

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PELICULAS DELGADAS DE OXINITRATO
BINARIO DE NIQUEL-COBRE (NiCuO_xNy) Y LAS
CONDICIONES PARA SU FABRICACION

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

DOMICILIO _____

74. APODERADO LADRA VICTORIA CAMACHO C

22. BOGOTÁ, D. C., _____

NC2017/0007378



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Superintendencia de Industria y Comercio

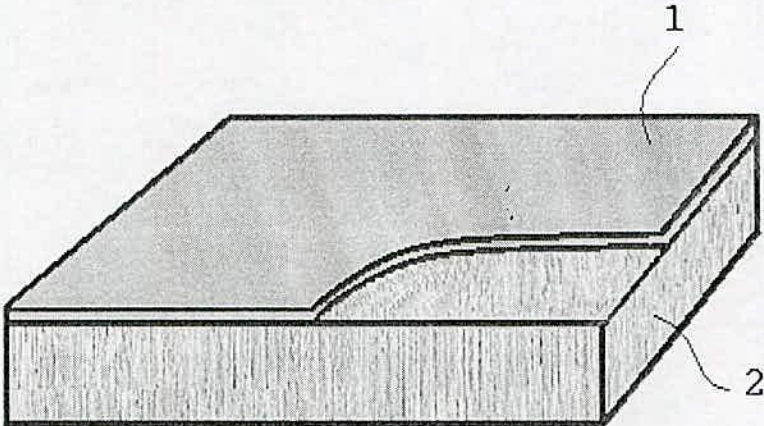
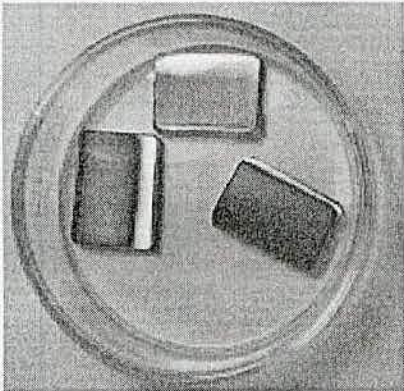


Radicado: NC2017/0007378 Folios : 31
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-07-25 16:7:40
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

dhensivo de radicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD DE PATENTE - NACIONAL

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
2	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios maximos)				
PELICULAS DELGADAS DE OXINITRURO BINARIO DE NÍQUEL-COBRE (NiCuOxNy) Y LAS CONDICIONES PARA SU FABRICACIÓN					
3	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)				
4	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE		IDENTIFICACIÓN	TIPO
1 UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA				899.999.063-3	5
5	DATOS DEL SOLICITANTE				
DIRECCIÓN		Carrera 45 # 26-85. Edif. Uriel Gutiérrez		No. TELÉFONO	3165068
CIUDAD		Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO	gestionpi_bog@unal.edu.co
DEPARTAMENTO/ESTADO		Bogotá D.C.		NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	Colombia
PAÍS DE RESIDENCIA		Colombia			
6	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
APELLIDOS		NOMBRES		NACIONALIDAD	
1 Cubillos González		Gloria Ivonne		Colombiana	
2 Alfonso Orjuela		José Edgar		Colombiano	
3 Umaña Pérez		Yadi Adriana		Colombiana	
4 Velásquez Méndez		Karen Lizzette		Colombiana	
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO: gcubillos@unal.edu.co, jealfonsoo@unal.edu.co, yaumanap@unal.edu.co, klvelasquezm@unal.edu.co					
7	DATOS INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria				
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO		CIUDAD	DIRECCIÓN
1 Colombia		Bogotá D.C.		Bogotá	Carrera 94 No. 71A-23
2 Colombia		Bogotá D.C.		Bogotá	Carrera 69b No. 24A-51
3 Colombia		Bogotá D.C.		Bogotá	Calle 28 No. 32-45
4 Colombia		Cundinamarca		Guatavita	Carrera 1 No. 5-26
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)					
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en hoja de información complementaria.					
8	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO				
APELLIDOS		NOMBRES		IDENTIFICACIÓN	
Camacho Castellanos		Laura Victoria		C.C. 41.951.272 T.P. 136.043	
DIRECCIÓN		Calle 44 N° 45 – 67. Bloque C, Módulo 6. Ofc. 602		No. TELÉFONO	3165000 Ext 10997
CIUDAD		Bogotá		CORREO ELECTRÓNICO	lauracamachoc28@gmail.com
PAÍS		Colombia		No. RADICACIÓN O PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
9	DECLARACION(ES) DE PRIORIDAD ☐ SI ☒ NO				
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS		(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1.					
2.					
3.					

10	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina. ☐ SI ☒ NO Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado o número de registro.			
12	PARA PUBLICAR A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN O DE LA PRIORIDAD INVOCADA:		
Si es Patente de Invención ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☒ 18 meses ☐ Otro Cual:		Si es Patente de Modelo de Utilidad ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☐ Otro Cual:	
13	RESUMEN		
Se depositaron películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO x N y) sobre la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI 316L y vidrio por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva con un espesor entre 700 a 2100 nm bajo diferentes condiciones de depósito a partir de un blanco bimetalico precursor de níquel y cobre a unas condiciones especificas como: presión base, presión de trabajo, flujo de argón, flujo de oxígeno, flujo de nitrógeno, potencia del blanco precursor de Ni-Cu, distancia blanco-sustrato y tiempo de depósito. Las películas fueron caracterizadas y se llevó a cabo con ellas un estudio preliminar de biocompatibilidad con osteoblastos de ratón (línea celular C57BL/6), tratamiento hidrotérmico para la formación de hidroxiapatita y determinación de la velocidad de liberación de ion Ni 2+ bajo condiciones fisiológicas simuladas por voltametría de redisolución catódica adsortiva. Finalmente, las películas de NiCuO x N y fueron caracterizadas por sus propiedades ópticas con base en los espectros de transmitancia y reflectancia haciendo uso del método de Swanepoel, Wemple-DiDomenico y el modelo de Tauc.			
14	FIGURA CARACTERISTICA		
 (a)  (b)			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha

16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL <i>Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)</i>	
<u>Laura V Comacho</u>		
17	DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD	
Documentación Técnica 1. ☒ Descripción N° de folios: 25 2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15 3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 13 4. ☒ Resumen. 5. ☐ Documento de Prioridad. 6. ☐ Traducción del documento de prioridad. 7. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso. 8. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso. 9. ☐ Arte final 12 x 12. 10. ☐ Anexo formato digital.		Documentación Jurídica 11. ☐ Poderes, si fuera el caso. 12. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante. 13. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, si fuera el caso. 14. ☐ Copia de la licencia o autorización de conocimientos tradicionales, o Certificado o número de registro, si fuera el caso. 15. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. 16. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad. 17. ☒ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.

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; Pohreluk, 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 LaTaON_2 (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 TiO_2 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* Cu_3N 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 Ni_3N 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 Cu_3N 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 (Ni_3N) 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}72_{250}$ 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 (1) de acero inoxidable AISI 316L son dispuestos en el portamuestras (2) 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 (1) 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 (1) y los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}18_{433}72_{250}$ (2) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-}10_{433}72_{250}$ (3) 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 10_{433}90_{250}$ 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 10_{433}90_{250}$ en el tiempo $t=192$ h.

La Figura 11 muestra el espectro de transmitancia de los productos $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{200}$, $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{250}$ y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{300}$ 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{300}$ (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 $(\alpha h\nu)^2$ 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{200}$ (N4W200), $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{250}$ (N4W250) y $\text{NiCuO}_x\text{N}_y - 4_{573}14_{300}$ (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.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

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 turbo molecular 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°C/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 -10₄₃₃72₂₅₀ (cuyas condiciones de

depósito se mencionan más adelante) obtenidos en la presente invención, donde (1) corresponde al sustrato de acero inoxidable AISI 316L y (2) 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 (1) de acero inoxidable AISI 316L, un portamuestras (2), 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 Material	Composición de Ni (%)	Flujo N_2 (sccm)	Temperatura (K)	Potencia (W)
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{433}\text{90}_{250}$	90	10	433	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-18}_{433}\text{90}_{250}$	90	18	433	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-18}_{573}\text{90}_{250}$	90	18	573	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-18}_{573}\text{72}_{250}$	72	18	573	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-18}_{433}\text{72}_{250}$	72	18	433	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{433}\text{72}_{250}$	72	10	433	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{573}\text{90}_{250}$	90	10	573	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{200}$	14	4	573	200
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$	14	4	573	250
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{300}$	14	4	573	300
$\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{323}\text{72}_{350}$	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 $\text{K}\alpha$ de Cu. La morfología de la superficie así como una medida semi-cuantitativa de su composición de Cu y Ni se analizó por microscopía 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 (2) y NiCuO_xN_y -10₄₃₃72₂₅₀ (3). 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 espectroscopia 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 1 min 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 Ni2p_{3/2} y 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 Cu 2p_{3/2} y a 952.33 eV para 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® (DMEM, Thermo Fisher Scientist, USA) al 10 % v/v en suero fetal bovino (SFB), ácido ascórbico 50 $\mu\text{g/mL}$, β -glicerofosfato 10 mM y Clavamox® 1x 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 μ L 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 $\mu\text{g/mL}$ 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 / cm^2 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_xN_y -10 ₄₃₃ 90 ₂₅₀	BC
NiCuO_xN_y -18 ₄₃₃ 90 ₂₅₀	CT
NiCuO_xN_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 microscopia 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 (VRCAAdOC) 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_o) 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 $(h\nu)^2$, 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 $(h\nu)^2 = 0$ 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 +/- 0.004	$d(\mu m)$ +/- 0.5 μm	α (cm^{-1})	$k \times 10^{-5}$	σ (s^{-1}) $\times 10^{14}$	D_{opt}
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 $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{200}$ (N4W200), $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{250}$ (N4W250) y $NiCuO_xN_y-4_{573}14_{300}$ (N4W300).

