UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

"ESTUDIO DE LA HEMOCOMPATIBILIDAD DE PELÍCULAS DE CN_x PRODUCIDAS POR ARCO PULSADO"

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Manizales

2009

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
SEDE MANIZALES

"ESTUDIO DE LA HEMOCOMPATIBILIDAD DE PELÍCULAS DE CN_x PRODUCIDAS POR ARCO PULSADO"

T E S I S

Para optar al título de Magíster en Ciencias Física

Presentado por:
Diana Shirley Galeano Osorio
Ingeniera Física

DIRECTOR: Pedro José Arango Arango

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Manizales

2009

A Dios infinitamente poderoso, por todo

A mis padres, quienes siempre me animaron en los momentos críticos e incentivaron mis deseos de seguir adelante depositando todo su confianza y orgullo en mí

A Santiago Vargas Giraldo, hombre que me incentivó en este proceso y quien me alentó para iniciar esta otra etapa profesional

A mis hermanos quienes me brindaron toda la ayuda que sólo unos buenos hermanos pueden dar

Al gran científico, maestro y amigo Alfonso Devia Cubillos, gracias a su pensamiento visionario y titánico no sólo este trabajo, si no muchos otros más, se pudieron y se podrán hacer realidad

A la profesora Elisabeth Restrepo Parra, quien me ayudó generosamente aportándome sus valiosos conocimientos

A todos los compañeros del Laboratorio de Física del Plasma los cuales son grandes participes en esta investigación

RESUMEN

Se depositaron películas de nitruro de carbono (CN_x) a través de la técnica de deposición física en fase vapor mediante arco pulsado variando la temperatura del sustrato y se investigó cómo este parámetro afectó la hemocompatibilidad de los recubrimientos. Para obtener criterios de compatibilidad con la sangre se realizaron pruebas *in vitro* de trombogenicidad, cuyos resultados fueron correlacionados con la microestructura y rugosidad de las películas obtenidas.

En la producción de estas películas se varió la temperatura del sustrato, obteniendo recubrimientos a T. ambiente, 100°C, 150°C y 200°C, dejando constantes parámetros como distancia interelectródica, voltaje, presión de trabajo y número de arcos.

Técnicas de análisis tales como espectrosocopías infrarroja y Raman visible, revelaron enlaces químicos entre el C y el N presentes en las películas amorfas, con estructuras tendientes a la formación de una estructura grafítica a medida que se incrementaba la temperatura del sustrato.

Sin embargo, a una temperatura crítica, 150°C, esta tendencia fue modificada, presentando una película con una estructura más amorfa, siendo ésta la más dura, 2.5±0,7 GPa y menos rugosa, 0,11±0,01 nm. La baja rugosidad y la estructura más amorfa que presentó este recubrimiento favoreció una mayor hemocompatibilidad, demostrándose además que la compatibilidad sanguínea de las películas de nitruro de carbono es afectada por una relación adecuada I_D/I_G o sp^3/sp^2 pero no por un contenido absoluto de enlaces sp^3 o sp^2.

ABSTRACT

Carbon nitride thin films were obtained through plasma assisted physical vapor deposition technique by pulsed arc, varying the substrate temperature and it was investigated how this parameter affected the hemocompatibility of the films. To obtain approaches of blood compatibility, *in vitro* thrombogenicity tests carried out whose results were correlated with the microestructure and roughness of the films obtained.

The substrate temperature was changed in the production of these films, obtaining coatings under different temperatures, room temperature, 100°C, 150°C and 200°C. Variables such interelectrodic distance, voltage, work pressure and number of arches, remained constant.

Infrared spectroscopy, visible Raman spectroscopy were used, and they revealed chemical bonding between C and N atoms in the amorphous thin films, moreover graphite-like structures as the substrate temperature was increased.

However, out a critical temperature, 150°C, this tendency broke, and the film was more amorphous. The latter coating was the hardest, 2,5±0,7 GPa, and showed the lowest roughness, 0,11±0.01 nm. This last characteristic favored a best hemocompatibility of the film. Also, it was demonstrated that the blood compatibility of carbon nitride films obtained were affected by the I_D/I_G or sp^3/sp^2 ratio, not by the absolute sp^3 or sp^2.

CONTENIDO

Resumen

Lista de figuras

Lista de tablas

Introducción 12

Referencias 14

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

1.1 Recubrimientos mediante capas delgadas 15

1.1.1 Deposición en Fase Vapor 16

CVD. 17

PVD. 17

Sputtering (Bombardeo Catódico). 18

Evaporación. 18

Evaporación por Arco. 19

1.2 Materiales Hemocompatibles 20

1.2.1 Nitruro de Carbono 24

1.2.2 Nitruro de Carbono como material hemocompatible 28

Referencias 30

CAPÍTULO 2 DETALLE EXPERIMENTAL

2.1 Sistema de Crecimiento de Películas de CNx 34

2.2 Sistema de Calentamiento del Sustrato 36

2.3 Crecimiento de Películas de CNx 37

2.4 Pruebas Hemocompatibles 39

2.5 Caracterización de las Películas de CNx 41
2.5.1 Espectroscopías Infrarroja y Raman 41
2.5.2 Microscopía de Barrido por Sonda (SPM) 45
2.5.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) 45
2.5.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) 49
Referencias 50

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

3.1 Espectroscopía Infrarroja (IR) 53
3.2 Análisis Raman 65
3.3 Microscopía de Barrido por Sonda (SPM) 79
3.4 Hemocompatiblidad de los recubrimientos de Nitruro de Carbono 85
Perspectivas 95
Referencias 97

CONCLUSIONES 101

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

Fig. 1-1 Técnicas para producción de capas delgadas vía Fase Vapor 18
Fig. 1-2 Diferentes posibles estructuras propuestas para C_3N_4 26
Fig. 1-3 Tasa de consumo de plaquetas en diferentes materiales 29
Fig. 1-4 Microesferas de CN_x obtenidas por J. Li 30

CAPÍTULO 2 DETALLE EXPERIMENTAL

Fig. 2-1 Esquema del sistema de deposición 34
Fig. 2-2 Fuente de potencia 35
Fig. 2-3 Esquema de las conexiones de la resistencia y termocupla. 36
Fig. 2-4 Vista interna de la centrifugadora con uno de los tubos en uno de sus compartimientos 40
Fig. 2-5 Componentes básicos de la sangre 40
Fig. 2-6 Procedimiento general para el estudio de la trombogenicidad de las películas de CN_x 41
Fig. 2-7 Relación de resonancia de Bohr 442
Fig. 2-8 Origen de la dispersión Raman 47
Fig. 2- 9 Esquema del funcionamiento del AFM 47
Fig. 2-10 Configuración de cantilever 48
Fig. 2-11 Modelo mecánico para AFM 49
Fig. 2-12 Esquema del SEM 49

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

Fig. 3-1 Espectros IR de las películas de CN_x obtenidas 53
Fig. 3-2 Ajuste para la película CN_x a temperatura ambiente en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR 55
Fig. 3-3 Ajuste para la película CN_x a 100°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} el espectro IR 55

Fig. 3-4 Ajuste para la película CN_x a 150°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR 56
Fig. 3-5 Ajuste para la película CN_x a 200°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR 56
Fig. 3-6 Ajuste para la película CN_x a temperatura ambiente en el rango 1850 cm^{-1} - 850 cm^{-1} en el espectro IR 58
Fig. 3-7 Ajuste para la película CN_x a 100°C en el rango 1850 cm-1 - 850 cm-1 en el espectro IR 59
Fig. 3-8 Ajuste para la película CN_x a 150°C en el rango 1850 cm-1 - 850 cm-1 en el espectro IR 59
Fig. 3-9 Ajuste para la película CN_x a 200°C en el rango 1850 cm-1 - 850 cm-1 en el espectro IR 60
Fig. 3-10 Medida de la intensidad de la concentración relativa c_{C-N} /$c_{C=N}$ 64
Fig. 3-11 Modos de oscilación de anillos embebidos para modos activos Raman para anillos aislados de 6 miembros 66
Fig. 3-12 Ajuste para la película CNx a temperatura ambiente en el rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman 67
Fig. 3-13 Ajuste para la película CNx a 100°C en el rango 1850-1000 cm-1 en el espectro Raman 67
Fig. 3-14 Ajuste para la película CNx a 150°C en el rango 1850-1000 cm-1 en el espectro Raman 68
Fig. 3-15 Ajuste para la película CNx 200°C en el rango 1850-1000 cm-1 en el espectro Raman 68
Fig. 3-16 Configuración posible del nitrógeno en las películas de CN_x T.ambiente, 100°C y 200°C 74
Fig. 3-17 Configuración posible del nitrógeno en las películas de CN_x depositada a 150°C 74
Fig. 3-18 Estiramientos en el anillo para enlaces C=C en el rango vibracional 1600±10 cm^{-1} 78
Fig. 3-19 Topografía de las películas deCN_x depositadas a diferentes temperaturas del sustrato 80
Fig. 3-20 Dependencia de la rugosidad y de la relación I_D/I_G en función de la temperatura del sustrato 82

Fig. 3-21 Imagen AFM donde se visualiza el área de indentación para determinar la nanodureza de la película depositada a 200°C 83
Fig. 3-22 Nanodureza de las películas de CN_x en función de la temperatura del sustrato 84
Fig. 3-23 Morfología de las plaquetas adheridas al acero 316L y a las películas de Nitruro de Carbono después de 2 horas de incubación 88
Fig. 3-24 Número de plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación 90
Fig. 3-25 Dependencia de la relación I_D/I_G y el número de plaquetas adheridas en función de la temperatura del sustrato 92
Fig. 3-26 Dependencia de la rugosidad y el número de plaquetas adheridas en función de la temperatura del sustrato 94

LISTA DE TABLAS

CAPÍTULO 1 GENERALIDADES

Tabla 1-1 Sectores tecnológicos usuarios de películas delgadas 16

CAPÍTULO 2 DETALLE EXPERIMENTAL

Tabla 2-1 Condiciones para el crecimiento de las películas de CN_x 38

CAPÍTULO 3 RESULTADOS

Tabla 3-1 Frecuencias vibracionales región 2300-2000 cm^{-1} halladas mediante IR 57
Tabla 3-2 Frecuencias vibracionales región 2300-2000 cm^{-1} halladas mediante IR **¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.**62
Tabla 3-3 Relaciones $C_{C=N}/C_{C-N}$ para los recubrimientos de CN_x 63
Tabla 3-4 Datos de las bandas obtenidas después de ajustar en el rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman 70

Tabla 3-5 Relaciones de áreas de picos I_N/I_G para los recubrimientos 73
Tabla 3-6 Relación $C_{C\equiv N}/C_{C=N}$ para los recubrimientos 75
Tabla 3-7 Relaciones C_{C-N}/C_{C-C} y $C_{C=N}/C_{C-C}$ para los recubrimientos 76
Tabla 3-8 Resultados SPM para los recubrimientos 81
Tabla 3-9 Morfología de las plaquetas adheridas a al acero 316L y a las películas de CN_x después de 2 horas de incubación 89
Tabla 3-10 Resultados de hemocompatibilidad alcanzados en este estudio comparados con algunos resultados obtenidos en investigaciones previas 95

INTRODUCCIÓN

La modificación superficial de materiales con películas delgadas ha sido motivo de estudio a nivel mundial, además de presentarse como un campo interesante y atrayente, puesto que con ello es posible alterar las propiedades de la pieza a modificar y por ende las aplicaciones que ésta pueda otorgar en el medio industrial. Para este fin, una gran variedad de técnicas han emergido, entre las que se encuentran las técnicas asistidas por plasma. La evaporación por arco pulsado asistida por plasma, se caracteriza por un alto grado de ionización y consiste en un chorro de plasma con una alta energía iónica (10-100 eV), siendo esto suficiente para la ionización y la combinación con los gases reactivos para formar compuestos y ser éstos depositados a modo de película.

