrógeno ($\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$). Estudios realizados en las últimas décadas han mostrado que este tipo de materiales tienen alta resistencia a la corrosión, propiedades dieléctricas y ópticas características por lo cual se utilizan en dispositivos electrónicos (e.g. $\text{Cu}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US8822283) y semiconductores (e.g. $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Sn}_x\text{O}_y\text{N}_z$ y $\text{Ga}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US8980066). Además, se utilizan como electrodos (e.g. $\text{La}_x\text{O}_y\text{N}_z$, $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ y $\text{Nb}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US7670712), sensores (e.g. $\text{Zn}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (Rim, Y., *et al.*, 2016), transistores de efecto de campo FET (e.g. $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US7776701), películas de pasivación para proteger metales de la corrosión (e.g. $\text{Ni}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US8609240), celdas solares (e.g. $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$) (US20080251121) y en forma de nano partículas como fotocatalizadores en tratamiento de aguas (e.g. LaTaON_2 , $\text{Ta}_x\text{O}_y\text{N}_z$ y BaTaO_2N) (Takata, T., *et al.*, 2015; Ahmed, M. & Xinxin, G., 2016; US6878666).

Hasta la fecha se ha sintetizado una enorme cantidad de ONMT por diferentes métodos, tales como el depósito por capas atómicas (ALD) (Sowińska, M., *et al.*, 2016), método del citrato para la

formación de nano partículas que pueden ser utilizadas como pigmentos inorgánicos no tóxicos (Aguiar, R., *et al.*, 2008) y materiales antimicrobianos (Aiken, Z., *et al.*, 2010), y el método de pulverización reactiva RF (Lu, Y., *et al.*, 2013).

El método de pulverización catódica RF en fase reactiva es una de las técnicas más utilizadas para la síntesis de películas delgadas sobre diferentes clases de sustratos como silicio, vidrio, acero inoxidable y titanio (Cubillos, G., *et al.*, 2013). El fundamento físico de esta técnica es el intercambio de momento entre iones, generalmente de argón, y los átomos de un material ubicado en una cámara de depósito denominado blanco. Este intercambio produce un plasma (Saraiva, M., 2012), el cual está formado por iones de argón, iones del material del blanco, iones del gas reactivo y electrones. Este plasma se produce bajo condiciones específicas de diferencia de potencial, temperatura de sustrato y presión en la cámara de depósito con magnetrón. En el caso del argón, los iones Ar^+ son generados en alto vacío (entre 10^{-1} y 10^{-3} Pa) al aplicar una diferencia de potencial. El campo eléctrico generado acelera los iones Ar^+ hacia el blanco, dando lugar a una colisión en cascada que libera átomos del metal por intercambio de momentum. También pueden liberarse electrones secundarios que se encargan de mantener el plasma (Saraiva, M., 2012). Los átomos expulsados de la superficie del blanco bajo estas potencias alcanzan energías del orden de los keV, energía que les permite depositarse sobre la superficie del sustrato donde se adsorben y para luego reaccionar en fase sólida con los gases reactivos suministrados formando óxidos, nitruros y/o oxinitruros. El crecimiento de la película tiene lugar mediante procesos de difusión (Boukrouh, S., *et al.*, 2012; Musil, J., *et al.*, 2005; Jouan, P., *et al.*, 2006).

Recientemente, se han sintetizado oxinitruros binarios de metales de transición (OBMT) de fórmula general ABO_xN_y con estructura perovskita por el método de pulverización catódica reactiva, con el fin de obtener un efecto sinérgico entre las propiedades físicas y químicas que poseen algunos oxinitruros de metales de transición monometálicos como por ejemplo, los oxinitruros de niobio-titanio NbTiON y silicio-titanio SiTiON (Vaz, *et al.*, 2013), oxinitruro de litio-fósforo LiPON (Kim, Y. & Wadley, H., 2008) así como películas delgadas semiconductoras de oxinitruro de hafnio-zirconio HfZrON descrito en la patente US6291866, oxinitruro de lantano-tantalio LaTaON₂ (Takata, T., *et al.*, 2015), oxinitruro de tantalio-zirconio $\text{Ta}_{(3-x)}\text{Zr}_x\text{N}_{(5-x)}\text{O}_x$ (Aguiar, R., *et al.*, 2008).

Sin embargo, la estabilidad de los OBMT depende fuertemente de la similitud entre el radio atómico, electronegatividad, valencia y la estructura cristalina de los dos metales así como de su proporción en el material final; en algunos casos, solo es posible lograr su síntesis en un rango limitado de composiciones y temperatura (Lumey, M. & Dronskowski, R., 2006).

Por otra parte, en los últimos años se ha incrementado la demanda de implantes ortopédicos para el tratamiento de anomalías óseas como fracturas, cirugías complejas como la artroplastia total o parcial de cadera y como alternativa en algunos casos de osteosarcoma (Buecker, P., *et al.*, 2016); por lo cual, el campo de investigación en nuevos biomateriales está en auge. Se estima que cerca

de 4 billones de dólares son invertidos anualmente para cirugías de reemplazo de cadera y rodilla en todo el mundo (Ramalingan, M., *et al.*, 2012).

Los materiales metálicos más utilizados para la cirugía ortopédica son el acero inoxidable grado quirúrgico (AISI 316L) (Ferreira, M. *et al.*, 2003), aleaciones cromo-cobalto Co-28Cr-6Mo (Sánchez, J., *et al.*, 2010), titanio puro comercial (cp. Ti) o sus aleaciones como Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb (Balaceanu, M., *et al.*, 2008) debido principalmente a su buena resistencia a la corrosión. El titanio y sus aleaciones poseen excelentes propiedades de resistencia a la corrosión debido a la formación de una capa de TiO_2 sobre su superficie que, además de actuar como una *capa de pasivación*, es también bioinerte. Sin embargo, su gran desventaja es el alto costo de producción (20 a 35 dólares el gramo de titanio puro) razón por la cual se ha optado por la modificación de la superficie de materiales como el acero inoxidable (1 a 5 dólares el gramo) (Escobar, A., 2012). Además, se ha observado que debido a la baja resistencia a la fricción del titanio y algunas de sus aleaciones, micropartículas de TiO_2 pueden ser liberadas al organismo causando alergias, sensibilización (Evrard, L., *et al.*, 2010) y en algunos casos osteosarcoma (Dunn, A., *et al.*, 2012).

En Colombia se realizan cerca de 10000 cirugías ortopédicas al año (Escobar, A., 2012). Cada pieza de los implantes óseos cuesta entre 2000 a 40000 dólares dependiendo de su tipo y si se tiene en cuenta el manejo pre, intra y pos-operatorio, así como los costos de rehabilitación a la que deben someterse los pacientes, la cifra es aún mayor (Clavijo, D., *et al.*, 2010). Esto limita la asequibilidad a los implantes ortopédicos fabricados según los estándares europeos (principalmente fabricados en aleaciones de titanio). Otro inconveniente de las prótesis extranjeras es que llegan al país en un modelo estándar acorde a la contextura de los europeos, lo que podría significar molestias pos-operatorias en algunos pacientes colombianos (Escobar, A., 2012).

En nuestro país, el acero inoxidable grado quirúrgico AISI 316L es uno de los biomateriales más utilizados para la fabricación de prótesis debido a su resistencia mecánica, resistencia a la corrosión (generada por la capa de pasivación de Cr_2O_3 que protege al resto del material *bulk* de la corrosión), biocompatibilidad y relativo bajo costo (Ratner, B., 2004). Sin embargo, las condiciones fisiológicas normales como la temperatura, pH y la concentración de iones pueden acelerar el proceso de corrosión de este material, lo que conlleva a una pérdida gradual de sus elementos constituyentes en forma de iones (como el Ni^{2+} y Cr^{3+}), los cuales en altas concentraciones pueden actuar como alérgenos en las células circundantes induciendo problemas de salud relacionados con la sensibilidad a los metales (Santonen, T., *et al.*, 2010).

Una solución al problema consiste en recubrir el acero inoxidable con un material biocompatible (como por ejemplo, un material cerámico) para aprovechar sus propiedades mecánicas. Además, este material debe ser capaz de proteger al acero de la corrosión y a su vez promover la osteointegración y proliferación celular. Dentro de este tipo de materiales se encuentran la zirconia ZrO_2 (Bianchi, M., *et al.*, 2016), hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (Marinescu, C., *et al.*, 2017; Parsapour, A., *et al.*, 2013), alúmina Al_2O_3 (Navarro, M., *et al.*, 2008), dióxido de titanio TiO_2 (Majeed, A., *et al.*, 2015), dióxido de silicio SiO_2 (Jokanovic, V., *et al.*, 2008), y los oxinitruros de

metales de transición (ONMT) como el oxinitruro de zirconia ZrO_xN_y (Cubillos, G., *et al.*, 2013), oxinitruro de titanio TiON (Pichugina, V., *et al.*, 2016) y el oxinitruro de titanio-niobio TiNbON (Probst, J., *et al.*, 2001). Asimismo, la patente US7037603 describe el uso de oxinitruros (Si-O-N, Al-O-N y Al-Si-O-N) como recubrimientos protectores contra la degradación a la baja temperatura de zirconia estabilizada con itria en implantes biomédicos (Vaz, F., *et al.*, 2013).

En adición a lo anterior, las películas delgadas de oxinitruros de metales de transición (ONMT) también tienen propiedades ópticas características, por lo cual tienen una amplia aplicación industrial como semiconductores en dispositivos electrónicos y celdas solares (US20090233424; US 20080251121), fabricación de recubrimientos ópticos decorativos (Fuertes, A., 2015; Carvalho, P., *et al.*, 2015), fotocatalizadores (Takata, T, *et al.*, 2015; Ahmed, M. & Xinxin, G., 2016) y como dispositivos fotovoltaicos (García, A. *et al.*, 2016).