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
$NiCuO_xN_y-4_{573}14_{200}$	1.100	0.77	2.186	331
$NiCuO_xN_y-4_{573}14_{250}$	0.923	1.89	1,993	481
$NiCuO_xN_y-4_{573}14_{300}$	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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{323}\text{72}_{350}$) 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-18}_{433}\text{72}_{250}$. 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{573}\text{90}_{250}$. 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 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-10}_{433}\text{72}_{250}$. 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 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 $\text{NiCuO}_x\text{N}_y\text{-4}_{573}\text{14}_{250}$. 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.

REIVINDICACIONES:

Se reivindica

1. Una película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre CARACTERIZADA POR estar compuesta por los elementos metálicos de transición níquel y cobre dispuestos en una disolución sólida, en donde el Ni y Cu forman 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 $0.25 \leq x \leq 1.0$, $0.5 \leq y \leq 0.8$.
3. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de acuerdo con la reivindicación 1 y 2, CARACTERIZADA PORQUE se deposita en forma de recubrimiento cerámico con un espesor entre 700 y 2100 nm sobre un sustrato sólido de acero inoxidable AISI 316L y/o vidrio, por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva.
4. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de las reivindicaciones 1 a 3 CARACTERIZADA PORQUE se dispone sobre un sustrato sólido 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, tensoactivo e isopropanol.
 - c. Introducción del sustrato de la etapa b) en la cámara de vacío de un reactor PVD-Magnetron Sputtering RF.
 - d. Inyección en la cámara de vacío de un gas inerte y dos gases reactivos.
 - e. Activación de una fuente de radiofrecuencia y de un magnetrón situado en el interior de la cámara de vacío sobre el cual se encuentra el cátodo o blanco que contiene los elementos metálicos del material 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE el gas inerte es argón y el flujo de este gas en la cámara de vacío está comprendido entre 18.0 y 22.0 sccm.
6. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE los gases reactivos son oxígeno y nitrógeno, donde el flujo de oxígeno se mantiene constante en 2.00 sccm y el de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm.

7. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA POR QUE el blanco o cátodo es de níquel (99.9% en pureza) y cobre (99.9% en pureza) con composición de níquel entre 14% y 90% en peso.
8. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA POR QUE la temperatura del sustrato durante el depósito se encuentra entre 323 K y 573 K.
9. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA 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 contante de 60 minutos.
10. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicación 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicaciones 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes 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. La película delgada de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) de la reivindicaciones 4 CARACTERIZADA PORQUE a las siguientes condiciones de operación: flujo de nitrógeno entre 4.00 y 18.0 sccm, composición del blanco bimetálico 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.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

29
30

RECIBO DE CAJA

No. 17 - 0057986

Bogotá ½ D.C., Julio 25 de 2017 - 09:29:47

RECIBIDO DE : UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

NI 899.999.063

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	846442505	24/07/2017	946.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	86.000.00	86.000.00
			\$86.000.00

SON: **OCHENTA Y SEIS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007378 Folios :31
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-07-25 16:7:40
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá ½, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Julio 25 de 2017 - 09:29:48

30

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -

30
31

RECIBO DE CAJA

No. 17 - 0057991

Bogotá 1/2 D.C., Julio 25 de 2017 - 09:29:47

RECIBIDO DE : UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

NI 899.999.063

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	846442505	24/07/2017	946.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNITARIO	Vr.CONCEPTO
5 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	43.000.00	215.000.00
			\$215.000.00

SON: **DOSCIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

Superintendencia de Industria y Comercio



Radicado: NC2017/0007378 Folios : 31
Dependencia: 2020 Fecha: 2017-07-25 16:7:40
Tipo aplicación: Solicitud de Patente

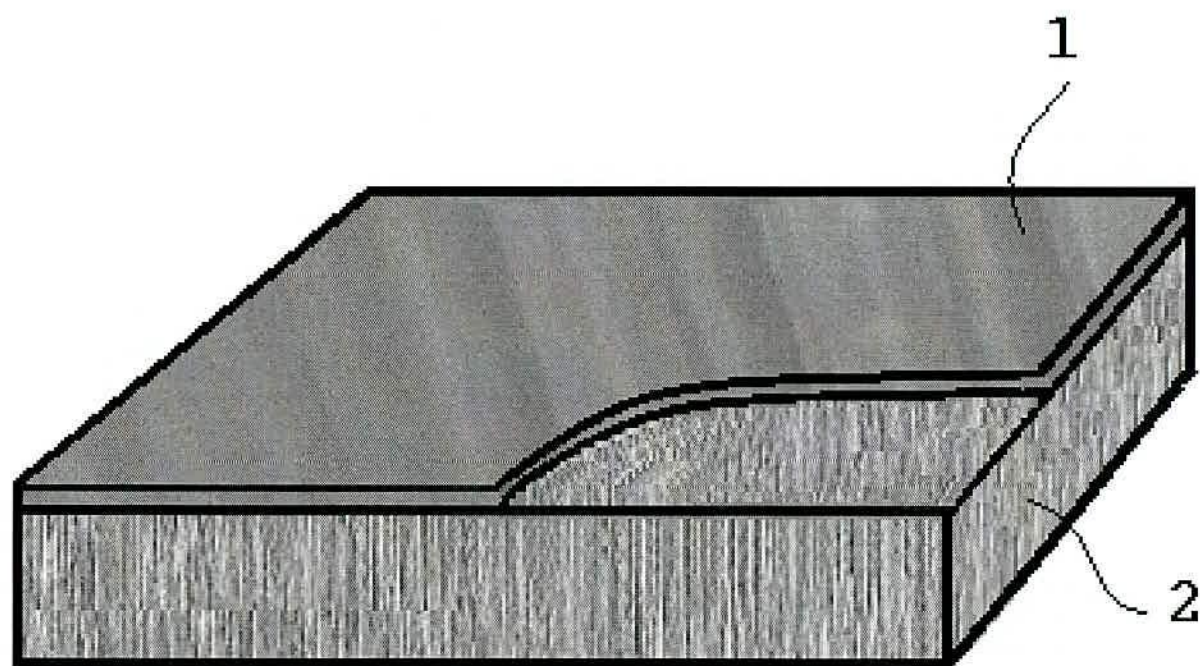
Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá 1/2 D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

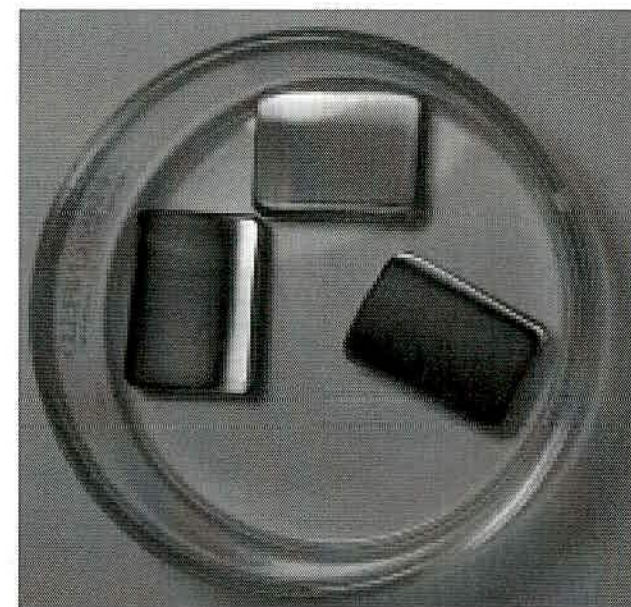
Julio 25 de 2017 - 09:29:48

31

ANEXOS



(a)



(b)

Figura 1.

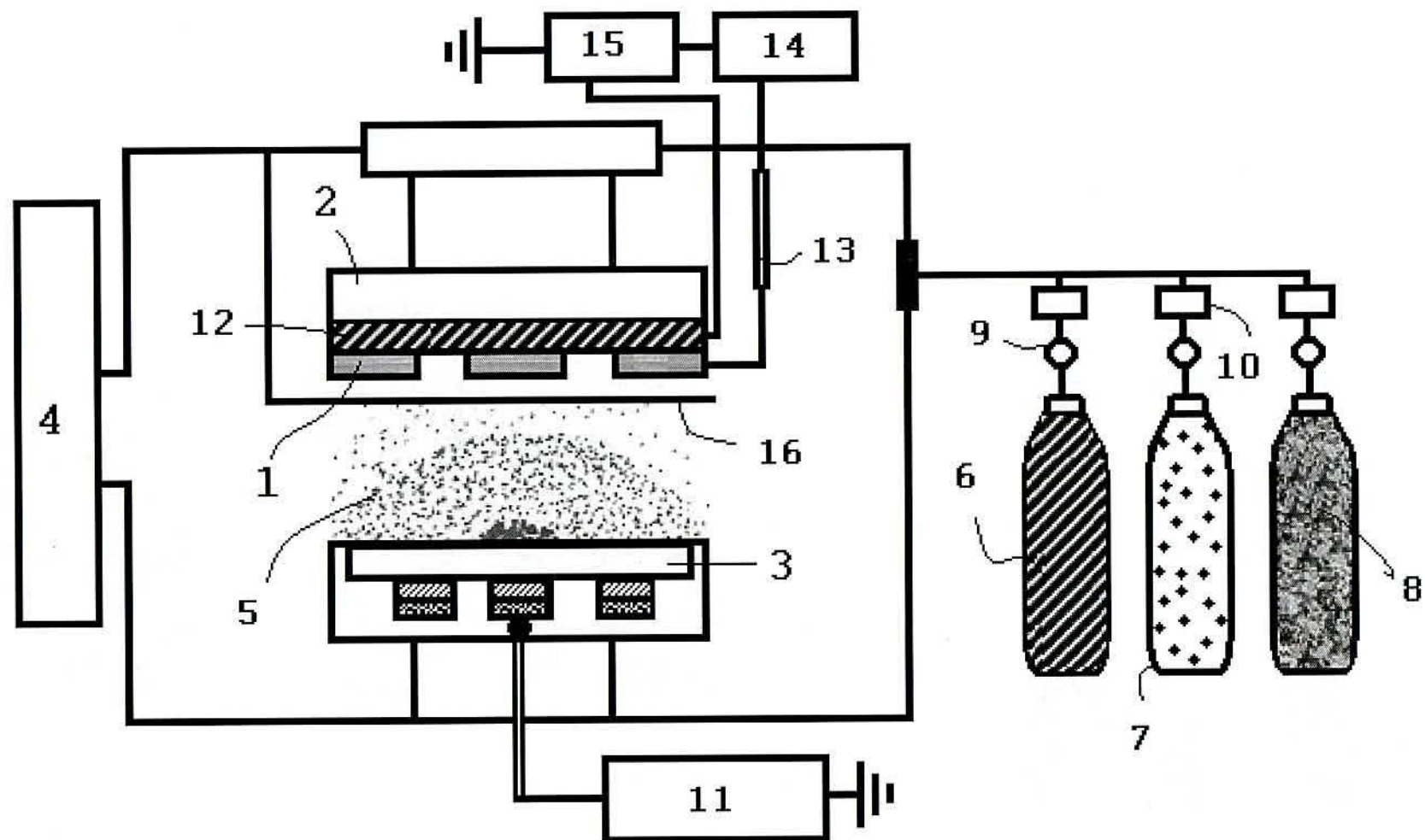


Figura 2.