Esta técnica ha tenido un amplio uso en la investigación de nuevos materiales, pues se aplica en la deposición de compuestos permitiendo la obtención de éstos en capas sobre un gran número de sustratos.

La tecnología del recubrimiento no sólo aborda temas como recubrimientos duros o superduros[1], películas semiconductoras o térmicamente resistentes[2], si no que además enfrenta el nuevo desafío que el hombre impone para su longevidad: películas biocompatibles[3]. Es por ello que la ciencia del recubrimiento y sus técnicas de crecimiento cada vez ganan espacio en esta materia, debido a que con ellas es posible modificar la superficie del biomaterial para mejorar su función en el organismo y tiempo de vida del biomaterial; además la modificación superficial de éstos permite tener una alta gama de materiales en la fabricación de implantes a gran escala, conduciendo a la disminución en el costo de los materiales a implantar o instrumentos a usar en intervenciones quirúrgicas.

Los procesos de deposición física en fase vapor (PVD) vía plasma son típicamente usados para la deposición de recubrimientos duros en

herramientas de corte para mejorar su durabilidad; sin embargo, en años recientes han sido empleados para modificar los materiales que están en contacto con la sangre. Películas delgadas de TiN, SiC, DLC, producidas mediante esta técnica han sido consideradas como recubrimientos no sólo en prótesis óseas sino también en válvulas cardiacas artificiales.

Es bien sabido que los materiales que tienen en su composición química carbono, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno, átomos bases para la conformación de la vida, presentan excelente comportamiento ante las células corporales, por consiguiente los recubrimientos carbono-nitrogenados son aptos para su uso en el organismo.

Las películas de nitruro de carbono, CN_x, además de revelar alta dureza, bajo coeficiente de fricción y buenas propiedades mecánicas, presentan buena biocompatibilidad. Varios estudios se han realizado en la compatibilidad de este material con la sangre, alcanzando resultados promisorios en el campo hemocompatible[4,5].

Es deber del ingeniero y del científico dar respuestas mejoradas a las necesidades demandadas por la comunidad y la Universidad Nacional de Colombia no es ajena a esto siendo consciente de su papel tecnológico en el mundo y de su deber de correspondencia a la sociedad.

Por ello el presente trabajo está motivado por la amplia trayectoria del Laboratorio de Física del Plasma (LAFIP) en películas delgadas, puesto que es posible aprovechar el conocimiento adquirido por este laboratorio en tantos años de investigación y así producir nuevos materiales, como los biomateriales, en nuestra universidad. Por ende, con la realización de este trabajo es abrirán nuevas puertas al desarrollo intelectual que contribuirá al avance tecnológico y científico nacional.

En esta investigación se estudian películas de Nitruro de Carbono (CN_x) depositadas mediante PAPVD (Plasma Assisted Physical Vapor Deposition) por medio de la técnica de arco pulsado variando la temperatura del sustrato,

observando los efectos que dicha variable ocasiona en la microestructura, dureza, rugosidad y trombogenicidad en las películas obtenidas.

El trabajo se desarrolla en tres capítulos. El primer capítulo referencia sobre la técnica empleada para la obtención del nitruro de carbono; de igual modo se mencionan algunos recubrimientos compatibles con la sangre, haciendo énfasis en los recubrimientos de nitruro de carbono y en sus propiedades hemocompatibles. El segundo capítulo describe el detalle experimental, explicándose además las técnicas empleadas para la caracterización de los recubrimientos: espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía Raman, microscopia de barrido por sonda (SPM) y microscopía de barrido electrónico (SEM); de igual manera se detalla el procedimiento para la realización de las pruebas hemocompatibles in-vitro. En el tercer capítulo se exponen los resultados obtenidos de la caracterización y de la hemocompatibilidad de las películas de CN_x.

REFERENCIAS

[1] D. Devia, R. Ospina, V. Benavides, E. Restrepo, A. Devia, *Vacuum 78 (2005) pag. 67.*

[2] K. Kokini, J. DeJonge, S. Rangaraj, B.Beardsley Surf. Coat. Technol. 154(2002) pag. 223.

[3] F. Watari, A. Yokoyama, M. Omori, T. Hirai, H. Kondo, M. Uo, T. Kawasaki, Composites Science and Technology 64 (2004) pag. 893.

[4] C.L. Zheng, F.Z. Cui, B. Meng, J. Ge, D.P. Liu, I.-S. Lee, Surf. Coat. Technol 193 (2005) pag. 361.

[5] S. Kwok, P. Yang, J. Wang, et al., J. Biomed. Mater. Res. A 70 (2004) pag. 107.

Capítulo 1

Generalidades

1.1 Recubrimientos Mediante Capas Delgadas

La mayoría de las dificultades que presentan los materiales durante su vida útil involucran la zona más sensible a las agresiones externas: la superficie. Factores que aminoran el tiempo de prestación del servicio de la herramienta, ocasionados por su incompatibilidad con el entorno de trabajo, han estimulado la búsqueda, con asiduo esfuerzo, de una solución a estas dificultades, que produzca alto impacto y creciente ventaja, no sólo al sector industrial sino también al hombre común.

Para la resolución de los problemas que enfrentan los materiales debido al desgaste, corrosión, fatiga, etc., se presenta como opción el empleo de nuevos materiales o la modificación en los procesos de fabricación de éstos; sin embargo, el uso de tratamientos que impliquen la alteración de las superficies de los instrumentos a usar, se presenta como la más atractiva.

El uso de recubrimientos para la alteración superficial, envuelve cambios en las propiedades de las superficies de los materiales de una manera deseable. En procesos de recubrimientos con capas delgadas, un material es añadido a la superficie y la pieza a modificar es cubierta y no detectable en la superficie[1]. De allí que este método sea usado para diferentes fines en el sector tecnológico, como se visualiza en la tabla 1-1[2].

Es necesario que en las capas delgadas se integren propiedades como la resistencia al desgaste, inercia química, dureza o cristalinidad, etc., para obtener, en casos particulares, el recubrimiento que mejor se ajuste a las condiciones y el ambiente de operación.

Tabla 1-1 Sectores tecnológicos usuarios de películas delgadas

AUTOMOCIÓN	-Metalización de componentes del automóvil -Recubrimientos duros de piezas móviles del motor, etc.
MECÁNICO	-Recubrimientos duros para herramientas de corte -Útiles de moldeado y conformación de piezas, acuñación, etc. -Recubrimientos tribológicos para piezas móviles
JUGUETERÍA Y BISUTERÍA	-Recubrimientos protectores y decorativos.
DISPOSITIVOS MAGNÉTICOS	-Discos duros, registro magnético, etiquetas magnéticas.
ALIMENTACIÓN	-Capas protectoras y decorativas para empaquetamiento de alimentos y botellas de líquidos
OTROS	-Sector de biomateriales e implantes -Componentes cerámicos, etc.

Existen diferentes técnicas que permiten la modificación superficial de materiales con películas delgadas, teniendo cada una sus ventajas y desventajas y por ello sus concretas aplicaciones, siendo necesario en muchos casos la combinación de dos o más técnicas para la obtención del resultado deseado. Una de éstas es la deposición física en fase vapor.

1.1.1 DEPOSICIÓN EN FASE VAPOR

Esta técnica está basada en la formación de un vapor del material a depositar, con el objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del la pieza a recubrir formando una capa delgada[2].

Como se visualiza en la figura 1-1, la deposición en fase vapor se divide en dos tipos: Deposición Química en Fase Vapor (CVD por sus siglas en inglés) y Deposición Física en Fase Vapor (PVD por sus siglas en inglés).

CVD. Proceso de naturaleza atomístico que deposita átomos o moléculas. En este proceso un sólido se deposita sobre una superficie, generalmente caliente, a través de una reacción química en fase vapor.

PVD. Esta técnica está basada en la generación de un vapor, por medios físicos, de iones del material que se pretende depositar, para la formación de películas no volátiles sobre una pieza. Para ello el material sólido es sometido a calentamiento hasta la evaporación, o bien se pulveriza mediante un intenso bombardeo con iones sobre el metal o cerámico con el que se pretende recubrir; este vapor es transportado a través de un medio vacío o gaseoso a baja presión (plasma). Las tasas de deposición física en PVD son 10-1000Å (1-100 nanómetros por segundo).

Los diferentes procesos PVD son sensibles al grado de limpieza de las superficies y a los distintos parámetros de deposición tales como temperatura, grado de ionización del material evaporado, etc[3].
Los procesos básicos PVD son:

- ***SPUTTERING***
- ***EVAPORACIÓN***

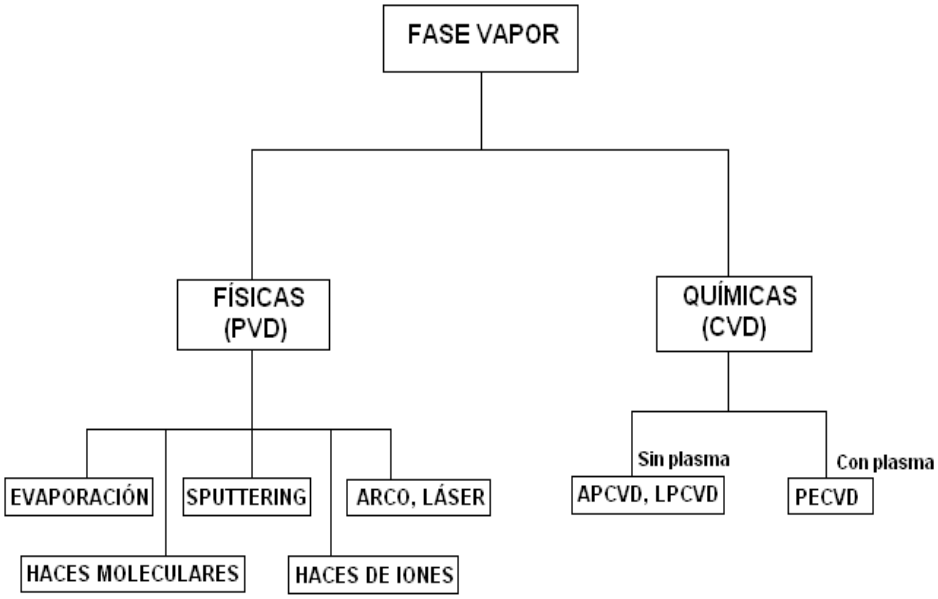


Fig. 1-1 Técnicas para producción de capas delgadas vía fase vapor

Sputtering (Bombardeo Catódico). Proceso de deposición de partículas vaporizadas de una superficie (blanco o target) por el proceso físico de bombardeo. En este proceso, las partículas bombardeantes transfieren su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, dando lugar a la eyección de aquellos átomos del blanco con energía suficiente para superar la energía local de enlace. Este tipo de deposición es altamente usado para depositar películas delgadas de materiales semiconductores, recubrimientos reflectivos en discos compactos, películas magnéticas, películas lubricantes y recubrimientos decorativos[1,2].

Evaporación. Se caracteriza por la evaporación del material de partida, mediante un calentamiento producido por resistencias eléctricas, corrientes inducidas, láseres, o frecuentemente por el bombardeo con un haz de electrones. Existen diferentes tipos de fuentes de calentamiento para transformar el evaporante sólido o líquido a la fase vapor: láser, haz de electrones, evaporación por arco, etc[1,2].

Evaporación por Arco. En este proceso, con una alta corriente, se evapora una cantidad de metal proporcional a la intensidad de la corriente del arco. El metal evaporado es ionizado y acelerado en la dirección de las piezas a recubrir (generalmente polarizadas negativamente) y reacciona con los gases reactivos introducidos dentro de la cámara (nitrógeno, oxígeno, metano, acetileno, etc.), para formar las películas duras. El arco se pude generar de diferentes formas, siendo una de ellas el conectar los electrodos a una fuente de potencia capaz de preveer una corriente suficientemente alta, iniciando con los electrodos en contacto para luego separarlos; así, cuando están en contacto se encuentran a altas temperaturas y son capaces de vaporizar parcialmente el material a recubrir y cuando ambos electrodos son separados se crea el arco en el vapor metálico que es, generalmente, más fácil de ionizar. Otro modo de producir arcos es aplicando un pulso de alta tensión capaz de originar la ruptura dieléctrica del gas en el espacio interelectródico.