Las propiedades ópticas como la transmitancia, reflectancia y absorción de los oxinitruros de metales de transición (ONMT), pueden ser evaluadas como función de las condiciones de depósito del recubrimiento. Estas propiedades a su vez dependen de la microestructura, tamaño, forma y volumen de las partículas que componen el material, así como de las propiedades dieléctricas de la matriz (Torrell, M., *et al.*, 2010). Además, las constantes ópticas de una película delgada pueden ser determinadas con base en el espectro de transmisión y reflexión óptica del material depositado sobre un sustrato sólido transparente y homogéneo como el vidrio (Yang, X., *et al.*, 2004).

La transmitancia de una película delgada depositada sobre un sustrato transparente puede ser manipulada para encontrar el índice de refracción y el coeficiente de absorción como función de la longitud de onda de la radiación incidente, con el objetivo de predecir el comportamiento fotoeléctrico de la misma (Swanepoel, R., 1983; Hassanien, A., *et al.*, 2016; Shaban, M., *et al.*, 2017). Además, el conocimiento de estas constantes ópticas es necesario para encontrar la banda óptica gap. La determinación del espesor de una película puede realizarse usando métodos interferométricos, en los cuales a partir de los espectros de transmisión y reflexión, el coeficiente de absorción (α) y el índice de refracción (n) pueden determinarse por métodos computacionales (Caglar, M., *et al.*, 2006; Bhattacharyya, S., *et al.*, 2009).

La presente invención se realiza con base en lo señalado anteriormente y en los siguientes principios fundamentales:

- a) Es bien conocido que el cobre y el níquel forman una disolución sólida estable con estructura monofásica en un amplio rango de proporciones y temperaturas (Sachtler, W. & Dorgelo, G., 1965).
- b) De acuerdo con Nayan, N., *et al.* (2016), Kumar, S., *et al.* (2013), y Al-Kuhaili (2008), es posible depositar películas delgadas de *óxido de cobre* Cu_2O -CuO sobre la superficie de diferentes tipos de sustratos sólidos por diferentes técnicas, entre ellas la técnica de

pulverización catódica. Este material ha sido descrito como un semiconductor tipo p y su banda gap (1.2 eV) se encuentra en un rango aceptable para la conversión de energía solar, por lo cual se utiliza en numerosas aplicaciones que comprenden el campo de las celdas solares y materiales fotovoltaicos, recubrimientos electrocrómicos, aplicaciones catalíticas y también se utiliza como superconductor de alta temperatura. Además, de acuerdo con Norambuena, G., *et al.* (2016), las películas delgadas de óxido de cobre en combinación con TiO₂ son altamente biocompatibles y poseen características antimicrobianas.

- c) De acuerdo con Yue, G., *et al.* (2005), es posible depositar películas delgadas de *nitruro de cobre* Cu₃N sobre la superficie de distintos tipos de sustratos sólidos por la técnica de pulverización catódica reactiva. Dependiendo de los parámetros de depósito, las películas delgadas de Ni₃N son aislantes (Maruyama, T. & Morishita, T., 1995) o semiconductores metaestables (Caskey, C., *et al.*, 2014), por lo cual pueden ser utilizadas en celdas solares (Zakutayev, A., *et al.*, 2014), memorias RAM resistivas (RRAM) y como capas de metalización (Caskey, C., *et al.*, 2014). Además, poseen baja estabilidad térmica en comparación con otros materiales cerámicos (temperatura de descomposición entre 350-450 °C) (Yue, G., *et al.*, 2005). En el trabajo realizado por Ellenrieder, M., *et al.* (2011), se describe la fabricación de recubrimientos biocompatibles de TiCuN, donde el Cu₃N es el responsable de las características antibacterianas del material.
- d) Las películas de *oxinitruro de cobre* CuO_xN_y también pueden ser depositadas sobre diferentes clases de sustratos por el método de pulverización catódica (Du, Y., *et al.*, 2007). Dependiendo de las condiciones de depósito, este material puede ser utilizado como conductor eléctrico (Tuwei, A., *et al.*, 2016) o semiconductor tipo p en celdas solares como las descritas en la patente US20120097227.
- e) El *óxido de níquel* (NiO) en forma de películas delgadas posee una elevada estabilidad química, excelente durabilidad y además, es un material prometedor para la producción de películas transparentes conductoras de electricidad por lo cual tiene aplicación en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), sensores químicos y en celdas solares (Gomaa, M., *et al.*, 2016). Además, el NiO tiene propiedades anti ferromagnéticas (Lu, Y., *et al.*, 2002) y actividad antibacterial contra bacterias gram-positivas y gram negativas como *Escherichia coli* y *Bacillus atrophaeus*, respectivamente (Xi, Y., *et al.*, 2009).
- f) Por su parte, las películas delgadas de *nitruro de níquel* (Ni₃N) pueden ser obtenidas por métodos como la nitruración en atmósfera de amoníaco y pulverización catódica (Vempaire, D., *et al.*, 2004). Tiene aplicación como electrodo en baterías de ion de litio y en supercapacitores (Balogun, M., *et al.*, 2015).
- g) De acuerdo con lo descrito en la patente US20120183766, el *oxinitruro de níquel* NiO_xN_y, es un material estable que puede ser utilizado en forma de recubrimiento para proteger al acero de la corrosión a altas temperaturas.
- h) Finalmente, como se mencionó anteriormente, estudios previos han mostrado que una amplia variedad de oxinitruros de metales de transición son bioinertes, favorecen la

proliferación celular y son capaces de proteger otros materiales contra la corrosión (Cubillos, G., *et al.*, 2013; Pichugina, V., *et al.*, 2016; Probst, J., *et al.*, 2001).

Con base en los principios anteriores, la presente invención describe un nuevo material con propiedades cerámicas: oxinitruro binario níquel-cobre (NiCuO_xN_y) depositado en forma de película delgada sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva, cuyas propiedades físicas y químicas pueden ser entendidas como un conjunto de propiedades sinérgicas de los óxidos, nitruros y/o oxinitruros de los metales individuales: CuO - Cu_2O , Cu_3N , CuO_xN_y , NiO , Ni_3N y NiO_xN_y , por lo cual el material puede tener aplicación como semiconductor y/o aislante en celdas solares, superconductor a altas temperaturas, dispositivos electrónicos y en catálisis dependiendo a su vez de los parámetros de depósito durante su fabricación en forma de película delgada por pulverización catódica.

Además, la presente invención describe las condiciones para obtener películas delgadas de NiCuO_xN_y altamente biocompatibles con base en los resultados obtenidos de un estudio de biocompatibilidad previo donde se analizó la capacidad de los recubrimientos para favorecer procesos celulares como la proliferación y osteointegración.

Adicionalmente, la presente invención también divulga las condiciones para fabricar películas delgadas de NiCuO_xN_y con propiedades ópticas características, por lo cual pueden considerarse dentro del amplio grupo de materiales semiconductores con aplicaciones fotovoltaicas.

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 representa un esquema del material con propiedades cerámicas que se reivindica y una imagen de algunos de los productos de NiCuO_xN_y obtenidos en la presente invención. En la Figura 1.a, el soporte (2) del material NiCuO_xN_y (1) es un sustrato de acero inoxidable AISI 316L previamente pulido hasta 600 grit; este soporte está recubierto, parcial o totalmente, por una película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre NiCuO_xN_y (1), donde los átomos de níquel y cobre están dispuestos en una solución sólida formando enlaces de tipo covalente con los átomos de oxígeno y nitrógeno. La Figura 1.b muestra una fotografía del producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{433}\text{72}_{250}$ manufacturado.

La Figura 2 muestra un esquema simplificado del procedimiento utilizado para manufacturar películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre NiCuO_xN_y sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva. Los sustratos (2) de acero inoxidable AISI 316L son dispuestos en el portamuestras (18) de la cámara de vacío; el cátodo está compuesto por un blanco de níquel-cobre (3) con composición de níquel entre el 72% y 90%; se genera vacío por medio de una bomba mecánica y una turbomolecular (4). El plasma (5) es generado por medio de gas argón (6); se utilizan como gases reactivos oxígeno (7) y nitrógeno (8), cuyas presiones y flujos se controlan por medio de válvulas (9) y medidores de flujo (10). Una vez establecida la presión de trabajo entre 7.2×10^{-1} y 7.6×10^{-1} Pa, se inicia con el depósito de los recubrimientos de NiCuO_xN_y al suministrar la potencia (11) al blanco Ni-Cu; la potencia y la

temperatura del horno (12) es monitoreada durante todo el proceso por medio de una termocupla (13) dispuesta sobre los sustratos (2) de acero, la cual está conectada al controlador de temperatura (14) de la fuente de poder del horno (15). El shutter (16) protege los sustratos durante la etapa de pre-pulverización catódica en la cual se eliminan posibles interferentes de la superficie del blanco de Ni-Cu.

La Figura 3 muestra una comparación entre los difractogramas obtenidos para el acero AISI 316L (19) y los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}72_{250}$ (20) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}72_{250}$ (21) obtenidos mediante las condiciones que se reivindican. Se muestran las señales de difracción de rayos X correspondientes a óxido cúprico (CuO), oxinitruro de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) y austenita del sustrato de acero inoxidable AISI 316L, obtenidas al comparar contra la base de datos X-Pert®.

La Figura 4 muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) para los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{573}72_{250}$ (4.a) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}90_{250}$ (4.b) con una magnificación 20000x y escala de 5.0 μm .