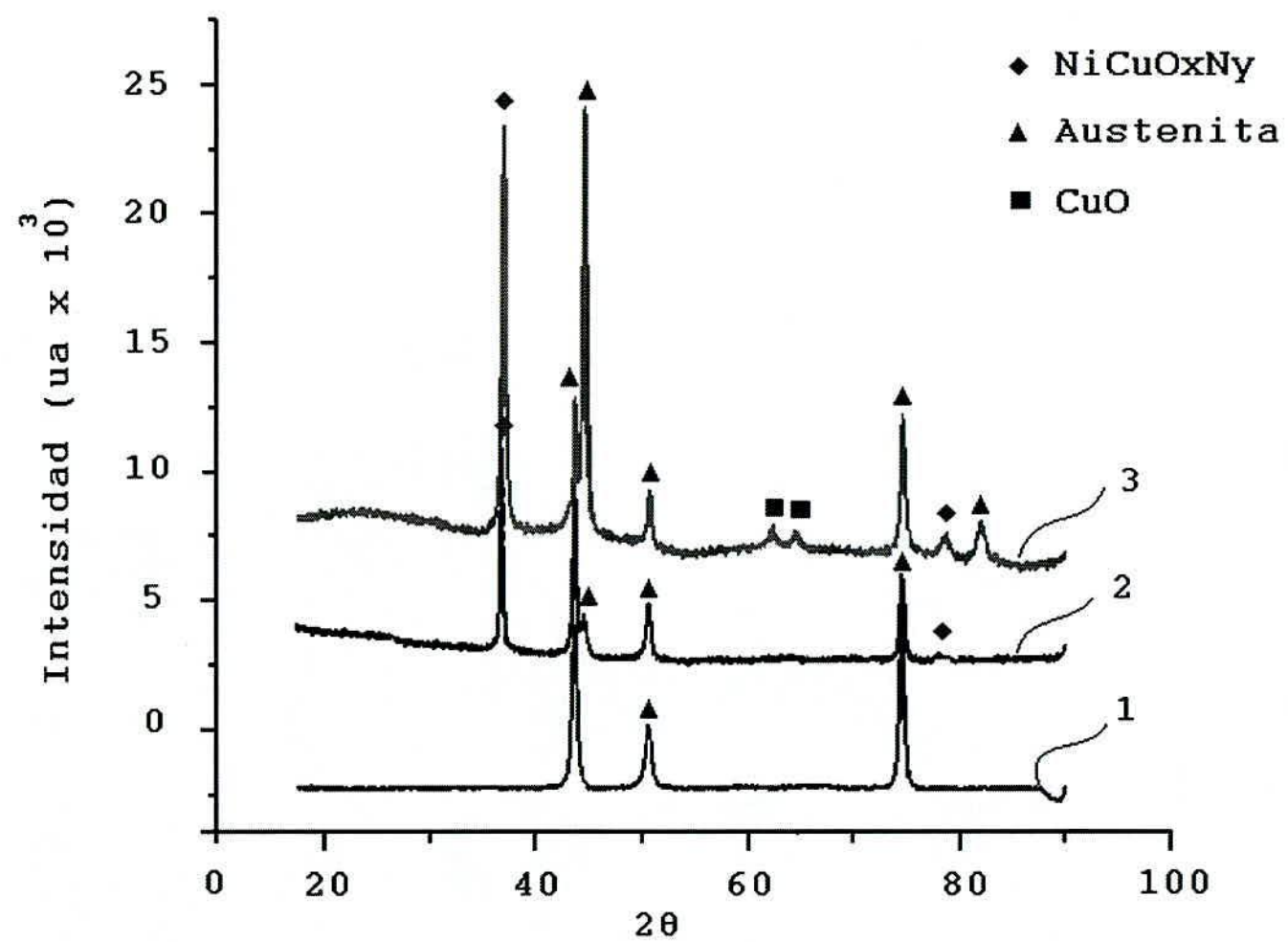


Figura 3.



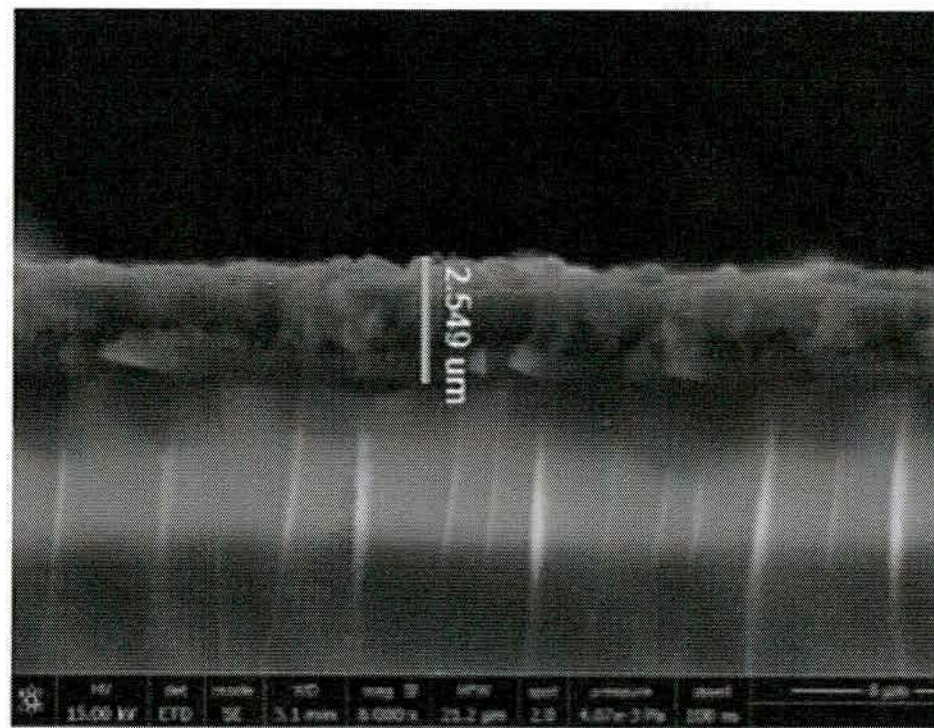
(a)



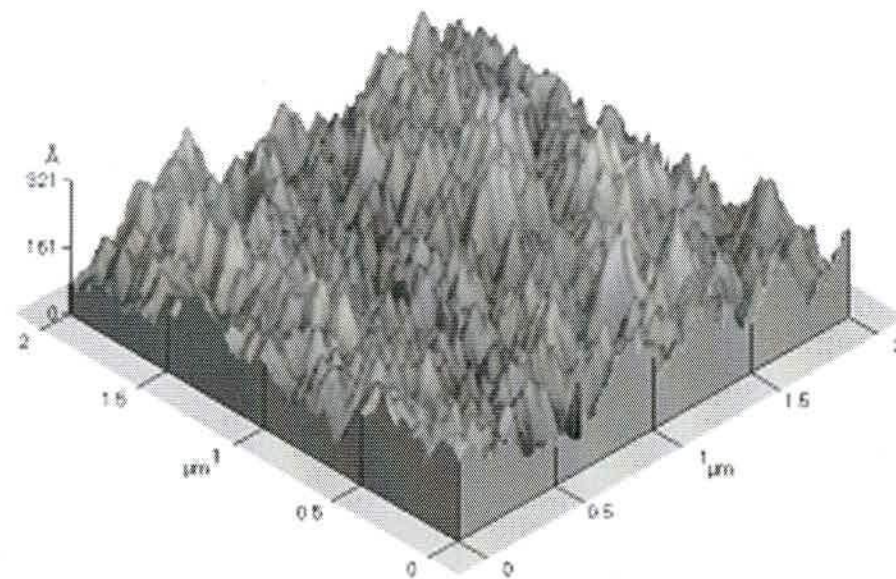
(b)

Figura 4.

15
16



(a)



(b)

Figura 5.