Los iones, una vez generados son proyectados sobre las piezas a recubrir por acción de una diferencia de potencial entre éstas y el cátodo. La energía cinética de los iones se transforma en energía calorífica durante el choque con la pieza, hecho que mantiene la temperatura del trabajo durante la fase de recubrimiento[1,4].

Durante el proceso de recubrimiento de piezas, en el interior de la cámara del reactor tiene que existir una generación, ionización y transporte del plasma del metal hasta la superficie de las piezas conectadas al cátodo, donde se condensa formando el recubrimiento con la composición deseada, según el tipo de gas reactivo utilizado y material del cátodo.

Gracias a esta tecnología, se obtienen capas de espesores desde nanómetros hasta algunas micras, con una característica importante y determinante en este tipo de recubrimientos, como es el aumento de la resistencia al desgaste de las herramientas recubiertas durante su trabajo y en condiciones extremas.

La naturaleza de la atmósfera del gas reactivo introducida en el reactor, a muy baja presión (del orden de los milibares), permite obtener uno u otro tipo de compuestos. La versatilidad de cambio de cátodos y gases reactivos facilita la obtención de capas dopadas y multicapas. Con ello se puede mejorar las propiedades de las capas simples convencionales.

1.2 MATERIALES HEMOCOMPATIBLES

Para que un material pueda incluirse en el organismo debe cumplir, en general, dos requisitos. En primera instancia debe ser biocompatible, ser aceptado por el organismo sin provocar que éste despliegue respuestas de rechazo ante la presencia del biomaterial. En segundo término, el biomaterial no debe expeler sustancias tóxicas que puedan causar efectos adversos para el organismo[5].

El material al ser incorporado en el cuerpo debe soportar el ambiente hostil de éste, el cual presenta iones de cloro y sodio, aminoácidos y otras proteínas inmersos a una temperatura aproximada de 37 grados centígrados; además de simular de una manera casi perfecta el funcionamiento del tejido reemplazado, siendo para el caso de una válvula artificial para el corazón el tener que abrirse y cerrarse 35 millones de veces por año durante 20 o 50 años, por lo que para conservarse un tiempo prudente necesita de otras características que permitan su buen funcionamiento mecánico como lo son inercia química, resistencia al desgaste y a la corrosión, baja rugosidad, entre otras[6].

Pero en el caso del la válvula artificial y de otras piezas en contacto con la sangre, se debe poseer otra propiedad concreta para esta tarea: el implante debe ser hemocompatible. Para cumplir este requisito, el material de la prótesis debe prevenir la oxidación y por tanto la desnaturalización de la proteína sanguínea fibrinógeno y debe favorecer la desnaturalización de

proteínas que puedan inhibir la formación del trombo como la albúmina[7]. Se ha demostrado que la desnaturalización del fibrinógeno activa el proceso cascada de la coagulación sanguínea, conllevando a la formación de monómeros de fibrina y fibrinopéptidos, derivándose una red polimérica de fibrina, la siguiente adhesión de plaquetas en ésta y un irreversible trombocito[8].

Para reducir la absorción y la desnaturalización del fibrinógeno es clave mejorar la biocompatibilidad de los materiales que estén en contacto con la sangre y para ello es necesario considerar que la respuesta inicial del tejido vivo hacia el material depende de las características superficiales de éste y por ende es necesario que su superficie presente un comportamiento favorable en el organismo; si bien muchos materiales presentan buenas características mecánicas no exhiben óptimas propiedades hemocompatibles en su superficie, por tanto la modificación de la superficie es un proceso clave para mejorar las características biocomaptibles de materiales que están en contacto con la sangre.

Un modo de investigar la hemocompatibilidad de la superficie y valorar de manera indirecta la absorción y desnaturalización del fibrinógeno es a través de la realización de estudios *in-vivo* y/o *in-vitro* de trombogenicidad**,** en donde se examinan la cantidad, morfología, agregación y pseudopodia (pies falsos) de las plaquetas adheridas a la superficie del biomaterial al ser sometido éste al Plasma Rico en Plaquetas (PRP); la poca cantidad y agregación de las plaquetas junto con el débil o nulo desarrollo de pseudopodia indican una buena hemocompatibilidad [9,10,11].

Variados y nuevos materiales a modo de películas han presentado excelentes propiedades hemocompatibles, entre los cuales se hallan:

- Carbón Pirolítico Isotrópico de Baja Temperatura (LTIC): ha sido el material más usado para la fabricación de válvulas artificiales para el corazón

en los últimos treinta años, pero sus virtudes hemocompatibles no son suficientes para su uso clínico prolongado.[12]

- Diamond-like Carbon (DLC): presenta propiedades deseables para un material biocompatible tales como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, inercia química, etc. Presenta además una alta hemocompatibilidad comparada con el polimeti-metacrilato(PMMA) y el elastómero siliconado, siendo un buen candidato en la fabricación de válvulas artificiales para el corazón[13,14].

-Poliuretanos (PUs): han sido usados frecuentemente para la fabricación de piezas en contacto sanguíneo, desde su sintetización en 1986, pero si su producción se basa en (HTPB, hydroxytelechelic polybutadiene) se presenta menos tiempo de coagulación y disminución de plaquetas adheridas[15].

-Carburo de Silcio amorfo hidrogenado (SiC:H): este carburo, tipo n, crecido por medio de CVD, con gap 2.2 eV aumenta el tiempo de coagulación en un factor de 3.5 en comparación con el titanio[16].

-Polietilen tereftalato (PET): es usado en implantes cardiovasculares debido a sus excelentes propiedades mecánicas y biocompatibilidad moderadas, pero éste al ser modificado por el método de “Inserción” (grafting), en el cual se implanta a la superficie del polímero polietilen glicol (PEG), lo cual evita la absorción de fibrinógeno y por tanto la adhesión de plaquetas[17].

-Nitruro de Silicio hidrogenado (SiN_x:H): las películas de este material fabricadas por medio de la técnica PECVD, luce una menor activación de plaquetas en comparación con el LTIC, material más usado para estos fines, lo que las hace potencialmente más hemocompatibles que este último[18].

-Acero quirúrgico (316L): Con este acero se han fabricado implantes cardiovasculares como válvulas artificiales para el corazón y es el material más usado para la fabricación de stents coronarios[19], y aunque presente buena resistencia a la corrosión, el ambiente agresivo del cuerpo con fluídos de iones de cloruro, aminoácidos y varias proteínas conllevan a la corrosión de este acero en el interior del organismo, liberándose iones metálicos, como el cromo y el níquel, estimulando la activación de plaquetas, la coagulación y la formación de trombocitos[20].

-Nitruro de Titanio (TiN) y Nitruro de Tantalio (TaN): Películas de TiN y TaN sobre acero 316L mejoran sus propiedades de anticorrosión, prolongando así la vida útil de los stents coronarios fabricados con este acero[21].

-Acero libre de Níquel (BIOSSN4): Se ha demostrado que los iones de níquel en contacto con la piel actúan como sustancias antigénicas, desplegándose inflamación cutánea, hinchazón y enrojecimiento. Para prevenir estos efectos la ciencia ha desarrollado un tipo de acero libre de níquel, el acero austenítico BIOSSN4[22], el cual presenta menor adhesión de plaquetas en comparación del acero 316L[23].

-Titanio*:* Por su buena hemocompatibilidad ha sido empleado como material de fabricación de válvulas artificiales para el corazón[24]. Pero el dióxido de titanio (TiO_2), se desgasta fácilmente debido a su alto coeficiente de fricción y baja dureza, lo que ha provocado que haya sido reemplazado por otros materiales[25].

-Nitruro de carbono (CN_x): es un nuevo material que presenta extrema dureza y resistencia al desgaste. Se ha comparado con el DLC por sus propiedades de hemocompatibilidad[26], exhibiendo además mayor

compatibilidad con la sangre respecto a las aleaciones de NiTi y al acero inoxidable 316L, perfilándose como una buena opción para la fabricación de piezas en roce con la sangre.

1.2.1 NITRURO DE CARBONO

Avances investigativos y desarrollos tecnológicos se han desplegado con la preparación y el uso de compuestos carbono-nitrogenados.

A pesar que los compuestos que contienen carbono, nitrógeno, y algunas veces dopados con hidrógeno, llamados materiales CNH, se encuentran en nuestro diario vivir y pueden ser encontrados en varias formas, la aplicación de estos materiales en películas delgadas ha empezado hace un poco más de dos décadas, motivadas por las demandas industriales por recubrimientos con alta dureza, bajo coeficiente de fricción, inercia química, biocompatibilidad, alta conductividad térmica y/o transparencia óptica.

Los inicios en el estudio del nitruro de carbono datan del siglo XIX, cuando Gay-Lussac descubrió el *paracyanogen*[27]. En 1979, Cuomo y su grupo de investigación realizaron los primeros esfuerzos formales para la obtención de películas de nitruro de carbono, CN_x, mediante Reactive rf Sputtering[28]; sin embargo un gran interés por este material se hizo evidente en 1989, año en el que Liu y Cohen propusieron la siguiente fórmula empírica:

$$B\ (GPa) = \frac{\langle Nc \rangle}{4} \frac{1971 - 220\lambda}{d^{3.5}} \qquad \textbf{1.1}$$

la cual implica que para obtener un material de alto módulo volumétrico, B, los constituyentes elementales deben presentar un alto número de coordinación (N_C), bajo grado de ionicidad (λ) y una corta longitud de enlace (*d*); por otra parte, soportados en la suposición de que la dureza está principalmente determinada por el módulo volumétrico, elementos ligeros en

la tabla periódica como el boro (B), carbono (C), nitrógeno (N) y el silicio (Si) llegaron a ser los candidatos mas promisorios para la conformación de compuestos superduros[29]. De allí que un gran número de grupos investigativos iniciaran la búsqueda para tratar de sintetizar el hipotético material tan duro como el diamante, la fase beta del nitruro de carbono cristalino, β-C_3N_4. Gracias a este interés por los materiales superduros, trabajos teóricos subsecuentes mostraron que las fases cristalinas del nitruro del carbono con estequiometría C_3N_4 podrían presentar un módulo volumétrico comparable o más alto que el del diamante (B=443 GPa)[30], estando entre ellas la fase β-C_3N_4, la cual posee un módulo volumétrico de 437 GPa [31].

Esta fase cristalina del nitruro de carbono se presenta como una forma metaestable bajo condiciones normales y la alta velocidad del sonido en ésta ha sido estimada en ~10^6 cm s^{-1}, lo que revela que el β-C_3N_4 tiene una alta conductividad térmica[32].

Desde entonces se incentivó y se enfocó la investigación y los esfuerzos para la producción de las fases metaestables cristalinas predichas para el nitruro de carbono, con estequiometría C_3N_4 (figura 1-2): hexagonal β-C_3N_4, spinel- C_3N_4, graphite-C_3N_4, α-C_3N_4 (similar a β-C_3N_4), cubic-C_3N_4, pseudocubic-C_3N_4, presentando estas tres últimas un coeficiente volumétrico teórico de 425 GPa, 496 GPa y 448 GPa, respectivamente[31,33].

Aunque se han realizado varias investigaciones y grandes esfuerzos para la sintetización de nitruro de carbono cristalino, C_3N_4, a modo de recubrimiento, empleando técnicas tales como la deposición química en fase vapor vía plasma microonda, (MPACVD) [34,35], dual ion beam sputtering[36], ablación láser[37], arco catódico[38], electrodeposición[39], métodos de alta presión[30], la evidencia de la existencia de la fase cristalina ha sido incompleta, siendo este tema asunto de controversia lo cual ha puesto en duda la existencia de las fases cristalinas predichas para la fase C_3N_4[40,41].