La Figura 5 muestra una de las imágenes obtenidas por nanosem para el producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}14_{250}$ (5.a) y la imagen obtenida por microscopia de fuerza atómica (MFA) para el producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}8_{433}90_{250}$ (5.b).

La Figura 6 presenta los espectros de alta resolución para O 1s (a), N 1s (b), Ni 2p (c) y Cu 2p (d), obtenidos a partir de espectroscopía de fotoelectrones de rayos x (XPS) para el producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}72_{250}$.

La Figura 7 muestra una de las imágenes obtenidas por microscopia de fluorescencia (magnificación 10x, escala 500 nm) de osteoblastos de ratón línea celular C57BL/6 sembradas sobre la superficie del producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}72_{250}$ (6.a). Además, se muestra una de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los osteoblastos de ratón (línea celular C57BL/6) sembrados sobre la superficie del producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}72_{250}$ (6.b).

La Figura 8 muestra las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) de los cristales de hidroxiapatita HAP formados por tratamiento hidrotérmico sobre la superficie del producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}90_{250}$ con magnificación 100x (6.a) y 1000x (6.b).

La Figura 9 muestra el voltamperograma obtenido para la determinación de la velocidad de liberación de ion Ni^{2+} para el producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}90_{250}$ en el tiempo $t=192$ h luego de 8 adiciones sucesivas de solución patrón de Ni^{2+} 283.5 ppb.

La Figura 10 es la curva de calibración obtenida para el voltamperograma del producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}90_{250}$ en el tiempo $t=192$ h.

La Figura 11 muestra el espectro de transmitancia de los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{200}$, $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{250}$ y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{300}$ depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica reactiva RF, obtenidos al aplicar una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

La Figura 12 muestra la variación del coeficiente de absorción de los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$ (N4W300) en función de la longitud de onda (λ). Los productos fueron depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica en fase reactiva RF, aplicando una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

La Figura 13 muestra la variación del factor $(\alpha hu)^2$ con la energía del fotón incidente (hu). El mayor grado de linealidad se obtuvo para el factor de modo de transición óptica $n=1/2$ indicando que tiene lugar una transición directa permitida en el material NiCuO_xN_y . Se muestra la determinación de la energía de banda óptica gap (E_g) para los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$ (N4W300) depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica en fase reactiva RF, obtenidos al aplicar una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención describe un nuevo material con propiedades cerámicas y las condiciones para manufacturar dicho material. El procedimiento describe la manera de obtener películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva, en las cuales el níquel y el cobre están dispuestos en una solución sólida formando a su vez, enlaces covalentes con oxígeno y nitrógeno.

A continuación se realiza una descripción detallada de cada una de las etapas del procedimiento realizado:

1) Preparación de la superficie del sustrato

Láminas de acero inoxidable AISI 316L fueron cortadas mediante una cortadora Struers Labotom-3® para obtener probetas de dimensiones 1.0 x 1.5 cm. Posteriormente, se realizó una preparación metalográfica con lijas de carburo de silicio de 80, 240, 320 y 600 grit en una desbastadora Knuth Rotor-3® refrigerada con agua de red. Una vez alcanzado el acabado de 600 grit, la superficie de las probetas fue examinada en el microscopio óptico hasta corroborar un aspecto superficial homogéneo.

Una vez pulidas, cada probeta se lavó con jabón líquido y agua de red con el fin de retirar impurezas orgánicas e inorgánicas. Para retirar las impurezas orgánicas remanentes, se realizó una limpieza de la superficie del sustrato con isopropanol. Este proceso se realizó para retirar la mayor cantidad de impurezas que pudieran interferir con la adherencia del recubrimiento de NiCuO_xN_y al sustrato.

2) Limpieza del blanco de níquel-cobre por pulverización catódica con plasma de argón.

Para realizar el depósito de las películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre sobre la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI 316L, se utilizó un equipo de pulverización catódica marca Alcatel modelo HS® 2000 que consta de una fuente DC, una fuente RF de 13.8 MHz

con potencia variable de 0 a 1 KW y un equipo de vacío integrado por una cámara, dos bombas de vacío (mecánica y turbomolecular), entrada de gases reactivos, entrada de gas inerte, controladores de flujo y controladores de presión.

Se utilizaron diferentes condiciones de depósito: composición del blanco, temperatura, potencia aplicada al blanco y flujo de nitrógeno. Para ello, se utilizó un blanco bimetálico precursor de níquel (99.9% en pureza) y cobre (99.9% en pureza) de dimensiones 4" x 1/4" con composición de níquel entre 14% y 90% en peso. La distancia blanco-sustrato se ajustó a 5.0 cm y se mantuvo constante en todos los experimentos. Como gas inerte generador de plasma se utilizó argón (99.999% en pureza) y como gases reactivos nitrógeno (99.999% en pureza) y oxígeno (99.999% en pureza).

Los sustratos de acero inoxidable AISI 316L de la etapa a) fueron dispuestos en el portamuestras de la cámara de vacío del equipo de pulverización catódica RF. Antes de iniciar con el depósito de las películas delgadas de NiCuO_xN_y , se realizó una limpieza del blanco por pulverización catódica para eliminar interferentes que pudieran afectar la composición final de los recubrimientos.

En la etapa de limpieza del blanco por pulverización catódica, los sustratos de acero AISI 316L se protegieron con el *shutter* y se realizó vacío con la bomba mecánica hasta alcanzar una presión entre 1.0×10^{-1} y 1.5×10^{-1} Pa. Una vez se alcanzó esta presión, se encendió la bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión base entre 3.0×10^{-3} y 3.5×10^{-3} Pa y simultáneamente, se inició el calentamiento del horno a una temperatura entre 433 K y 573 K con una rampa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Se realizó vacío durante 2.5 h antes de iniciar la descarga. Luego, se encendió la unidad de potencia de descarga (potencia entre 240 y 350 W) y se alimentó argón al sistema (flujo de Ar entre 18.0 y 22.0 sccm) hasta alcanzar una presión entre 4.0×10^{-1} y 4.5×10^{-1} Pa. La etapa de limpieza con plasma de Ar^+ tuvo una duración de 5 min.

3) Depósito de las películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L.

Después de la etapa de limpieza con plasma de Ar^+ , manteniendo una presión constante de Ar entre 4.0×10^{-1} y 4.5×10^{-1} Pa y un flujo de Ar entre 18.0 y 22.0 sccm, se alimenta lentamente nitrógeno al sistema hasta alcanzar una presión entre 5.0×10^{-3} y 5.5×10^{-3} Pa. En este paso, se utilizaron diferentes flujos de nitrógeno (flujo N_2 entre 8.00 a 18.0 sccm) con el fin de obtener películas con distintas condiciones de depósito. Una vez la presión se mantiene estable, se alimentó lentamente oxígeno a flujo constante de 2.00 sccm a la cámara hasta alcanzar una presión de trabajo entre 7.2×10^{-1} y 7.6×10^{-1} Pa.

Una vez alimentada la mezcla de gases reactivos a la cámara, el *shutter* se retiró para permitir el depósito de los recubrimientos de oxinitruro binario níquel-cobre (NiCuO_xN_y) en forma de película delgada y se inició con el conteo de tiempo de depósito de 60 min. Durante todo el proceso se verificó que la presión de trabajo, flujos de los gases y potencia del blanco se mantuvieran dentro de los rangos señalados anteriormente. A manera de ejemplo, la Figura 1 muestra el esquema del

material con propiedades cerámicas que se reivindica y una fotografía del producto NiCuO_xN_y - $10_{433}72_{250}$ (cuyas condiciones de depósito se mencionan más adelante) obtenidos en la presente invención, donde (2) corresponde al sustrato de acero inoxidable AISI 316L y (1) el recubrimiento de NiCuO_xN_y en forma de película delgada depositado por pulverización catódica RF en fase reactiva.

En la Figura 2 se muestra un esquema simplificado del procedimiento utilizado para manufacturar películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre NiCuO_xN_y sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva. El sistema consta de sustratos (2) de acero inoxidable AISI 316L, un portamuestras (18), blanco de Ni-Cu (3), sistema de vacío (4) compuesto por una bomba mecánica y una turbomolecular, plasma (5) de argón como gas inerte (6), los gases reactivos oxígeno (7) y nitrógeno (8), válvulas de gases (9), controladores de flujo (10), fuente de potencial (11), horno (12), termocupla (13), controlador de temperatura (14), fuente de poder del horno (15) y shutter (16) para proteger los sustratos durante la etapa de limpieza.

La tabla I muestra algunos de los productos de NiCuO_xN_y obtenidos en la presente invención en las condiciones que se reivindican.

Tabla I. Condiciones de depósito para algunas películas delgadas de NiCuO_xN_y depositadas sobre acero inoxidable AISI 316L por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva.

Código del	Composición de Ni	Flujo N_2	Temperatura	Potencia
Material	(%)	(sccm)	(K)	(W)
NiCuO_xN_y - $10_{433}90_{250}$	90	10	433	250
NiCuO_xN_y - $18_{433}90_{250}$	90	18	433	250
NiCuO_xN_y - $18_{573}90_{250}$	90	18	573	250
NiCuO_xN_y - $18_{573}72_{250}$	72	18	573	250
NiCuO_xN_y - $18_{433}72_{250}$	72	18	433	250
NiCuO_xN_y - $10_{433}72_{250}$	72	10	433	250
NiCuO_xN_y - $10_{573}90_{250}$	90	10	573	250
NiCuO_xN_y - $4_{573}14_{200}$	14	4	573	200
NiCuO_xN_y - $4_{573}14_{250}$	14	4	573	250
NiCuO_xN_y - $4_{573}14_{300}$	14	4	573	300
NiCuO_xN_y - $10_{323}72_{350}$	72	10	323	350

4) Caracterización de las películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) obtenidas.