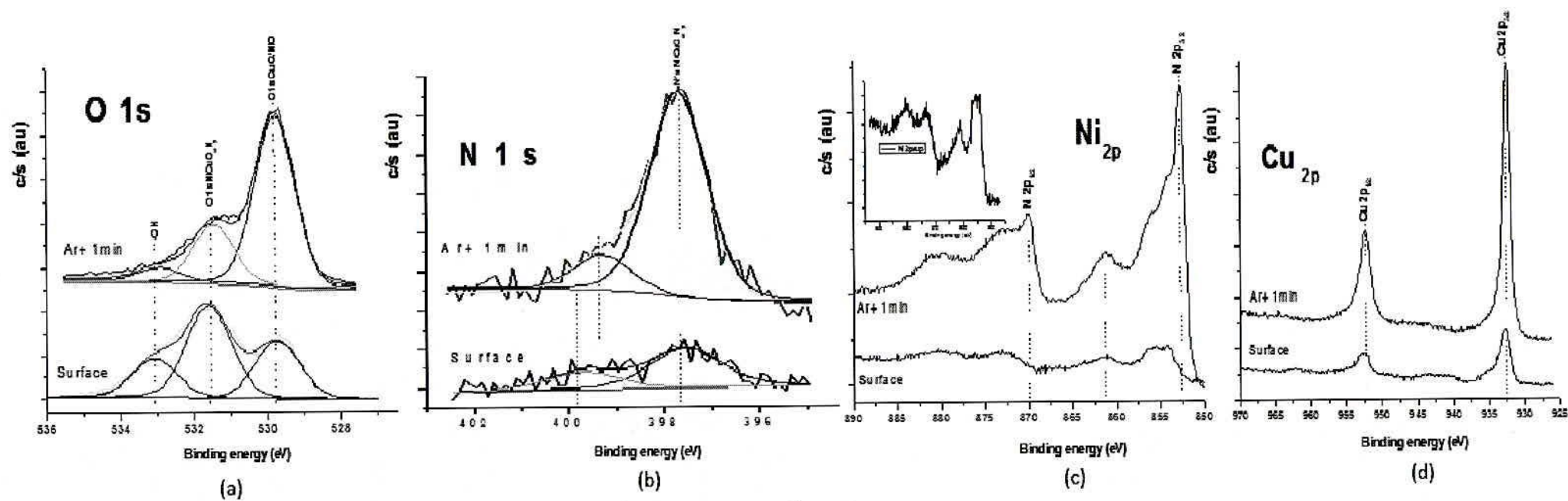
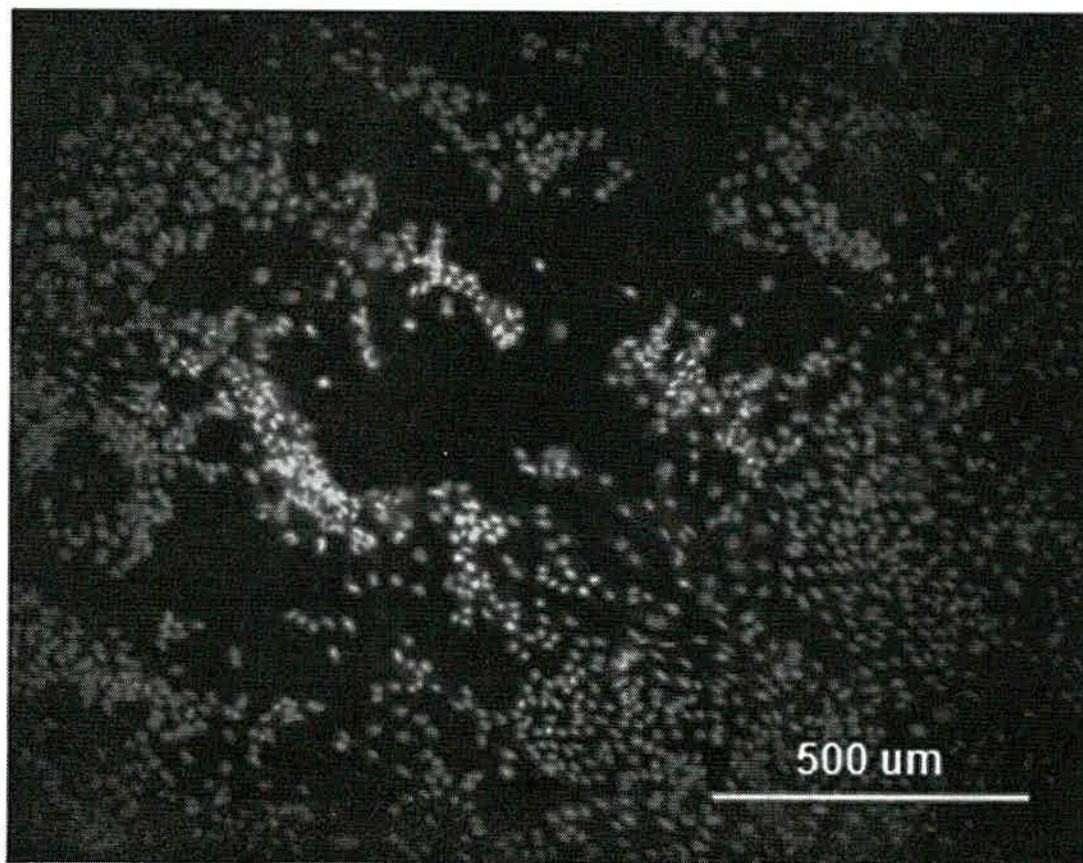


Figura 6.

16
17



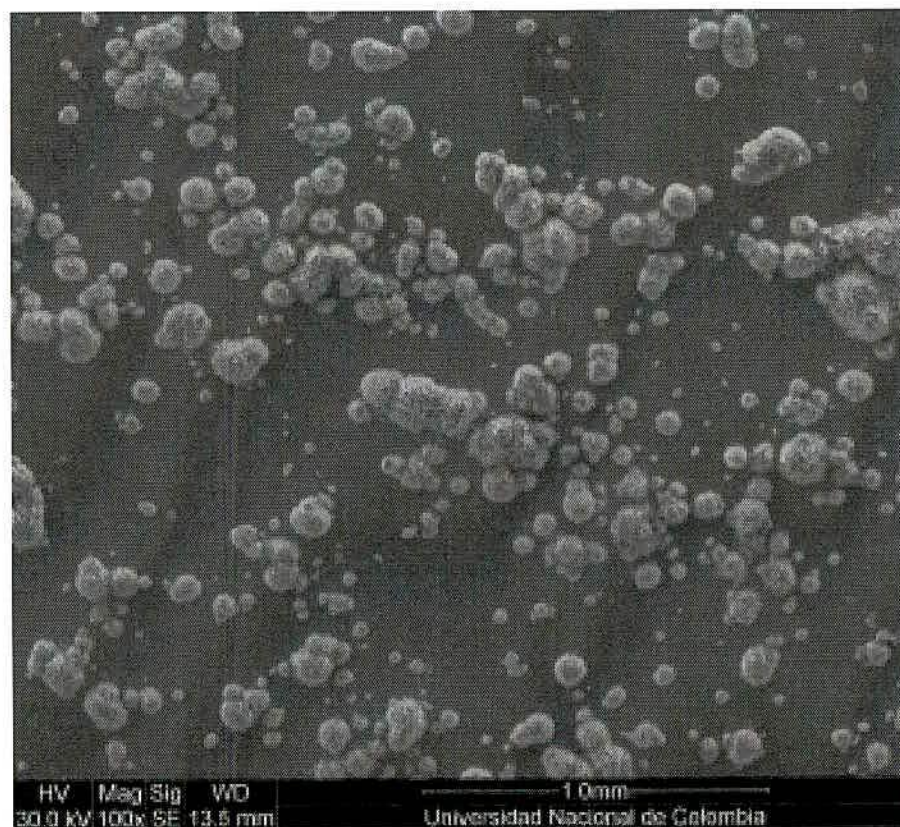
(a)



(b)

Figura 7.

17



(a)



(b)

Figura 8.

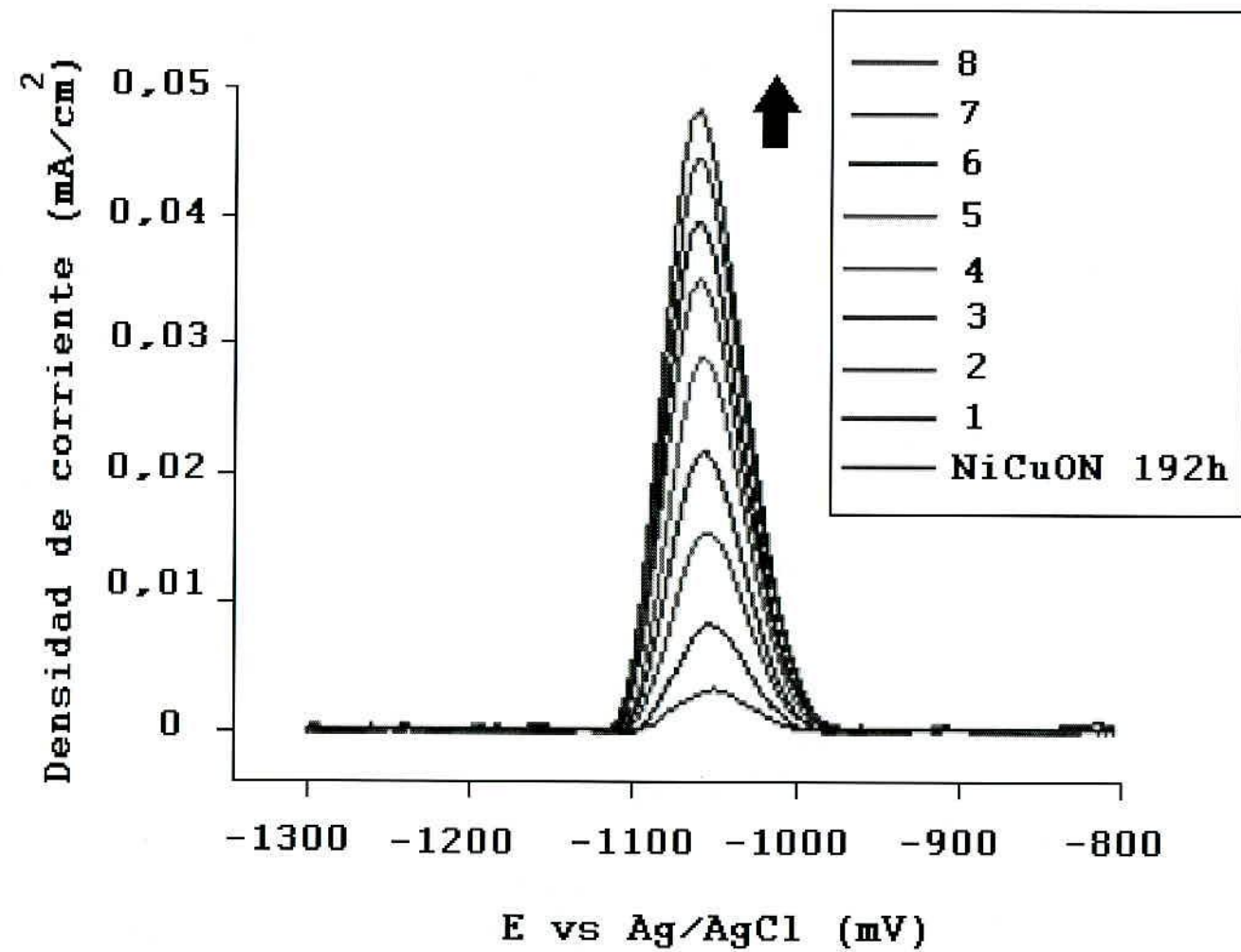


Figura 9.