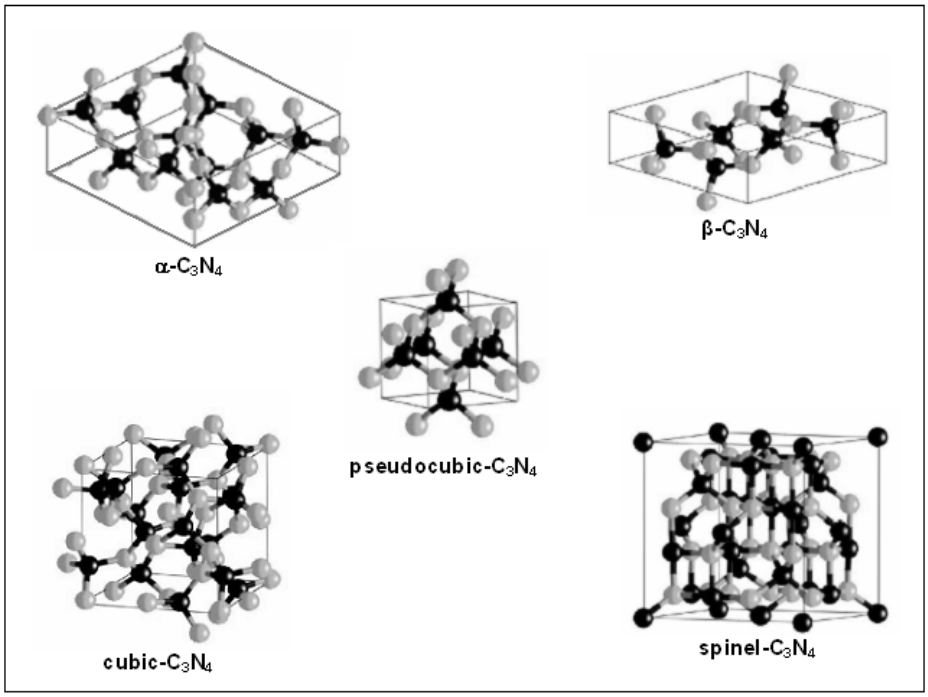


Fig. 1-2 Diferentes posibles estructuras propuestas para C_3N_4

Aún nadie ha alcanzado la síntesis de películas puras de C_3N_4, reportando sólo la obtención de nanocristales de nitruro de carbono cristalino (tamaños típicos de 20-200 nm), principalmente de β-C_3N_4, embebidas en una matriz amorfa de CN_x, analizadas a través de difracción de rayos X, XRD, o difracción de electrones por transmisión (TED)[42,43,44,45], lo que hace difícil desarrollar en esta fase pruebas tribológicas y medidas mecánicas; luego, si las fases cristalinas presentan una dureza comparable o superior a la del diamante, no ha podido ser verificada.

No obstante, este tamaño del cristal podría indicar la metaestabilidad de tales fases, lo que inhibiría la formación de cristales más grandes43. Sin embargo, en muchos casos, la formación de estos cristales es producto de la contaminación por el silicio del sustrato, lo que dio origen al desarrollo de un nuevo e interesante material, SiCN o silacianogen[46].

Adicional a esto, se necesita una película con un alto contenido de nitrógeno, tan alto como el 57% de N presente en la estructura de la red hexagonal de β-C_3N_4, para obtener esta fase cristalina, lo que dificulta su preparación[47].

Gracias a las evidencias experimentales, la comunidad científica está de acuerdo en que las películas de nitruro de carbono consisten de una matriz amorfa de nitruro de carbono, CN_x, con nanocristales de C_3N_4 incorporados en ésta. La matriz amorfa de CN_x se describe, esencialmente, como una red de carbonos con hibridación sp^2 donde los átomos de nitrógeno están incorporados, ya sea en los anillos aromáticos o conectando estos microdominos sp^2, dependiendo de las condiciones de crecimiento. Un alto contenido de nitrógeno favorece los enlaces sp^2 y la incorporación de otras formas de enlaces de nitrógeno como grupo terminal, tales como aminas (-NH_2) y nitrilos (–C≡N) en la periferia de los dominios; la incorporación de átomos de nitrógeno conduce a la grafitización de las películas de carbono, obteniendo un recubrimiento de poca dureza[48].

Si bien la deposición de películas de CN_x ha sido principalmente dirigida hacia la obtención de la estequiometría C_3N_4 en su fase β, se ha estimulado el estudio de nuevas estequiometrías como C_4N_2 (dicianoacetileno) cúbica y monoclínica[49], graphite-like C_5N[50], C_5N_4 romboedral[51], formas triclínicas y monoclínicas del CN[52], CN_2 el cual presenta un coeficiente volumétrico de B=405 GPa, interpretándose en una alta dureza con el mismo orden de magnitud del nitruro de boro cúbico ,c-BN, cuyo B es 398 GPa[53], entre otras.

Otros experimentos han reportado películas de nitruro de carbono amorfo, a-CN_x, las cuales presentan alta dureza y elasticidad[32], bajo coeficiente de fricción[54], transparencia en infrarrojo[55], propiedades que dependen del contenido de nitrógeno[56,57]. De igual modo, el nitruro de carbono amorfo hidrogenado, a-CN_x-H, ha atraído gran interés en aplicaciones industriales, principalmente por sus excelentes propiedades mecánicas, ópticas y tribológicas[58]. Estas películas al ser químicamente inertes presentan amplias aplicaciones en el campo biomédico[59,60].

En el año de 1995, en Linköping, Suecia, mientras se trataba de obtener β-C_3N_4, se descubrió una nueva fase denominada fullerene-like carbon nitride, (FL-CN_x)[61], material que combina alta dureza (~40-60 GPa) y elasticidad extrema (60-90% de recuperación), posee bajo coeficiente de fricción[62,63] y propiedades biocompatibles[64]. La fase más reciente se halló en el año 2005, la cual se obtuvo con los precursores orgánicos C-N-O, cuya estructura es la de una celda monoclínica con parámetros de a= 0.981nm, b=0.723nm, c=0.561nm, β=95.2º y Vcell=0.3966nm^3 [65].

Estas diferentes fases del nitruro de carbono surgen por la necesidad de la aplicación de nuevos materiales que puedan proveer características deseables, óptimas y duraderas en diversos campos de la industria y medicina.

1.2.2 NITRURO DE CARBONO COMO MATERIAL HEMOCOMPATIBLE

Recientemente las películas de Nitruro de Carbono (CN_x) han atraído la atención por su alta inercia química, resistencia el desgaste y naturaleza hemocompatible.

Los pocos estudios relacionados a la hemocompatibilidad de este material, señalan que éste presenta un buen comportamiento con la sangre. Estudios de absorción de fibrinógeno y albúmina en DLC, PMMA (polimetil-metacrilato) y PMMA recubierto con CN_x indicaron que aunque el DLC presentaba mayor hemocompatiblidad, el CN_x lucía una mejor compatibilidad sanguínea que el PMMA[26].

El silicio recubierto con películas de nitruro de carbono mediante la técnica IBAD, *ion beam assited deposition*, empleando una razón de gases de N/C 0.31, muestra que para una incubación de 30 minutos, la adhesión de plaquetas es menor en la película de CN_x que en el acero quirúrgico 316L y en la aleación de NiTi, como se muestra en la figura 1-3.

La morfología de las plaquetas adheridas, para este mismo tiempo de incubación, cambia considerablemente de una película a otra, notándose la pobre "pseudopodia" de éstas en las películas de CN_x, lo que de muestra la poco tentativa de estas células en colonizar la superficie.

De esta manera se apreció que el material que presentaba mayor resistencia a la formación de trombocitos era la película de CN_x, concluyéndose que el Nitruro de Carbono presenta mayores características hemocompatibles que el acero 316L y las aleaciones de níquel-titanio[11]

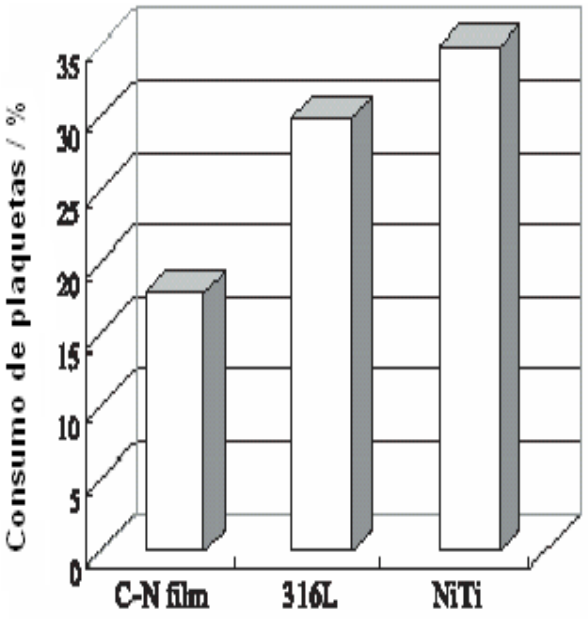


Fig. 1-3 Tasa de consumo de plaquetas en diferentes materiales

Asimismo, los parámetros de crecimiento para la obtención de recubrimientos de CN_x determinan las características hemocompatibles. Kwok y su grupo de investigadores prepararon una serie de películas de CN_x mediante la técnica de deposición PIII&D (*Plasma Inmersion Ion Implantion-Deposition*), con diferentes razones porcentuales de gases precursores nitrógeno-argón, conservando el flujo de argón constante y el flujo de nitrógeno variable. Se observó que la película a-CN:3 crecida a una mayor razón de nitrógeno y argón (N/Ar 3) exhibió una sustancial adhesión de plaquetas, incluso mayor que en el LTIC, mientras que las películas de nitruro de carbono crecidas a una razón de gases de N/Ar 1 para a-CN:1 y N/Ar 2 para a-CN:2 y la película de carbón amorfo a-C no nitrogenado, N/Ar 0, presentan una cantidad reducida de plaquetas adheridas y menor porcentaje de plaquetas activadas, exhibiendo mejor hemocompatibilidad que las muestras LTIC y a-CN:3.

De allí se concluyó que una adecuada concentración de nitrógeno puede optimar las características hemocompatibles de las películas debido a que una alta concentración del mismo degrada estas propiedades incluso hasta ser inferiores que las de LTIC[66].

En años recientes, las microesferas de nitruro de carbono han atraído gran interés por sus novedosas aplicaciones, como en la liberación de medicamentos en el interior del organismo o como pequeños contenedores para encapsulación, entre otras. Estas microesferas prometen extensas aplicaciones por sus propiedades únicas, tales como extrema dureza, alta densidad, biocompatibilidad, etc. Investigaciones realizadas por J. Li et al. reportaron un excelente comportamiento de estas esferas ante la sangre[67].

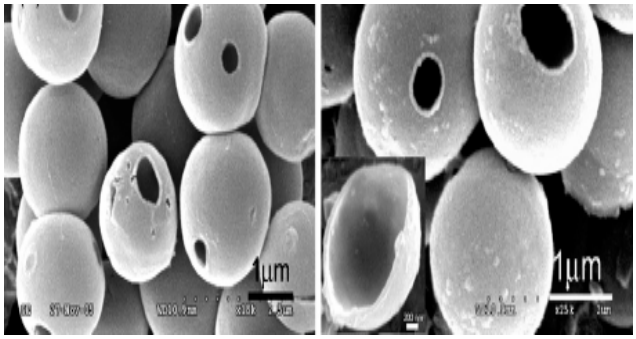


Fig. 1-4 Microesferas de CN_X obtenidas por J. Li

La exigencia de mejorar y prolongar la existencia del hombre han dado escena a novedosos materiales y sin lugar a dudas la labor de la física de materiales no descansará hasta encontrar el material que supere a los existentes, todo ello por el incesante desarrollo y progreso del quehacer científico.

REFERENCIAS

[1] D. Matox, HandBook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, ISBN: 0-8155-1422-0, 1998.