La caracterización del producto obtenido fue realizada por difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro Philips® operado a 30 kV y 20 mA, trabajando en la configuración Bragg-Brentano con la radiación $K\alpha$ de Cu. La morfología de la superficie así como una medida semi-cuantitativa de su composición de Cu y Ni se analizó por microscopia electrónica de barrido (MEB) con EDX (espectroscopía de energía dispersiva de rayos X) con un microscopio MEB Quanta 2000® operado a 15 kV y 10 mA. El espesor de los recubrimientos de NiCuO_xN_y se determinó mediante un perfilómetro DEKTAK 150 con una resolución de 0.056 μm . Se registró un barrido de 2000 μm , durante 120 s. La fuerza aplicada fue de 1 mg. La medición se realizó por diferencia entre la zona recubierta y la no recubierta obtenida a partir de un escalón de silicio que se coloca previo al depósito y posteriormente se retira antes de medir el espesor.

La rugosidad de los recubrimientos y el tamaño de partícula se determinó mediante microscopia de fuerza atómica en un equipo Auto-probe CP5 de Park Scientific Instruments, operando en modo de no contacto. Cada una de las imágenes en 3D fue procesada mediante el software PSI ProScan Image Processing. El radio de punta empleado fue de 10 nm y el área de estudio de 25 mm^2 , con frecuencias de 2 y 10 Hz.

A manera de ejemplo, la Figura 3 muestra una comparación entre los difractogramas de rayos X obtenidos para el sustrato de acero inoxidable AISI 316L y los productos manufacturados: NiCuO_xN_y -18₄₃₃72₂₅₀ (20) y NiCuO_xN_y -10₄₃₃72₂₅₀ (21). Se muestran las señales de difracción de rayos X correspondientes a óxido cúprico (CuO), oxinitruro de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) y austenita del sustrato de acero inoxidable AISI 316L, obtenidas al comparar contra la base de datos X-Pert®.

En general, los parámetros de depósito determinan fuertemente las características superficiales del recubrimiento final; algunas de las películas de NiCuO_xN_y manufacturadas presentaron características amorfas, mientras que otras son policristalinas (como por ejemplo el producto NiCuO_xN_y -10₄₃₃72₂₅₀) o crecen preferencialmente en un plano cristalino (por ejemplo el producto NiCuO_xN_y -18₄₃₃72₂₅₀) dependiendo del tipo de sustrato, temperatura, flujo de nitrógeno y proporción de níquel en el recubrimiento final. Asimismo, algunas películas de NiCuO_xN_y presentaron un crecimiento cristalino preferencial en $2\theta=37^\circ$, señal que no corresponde con ninguna de las señales de difracción reportadas en la base de datos X-Pert® y con lo reportado en la literatura para los óxidos y nitruros de los dos metales individuales (fase monoclinica CuO JCPDS 00-001-1117; sistema cúbico NiO JCPDS 00-047-1049, fase cúbica Cu_3N JCPDS 86-2283 y sistema hexagonal Ni_3N JCPDS 10-0280) por lo cual, se atribuye esta señal a la formación del oxinitruro binario níquel-cobre (NiCuO_xN_y).

Por otra parte, el análisis de perfilometría permitió determinar que el espesor de las películas delgadas de NiCuO_xN_y manufacturadas está entre 700 a 2100 nm dependiendo de las condiciones de depósito.

En la Figura 4 se muestran las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido (MEB) obtenidas para los productos NiCuO_xN_y -18₅₇₃72₂₅₀ (4.a) y NiCuO_xN_y -18₄₃₃90₂₅₀ (4.b) con una magnificación 20000x y escala de 5.0 μm , donde puede observarse que las condiciones de depósito determinan la morfología superficial de los productos manufacturados en la presente invención. Finalmente, los resultados del análisis de energía dispersiva de rayos X (EDX) corroboraron la presencia de cobre y níquel en las películas manufacturadas.

En la Figura 5 se muestra una de las imágenes obtenidas por nanosem para el producto NiCuO_xN_y -18₄₃₃14₂₅₀ (5.a) y la imagen obtenida por microscopia de fuerza atómica (MFA) para el producto NiCuO_xN_y -8₄₃₃90₂₅₀ (5.b).

La composición química de las películas delgadas de NiCuO_xN_y se determinó a partir de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Se registraron los espectros de alta resolución en la superficie y después de una limpieza de 1 min con Ar^+ para evaluar la estabilidad del recubrimiento con la atmósfera. En la Figura 6 se presentan los espectros de alta resolución para oxígeno (O1s) (Figura 6.a), nitrógeno (N1s) (Figura 6.b), níquel (Ni2p) (Figura 6.c) y cobre (Cu 2p) (Figura 6.d). Las señales para O1s a energías de ligadura (BE) de 533.1, 531.6 y 529.8 eV sobre la superficie de la película indican presencia de grupos -OH producto de la interacción de la película con el vapor de agua atmosférico, a 531.6 eV son características de oxinitruros e identifican la energía de ligadura para NiCuO_xN_y y la señal a 529.8 eV indica la presencia de óxidos de los correspondientes metales. Después de una limpieza de 1min con ion Ar^+ , la relación óxido a oxinitruro es de 60:40 de acuerdo al área bajo la curva y no hay desplazamientos en la energía de ligadura de ninguna de las especies presentes en la película, lo que muestra la estabilidad de la película frente a la atmósfera.

Para N1s la energía de ligadura a 397.7 eV y 399.3 eV, indican la presencia de dos especies químicas distintas de oxinitruro de NiCuO_xN_y , en donde el grado de sustitución de oxígeno por nitrógeno es mayor para la primera, en comparación con la señal a 399.3 eV, en donde la mayor BE indica mayor electronegatividad debida a la mayor composición en oxígeno. Para los metales, el espectro para Ni 2p es típico de óxido de níquel. Sin embargo, el rango de separación del doblete $\text{Ni}2p_{3/2}$ y $\text{Ni}2p_{1/2}$ es de 17.8 eV, inferior en 0.6 eV al reportado para el NiO (18.4 eV); esto indica cambios en la electronegatividad generada por la sustitución de oxígeno por nitrógeno (Liu, H., *et al.*, 2008; Ai, L., *et al.*; 2008, Zhang, Y., *et al.*, 2015). Para el espectro de cobre, la señal a 932.5 eV para $\text{Cu}2p_{3/2}$ y a 952,33 eV para $\text{Cu}2p_{1/2}$ corresponde con Cu^0 o Cu^{1+} ; sin embargo, la ausencia de satélites característica de Cu_2O por su configuración de capa cerrada ($[\text{Ar}]3d^{10}$) permite eliminar la presencia de Cu^0 y confirmar la de Cu^+ (Peng, D., *et al.*, 2006; Hossaina, M., *et al.*, 2017; Platzman, I., *et al.*, 2008).

Para determinar las condiciones de depósito bajo las cuales se obtienen películas delgadas de NiCuO_xN_y altamente biocompatibles, se realizaron diferentes análisis de biocompatibilidad como se muestra a continuación.

5) Ensayos de biocompatibilidad de las películas delgadas de NiCuO_xN_y .

Con el fin de evaluar las propiedades de biocompatibilidad de las películas de oxinitruro binario de níquel-cobre sintetizadas y determinar las condiciones de depósito más adecuadas para obtener películas delgadas de NiCuO_xN_y biocompatibles, se realizaron cuatro ensayos: análisis de viabilidad celular MTT, conteo celular de osteoblastos sobre la superficie de la película sintetizada de NiCuO_xN_y por microscopia de fluorescencia, formación de hidroxiapatita sobre la superficie y análisis de la biodegradabilidad de las películas *in vitro* bajo condiciones fisiológicas simuladas por medio de la determinación de la velocidad de liberación del ion Ni^{2+} de la superficie del recubrimiento por la técnica de voltametría de redisolución catódica adsorptiva por onda cuadrada (VRCAdOC).

5.1 Ensayo de viabilidad celular MTT

Los análisis de viabilidad celular se llevaron a cabo con osteoblastos de ratón (línea celular C57BL/6). Se sembraron 7000 células por cm^2 de área superficial de cada producto de NiCuO_xN_y manufacturado. Las células fueron incubadas a 37°C y 5% de CO_2 con medio suplementado Eagle modificado de Dulbecco® que corresponde a un suplemento con 4 mM L-glutamina (20 ml de una solución 200 mM, G7513 DMEM, Thermo Fisher Scientist, USA) al 10 % v/v en suero fetal bovino (SFB), ácido ascórbico 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$, β -glicerofosfato 10 mM y Clavamox® 1x que corresponde a amoxicilina trihidrato: 200 mg y ácido clavulánico: 50 mg como antibiótico. El tiempo de incubación fue 72 horas. Después de este tiempo, el medio fue descartado y se adicionaron 50 μL de reactivo MTT (bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolio) de concentración 50 mg/mL junto con 1,5 mL de medio DMEM en cada muestra. Se incubó a 37°C y 5% de CO_2 durante 4 horas. Luego de este tiempo, los cristales púrpuras de formazan se disolvieron en 1.5 mL de SDS al 1% en HCl 0.01 M y 100 μL de solución de cada pozo de MTT fueron llevados a una caja de 96 pozos. Finalmente, la medida de la absorbancia (Abs) se realizó en un espectrofotómetro ELISA Bio-Rad® a 570 nm.

Los resultados mostraron que el producto NiCuO_xN_y -18₅₇₃90₂₅₀ es alrededor de 1.5 veces más biocompatible con osteoblastos de ratón que el acero AISI 316L utilizado como referencia. Sin embargo, se observó que algunos de los productos de NiCuO_xN_y manufacturados son inestables frente a la acción de la sal de tetrazolio (MTT), por lo cual se optó por evaluar la viabilidad celular del material por medio de otra técnica altamente sensible: microscopía de fluorescencia.