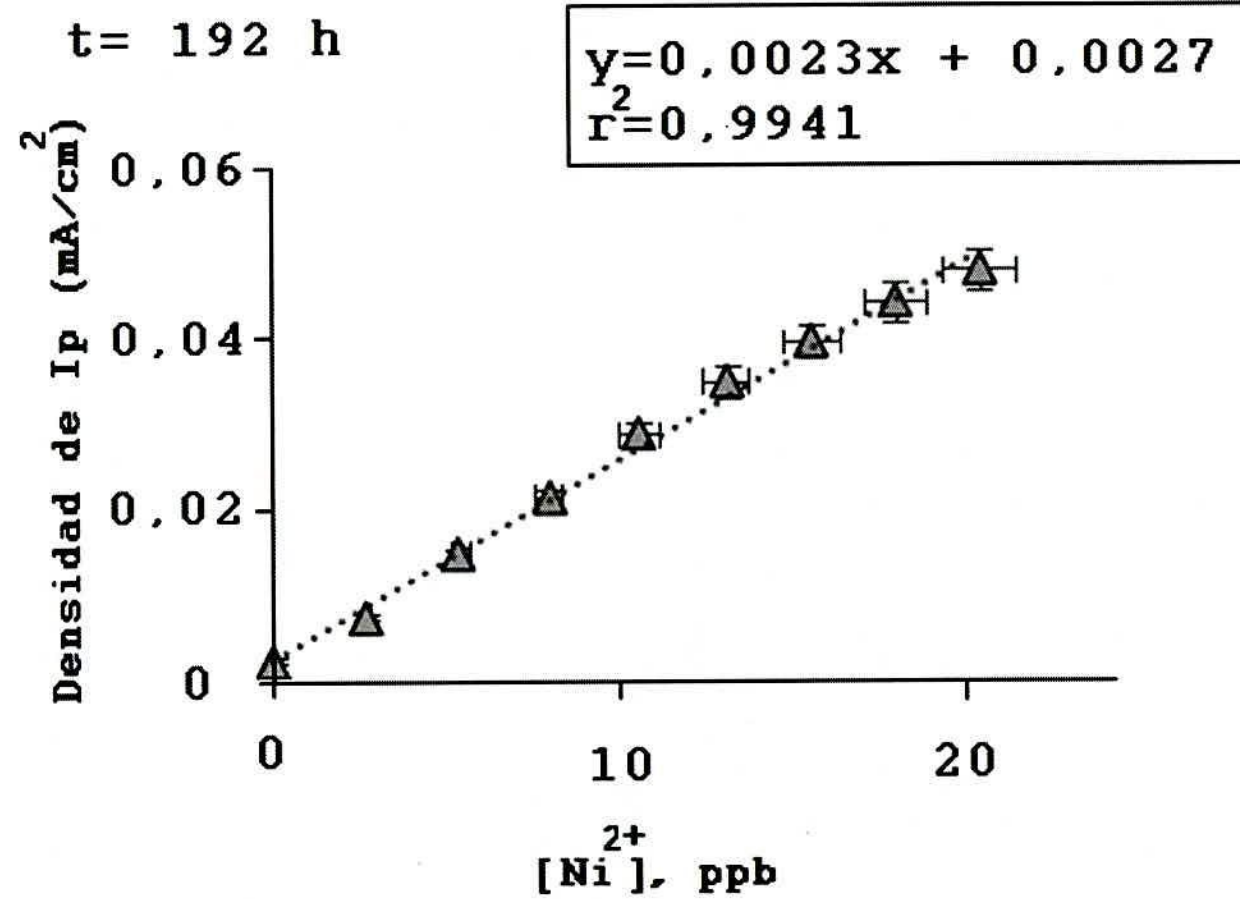


Figura 10.

18
19

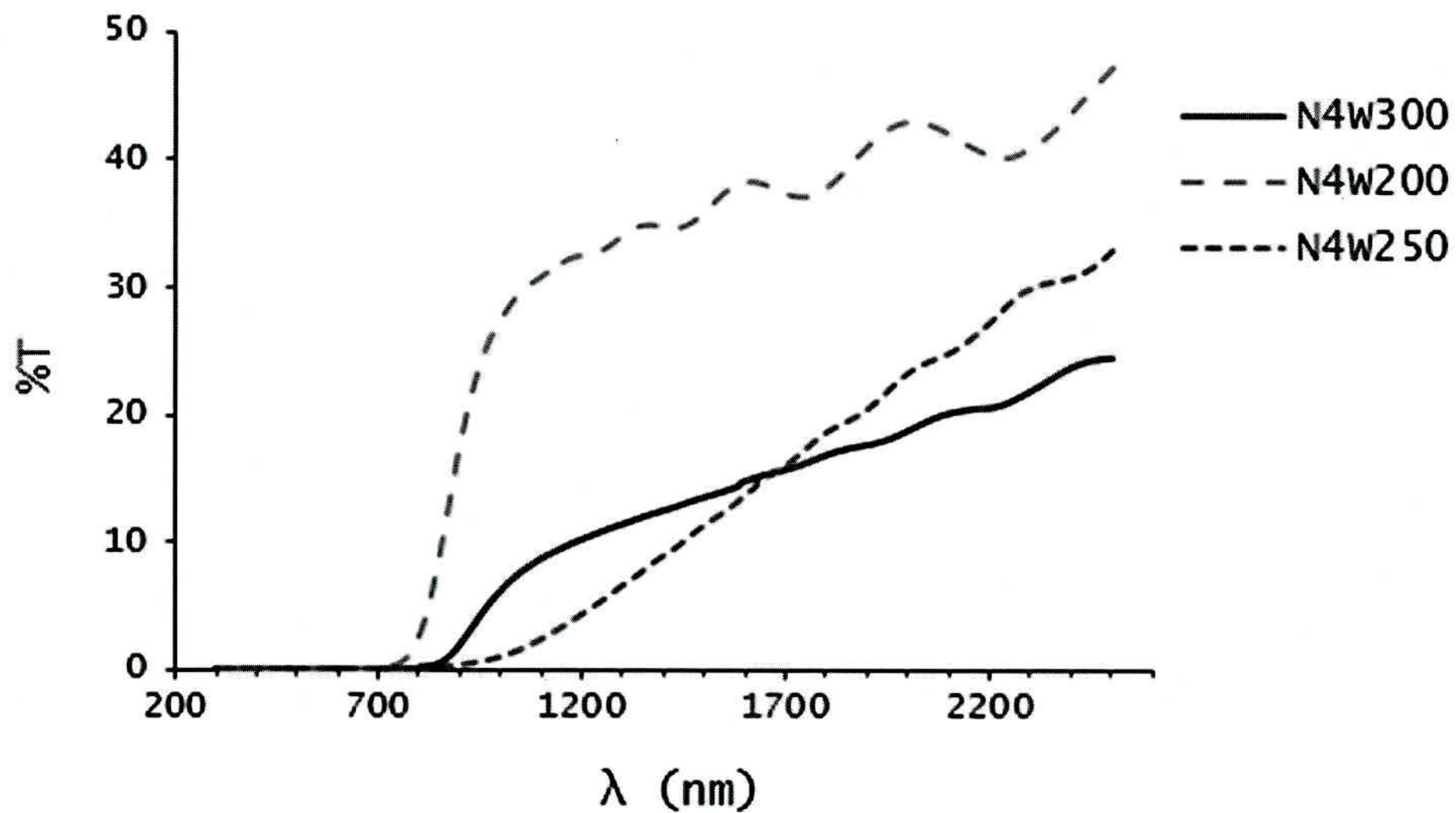


Figura 11.