[2] J. M. Albella, Preparación y caracterización de recubrimientos y láminas delgadas.

[3] Procesamiento de Materiales por plasma. Sexto curso latinoamericano. Comision Nacional de Energía Atómica (CNEA) , Buenos Aires, Argentina, 2003.

[4] R. F. Bunsha, Handbook of Hard coatings: Depositions Technologies, Properties and Applications, Noyes Publications, William Andrew publishing , New York, 2001.

[5] G. Abraham, F. González, T. Cuadrado, Ciencia Hoy, 9 (1998) pag. 50.

[6] R. Langer, L. Cima, J. Tamada, E. Wintermantel, *Biomaterials*, *11(1990) pag. 738.*

[7] S. Lousinian, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis, Materials Science and Engineering B 152 (2008) pag. 12.

[8] P. Baurschmidt, M. Schaldach, Med. Biol. Eng. Comput 18 (1980) pag.496.

[9] J.Y. Chen et al., Biomaterials 23 (2002) 2545–2552

[10] L. Chenglong, Y. Dazhi, L. Guoqiang, Q. Min, Materials Letters 59 (2005) pag 3813

[11] C.L. Zheng, F.Z. Cui, B. Meng, J. Ge, D.P. Liu, I.-S. Lee, Surf. Coat. Technol 193 (2005) pag. 361.

[12] N.Huang, Y.R.Chen, J.M.Luo et al., J.Biomater. Appl. 8 (1994) pag. 404.

[13] I. Dion, X. Roques, E. Baquey, B. Baudet, N. More, Cathalinat, Biomed. Mater. Eng 3 (1993) pag.51.

[14] G. Dearnaley, J. H. Arps, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) pag. 2518.

[15] L.Poussard, F.Burel, J.-P.Couvercelle, Y.Merhi, M.Tabrizian, C.Bunel, Biomater. 25 (2004) pag. 3473.

[16] A.Bolz, M.Schaldach, Artificial Organs, Vol. 14 (1990) pag. 260.

[17] J.Wang, C.J. Pan, N.Huang, H.Sun, P.Yang, Y.X.Leng, J.Y.Chen,G.J. Wan, P.K.Chu, Surf. Coat. Technol. 196 (2005) pag. 307.

[18] G.J. Wan, P.Yang, X.J.Shi, M.Wong, H.F Zhou, N.Huang, P.K.Chu, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) pag.1945.

[19] U. Thomann, P. Uggowitzer, Wear 239 (2000) pag. 48.

[20] B. Karim, J. Jean, Biomaterials 17 (1996) pag. 491.

[21] C. Liu, P. K. Chu, G.Q. Lin, M. Qi, Surf. Coat. Technol. 201 (2006) pag. 2802.

[22] R. Yibin, Y. Ke, Z. Bingchun, W. Yaqing, L. Yong, J. Mater. Scie. Technol. 20 (2004) pag. 571.

[23] Yibin Ren, Ke Yang, Bingchun Zhang, Mater. Lett. 59 (2005) pag.1785.

[24] F. Zhang et al., Surf. Coat. Technol. 103–104 (1998) pag.146

[25] J. Probst, U. Gbureck, R. Thull., Surf. Coat. Technol. 148 (2001) pag. 226.

[26] F. Z. Cui, D. J. Li., Surf. Coat. Technol. 131 (2000) pag. 481.

[27] S.E. Rodil, S. Muhl , S. Maca , A.C. Ferrari, Thin Solid Films 433 (2003) pag. 119.

[28] J. Cuomo, P. Leary, D. Yu, W. Reuter, M. Frisch, J. Vac. Sci. Technol. Part A, 16 (1979) 299.

[29] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Science 245 (1989) pag. 841.

[30] H. Montigaud, B. Tanguy, G. Demazeau, I.Alves, M. Birot, J. Dunogues, Diamond Relat. Mater. 8 (1999) pag. 1707.

[31] E. Kroke, M. Schwarz, Coordination Chemistry Reviews 248 (2004) pag.493.

[32] S. Muhl, J. Méndez, Diam. Relat. Mater. 8 (1999) pag. 1809.

[33] D. M. Teter, R. J. Hernley, Science 271(1996) pag. 53.

[34] J. Jiang, W. Cheng , Y. Zhang, M. Lan, H. Zhu, D. Shen, Mater. Lett. 61 (2007) pag. 2243.

[35] P. Kouakou, M. Belmahi, V. Brien, V. Hody, H. Migeon, J. Bougdira, Surf. Coat. Technol. 203 (2008) pag. 277.

[36] J. Rivière , D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. Mathé, J. Chaumont, Mater. Lett. 61 (2007) pag. 2855.

[37] Z.M. Ren, P.N. Wang, Y.C. Du, Z.F. Ying, F.M. Li, Appl. Phys. A 65 (1997) pag. 407

[38] H. Zhihong, Y. Bing, F. Xiangjun, F. Dejun, Jpn J Appl Phys Part 2, (2006) pag. L562

[39] C. Li, C. Cao, H. Zhu, Materials Letter. 58 (2004) pag. 1903.

[40] Th. Malkow, Mat. Sci. Eng. A 292 (2000) pag. 112.

[41] F. Weich, J. Widany, T. Frauenheim, Carbon 37 (1999) pag. 545.

[42] V. P. Dymont, I. Smurov, Mater. Sci. Eng. B 82 (2001) pag. 39.

[43] L.-W.Yin, M.-S.Li, J.-L. Sui, J.-M. Wang, Chem. Phys.Lett. 369 (2003) pag. 483.

[44] E. Wang, Adv. Mater. 11 (1999) pag. 1129.

[45] J. Zhang, W. Liu, X. Li, B. Zhan, Q. Cui, G. Zhou, Materials Research Bulletin 44 (2009) pag. 294.

[46] A. Badzian,T. Badzian, R. Roy, W. Drawl, Thin Solid Films 354 (1999) pag. 148.

[47] A. Crunteanu, R. Cireasa, R. Alexandrescu, I. Morjan, V. Nelea , I. Mihailescu, A. Andrei, F. Vasiliu, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) pag. 173.

[48] F.Z. Cui, X.L. Qing, D.J. Li, J. Zhao, Surf. Coat. Technol. 200 (2005) pag. 1013

[49] A.Y. Liu, Phys. Rev. B 50 (14) (1994) pag. 10362.

[50] T. Sekine et al., J. Mater. Sci. Lett. 9 (1990) pag. 1376.

[51] Y. Miyamoto, M.L. Cohen, S.G. Louie, Solid State Commun. 102 (1997) pag. 605.

[52] Y. Chen, L. Guo, F. Chen, E.G. Wang, J. Phys.: Condens. Matter 8 (1996) pag. L685.

[53] R. Weihrich, S. Matar, E. Betranhandy, V. Eyert, Solid State Sciences 5 (2003) pag. 701.

[54] A. Wiens, G. Presch-Schuy, R. Hartmann, P. Joeris, J. Vac. Sci. Technol. 18 (2000) pag. 2023.

[55] C. Popovu, L.M. Zambov, M.F. Plass, W. Kulisch, Thin Solid Films 377–378 (2000) pag. 156.

[56] S. Silva, J. Robertson, G. Amaratunga, B. Rafferty, L. Brown, J. Schwan, D. Franceschini, G. Mariotto, J. Appl. Phys. 81 (1997) pag. 2626.

[57] G. Fanchini, A. Tagliaferro, G. Messina, S. Santangelo, A. Paoletti, A. Tucciarone, J. Appl. Phys. 91 (2002) pag. 1155.

[58] A. Majumdar, G. Scholz, Rainer Hippler, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) pag. 2013

[59] F. Zhou, K. Adachi, K. Kato, Thin Solid Films 514 (2006) pag. 231.

[60] M. Allen, F. Law, N. Rushton, Clin. Mater. 17 (1994) pag. 1.

[61] H. Sjostrom, et al., Phys. Rev. Lett. 75 (1995) pag. 1336.

[62] H. Sjöström, S. Stafström, M. Boman, J.E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) pag. 1336.

[63] M. Vaziri, Mater. Lett. 60 (2006) pag. 926.

[64] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnoczi, Zs. Czigany, A. Wennerberg, M. Jacobsson, L. Hultman, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) pag. 1984.

[65] J. Liu, T. Sekine, T. Kobayashi, Solid State Communications 137 (2006) pag. 21.

[66] S. Kwok, P. Yang, J. Wang, et al., J. Biomed. Mater. Res. A 70 (2004) pag. 107.

[67] J. Li, C. Cao, H. Zhu, Diamond Relat. Mater.16 (2007) pag 359

Capítulo 2

Detalle Experimental

2.1 Sistema de Crecimiento de Películas de CNx

Las películas de nitruro de carbono (CN_x) fueron depositadas en un sistema no comercial de arco catódico pulsado; éste consiste de una cámara cilíndrica de acero inoxidable de 30 cm de longitud, 20 cm de diámetro y 6.35 mm de espesor. Como en todas las técnicas de deposición PVD, el vacío base es muy crítico, por esto el equipo consta de un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. La bomba mecánica alcanza vacíos del orden de 10^{-2} mbar y la bomba turbomolecular del orden de 10^{-5} mbar. Se tiene también sensores tipo pirani y cátodo frío para medir la presión en vacíos bajo y medio respectivamente. El esquema de la cámara usada se observa en la figura 2-1.

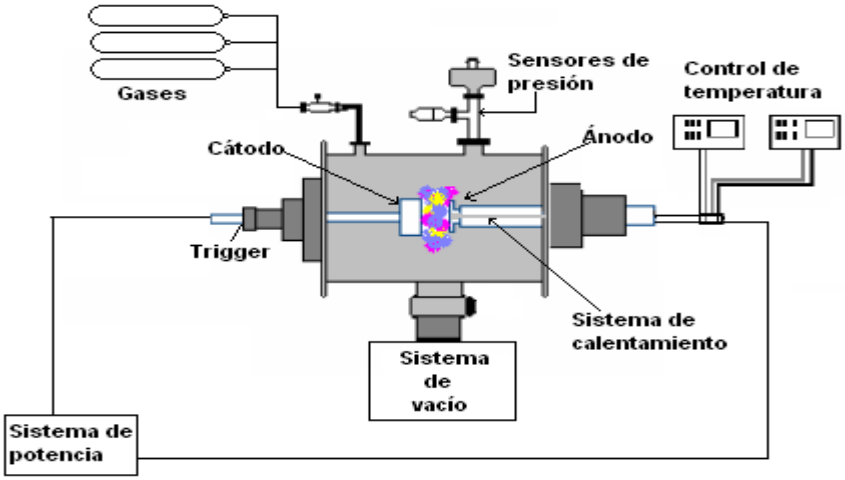


Fig. 2-1 Esquema del sistema de deposición

Fig. 2-2 Fuente de potencia

El sistema de disparo, *trigger*, proporciona la entrada de cantidades críticas de energía para que los electrones libres en el cátodo estén disponibles para la conducción justo afuera de la superficie de éste[1]. La generación de electrones libres en el cátodo es necesaria para que exista continuidad eléctrica entre el plasma y los electrodos, si se logra esta continuidad se establece un flujo de alta corriente a un bajo voltaje[2], se genera un arco.

El suministro de energía, para generar el arco, la otorga el sistema de potencia, figura 2-2. La potencia requerida es adquirida de un sistema trifásico de configuración estrella con 30kV de salida máxima. La conversión AC/DC se realiza por un conversor trifásico completo controlado, que permite variar el nivel del voltaje DC en los terminales de los electrodos. Este equipo está acondicionado para laborar en modo automático y manual y usa una interfaz gráfica generada en el programa LabView para fijar y controlar parámetros como voltaje interelectródico, número de arcos y ciclo útil de éstos[3].

2.2 Sistema de Calentamiento del Sustrato

Para tener temperaturas de sustrato de 100°C, 150°C y 200°C fue necesario emplear un sistema de calentamiento con el que se pudiera realizar variaciones controladas de temperatura. Para ello se utilizó el sistema diseñado por el Magíster Vicente J. Benavides P, con el cual es posible calentar las muestras *in situ*[4].