5.2 Conteo celular por microscopía de fluorescencia

Se sembraron 7000 osteoblastos por cm^2 de área superficial de las películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) sintetizadas bajo diferentes condiciones de depósito. Las muestras fueron incubadas con 1.5 mL de medio suplementado DMEM al 10% SFB con los estímulos mencionados anteriormente (ácido ascórbico y β -glicerofosfato) a 37°C y CO_2 al 5% durante 72 horas. Luego de este tiempo, el medio fue descartado, se lavaron las muestras por

duplicado en buffer fosfatos salino (BFS) pH 7.4 y se adicionaron 1.5 mL de solución de marcador fluorescente Hoechst 33342® de concentración 5 µg/mL en BFS pH 7.4. Las muestras fueron incubadas por 30 minutos y lavadas con BFS tres veces con el fin de eliminar exceso de marcador. La cantidad de osteoblastos adheridos a la superficie del material fue determinada por conteo de núcleos en un microscopio de fluorescencia *Olympus*® BX41 y el programa informático ImageJ®. Los datos fueron analizados de la forma número de osteoblastos /cm² de área superficial y el grado de biocompatibilidad fue determinado por comparación contra lo establecido en la norma ISO 10993-12 para biomateriales.

La Figura 7.a muestra una de las imágenes obtenidas por microscopia de fluorescencia (magnificación 10x, escala 500 nm) de osteoblastos de ratón línea celular C57BL/6 sembradas sobre la superficie del producto NiCuO_xN_y -18₄₃₃72₂₅₀.

La tabla II muestra los resultados de biocompatibilidad obtenidos para algunos de los productos de NiCuO_xN_y manufacturados. Se muestra la clasificación de algunos de los productos obtenidos en la presente invención de acuerdo a la norma internacional ISO 10993-12 (*Pruebas de citotoxicidad in vitro: Evaluación biológica de dispositivos médicos*), con base en con los resultados del análisis de biocompatibilidad por microscopía de fluorescencia. El mismo análisis se realizó con un sustrato de níquel grado electrolítico a manera de comparación.

Tabla II. Clasificación de algunas de las películas delgadas de NiCuO_xN_y depositadas sobre acero AISI 316L de acuerdo a la norma ISO 10993-12.

Código del Material	Clasificación ISO 10993-12
NiCuO _x N _y -10 ₄₃₃ 90 ₂₅₀	BC
NiCuO _x N _y -18 ₄₃₃ 90 ₂₅₀	CT
NiCuO _x N _y -18 ₅₇₃ 72 ₂₅₀	MC
NiCuO _x N _y -18 ₄₃₃ 72 ₂₅₀	AB
NiCuO _x N _y -10 ₄₃₃ 72 ₂₅₀	AB
NiCuO _x N _y -10 ₅₇₃ 90 ₂₅₀	BC

Donde (AB): altamente biocompatible, (BC): biocompatible, (MC): moderadamente citotóxico, y (CT): citotóxico.

5.3 Morfología celular por microscopía electrónica de barrido.

La morfología de los osteoblastos adheridos a la superficie las películas de NiCuO_xN_y fue determinada por microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio Quanta 2000® operado a 15kV y 10 mA. Una muestra de acero AISI 316L pulida a nivel 600 con carburo de silicio

fue utilizada como blanco. Se sembraron 7000 células/cm² sobre cada película de NiCuO_xN_y y el sistema fue incubado a 37°C y 5% de CO₂ por 72 horas con medio suplementado DMEM al 10% SFB. Los osteoblastos fueron fijados sobre la superficie del material de acuerdo a lo reportado por (Hosseini, S., *et al.*, 2014): las muestras fueron sumergidas en una solución de glutaraldehído al 2.5% en BFS 0.1 M pH 7.4 por 4 horas. Luego, las muestras fueron lavadas dos veces con BFS y las células fueron deshidratadas por inmersión en soluciones acuosas de etanol de concentraciones crecientes por 10 minutos cada una (en orden): 30%, 50%, 60%, 80% y 96% v/v. Las muestras se dejaron secar en un desecador a temperatura ambiente por dos horas antes del análisis por microscopía MEB. Los resultados mostraron que en general, las células osteoblásticas utilizadas para el análisis son capaces de formar diferentes puntos de anclaje con diferentes productos del material que se reivindica.

La Figura 7.b muestra una de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los osteoblastos de ratón (línea celular C57BL/6) sembrados sobre la superficie del producto NiCuO_xN_y-18₄₃₃72₂₅₀.

5.4 Tratamiento hidrotérmico para la formación de hidroxiapatita (HAP).

Este análisis se realizó con base en lo reportado por (Hosseini, S., *et al.*, 2014). Con el fin de evaluar las propiedades de osteointegración y bioactividad de las películas de NiCuO_xN_y depositadas sobre acero AISI 316L, una muestra de recubrimiento fue sumergida en 40.0 ± 0.1 mL de una disolución que contenía CaCl₂ 3.3 mM y NaH₂PO₄ 1.6 mM (concentraciones equivalentes a las concentraciones fisiológicas humanas de calcio y fósforo) en un buffer Tris-HCl 0.1 M pH 7.4 en un termostato a 37.0 ± 0.1 °C, sin agitación durante 120 horas. El pH de la solución se mantuvo constante durante todo el tiempo de análisis. Luego de este tiempo, los cristales de HAP obtenidos fueron lavados cuidadosamente con solución acuosa de etanol al 96% v/v y se dejaron secar a temperatura ambiente (20°C). Una muestra de acero inoxidable AISI 316L sin recubrimiento fue utilizada como blanco. Los cristales de HAP Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) y difracción de rayos X (DRX).

A partir de los resultados se encontró que las películas de oxinitruro binario de níquel-cobre NiCuO_xN_y favorecen la osteointegración ya que, por ejemplo, en el producto NiCuO_xN_y-10₄₃₃90₂₅₀ los cristales de HAP formados cubrieron cerca del 39.4% del total de superficie de la película mientras que la HAP formada sobre el acero AISI 316L sin recubrir fue de tan solo el 3.8%.

La Figura 8 muestra los cristales de HAP formados por tratamiento hidrotérmico bajo condiciones fisiológicas simuladas sobre la superficie del producto NiCuO_xN_y-10₄₃₃90₂₅₀ con magnificación 100x (6.a) y 1000x (6.b), observados por microscopía electrónica de barrido (MEB). Se encontró que los cristales de HAP presentan crecimiento preferencial en los planos cristalinos (002) y (211) y la relación Ca/P en los mismos es de alrededor de 1.73, valor acorde con la relación Ca/P encontrada en los huesos corticales (Ca/P 1.2 a 2) (Guzmán, R., *et al.*, 2005).

5.5 Determinación de la velocidad de liberación de níquel bajo condiciones fisiológicas simuladas.

El procedimiento fue realizado según normas internacionales ASTM STP859 para análisis de degradación *in vitro* de materiales ortopédicos (Fraker, A. & Griffin, C., 1985). Una muestra de NiCuO_xN_y y otra de acero inoxidable AISI 316L (control) fueron sumergidas individualmente en 150 mL $\pm$ 0.2 mL de solución fisiológica de Hank a pH 7.22 durante 8 días a 37°C $\pm$ 1°C con agitación constante. Se tomaron alícuotas de 10.0 $\pm$ 0.1 mL cada 0, 24, 96, 120, y 192 horas. La determinación cuantitativa de níquel se realizó en un analizador voltamétrico BAS CV50® por la técnica de voltametría de redisolución catódica adsorptiva del complejo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ por onda cuadrada (VRCAdOC) sobre una película de bismuto (electrodo de trabajo) generada *in situ* en la superficie de un electrodo de carbono vitrificado (concentración de Bi^{3+} en la celda: 10 ppm, parámetros de depósito película de bismuto: -1.1 V por 60 segundos con agitación constante, acumulación de $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ -0.8 V por 120 s; barrido de potencial: -0.8 a -1.3 V, frecuencia: 25 Hz, paso de potencial: 0.005 V, tiempo de pulso: 0.04 s). Un electrodo de Ag/AgCl saturado en KCl 0.1 M y otro de platino fueron utilizados como electrodo de referencia y contra electrodo, respectivamente. Como electrolito soporte se utilizó un buffer de $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ 0.1 M pH 9.0. Las interferencias por otros iones presentes en la muestra fueron eliminadas por adición de 100 μL de solución de tartrato de sodio y potasio 1.0 M en la celda voltamperométrica. El método de cuantificación fue adición estándar con adiciones de 100 μL de patrón de níquel 283.5 ppb a la celda electroquímica (rango de concentraciones conocidas de Ni^{2+} entre 2 y 20 ppb).

A partir de este último análisis, se encontró que en promedio se liberan 0.103 μg de níquel/ cm^2 /semana del producto NiCuO_xN_y -10₄₃₃90₂₅₀. Este valor es mucho menor que el límite máximo permisible por la Directiva Europea del Níquel (0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ /semana) (Kovacevic, N., *et al.*, 2012). También es menor que el límite máximo permisible en acero grado quirúrgico AISI 316L (0.11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ /semana). A manera de ejemplo, las Figuras 9 y 10 muestran el voltamperograma obtenido para este producto y la curva de calibración respectiva utilizada para cuantificar el níquel liberado durante el ensayo.

Esto indica que las películas de NiCuO_xN_y pueden ser consideradas como una buena opción para evitar la liberación de grandes cantidades de iones Ni^{2+} del acero inoxidable, favoreciendo por tanto, la biocompatibilidad y evitando problemas de salud relacionados con la sensibilidad a este metal.