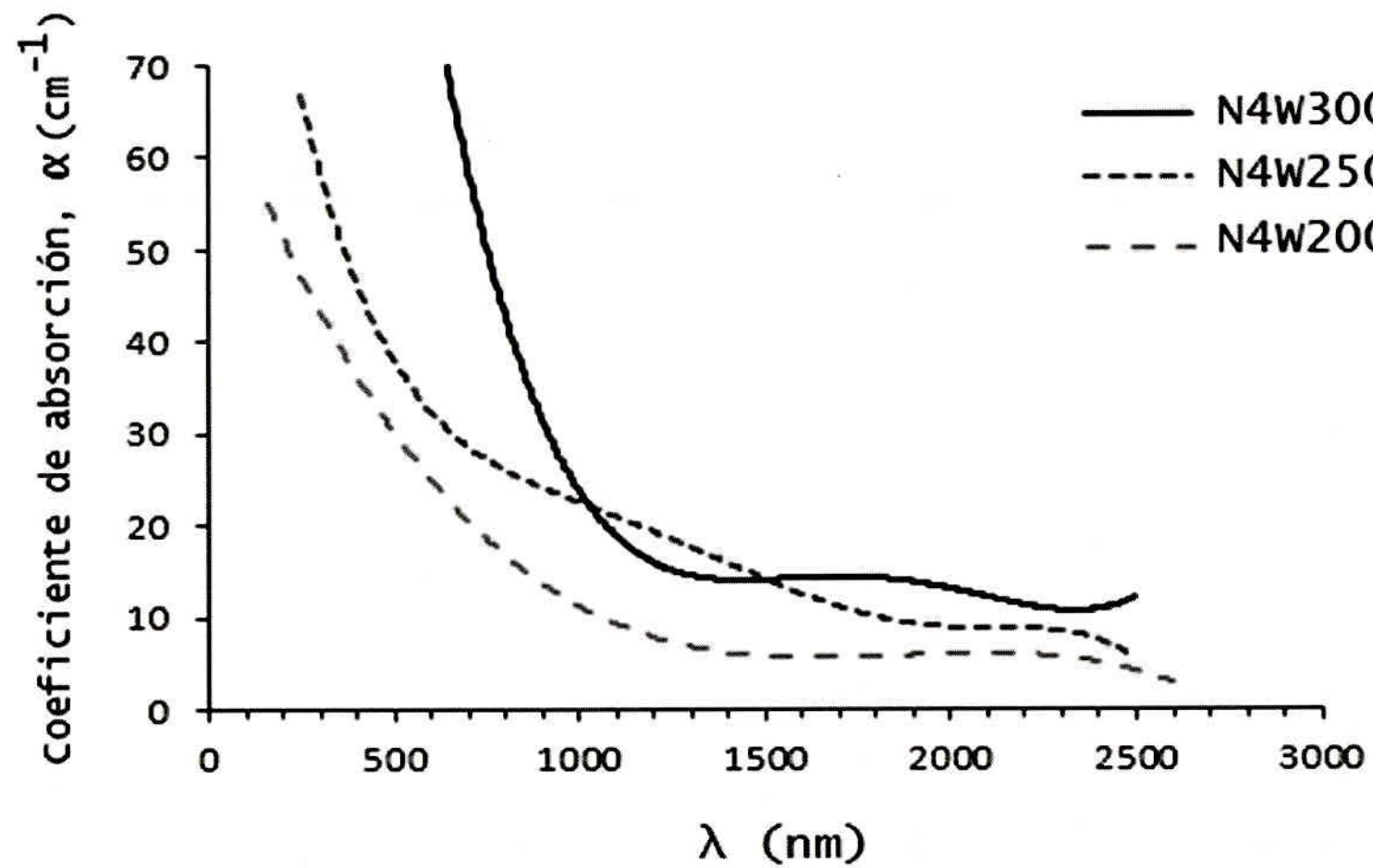


Figura 12.

19
20

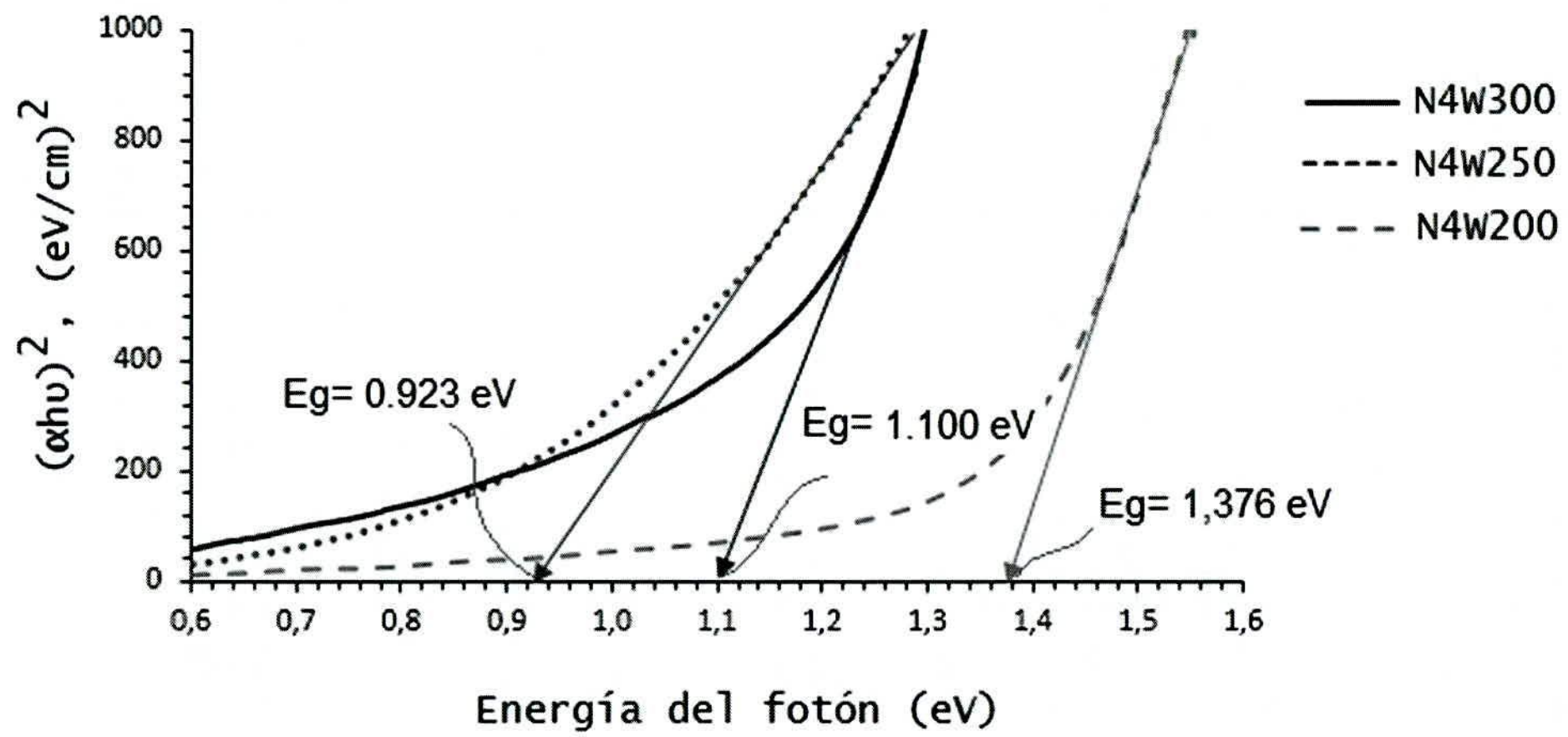


Figura 13.

BIBLIOGRAFIA

- Aguiar, R., Logvinovich, D., Weidenkaff, A., Rachel, A., Reller, A. & Ebbinhaus, S. (2008). The vast colour spectrum of ternary metal oxynitride pigments. *Dyes and pigments*, 76(1) 70-75.
- Ahmed, M. & XinXin, G. (2016) A review of metal oxynitrides for photocatalyst. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(5) 578-590. Doi: 10.1039/C5QI002021Z.
- Ai, L., Fang, G., Yuan, L., Liu, N., Wang, M., Li, C., Zhang, Q., Li, J. & Zhao, X. (2008). Influence of substrate temperature on electrical and optical properties of p-type semitransparent conductive nickel oxide thin films deposited by radio frequency sputtering, *Applied Surface Science*, 254(1) 2401-05.
- Aiken, Z., Hyett, G., Dunnill, C., Wilson, M., Pratten, J. and Parkin, I. P. (2010) Antimicrobial Activity in Thin Films of Pseudobrookite-Structured Titanium Oxynitride under UV Irradiation Observed for *Escherichia coli*. *Chemical Vapor Deposition*, 16: 19-22. Doi: 10.1002/cvde.200904285.
- Al-kuhaili, M. (2008). Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu_2O), *Vacuum*, 82(1) 623-29.
- Aroutiounian, V., Martirosyan, K. & Soukiassian, P. (2006) Almost zero reflectance of a silicon oxynitride/porous silicon double layer antireflection coating for silicon photovoltaic cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(8) 1623.
- Balaceanu, M., Braic, V., Braic, M. & Kiss, A. (2008). Structural, mechanical and corrosion properties of TiOxNy/ZrOxNy multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*, 202 (1), 2384-88.
- Balogun, M., Zeng, Y., Qiu, W., Onasanya, A., Olaniyi, T. & Tong, Y. (2015). Three-dimensional nickel nitride (Ni_3N) nanosheets: Free standing and flexible electrode for lithium ion batteries and supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 137 (12) 4119-25. Doi: 10.1021/ja5119495.
- Bhattacharyya, S., Gayen, R., Paul, R. & Pal, K. (2009). Determination of optical constants of thin films from transmittance trace, *Thin Solid Films*, 517(1) 5530-36.
- Bianchi, M., Gambardella, A., Berni, M., Panseri, S., Montesi, M., Lopomo N., Tampieri, A., Marcacci, M. & Russo, A. (2016). Surface morphology, tribological properties and in vitro biocompatibility of nanostructured zirconia thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 27(5) 96. Doi: 10.1007/s10856-016-5707-4.
- Boukrouh, S., Kerdoud, D., Medjani, F., Segni, R. & Kezai, T. (2012). Reactive sputtering DC magnetron-deposited TiO_2 thin films intended for photoelectrolysis of water for hydrogen production, *International Conference on Renewable Energies for Developing Countries (REDEC)*, Beirut. Pp. 1-4. Doi: 10.1109/REDEC.2012.6416705.
- Buecker, P., Gebhardt, M. & Weber, K. (2016). *Osteosarcoma: a detailed review*. Recuperado de: http://sarcomahelp.org/osteosarcoma.html?tpm=1_2
- Caglar, M., Caglar, Y. & Ilcan, S. (2006). The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8(4) 1410-13.
- Callegari, A., Gribelyuk, M., Narayanan, V., Paruchuri, V. & Zafar, S. Metal oxynitride as a pFET material, US. 7776701B2. (US Cl. 438/287; Int. Cl. H01L 21/336), **Aug. 17, 2010**, Appl. No. 12/190, 129, Aug. 12, 2008.