El sistema de calentamiento se encuentra instalado en el interior del ánodo, como se observa en la figura 2-3. Este sistema está basado en la tecnología de resistencias *thermocoax*, la cual no necesita tener un aislamiento cuando se enrolla, teniendo así la reducción de espacio. Las uniones frías se realizaron con soldadura de plata y cable siliconado calibre 14. Para proteger las uniones de la resistencia, ésta fue encapsulada en cobre para no tener pérdidas de calor, esta cápsula de cobre sirvió como porta-termocupla la cual es de tipo J; las uniones frías fueron aisladas con vidrio pirex.

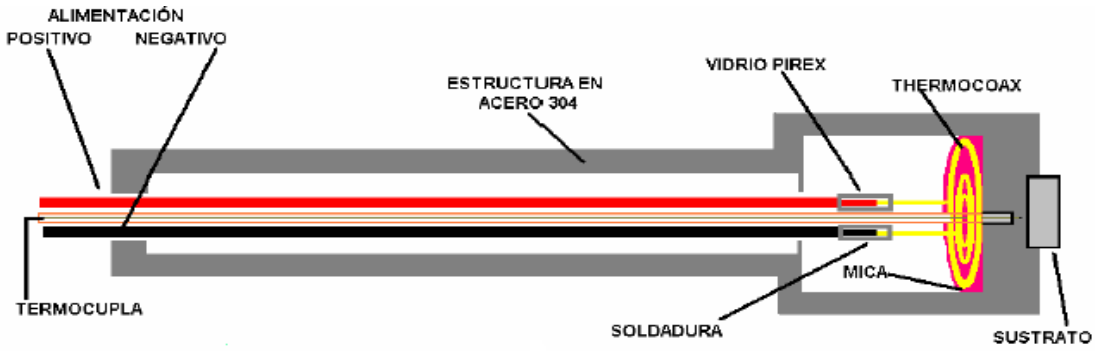


Fig. 2-3 Esquema de las conexiones de la resistencia y termocupla.

Para alimentar la resistencia se utilizó un transformador variable VOLT-PAC General Electric; para registrar la temperatura la termocupla se conectó a un nanovoltímetro Keithley 2000 Multimeter.

2.3 Crecimiento de Películas de CN_x

Los sustratos de acero inoxidable 316L de ½ pulgada de diámetro, se cortaron con espesores de 2mm. Al ser la superficie de éstas muy irregular, debido a las marcas creadas durante el corte, se procedió a pulirlas, iniciando con lija número 60 y culminando el procedimiento con lija número 1500. En cada cambio de lija se rotó el sustrato 90° para visualizar las irregularidades del pulido anterior. Posteriormente, los sustratos de acero se sumergieron en acetona para introducirlas en una cuba ultrasónica y así limpiarlas rápida, suave y eficientemente a través de la cavitación.

Luego, las muestras se situaron en el ánodo (horno) y el blanco se ubicó en el cátodo. El blanco usado para el crecimiento de las películas de CN_x fue de grafito al 99.999% de pureza.

Puesto que en el Laboratorio de Física del Plasma no se produjo previamente el CN_x a modo de película delgada, fue necesario obtener los parámetros, tales como distancia y potencial interelectródicos y presión de trabajo, para el crecimiento de las mismas, empleando en este experimento sustratos de KCl (cloruro de potasio), los cuales se encontraban a temperatura ambiente. Son muchas las variables que intervienen en el experimento, por tanto se optó por dejar constante el número de arcos, la distancia entre electrodos y el voltaje de arco, potencial en el cual se generaba fácilmente el arco a una presión de 1.6 mb. Posterior a esto se obtuvo una serie de recubrimientos a una distacia entre electrodos, número de arcos y potencial de arco constantes, con barridos de presiones desde 1.6 mb con intervalos de 0.2 mb, encontrando que a la presión de 2.6 mb los recubrimientos presentaban enlaces C≡N, visualizados en espectroscopía infrarroja, lo que aseguraba el enlazameinto químico entre el C y el N.

Al tener finalmente los parámetros de crecimiento, tabla 2-1, se procedió al crecimiento de las películas finales de la siguiente manera: la distancia de

separación entre los electrodos enfrentados fue de 11.7mm, permaneciendo constante. Se inició el procedimiento de vacío en la cámara de crecimiento, hasta lograr vacíos del orden de 10^{-5} mbar. Al alcanzar estos vacíos, se efectúo dos purgas en argón, una para limpiar la tubería de ingreso de gases y la otra para limpiar la atmósfera de la cámara de reacción de oxígeno u otros contaminantes presentes en el ánodo y cátodo. Nuevamente se procedió a realizar vacío, en seguida se conectó el horno hasta obtener la temperatura de trabajo.

A continuación se introdujo el gas de trabajo, nitrógeno, a una presión de 2.6 mbar, la cual permaneció constante. Se enciendió la fuente de potencia controlada y se estableció un potencial de 240V entre electrodos y 4 arcos de 1 segundo de duración y 2 segundos de tiempo entre arcos. Al igual que la distancia y voltaje entre electrodos, el número de arcos junto con su duración y tiempo muerto, permanecieron constantes durante el crecimiento de todas las películas, teniendo como única variable la temperatura.

Tabla 2-1 Condiciones para el crecimiento de las películas de CN_x

Muestra	Distancia interelectródica (mm)	Número de arcos	Voltaje (V)	Presión de trabajo (mba)
Temperatura ambiente	11.7	4	240	2.6
100°C	11.7	4	240	2.6
150°C	11.7	4	240	2.6
200°C	11.7	4	240	2.6

Una vez realizada la deposición, nuevamente se realizó vacío, dejando enfriar la muestra, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se realizó la presurización de la cámara de crecimiento y se procedió a retirar el sustrato recubierto.

En este trabajo las películas también fueron depositadas sobre KCl para llevar a cabo los análisis de espectroscopía infrarroja, al igual que en otros trabajos de investigación, donde esta sales se emplean como sustrato para facilitar la caracterización las películas de CN_x,con esta técnica.[5,6,7].

2.4 Pruebas Hemocompatibles

Se evaluó la trombogenicidad de las películas de CN_x a través de experimentos de adhesión de plaquetas, mediante pruebas *in vitro*. Para la obtención del Plasma Rico en Plaquetas se practicó el protocolo del odontólogo Carlos Tenjo, profesor de la Universidad Autónoma de Manizales.

20 ml de sangre fueron obtenidos de un adulto sano, quien estuvo libre de consumir aspirina u otros medicamentos coagulantes, que pudieran afectar nuestros resultados[8,9].

En cada uno de los cuatro tubos de ensayo empleados, se depositaron 5 ml de sangre total con 0.5 ml de citrato de sodio al 10%, como anticoagulante; se agitó suavemente cada uno de los tubos para obtener la homogenización de la sangre y el anticoagulante en la solución.

Después de centrifugar se observa la separación de los componentes básicos de la sangre, de menor a mayor, según la densidad celular: Plasma Pobre en Plaquetas (PPP), Plasma Rico en Plaquetas (PRP) y por último los glóbulos rojos, figura 2-11. Se extrajo aproximadamente 1 ml de sobrenadante por cada tubo, el cual corresponde al PPP; se centrifugó lo restante por 5 minutos a 2400 rpm, sin homogenizar (sin agitar), extrayéndose, consecutivamente, el PRP. La extracción del plasma rico en plaquetas se realizó en la zona limitante entre la componente de los glóbulos rojos y la componente plaquetaria, puesto que esta zona es la más rica en plaquetas.

Posterior a esto, la sangre total humana anticoagulada se centrifugó durante 6 minutos a 5500 rpm, figura 2-4.

Las películas de CN_x fueron sumergidas en el Plasma Rico en Plaquetas, e incubadas a 37±2°C. Los recubrimientos de CN_x obtenidos a temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C fueron incubados junto con una probeta de acero 316L sin recubrir como control, durante 2 horas.

Fig. 2-4 Vista interna de la centrifugadora con uno de los tubos en un uno de sus compartimientos

Fig. 2-5 Componentes básicos de la sangre. Izquierda Glóbulos rojos centro 1 tubo de PPP, derecha 2 tubos de PRP

Posteriormente, los sustratos recubiertos fueron sumergidas suavemente en NaCl al 0.9%, para ser enjuagadas y remover así las plaquetas sobrenadantes (las que quedaron débilmente adheridas). Las plaquetas que quedaron adheridas después del enjuague fueron fijadas sumergiendo las muestras en glutaraldehído al 2% durante 30 minutos. Este procedimiento no sólo se realizó para fijar esta células sino además para detener los procesos vitales de las plaquetas antes de una autólisis en sus materiales; además con el proceso de fijación se conservaron las células en un estado lo más parecido posible en morfología y composición química al estado vivo[10].

Las muestras son luego llevadas al SEM para la visualización de la morfología y agregación de las plaquetas.

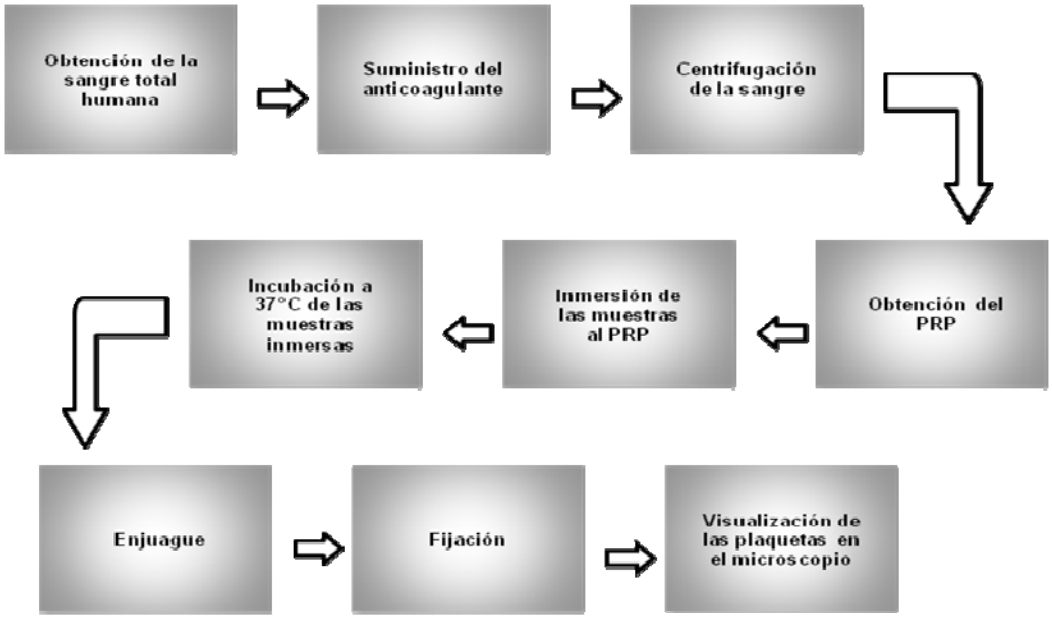


Fig. 2-6 Procedimiento general para el estudio de la trombogenicidad de las películas de CN_x

2.5 Caracterización de las Películas de CN_x

2.5.1 Espectroscopías Infrarroja y Raman

La absorción infrarroja y la espectroscopía Raman son técnicas para el estudio de los modos vibracionales en la materia. Éstas ayudan a identificar los tipos de enlaces presentes en sistema. Las vibraciones fundamentales en moléculas orgánicas se encuentran en el rango del infrarrojo medio del espectro electromagnético con números de onda desde 400 cm^{-1} hasta 4000 cm^{-1}, siendo el número de éstas vibraciones finito: 3N-6 para moléculas no lineales y 3N-5 para moléculas lineales (N número de átomos en la molécula).