Un aspecto importante que vale la pena destacar es que, si bien las películas de NiCuO_xN_y poseen níquel en su estructura, este metal se mantiene estable bajo condiciones fisiológicas simuladas en forma de oxinitruro. Esto muestra que las propiedades del níquel no deben ser consideradas únicamente en cuanto a las propiedades del material puro en estado *bulk*, sino que deben tenerse en cuenta las propiedades del conjunto níquel-matriz debido a efectos sinérgicos.

6) *Determinación de las propiedades ópticas de las películas delgadas de NiCuO_xN_y depositadas sobre vidrio.*

Se depositaron películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre NiCuO_xN_y sobre la superficie de sustratos de vidrio de dimensiones 2.0 cm de largo por 1.0 cm de ancho, por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva bajo condiciones semejantes a las mencionadas anteriormente, donde también se realizaron variaciones en el flujo de nitrógeno, composición de Ni: Cu en el blanco, temperatura y potencia aplicada al blanco.

Para la determinación de las propiedades ópticas de las películas de NiCuO_xN_y se tomaron los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas en un espectrofotómetro UV-vis-NIR Varian Cary 5000 en el rango 300-2500 nm de longitud de onda a temperatura ambiente. Con base en los espectros obtenidos, fueron calculadas las siguientes propiedades ópticas de las películas de NiCuO_xN_y : coeficiente de absorción, coeficiente de extinción, índice de refracción, índice de refracción estático, energía óptica gap, energía Urbach, espesor de las películas, conductividad óptica y densidad óptica.

La Figura 11 muestra una comparación entre los espectros de transmitancia de los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$, $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$ y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$ depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica reactiva RF, obtenidos al aplicar una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

6.1 Determinación del coeficiente de absorción (α).

El coeficiente de absorción (α) es uno de los parámetros más importantes en el estudio de las propiedades ópticas de un material e indica la cantidad de fotones que son absorbidos por el material al incidir una radiación de determinada longitud de onda sobre su superficie (Huang, C., *et al.*, 2002). A partir de los valores registrados de transmitancia (T) y reflectancia (R) para cada película de NiCuO_xN_y , es posible determinar el coeficiente de absorción (α) con base en la expresión reportada por Shaban, M., *et al.* (2017).

La Figura 12 muestra la variación del coeficiente de absorción de los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$ (N4W300) en función de la longitud de onda (λ). Los productos fueron depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica en fase reactiva RF, aplicando una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

6.2 Determinación del coeficiente de extinción (k).

El valor del coeficiente de extinción (k), el cual refleja la absorción de ondas electromagnéticas en el material debido al fenómeno de dispersión inelástica, puede determinarse a partir del coeficiente de absorción (α) por medio de la ecuación reportada en Hassanien, A., *et al.* (2016).

6.3 Determinación de la energía óptica gap (E_g).

La banda de energía óptica gap (E_g) puede determinarse de la expresión de Tauc reportada en Shaban, M., *et al.* (2017). En la expresión intervienen variables como $E_{\text{fotón}}$ que corresponde a la energía discreta del fotón (donde $E_{\text{fotón}} = h\nu$, siendo h la constante de Planck y ν la frecuencia de la radiación incidente). B es una constante independiente de la temperatura pero dependiente del índice de refracción n_0 . Por último, n es el factor de modo de transición que depende de la naturaleza del material y define el tipo de transición que tiene lugar entre la capa de valencia y la capa de conducción (Hassanien, A., 2015). A partir de la gráfica de $(\alpha h\nu)^n$ en función de $h\nu$, puede identificarse el valor del factor n por medio de la pendiente de la curva con mayor dependencia lineal entre $(\alpha h\nu)^n$ versus $h\nu$ y el valor de E_g por extrapolación lineal de la curva anterior en el eje x cuando $(\alpha h\nu)^n = 0$. Para el NiCuO_xN_y , se determinó un valor de factor de modo de transición $n = 1/2$, ya que con este valor se obtiene el mayor grado de linealidad. Esto indica que la transición en el NiCuO_xN_y es directa permitida.

La Figura 13 muestra la variación del factor $(\alpha h\nu)^2$ con la energía del fotón incidente ($h\nu$). El mayor grado de linealidad se obtuvo para el factor de modo de transición óptica $n=1/2$ indicando que tiene lugar una transición directa permitida en el material NiCuO_xN_y . Se muestra la determinación de la energía de banda óptica gap (E_g) para los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$ (N4W300) depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de pulverización catódica en fase reactiva RF, obtenidos al aplicar una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

6.4 Determinación de la energía Urbach (E_u).

La energía Urbach (E_u) se refiere al ancho del borde de absorción exponencial (cola). Los valores de E_u pueden hallarse a partir de la pendiente de la curva en la gráfica de $\ln(\alpha)$ vs $h\nu$. E_u es atribuida a un desorden en el material que dirige la cola en las bandas de valencia y conducción (Shaban, M., *et al.*, 2017).

6.5 Determinación del índice de refracción (n).

El índice de refracción (n) es un parámetro importante a tener en cuenta para aplicaciones en comunicación y dispositivos ópticos (Li, T., *et al.*, 2014). Este parámetro puede ser calculado a partir del método de Swanepoel, R., 1983 con base en las franjas de interferencia observados en el espectro de transmitancia.

6.6 Determinación del grosor de las películas de NiCuO_xN_y .

El grosor de las películas delgadas de NiCuO_xN_y puede ser determinado por el método de Swanepoel, R., 1983, tomando los valores de λ y n para dos extremos consecutivos por medio de un proceso iterativo.

6.7 Cálculo del índice de refracción estático,

El índice de refracción estático (n_0) puede determinarse a partir del modelo de Wemple-DiDomenico basado en la aproximación del oscilador armónico simple, en el cual se describe la

dispersión del índice de refracción (n) (Hassanien, A., *et al.*, 2016). El modelo de basa en la energía del oscilador armónico simple (E_o) y la energía de dispersión (E_d). Al graficar el factor de índice de refracción $(n^2-1)^{-1}$ en función del cuadrado de la energía del fotón $(\hbar\omega)^2$, puede hallarse los parámetros del oscilador. La gráfica es una línea recta donde el intercepto con el eje y corresponde al valor de (E_o/E_d) y la pendiente es igual al recíproco del término (E_d/E_o) .

Con base en los valores de E_o y E_d puede calcularse la constante dieléctrica a frecuencia cero (ϵ) y el índice de refracción estático (n_o) cuando $(\hbar\omega)^2 = 0$ en la ecuación 10 (ecuación de Wemple-DiDomenico) (Hassanien, A. & Akl, A., 2015).

6.8 Determinación de la conductividad óptica (σ).

La conductividad óptica (σ) en películas delgadas semiconductoras depende de la energía de la banda óptica gap (E_g), coeficiente de absorción (α), índice de refracción (n), coeficiente de extinción (k) y la frecuencia de los fotones incidentes (Hassanien, A. & Akl, A., 2015).

6.9 Determinación de la densidad óptica (D_{opt}).

La densidad óptica (D_{opt}) o absorbancia es proporcional al espesor de la película (d) y al coeficiente de absorción del material (α) (Hassanien, A. & Akl, A., 2015).

A manera de ejemplo, la tabla III muestra las constantes ópticas obtenidas para el producto $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{200}$ (N4W200) depositado en forma de película delgada sobre la superficie de un sustrato de vidrio por la técnica de pulverización catódica en fase reactiva RF.

Tabla III. Constantes ópticas determinadas por el método de Swanepoel, R., 1983, para el producto $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{200}$ (N4W200).

λ (nm)	T_M	T_m	n	d (μm)	α	$k \times 10^{-5}$	σ (s^{-1})	D_{opt}
			+/- 0.004	+/- 0.5 μm	(cm^{-1})		$\times 10^{14}$	
2495	0.472	0.422	2.073	1620	4.744	9.42	2.493	0.157
2231	0.453	0.408	2.067	1620	5.782	10.3	2.779	0.191
1890	0.421	0.385	2.023	1620	5.812	8.74	3.211	0.192
1182	0.324	0.323	1.548	1620	7.374	6.93	3.929	0.244
1104	0.311	0.315	1.278	1620	7.674	6.74	3.473	0.254

d promedio= 1620 μm , desviación $\delta=0.075 \mu m$

La tabla IV muestra una comparación entre algunas de las constantes ópticas obtenidas para los productos $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{200}$ (N4W200), $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{250}$ (N4W250) y $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{300}$ (N4W300) depositados en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio por el método de

pulverización catódica en fase reactiva RF, obtenidos al aplicar una potencia al blanco de 200, 250 y 300W, respectivamente.

Tabla IV. Comparación entre algunas de las propiedades ópticas determinadas para los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{300}$ (N4W300).

Código del Material	Energía de banda óptica, E_g (eV)	Energía Urbach, E_u (eV)	Índice de refracción estático, n_o	Espesor de la película, d (μm) +/- 12 μm
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{200}$	1.100	0.77	2.186	331
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{250}$	0.923	1.89	1.993	481
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}4_{573}14_{300}$	1.376	2.74	2.304	1620

En general, se observó que dependiendo de las condiciones de depósito, algunas películas de NiCuO_xN_y son altamente absorbentes en la región del espectro UV-vis (entre 300 y 800 nm de longitud de onda), mientras que en la región del espectro NIR presentan baja absorción y altos valores de transmitancia. Este material podría tener aplicación en dispositivos ópticos como ventanas de transmisión infrarroja (Tsilingiris, P., 2003) y como filtros bloqueadores de longitudes de onda entre los 200 y 750 nm también llamados filtros pasa altos en frecuencia (Rane, S. & Puri, V., 2002). Por otra parte, algunas películas de NiCuO_xN_y (como por ejemplo el producto $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{323}72_{350}$) absorben en todo el rango de longitudes de onda del espectro UV-vis-NIR, por lo cual no presentan transmitancia.