- Carvalho, P., Borges, J., Rodriguez, M., Barradas, N., Alves, E., Espinos, J., González-Elípe, J., Cunha, L., Marques, L., Vasilevskiy, M. & Vaz, F. (2015). Optical properties of zirconium oxynitride films: The effect of composition, electronic and crystalline structures. *Applied Surface Science*, 358(1) 660-9.
- Caskey, C., Richards, R., Ginley, D. & Zakutayev, A. (2014). Thin film synthesis and properties of copper nitride: a metastable semiconductor, *Materials Horizons*, 1 (1) 424-30. DOI: 10.1039/c4mh00049h.
- Chang, Y., Huang, H., Lai, C., Hsu, J., Shieh, T., Wu, A. & Chen, C. (2013) Analyses of Antibacterial Activity and Cell Compatibility of Titanium Coated with a Zr-C-N Film. *PLoS One*, 8(2) e56771. Doi: 10.1371/journal.pone.0056771.
- Chang, H., Chen, W., Chiang, H., Chen, C., Liao, K. & Xiong, X. Coated article and method for making the same, US 2010183766A1 (Int. Cl. C23C14/35, B32B9/00), **Jul. 19, 2012**, Appl. No. 13/169, 751, Jun. 27, 2011.
- Clavijo, D., Alfonso, J., Cardozo, C., Casadiego, C. & Perea, A. (2010) *Hacia una nueva generación de biomateriales*. Primera parte, 24(3) 168-77.
- Cubillos, G., Bethencourt, M. & Olaya, J. (2015) Corrosion resistance of zirconium oxynitride coatings deposited via DC unbalanced magnetron sputtering and spray pyrolysis-nitriding. *Applied Surface Science*, 327(1) 288-295. Doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.168.
- Cubillos, G., Olaya, J., Clavijo, D., Alfonso, J., Bethencourt, M. (2013) Corrosion resistance and biocompatibility of zirconium oxynitride thin film growth by RF sputtering, *Revista Mexicana de Física*, 58(4) 328-34
- Domen, K., Hara, M. & Nomura, J. Photocatalyst made of metal oxynitride having responsibility of visible light, US 6878666B2. (US. Cl. 502/200, Int. Cl. B01J 2724) **Apr. 12, 2005**, Appl. No. 10/110, 675, Jul 11, 2001.
- Du, Y., Huang, R., Song, R., Ma, L., Liu, C., Li, C. & Cao, Z. (2007). Effect of oxygen inclusion on microstructure and thermal stability of copper nitride thin films, *Journal of Materials Research Society*, 22 (11) 3052-57.
- Dunn, A., Buffa, E., Hanshaw, D. & Farrell, M. (2012) Osteosarcoma at the site of titanium orthopaedic implants in a dog, *Australian Veterinary Journal*, 90(2) 39-43.
- Ellenrieder, M., Haenle, M., Lenz, R., Bader, R., & Mittelmeier, W. (2011). Titanium-copper-nitride coated spacers for two-stage revision of infected total hip endoprostheses. *GMS Krankenhaushygiene Interdisziplinär*, 6 (1), Doc16. Doi: <http://doi.org/10.3205/dgkh000173>.
- Escobar, A. (2012). Prótesis económicas gracias a la hidroxiapatita. *UN Periódico*, (Ed. 154). Universidad Nacional de Colombia.
- Evrard, L., Waroquier, D. & Parent, D. (2010). Allergies to dental metals. Titanium: A new allergen, *Revue médicale de Bruxelles*, 31(1) 44-9.
- Ferreira, M., Pereira, M., García, F., Sousa, J. & de Carvalho, G. (2003) Comparative study of metallic biomaterials toxicity: a histochemical and immunohistochemical demonstration in mouse spleen. *Journal of Trace Element in Medical Biology*, 17(1) 45-49.
- Fuertes, A. (2015). Metal oxynitride as emerging materials with photocatalytic and electronic properties. *Materials Horizons*, 2(1) 453-61.
- Gomaa, M., Boshta, M., Farag, B. & Osman, M. (2016). Structural and optical properties of nickel oxide thin films prepared by chemical bath deposition and spray pyrolysis techniques, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (1) 711-17.

- Hassanien, A. & Akl, A. (2015). Influence of composition on optical and dispersion parameters of thermally evaporated non-crystalline Cd₅₀S₅₀-xSex thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 648(1) 280-90.
- Hassanien, A., Aly, K. & Akl, A. (2016). Study of optical properties of thermally evaporated ZnSe thin films annealed at different pulsed laser powers, *Journal of Alloys and Compounds*, 685(1) 733-42.
- Hossaina, A., Al-Gaashani, R., Hamoudi, H., Al-Marri, M., Hussein, I., Belaidi, A., Merzougui, B., Alharbia, F. & Tabet, N. (2017). Controlled growth of Cu₂O thin films by electrodeposition approach, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 63(1) 203-11.
- Huang, C., Zhang, G., Chen, Z., Huang, X. & Shen, H. (2002). Calculation of the absorption coefficients of optical materials by measuring the transmissivities and refractive indices, *Optics and Laser Technology*, 34(1) 209-11.
- ISO 10993-5:2009 Biological Evaluation of Medical Devices. Part 5: Tests for In Vitro Cytotoxicity. International Organization for Standardization; Geneva, Switzerland: 2009.
- Jokanovic, V., Jokanovic, B., Izvonar, D. & Dacic, B. (2008). Thin films of SiO₂ and hydroxyapatite on titanium deposited by spray pyrolysis. *J Mater Sci Mater Med*, 19(5) 1871-9.
- Jouan, P., Tricoteaux, A. & Nicolas, N. (2006). Elaboration of nitride thin films by reactive sputtering. *Revista Escola de Minas*, 59(2), 225-232. Doi: <https://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672006000200013>.
- Kim, Y. & Wadley, H. (2008) Lithium phosphorous oxynitride films synthesized by a plasma-assisted directed vapor deposition approach. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 26(1) 174-183.
- Kumar, S., Murugesan, S., Suresh, S. & Raj, S. (2013). Nanostructured CuO thin films prepared through sputtering for solar selective absorbers, *Journal of Solar Energy*, vol 2013, article ID 147270. Doi: 10.1155/2013/147270.
- Lasater, Brian J. Material and method to prevent low temperature degradation of zirconia in biomedical implants, US 7037603B2. (U.S. Cl. 428/701), **May. 2, 2006**, Appl. No. 10/853,922, May. 25, 2004.
- Lee, E., Kim, T., Bendyad, A., Hur, J., Park, G. & Jeon, S. (2016) High mobility and high stability glassy metal oxynitride materials and devices. *Scientific Reports*, 6 (1) 23940. Doi: 10.1038/srep23940
- Li, T., Chung, C., Han, C., Hsieh, P., Chen, K. & Lin, J. (2014). Effects of prestrain applied to poly (ethylene terephthalate) substrate before coating of indium-tin-oxide film on film quality and optical, electrical and mechanical properties. *Ceramics International*, 40 (1-A) 591-603.
- Lim, J., Lee, S. & Yun, S. Solar cells, US 20120097227 A1. (Int. Cl. H01L 31/075) **Apr. 26, 2012**, Appl. No. 13/182, 850, Jul. 14, 2011.
- Liu, H., Zheng, W., Yan, X. & Feng, B. (2008). Studies on electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by reactive sputtering, *Journal of Alloys and Compounds*, 462(1) 356-61.
- Lu, Y., Le Paven-Thivet, C., Benzergha, R., Le Gendre, L., Sharaiha, A., Tessier, F. & Cheviré, F. (2013) Influence of the sputtering reactive gas on the oxide and oxynitride La-Ti-O-N deposition by RF magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 264(1) 533-537. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.059.
- Lu, Y., Huang, W., Yang, J. & Chuang, H. (2002). Properties of nickel oxide thin films deposited by RF reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 420-421 (1) 54-61.

21
22

- Lumey, M. & Dronskowski, R. (2006) Quantum chemical calculations of transition metal oxynitrides = Quantenchemische Rechnungen an Übergangsmetalloxidnitriden. (Doctoral Tesis), RWTH Aachen University, pp 1-104.
- Majeed, A., He, J., Jiao, L., Zhong, X., & Sheng, Z. (2015). Surface properties and biocompatibility of nanostructured TiO₂ film deposited by RF magnetron sputtering. *Nanoscale Research Letters*, 10(1) 56. <http://doi.org/10.1186/s11671-015-0732-7>.
- Marinescu, C., Sofronia, A., Anghel, E., Baies, R., Constantin, D., Seciu, A., Gingu, O. & Tanasescu, S. (2017). Microstructure, stability and biocompatibility of hydroxyapatite-titania nanocomposites formed by two step sintering process. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.01.019>.
- Maruyama, T. & Morishita, T. (1995). Copper nitride thin films prepared by radio-frequency reactive sputtering, *Journal of Applied Physics*, 78 (6) 4104. Doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.359868>.
- Mitran, V., Vasilescu, C., Drob, S., Osiceanu, P., Calderon-Moreno, J. M., Tabirca, M.-C., Cimpean, A. (2015). Biological Behaviour and Enhanced Anticorrosive Performance of the Nitrided Superelastic Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-0.5N Alloy. *BioMed Research International*, 2015, 261802. Doi: <http://doi.org/10.1155/2015/261802>.
- Musil, J., Baroch, P., Vlcék, J., Nam, K. & Han, J. (2005). Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, 475 (1) 208 – 218. Doi:10.1016/j.tsf.2004.07.041.
- Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O. & Planell, J. (2008) Biomaterials in orthopaedics: Review, *Journal of the Royal Society Interface*, 5(1) 1137-58. Doi:10.1098/rsif.2008.0151
- Nayan, N., Sahdan, M., Wei, L., Ahmad, M., Lias, J., Md Shakaff, A., Zakaria, A. & Mohd, A. (2016). Sputter deposition of cuprous and cupric oxide thin films monitored by optical emission spectroscopy for gas sensing applications, *Procedia Chemistry*, 20(1) 124-29.
- Ng, J., Chang, M., Yang, J., Lin, T., Lo, S., Yeh, C., Lin, H., Kao, J., Tu, Y., Lin, H., Peng, C., Jeng, P., Young, B. & Chuang, H. Self-aligned insulated film for high-k metal gate device, US 20130056837A1. (US Cl. 257,410, Int. Cl. H01L 29/772, 21/336, 21/28), **Mar. 7, 2013**, Appl. No. 13/244,365, Sep. 24, 2011.
- Norambuena, G., Patel, R., Karau, M., Wyles, C., Jannetto, P., Bennet, K., Hassen, A. & Sierra, R. (2016). Antibacterial and biocompatible titanium-copper oxide coating may be a potential strategy to reduce periprosthetic infection: an in vitro study, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 475 (3) 1-11.
- Ota, K., Kamiya, N., Mitsushima, S., Ishihara, A., Doumen, K. & Hara, M. Metal oxynitride electrode catalyst, US, 7670712B2. (US. Cl. 429/40) **Mar. 2, 2010**, Appl. No. 10/581, 210, Nov. 30, 2004.
- Parsapour, A., Khorasani, S. & Fathi, M. (2013). Corrosion behavior and biocompatibility of hydroxyapatite coating on H₂SO₄ passivated 316L SS for human body implant. *Acta Metallurgica Sinica*, 26 (4) 409-415. Doi: 10.1007/s40195-012-0212-3.
- Peng, D., Bai, X., Chen, B. (2006). Effect of copper ions implantation on corrosion behavior of zircaloy-2 in 1M H₂SO₄, *Materials Chemistry and Physics*, 98 (1) 337-43.
- Pichugina, V., Pustovalovaa, A., Konishcheva, M., Khlusova, I., Ivanovaa, N., Zhileia, S. & Gutorb, S. (2016). In-vitro Dissolution and Structural and Electrokinetic Characteristics of Titanium-Oxynitride Coatings Formed via Reactive Magnetron Sputtering, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 10(2) 282-91.
- Platzman, I., Brenner, R., Haick, H. & Tannenbaum, R. (2008). Oxidation of Polycrystalline Copper Thin Films at Ambient Conditions, *Journal of Physics and Chemistry C*, 112(1) 1101-08.