En espectroscopía infrarroja, para que se presente la vibración molecular, se precisa de dos requerimientos: la frecuencia de la luz incidente a la muestra debe ser igual a la frecuencia de vibración de la molécula. En terminología de la física moderna, la energía del fotón infrarrojo absorbido debe ser exactamente igual a la

diferencia de energía de los dos estados involucrados (relación de resonancia de Bohr): $h\nu = hc\tilde{\nu} = E' - E''$, figura 2-4.

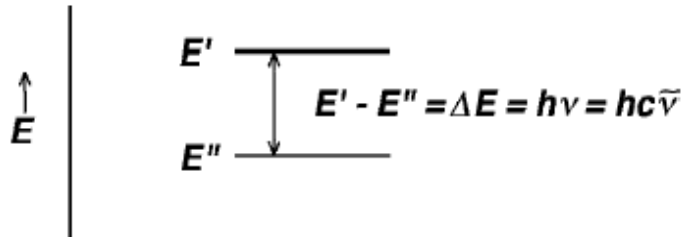


Fig. 2-7 Relación de resonancia de Bohr

Este requisito es necesario pero no es suficiente, además se requiere que la vibración deba producir un cambio en el momento dipolar.

En espectroscopía Raman, un mecanismo diferente (efecto Raman) es usado para la excitación de los modos vibracionales. El efecto Raman puede ser interpretado como una dispersión inelástica de fotones por las moléculas así:

La muestra es irradiada con una intensa luz monocromática de un láser.

Se asume que la muestra es transparente, es decir, no absorbe esta frecuencia, luego, toda la luz atraviesa la muestra, pero no del todo. Una pequeña fracción es dispersada en todas las direcciones. En el estudio de esta luz se observa una importante característica y es la detección de luz de una frecuencia exactamente igual a la radiación original. Esta no es interesante para nuestros propósitos. El gran aporte de Raman, quien descubrió el efecto que lleva su nombre, fue encontrar características adicionales extremadamente débiles en la luz dispersa a frecuencias ligeramente diferentes.

Explicando esta dispersión en términos de niveles energéticos se tiene:

1. Originalmente la mayoría de las moléculas están en el estado vibracional mas bajo, v=0
2. La absorción infrarroja es la transmisión del nivel energético v=0 a v=1.
3. En dispersión Raman, un fotón de energía $h\nu_o$ colisiona con una molécula y al momento del impacto su energía combinada es también $h\nu_o$,

representada por una línea punteada en la figura 2-8. Éste es un estado virtual.

4. Usualmente la colisión es elástica, ocurriendo un cambio en la dirección pero no en la energía. El fotón disperso mantiene su energía original $h\nu_o$ después de la colisión, dejando a la molécula en su estado original ν=0. Esta se conoce como la dispersión Rayleigh.
5. En una fracción muy pequeña de las colisiones, parte de la energía del fotón es usado para incrementar la energía vibracional de la molécula, desde el nivel ν=0 a ν=1. El fotón disperso tiene entonces una energía $h\nu_o$-$h\nu_{vibracional}$ y aparece a una frecuencia ν_0-$\nu_{vibracional}$. Esta es la dispersión Raman.
6. Algunas veces el fotón dispersado adquiere energía de la molécula:
    a. Una fracción de las moléculas están en un estado vibracional excitado. Durante una colisión hay una pequeña oportunidad de entregar este exceso de energía al fotón, el cual entonces tiene una energía de $h\nu_o$+$h\nu_{vibracional}$; éste es dispersado a altas frecuencias. Los corrimientos Raman a altas frecuencias son llamados bandas Raman anti-Stokes, las otras que cambian a bajas frecuencias son llamadas bandas Raman Stokes.
7. Para que un modo vibracional sea activo Raman, debe haber un cambio en la polarizabilidad durante una vibración: $\frac{\partial \alpha}{\partial q_i}$ ≠0, donde q_i es la coordenada vibracional y α la polarizabilidad.
8. La polarizabilidad α es una medida de la facilidad con la cual cargas eléctricas en una molécula pueden ser desplazadas. α es grande cuando hay una gran concentración de electrones débilmente ligados en una molécula, por tanto, en enlaces que son fuertemente polares las intensidades Raman tienden a ser débiles por que los electrones están firmemente ligados por el átomo electronegativo, mientras que estos enlaces serán muy intensos en IR. De allí que estas dos técnicas sean

complementarias la una de la otra, puesto que para una molécula con un centro de simetría, vibraciones que son activas al IR serán prohibidas en Raman y viceversa.

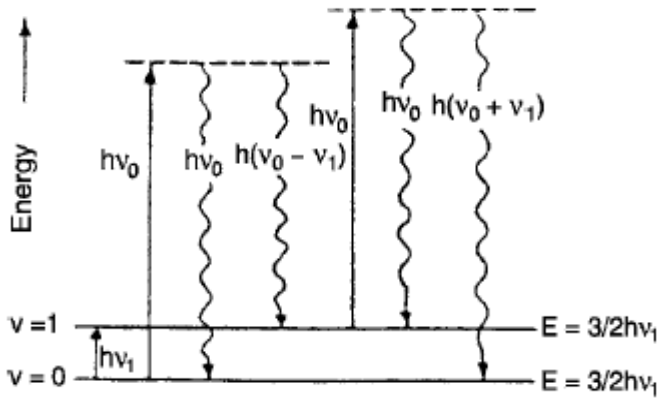


Fig. 2-8 Origen de la dispersión Raman

A pesar de que la espectroscopia IR involucra procesos de absorción, la espectroscopía Raman se gobierna por el efecto de dispersión.

Los espectros obtenidos por ambas técnicas son espectros vibracionales. Ambos dan frecuencias vibracionales, sin embargo sus intensidades pueden ser bastante diferentes porque ellos son debidos a fenómenos físicos diferentes. Algunas bandas fácilmente observables en un tipo de espectro pueden ser muy débiles o ausentes en la otra, por ende el espectro Raman e Infra rojo son complementarios[11,12].

Para este trabajo, los espectros infrarrojos fueron adquiridos en un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Perkin Elmer Spectrum BXII, en modo transmitancia, en el rango espectral del infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}), a 30 escaneos, con una resolución espectral de 4 cm^{-1}, a temperatura ambiente y condiciones atmosféricas normales.

Para el estudio de dispersión Raman se usó un equipo Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800, con un láser tecnología DPSS, con una línea de excitación de 473 nm con una resolución de espectral de 0.3 cm^{-1}.

2.5.2 Microscopía de Barrido por Sonda (SPM)

El Microscopio de Barrido por Sonda (SPM) es un instrumento que sirve para caracterizar los materiales localmente desde el punto de vista superficial, midiendo propiedades tales como conductividad superficial, distribución de carga estática, fricción localizada, campos magnéticos, módulo elástico y cambios de fase, características morfológicas como rugosidad y tamaño de grano.

El principio físico consiste en la interacción de los átomos de un elemento fino (radio de curvatura de 5 nm a 50 nm) con los átomos de la superficie que se rastrea. Dicha interacción es de tipo de fuerza de Van der Waals, corriente túnel, fuerzas electroestáticas, fuerzas magnéticas entre otros, obteniéndose parámetros en forma de señales eléctricas las cuales, a través de circuitos electrónicos especializados y programas de computador, serán interpretados para generar imágenes correspondientes a diferentes características de la muestra con una magnificación que va desde los 2.000x hasta los 10.000.000x. Dependiendo de dichas interacciones, el SPM cuenta con varios modos de microscopía tales como la microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopia de fuerza magnética (MFM), microscopía de modulación de fuerza (FMM), microscopía de detección de fase (PDM) entre otras.

2.5.2.1 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

En microscopía de fuerza atómica se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras cuyo radio de curvatura es de 100Å. La punta

está acoplada a la parte final de un cantiléver cuya longitud oscila entre 100 mm 200 micras.

Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se deflecte el cantiléver, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador genera una imagen topográfica de la superficie.

La fuerza más común asociada a la microscopía de fuerza atómica es la fuerza de Vander Waals. En la figura 2-9 se observa la dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra.

En el régimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la muestra está entre 10 Å y 100 Å, y en el régimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre 100 Å y 1000 Å. En el régimen de fuerza repulsiva se está trabajando con microscopia de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se está utilizando el modo no contacto (AFM-NC)[13]

Nanoindentación basada en AFM

Las propiedades mecánicas de los materiales también pueden ser obtenidas por el análisis de curvas fuerza-distancia generadas con equipos AFM, las medidas son de desplazamiento controlado, la muestra es desplazada contra el cantilever indentador a través de un actuador piezoeléctrico, y las fuerzas son inferidas de las medidas de deflexión del cantilever y su constante de resorte conocida[14]. La configuración de cantilever de viga simple, figura 2-10, fue la que se empleó para la obtención de las medidas de nanodureza en este trabajo y cuyo modelo mecánico en simplemente de dos resortes en serie, figura 2-11.

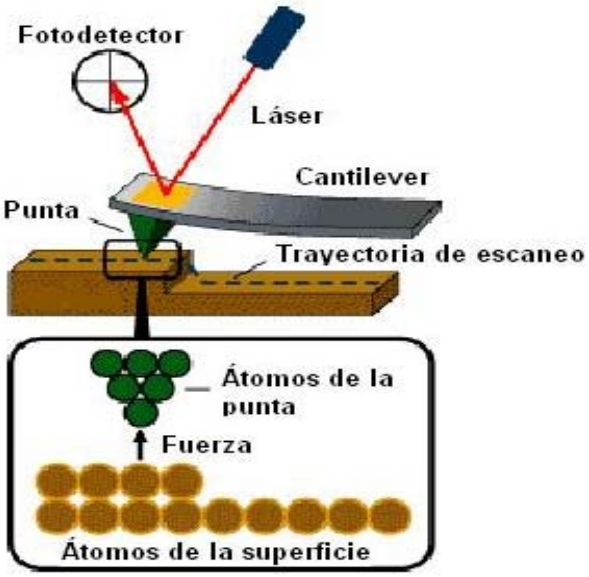


Fig. 2-9 Esquema del funcionamiento del AFM

Para indentación vía AFM es necesario considerar:

- Rigidez del indentador debe corresponder del contacto para lograr medir la deformación de la muestra misma, más que la simple deflexión del cantilever.
- La profundidad de penetración (y área de contacto proyectada); es difícil de medir para la gran mayoría de materiales blandos debido a los efectos de deslizado e histéresis del piezoeléctrico.

Con AFM se miden fuerzas ultra pequeñas (<1nN) entre una superficie en punta montada sobre una viga flexible a manera de grúa (cantilever) y la superficie de una muestra. La deflexión del cantilever puede ser medida con una precisión de 0.02 nm, de manera que con un cantilever típico cuya constante de resorte es de aproximadamente 10N/m, se puede medir hasta 0.2 nN de fuerza.

Medidas de Nanoindentación.

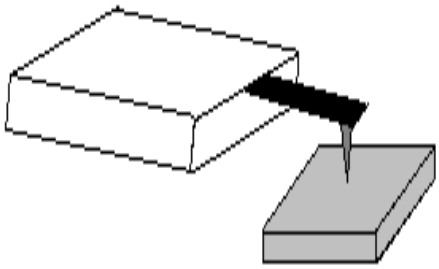


Fig. 2-10 Configuración de cantilever para indentación con AFM

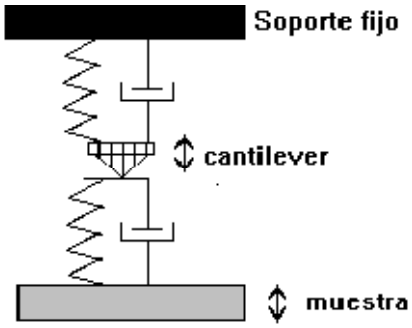


Fig. 2-11 Modelo mecánico para AFM[14]

El cálculo de la nanodureza se hace con el método de imagen propuesto por M. Arroyave[14]. Para realizar medidas de dureza con nanoindentación, la longitud de barrido se hace cero y se aplica una carga normal a la muestra con una punta dura de diamante, para realizar huellas de indentación; durante este proceso la punta es presionada continuamente contra la muestra por alrededor de 2 segundos en varios ciclos de carga. La muestra se barre antes y después de la indentación a baja fuerza, utilizando la misma punta de indentación. La nanodureza se calcula dividiendo la carga de indentación entre el área residual proyectada en la indentación (ecuación 2.1)[14]

$$\boldsymbol{H = F/A_{rp}} \qquad \textbf{2.1}$$

El obtener la imagen directa de la huella de indentación permite cuantificar el apilamiento de material dúctil alrededor del indentador; no obstante es difícil identificar el límite de la marca de indentación con buena precisión, esto hace las medidas directas de área de contacto de alguna manera imprecisas[14].