Además, se observó que las películas de NiCuO_xN_y presentan una banda óptica gap entre 0.9 y 1.4 eV y un valor de índice de refracción entre 1.8 y 2.4, por lo cual tienen características semiconductoras lo que las hace potencialmente ópticas en aplicaciones fotovoltaicas.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN PRÁCTICA

Con el objetivo de hacer más comprensible la presente invención, a continuación se mencionan algunos ejemplos específicos que muestran la manera de realizar la invención:

EJEMPLO 1

El producto aquí descrito se denomina $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}72_{250}$. Se produce por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L, a partir de un blanco de níquel-cobre cuya composición es 72% Ni: 28% Cu, presión base 3.4×10^{-3} Pa, presión de trabajo 7.4×10^{-1} Pa, flujo de argón 20.0 sccm, flujo de oxígeno 2.00 sccm, flujo de nitrógeno 18.0 sccm, temperatura 433K, potencia del blanco 250W, distancia blanco-sustrato 5.0 cm y tiempo de depósito 60 minutos. El producto obtenido presenta coloración negra y/o gris, y presenta alta biocompatibilidad.

EJEMPLO 2

El producto aquí descrito se denomina NiCuO_xN_y -10₅₇₃90₂₅₀. Se produce por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L, a partir de un blanco de níquel-cobre cuya composición es 90% Ni: 10% Cu, presión base 3.4×10^{-3} Pa, presión de trabajo 7.4×10^{-1} Pa, flujo de argón 20.0 sccm, flujo de oxígeno 2.00 sccm, flujo de nitrógeno 10.0 sccm, temperatura 573K, potencia del blanco 250W, distancia blanco-sustrato 5.0 cm y tiempo de depósito 60 minutos. El producto obtenido presenta coloración marrón y presenta biocompatibilidad moderada.

EJEMPLO 3

El producto aquí descrito se denomina NiCuO_xN_y -10₄₃₃72₂₅₀. Se produce por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L, a partir de un blanco de níquel-cobre cuya composición es 72% Ni: 28% Cu, presión base 3.4×10^{-3} Pa, presión de trabajo 7.4×10^{-1} Pa, flujo de argón 20.0 sccm, flujo de oxígeno 2.00 sccm, flujo de nitrógeno 10.0 sccm, temperatura 433K, potencia del blanco 250W, distancia blanco-sustrato 5.0 cm y tiempo de depósito 60 minutos. El producto obtenido presenta coloración azul y/o marrón, y posee excelentes propiedades como material biocompatible.

EJEMPLO 4:

El producto aquí descrito se denomina NiCuO_xN_y -4₅₇₃14₂₅₀. Se produce por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva sobre la superficie de un sustrato de vidrio, a partir de un blanco de níquel-cobre cuya composición es 14% Ni: 86% Cu, presión base 3.4×10^{-3} Pa, presión de trabajo 7.4×10^{-1} Pa, flujo de argón 20.0 sccm, flujo de oxígeno 2.00 sccm, flujo de nitrógeno 4.0 sccm, temperatura 573K, potencia del blanco 250W, distancia blanco-sustrato 5.0 cm y tiempo de depósito 60 minutos. El producto obtenido es una película delgada óptica semiconductor con energía de banda gap de 0.923 eV, energía Urbach 1.89 eV, índice de refracción estático 1.99, altamente absorbente en la región UV-vis y que presenta altos valores de transmitancia en la región NIR del espectro electromagnético.

EJEMPLO 5:

El producto aquí descrito se denomina NiCuO_xN_y -4₅₇₃14₃₀₀. Se produce por la técnica de pulverización catódica RF en fase reactiva sobre la superficie de un sustrato de vidrio, a partir de un blanco de níquel-cobre cuya composición es 14% Ni: 86% Cu, presión base 3.4×10^{-3} Pa, presión de trabajo 7.4×10^{-1} Pa, flujo de argón 20.0 sccm, flujo de oxígeno 2.00 sccm, flujo de nitrógeno 4.0 sccm, temperatura 573K, potencia del blanco 300W, distancia blanco-sustrato 5.0 cm y tiempo de depósito 60 minutos. El producto obtenido es una película delgada óptica semiconductor con energía de banda gap de 1.376 eV, energía Urbach 2.74 eV, índice de refracción estático 3.304, altamente absorbente en la región UV-vis y que presenta altos valores de transmitancia en la región NIR del espectro electromagnético.



Bogotá, 11 de octubre de 2017

Director
JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Dirección de Nuevas Creaciones
Delegatura para la Propiedad Industrial
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Carrera 13 No. 27-00

Asunto: NC2017/0007378

Respuesta al Oficio 12213 de 2017. Solicitud de Patente de Invención denominada "PELÍCULAS DELGADAS DE OXINITRURO BINARIO DE NÍQUEL – COBRE (NiCuOxNy) Y LAS CONDICIONES PARA SU FABRICACIÓN"

Solicitante: Universidad Nacional de Colombia

Respetado Director:

Por medio del presente, me permito dar respuesta al requerimiento de forma No. 12213 de 2017 respecto de la Patente de Invención titulada "PELÍCULAS DELGADAS DE OXINITRURO BINARIO DE NÍQUEL – COBRE (NiCuOxNy) Y LAS CONDICIONES PARA SU FABRICACIÓN", radicada bajo el número NC2017/0007378, en los siguientes términos:

1. Documento de poder (respuesta al punto 1 del Oficio 12213 de 2017)

Con el fin de dar respuesta al oficio mencionado, me permito anexar el documento de poder, mediante el cual se me autoriza realizar todos los trámites requeridos para llevar a cabo la solicitud y trámite de la invención de la referencia.

2. Documento de cesión de derechos (respuesta al punto 2 del Oficio 12213 de 2017)

Adicionalmente, me permito anexar el documento de cesión de derechos de los inventores al solicitante.

Con base en lo anterior, se complementan los requisitos de forma exigidos en los artículos 26, 27 y 39 de la D. 486.

3. Descripción (respuesta al punto 3 del Oficio 12213 de 2017)

Para dar respuesta a las observaciones realizadas por el Examinador, se realizan los cambios en el documento descriptivo en el cual se especifican las definiciones relacionadas con los nombres genéricos de las marcas mencionadas.

De otro lado cabe señalar, en relación con las unidades de temperatura en Kelvin (K), sobre las cuales el Examinador indica “Las Unidades de temperatura en K (Págs. 6, Tabla.1, 12), no se encuentran en el Sistema Internacional...” que las normas Colombianas vigentes y aplicables integran Kelvin (K) como sistema de medida, bajo los preceptos del Sistema Internacional de Unidades (SI). Lo anterior de acuerdo con el Decreto 3464 de 1980 y la Ley 1480 de 2011 (entre otros), las cuales integran como Unidades Legales de Medida el Sistema Internacional de Unidades mencionado, en el cual se contempla el Kelvin (K) como Unidad de Medida para la Temperatura Termodinámica.

Es así que el **artículo segundo del Decreto 3464 de 1980** señala que “Las unidades a que hace referencia el artículo anterior se clasifican así: 1. Las unidades básicas del SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES, SI, con sus correspondientes magnitudes básicas y sus símbolos tal como se relacionan en la tabla que sigue:

Unidad Básica	Símbolo de la Unidad Básica	Magnitud Básica
Metro	m	Longitud
Kilogramo	kg	Masa
Segundo	s	Tiempo
Ampere	A	Intensidad de corriente eléctrica
Kelvin	K	Temperatura termodinámica
Mole	mol	Cantidad de sustancia
Candela	cd	intensidad luminosa

2. Sus definiciones son: (...) Temperatura Termodinámica: La unidad básica 1 Kelvin es la fracción $1/273,16$ de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.”

Por su parte, el **artículo 68 de la Ley 1480 de 2011** establece: “Unidades Legales de Medida. De conformidad con la normativa andina sobre la materia, las unidades legales de medida comprenden: 1. Las unidades del Sistema Internacional de Unidades (SI), adoptadas por la Conferencia General de Pesas y Medidas de la BIPM y recomendadas por la Organización Internacional de Metrología Legal, OIML; 2. Los múltiplos y submúltiplos del Sistema Internacional de Unidades (SI) y su notación, los cuales deben cumplir con las recomendaciones de la Convención del Metro y los Organismos Internacionales de Normalización; 3. Las unidades usadas para cantidades que no están cubiertas por el SI, es-



tablecidas por la Superintendencia de Industria y Comercio, basadas preferentemente en normas técnicas internacionales, y 4. Las unidades acostumbradas establecidas por la Superintendencia de Industria y Comercio. (...)”

En virtud de lo anterior es claro que el Sistema Internacional de Unidades (SI) sí contempla Kelvin (K) como Unidad de Temperatura¹, razón por la cual no es necesario cambiar esta unidad en el capítulo descriptivo que se aporta al trámite.

4. Reivindicaciones (respuesta al punto 4 del Oficio 12213)

Respecto a las observaciones realizadas por el Examinador, cabe señalar que los términos “elementos metálicos de transición”, “disolución sólida” de la reivindicación 1; “tensoactivo”, “gas inerte”, “dos gases reactivos”, “activación”, “elementos metálicos” de la reivindicación 4 fueron modificados o eliminados para describir de forma menos general los elementos.

Las expresiones “donde el Ni y Cu forman enlaces covalentes con los elementos no metálicos oxígeno y nitrógeno” de la reivindicación 1; “por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva” de la reivindicación 2, fueron eliminadas o redactadas de nuevo para evitar resultados a obtener.