22

- Pohrelyuk, I., Fedirko, V., Tkachuk, O. & Proskurnyak, R. (2014) Corrosion Resistance of Titanium Alloys with Oxynitride Coatings in Concentrated Inorganic Acids. *Materials Science*, 50(2) 269-276. Doi: 10.1007/s11003-014-9717-4.
- Probst, J., Gbureck, U. & Thull, R. (2001). Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 148 (1) 226-33. Doi: 10.1016/S0257-8972(01)01357-3.
- Ramalingan, M., Haidar, Z., Ramakrishna, S., Kobayashi, H. & Haikel, Y. (2012) Integrated biomaterials in tissue engineering (1st Ed): Scrivener Publishing, pp 120-130.
- Rane, S. & Puri, V. (2002). Thin film, thick film microstrip band pass filter: a comparison and effect to bulk overlay, *Microelectronics Reliability*, 42(12) 1953-58.
- Ratner, B. (2004) Biomaterials science: An introduction to materials in medicine, (2nd Ed). Elsevier Academic Press, pp 67-173.
- Rim, Y., Ok, K., Yang, Y., Chen, H., Bae, S., Wang, C., Huang, Y., Park, J. & Yang, Y. (2016) Boosting responsivity of organic-metal oxynitride hybrid heterointerface phototransistor, *ACS Applied materials and interfaces*, 15(8) 14665-70. Doi: 10.1021/acsami.6b02814
- Sachtler, W., Dorgelo, G. (1965) The surface of copper-nickel alloy films I. work function and phase composition, *Journal of catalysis*, 4(6) 654-64.
- Sánchez, J., Bolarín, M., Torres, G., Cortes, C. & Betancourt, J. (2010) Mechanical alloying of biocompatible Co-28Cr-6Mo alloy. *Journal of materials Science. Materials in medicine*, 21(7) 2021-2026. Doi: 10.1007/s10856-010-4066-9.
- Santana, G., Melo, O., Aguilar-Hernández, J., Mendoza-Pérez, R., Monroy, M., Escamilla-Esquivel, A., López-López, M., Moure, F., Hernández, L. & Contreras-Puente, G. (2013) Photoluminescence Study of Gallium Nitride Thin Films Obtained by Infrared Close Space Vapor Transport. *Materials*, 6 (1) 1050-1060. Doi: 10.3390/ma6031050
- Santonen, T., Stockmann, H. & Zitting, A. (2010). *Review of toxicity of stainless steel*. Institute of occupational health, Helsinki: Finlandia. ISBN 978-952-261-039-3.
- Saravia, M. (2012) Sputter deposition of MgO thin films: The effect of cation substitution (Tesis doctoral), University Gent.
- Shaban, M., Zayed, M. & Ilican, S. (2017). Nanostructured ZnO thin films for self-cleaning applications, *RSC Advances*, 7(1) 617-31.
- Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, *Journal of Physics E: Science Instruments*, 16(1) 1214-22.
- Sowińska, M., Brizzi, S., Das, C., Kärkkäinen, I., Naumann, F., Gargouri, H., Henkel, K. & Schmeißer, D. (2016) Analysis of nitrogen species in titanium oxynitride ALD films, *Applied Surface Science*, 381(1) 42-47. Doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.096
- Stone, C. Oxynitride passivation of solar cell, US 20080251121 A1. (U.S. Cl. 136/256, Int. Cl. H01L 31/0216, 31/09) Oct. 16, 2008, Appl. No. 11/786,916, Apr. 12, 2007.
- Takata, T., Pan, C. & Domen, K. (2015) Recent progress in oxynitride photocatalyst for visible-light-driven water splitting. *Science and Technology of Advanced materials*, 16 (1) 033506.
- Torrell, M., Cunha, L., Cavaleiro, A., Alvares, E., Barradasc, N. & Vaza, F. (2010). Functional and optical properties of Au: TiO₂ nanocomposite films: The influence of thermal annealing, *Applied Surface Science*, 256(1) 6536-42.

- Tsilingiris, P. (2003). Comparative evaluation of the infrared transmission of polymer films, *Energy Conversion and Management*, 44(1) 2839-56.
- Tuwei, A., Ketui, D. & Njogu, S. (2016). Effects of Annealing and Oxygen/Nitrogen Ratio on Transmittance of Copper Oxynitride Thin Films, *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 5(1) 51-54. Doi: <http://dx.doi.org/10.18576/ijtfst/050108>.
- Vaz, F., Martin, N., Fenker, M. (2013) Metallic oxynitride thin films by reactive sputtering and related deposition methods: process, properties and applications, *Bentham Science Publishers*, pp 64-167.
- Vempaire, D., Miraglia, S., Sulpice, A., Ortega, L., Hlil, E., Fruchard, D. & Pelletier, J. (2004). Structure and magnetic properties of nickel nitride thin film synthesized by plasma-based ion implantation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272-276 (1) e843-e844.
- Wallace, R., Stoltz, R. & Wilk, G. Zirconium and/or hafnium oxynitride gate dielectric, US, 6291866B1. (US. Cl. 257/410), Sep. 18, 2001, Appl. No. 09/421,837, Oct. 20, 1999.
- Wierzchoń, T., Ulbin-Pokorska, I. & Sikorski, K. (2000) Corrosion resistance of chromium nitride and oxynitride layers produced under glow discharge conditions. *Surface and coatings Technology*, 30(2-3) 274-79. Doi: 10.1016/S0257-8972(00)00696-4
- Xi, Y., Huang, B., Djurišić, A., Chan, C., Leung, F., Chan, W. & Au, T. (2009). Electrodeposition for antibacterial nickel-oxide-based coatings, *Thin Solid Films*, 517 (24) 6527-30. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.018>.
- Yang, X., Li, C., Yang, B., Wang, W. & Qian, Y. (2004). Optical properties of titanium oxynitride nanocrystals synthesized via a thermal liquid-solid metathesis reaction, *Chemical Physics Letters*, 383(5-6) 502-6.
- Ye, Y. Thin film metal oxynitride semiconductors, US. 20090233424A1. (US Cl. 438/482; 204/192.25) Sep. 17, 2009, Appl. No. 12/049, 017, Mar. 14, 2008.
- Yue, G., Yan, P. Liu, J., Wang, M., Li, M. & Yuan, X. (2005). Copper nitride thin film prepared by reactive radiofrequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, 98 (103506) 1-7. Doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2132507>.
- Zakutayev, A. (2016) Design of nitride semiconductors for solar energy conversion. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(18) 6742-6754. Doi: 10.1039/C5TA09446A
- Zakutayev, A., Baranowski, L., Welch, A., Wolden, C. & Toberer, E. (2014). Comparison of Cu₂SnS₃ and CuSbS₂ as potential solar cell absorbers, *Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE 40th*, pp. 2436-2438.
- Zhang, Y. (2015). Thermal oxidation fabrication of NiO film for optoelectronic devices, *Applied Surface Science*, 344(1) 33-7.

RESUMEN

Se depositaron películas delgadas de oxinitruro binario de níquel-cobre (NiCuO_xN_y) sobre la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI 316L y vidrio por el método de pulverización catódica RF en fase reactiva con un espesor entre 700 a 2100 nm bajo diferentes condiciones de depósito a partir de un blanco bimetalico precursor de níquel y cobre a unas condiciones específicas como: presión base, presión de trabajo, flujo de argón, flujo de oxígeno, flujo de nitrógeno, potencia del blanco precursor de Ni-Cu, distancia blanco-sustrato y tiempo de depósito. Las películas fueron caracterizadas y se llevó a cabo con ellas un estudio preliminar de biocompatibilidad con osteoblastos de ratón (línea celular C57BL/6), tratamiento hidrotérmico para la formación de hidroxiapatita y determinación de la velocidad de liberación de ion Ni^{2+} bajo condiciones fisiológicas simuladas por voltametría de redisolución catódica adsorbtiva. Finalmente, las películas de NiCuO_xN_y fueron caracterizadas por sus propiedades ópticas con base en los espectros de transmitancia y reflectancia haciendo uso del método de Swanepoel, Wemple-DiDomenico y el modelo de Tauc.