La reivindicación 2 fue redactada de nuevo, eliminando símbolos desconocidos en el campo técnico de acuerdo con el requerimiento.

La reivindicación 3 fue redactada de nuevo para resaltar las características estructurales del producto. Las reivindicaciones 4 a 15 se redactaron en forma de procedimiento de acuerdo con la sugerencia del examinador.

En relación con las unidades de temperatura en K, se cita el artículo 2 del decreto 3464 de 1980 que relaciona a la unidad Kelvin, símbolo K como Unidad del Sistema Internacional para la temperatura termodinámica.

Se incluyeron entre paréntesis () al frente de las características o elementos, los números de referencia de gráficas o dibujos correspondientes guardando correspondencia con el capítulo descriptivo.

Finalmente cabe señalar que no es necesario el pago de reivindicaciones adicionales, toda vez que el mismo fue realizado con la solicitud inicialmente presentada. El capítulo reivindicatorio que con el presente memorial se anexa, presenta el mismo número de reivindicaciones de la solicitud inicial.

Todo lo anterior, con la finalidad de cumplir con la totalidad de los requisitos de forma fondo descritos, entre otros, en los artículos 26, 28, 30 y 39 de la Decisión Andina 486 de 2000.

¹ Ver <http://www.sic.gov.co/sistema-internacional-de-unidades> y <http://www.sic.gov.co/unidades-basicas-del-sistema-internacional-de-unidades>



Agradezco de antemano la atención prestada y la atenta colaboración en las gestiones requeridas.

Universidad
Nacional
de Colombia

Cordialmente,

Laura V Camacho

LAURA VICTORIA CAMACHO CASTELLANOS

Apoderada

C.C. No. 41.951.272 de Armenia

TP 136.043

Universidad Nacional de Colombia

Anexos: Documento de poder, documento de cesión, nuevo capítulo descriptivo, nuevo capítulo reivindicatorio.

REIVINDICACIONES:

Se reivindica

1. Una película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre CARACTERIZADA POR estar compuesta por los elementos níquel y cobre unidos por medio de enlaces covalentes con los elementos no metálicos oxígeno y nitrógeno.
2. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre de acuerdo con la reivindicación 1, CARACTERIZADA POR la fórmula química NiCuO_xN_y donde el valor de x está entre 0.25 y 1.0; el valor de y está entre 0.5 y 0.8.
3. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, CARACTERIZADA PORQUE es una película de espesor entre 700 y 2100 nm y se deposita sobre un sustrato sólido de acero inoxidable AISI 316L y/o vidrio (2).
4. Un procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) CARACTERIZADO PORQUE se dispone sobre un sustrato sólido (2) atendiendo las siguientes etapas:
 - a. Pulido de la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI 316L hasta una granulometría entre 500 y 700 grit.
 - b. Limpieza del sustrato con agua destilada e isopropanol.
 - c. Introducción del sustrato de la etapa b) en el portamuestras (18) de la cámara de vacío de un reactor PVD-Magnetron Sputtering RF.
 - d. Inyección en la cámara de vacío de argón (6) como gas inerte y oxígeno (7) y nitrógeno (8) como gases reactivos.
 - e. Puesta en marcha de la fuente de radiofrecuencia y del magnetrón situados en el interior de la cámara de vacío sobre el cual se encuentra el cátodo o blanco (3) que contiene los elementos cobre y níquel a depositar.
 - f. Depósito de la película delgada del recubrimiento de oxinitruro binario de níquel-cobre por pulverización catódica reactiva RF a una presión base entre 3.0×10^{-3} y 3.5×10^{-3} Pa.
 - g. Depósito de la película delgada del recubrimiento de oxinitruro binario de níquel-cobre por pulverización catódica reactiva RF a una presión de trabajo entre 7.2×10^{-1} y 7.6×10^{-1} Pa.
5. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE el gas inerte es argón (6) y el flujo de este gas en la cámara de vacío está comprendido entre 18.0 y 22.0 sccm.

6. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE los gases reactivos son oxígeno (7) y nitrógeno (8), donde el flujo de oxígeno se mantiene constante en 2.00 sccm y el de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm.
7. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO POR QUE el blanco o cátodo (3) es de níquel (99.9% en pureza) y cobre (99.9% en pureza) con composición de níquel entre 14% y 90% en peso.
8. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO POR QUE la temperatura del sustrato (2) durante el depósito se encuentra entre 323 K y 573 K.
9. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO POR QUE la potencia del blanco está comprendida entre 200 y 350 W, distancia blanco-sustrato constante de 5.0 cm y el tiempo de depósito constante de 60 minutos.
10. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno 10.0 o 18.0 sccm, composición del blanco 72% Ni-28% Cu, temperatura 433 K y potencia 250 W, el recubrimiento es altamente biocompatible de acuerdo a la Clasificación ISO 10993-12.
11. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno 10.0 sccm, composición del blanco 90% Ni-10% Cu, temperatura 433 K y potencia 250 W, el recubrimiento es altamente biocompatible generando un recubrimiento de hidroxiapatita mayor al 39% de la superficie del material lo que favorece la osteointegración.
12. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno 10.0 sccm, composición del blanco 90% Ni-10% Cu, temperatura 433 K y potencia 250 W, el recubrimiento es altamente biocompatible y presenta una velocidad de liberación de níquel bajo condiciones fisiológicas simuladas ($0.103 \mu\text{g}$ de níquel/ cm^2 /semana).

13. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm, composición del blanco bimetalico Ni:Cu entre el 14% y 90% en níquel, temperatura entre 323 K y 573 K, y potencia entre 200 y 350 W, la película obtenida tiene una energía de banda gap entre 0.8 y 2.5 eV, energía Urbach entre 0.7 y 2.8 eV e índice de refracción estático entre 1.8 y 2.98.
14. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm, composición del blanco bimetalico Ni:Cu entre el 14% y 90% en níquel, temperatura entre 323 y 573K, y potencia entre 200 y 350 W, la película obtenida es altamente absorbente en el rango UV-vis con longitudes de onda entre 200 y 800 nm.
15. El procedimiento para la fabricación de la película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE a las condiciones de operación: flujo de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm, composición del blanco bimetalico Ni:Cu entre el 14% y 90% en níquel, temperatura entre 323 y 573K, y potencia entre 200 y 350 W, la película obtenida puede o no presentar transmitancia en la región infrarroja del espectro electromagnético entre 800 y 2500 nm.



Bogotá, D. C. 29 de agosto de 2017

Señores,

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Carrera 13 No. 27 - 00

Asunto: Poder para la solicitud y trámite de registro de la patente de invención denominada "Películas delgadas de oxinitruro binario de níquel - cobre (NiCuOxNy) y las condiciones para su fabricación".

JAIME FRANKY RODRÍGUEZ, domiciliado en la ciudad de Bogotá identificado con cédula de ciudadanía No. **19.343.653** de Bogotá, actuando como Vicerrector de Sede Bogotá de la **UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA**, identificada con **NIT 899.999.063 - 3**, competente para la materia en concordancia con el parágrafo del artículo 04 numeral 4, del Manual de Convenios y Contratos adoptado mediante Resolución de Rectoría No. 1551 del 19 de diciembre de 2014 y el artículo 50 del Acuerdo CSU 184 de 2015, por medio del presente documento, confiero poder especial a la Abogada **LAURA VICTORIA CAMACHO CASTELLANOS**, identificada con Cédula de Ciudadanía No. **41.951.272** de Armenia (Quindío), con tarjeta profesional No. **136.043** del C.S.J, con domicilio en la ciudad de Bogotá, para que realice todos los trámites requeridos para la solicitud y obtención de la patente de invención denominada: "**PELÍCULAS DELGADAS DE OXINITRURO BINARIO DE NÍQUEL - COBRE (NICUOXNY) Y LAS CONDICIONES PARA SU FABRICACIÓN**".

En consecuencia, la apoderada queda facultada para realizar ante las autoridades administrativas todos los pasos necesarios en cumplimiento del objeto indicado, como son: Elevar solicitudes, descripciones, protestas, declaraciones, reposiciones y apelaciones, presentar observaciones, oposiciones, reclamos, cancelaciones a terceros, responder observaciones y/o oposiciones y/o cancelaciones; solicitar renovaciones, modificaciones, afectaciones, recibir todos los documentos presentados, solicitar testimonios, enmendar solicitudes, desistir del trámite, percibir para oponerse y protestar contra cualesquiera solicitudes, que a juicio de la apoderada pudieran prestarse a confusión o infringir o de cualquier modo perjudicar el derecho del mandante. Al mandatario se le otorga autorización para contestar todos los reclamos presentados ante autoridades administrativas.

Atentamente,

JAIME FRANKY RODRÍGUEZ
Vicerrector de Sede
CC: 19.343.653 de Bogotá



Acepto,

LAURA VICTORIA CAMACHO
C.C. 41.951.272 de Armenia - Quindío
T.P. No. 136.043 del C.S.J

SESQUICENTENARIO
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



cf-19



NOTARIA 62

DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL Y RECONOCIMIENTO DE CONTENIDO Y FIRMA

Compareció ante el Notario 62 del Circulo de Bogotá
FRANKY RODRIGUEZ JAIME
quien exhibió C.C. 19343653
Tarjeta Profesional FRANK C.S.J.
y declaró que la firma que aparecen en el presente documento es suya y que el contenido del mismo es cierto.

Bogotá, D.C. 30/08/2017

ia9o90l9988zk8ip

DOCUMENTO VERIFICADO
ORA VELOSA C.C. 5256100

Geat

Carlos Arturo Serrato Galeano Notario 62