Se empleo un microscopio de barrido por sonda Autoprobe CP Park Scientific Instruments. Las imágenes se obtuvieron a una velocidad de 1 Hz con 256 pixeles a condiciones normales en el modo no contacto, empleado un cantilever de 180µm

de longitud. Para filtrar las imágenes se usó el software ProScan Image Processing, con el que dispone el equipo.

2.5.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

El microscopio de barrido electrónico, figura 2-12, puede obtener una imagen y analizar especimenes en bloque. El haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres dotados de una velocidad elevada, la carga eléctrica de los electrones permite, primero: la aceleración de los mismos mediante campos electrostáticos, lo cual admite una gran estabilidad y control de los parámetros esenciales. La velocidad de los electrones aumenta linealmente con la tensión de aceleración hasta un límite relativista.

Segundo: en determinadas aplicaciones es necesario conseguir un haz de sección muy fina, por lo que la divergencia inherente del haz debe ser corregida

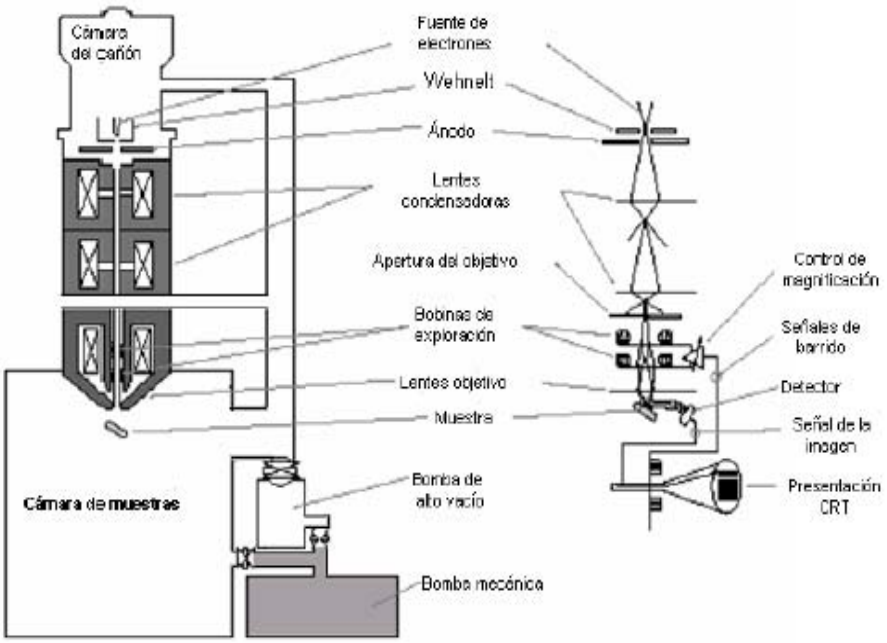


Fig. 2-12 Esquema del SEM

La naturaleza eléctrica de los electrones facilita la modificación de la energía externa del haz, en principio divergente y rectilíneo, mediante campos electromagnéticos, de esta forma es posible concentrar el haz mediante un elemento, denominado lente electromagnética. Los electrones al chocar (inelástica o elásticamente) contra el material, transfieren parte de su energía cinética a los átomos del mismo, produciendo: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

Con los electrones secundarios se obtiene imagen de morfología, con los electrones retrodispersados se obtiene una imagen de la diferencia de fases en tonalidad de grises de la muestra y con rayos X característicos sirve para obtener un análisis elemental de la zona analizada, este tipo de análisis se conoce como Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

La caracterización por EDS y SEM se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental E-SEM Phillips XL 30, el cual posee un filamento de tungsteno con 30 KeV de energía máxima

REFERENCIAS

[1] G. Farrall. Arc ignition processes. Vacuum arcs theory and applications. Editor, J.M. Lafferty. Jhon wiley & Sons. Noyes publications, 2003.

[2] A. Anders, I.G. Brown, R.A. Macgill, M.R. Dickinson. Appl. Phys. 31 (1998) pag. 54.

[3] Y.C. Arango, Implementación de una fuente de arcos pulsados para al producción de recubrimientos duras de TiN. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2004.

[4] V. J. Benavides Palacios, Síntesis y caracterización de sistemas en monocapas y bicapas de TiN/TiC utilizando plasmas producidos por arco pulsado. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2008.

[5] Z. Zhou, L. Xia, M. Sun, Diamond Relat. Mater. 13 (2004) pag.14

[6] A. R. Merchant et al., J. Appl. Phys. 79 (1996) pag. 6914.

[7] Z. Zhou, L. Xia, M. Sun, Appl. Surf. Science 210 (2003) pag. 293

[8] J.Y. Chen, et al., Biomaterials 23 (2002) pag. 2545

[9] G. Dussaillant, M. Zapata, P. Fardella ,G. Conte, M. Cuneo, Rev Méd Chile 133 (2005) pag. 409

[10] Gerald Karp, Biología cellular y molecular,McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A., 1998.

[11] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths, editores. Vibrational Spectroscopy, HandBook, Volumen 1: Theory and instrumentation, publicado por John Wiley & Sons Ltd,

[12] Bernhard Schrader, editor. Infrared and Raman Spectroscopy, publicado por VCH Verlagsgesellschaft, mbH, 1995

[13] User's Guide to Autoprobe CP and LS, 1995

[14] M.A. Franco, Nanocaracterización Estructural y Mecánica de Recubrimientos Duros TiN Y ZrN Producidos Por Descarga de Arco Pulsado, Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2004.

Capítulo 3

Resultados

Se emplearon dos tipos de sustratos, probetas de acero quirúrgico (316L) y probetas de Cloruro de Potasio (KCl), para el crecimiento de las películas de CN_x mediante la técnica de arco pulsado, con variaciones de temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C. El KCl fue utilizado para hacer efectivo el análisis de los enlaces químicos presentes en las películas de CN_x a través de espectroscopía infrarroja, realizando ajustes en regiones de interés. En los sustratos de acero se realizaron estudios Raman visible, con el objeto de investigar la microestructura de las películas obtenidas efectuando ajustes, además del estudio de algunos enlaces característicos en el nitruro de carbono. De igual modo se hicieron estudios mediante SPM en su modo AFM en las películas crecidas sobre acero, con el fin de determinar la rugosidad cuadrática media de las superficies (R_{rms}); igualmente con esta microscopía se evaluó la nanodureza de los recubrimientos depositados.

Para obtener criterios de compatibilidad sanguínea de los recubrimientos, éstos fueron analizados por medio de la técnica SEM, para la observación de las plaquetas adheridas al recubrimiento, posterior a la ejecución de las pruebas hemocompatibles, explicadas previamente en el capítulo 2, resultados fueron relacionados con la microestructura y rugosidad de las películas obtenidas.

3.1 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR)

En la figura 3.1 se observan los espectros infrarrojos en unidades de transmitancia, de las películas obtenidas a temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C

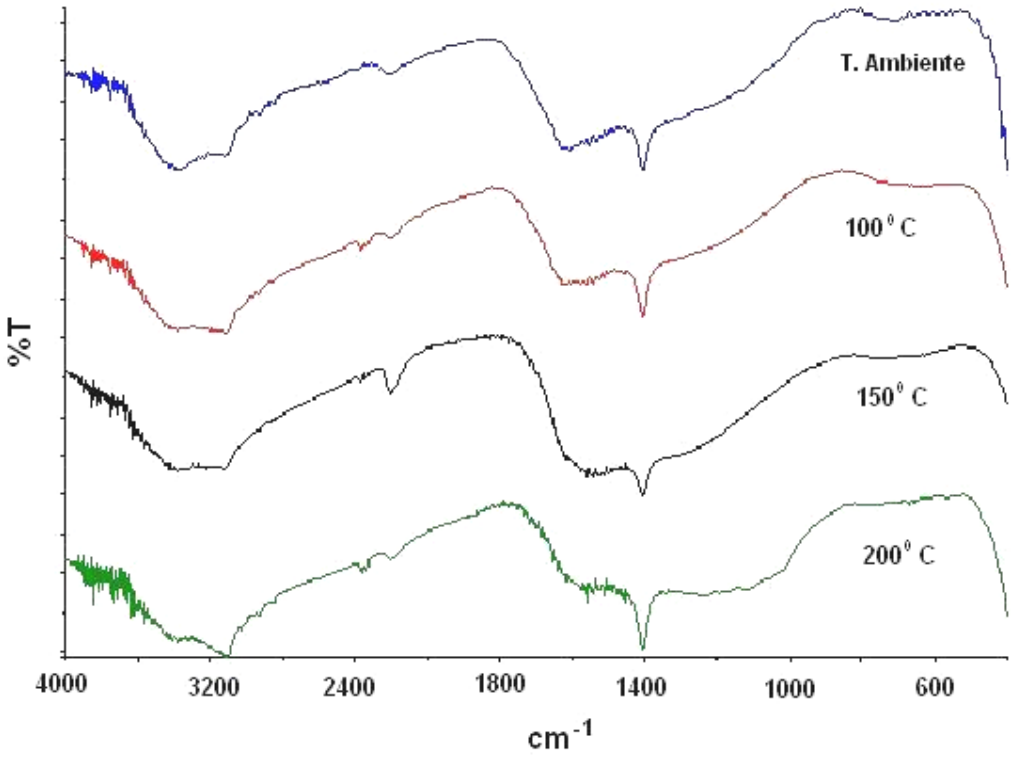


Fig. 3-1 Espectros IR de las películas de CN_x obtenidas a diferentes temperaturas del sustrato

Se observaron diferencias entre los espectros obtenidos en función de la temperatura del sustrato.

La amplia banda entre 3300-3100 cm^{-1} pudo ser debida a los estiramientos O-H. Al ser el sustrato, KCl, un material higroscópico, se favorece la incorporación de grupos O-H de la atmósfera. No obstante, no se descartaron contribuciones de N-H, aminas, en esta región; si bien no se incorporó H intencionalmente en la cámara de crecimiento, es normal que queden residuos de aire, los cuales son imposibles de evacuar totalmente,

incluso contando con bombas de alto rendimiento como una bomba turbomolecular.

La banda centrada alrededor de 2350 cm^{-1} fue ocasionada por la vibración de estiramiento antisimétrica del dióxido de carbono (CO_2) presente en el aire, nuevamente, debido a la exposición al medio ambiente puesto que los análisis no son In situ.

La banda observada entre 2000-2300 cm^{-1} indicó la presencia del enlace químico entre C y N, que comprende frecuencias vibracionales correspondientes a nitrilos (-C≡N~2260-2200 cm^{-1})[1,2,3], isonitrilos (-N≡C~2200-2100 cm^{-1})[2] y carbodiimidas (-N=C=N-~2185-2015 cm^{-1})[4,5]. Para esclarecer la naturaleza de los enlaces presentes en este rango vibracional, se realizó en cada uno de los espectros un ajuste computacional con el programa Grams 32, encontrando 2 contribuciones gaussianas con un background lineal. Para poder realizar estas deconvoluciones, se efectuó una conversión de unidades de transmitancia a absorbancia.

Los ajustes para las películas obtenidas a temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C se muestran en las figuras 3-2, 3-3, 3-4 y 3-5 respectivamente.

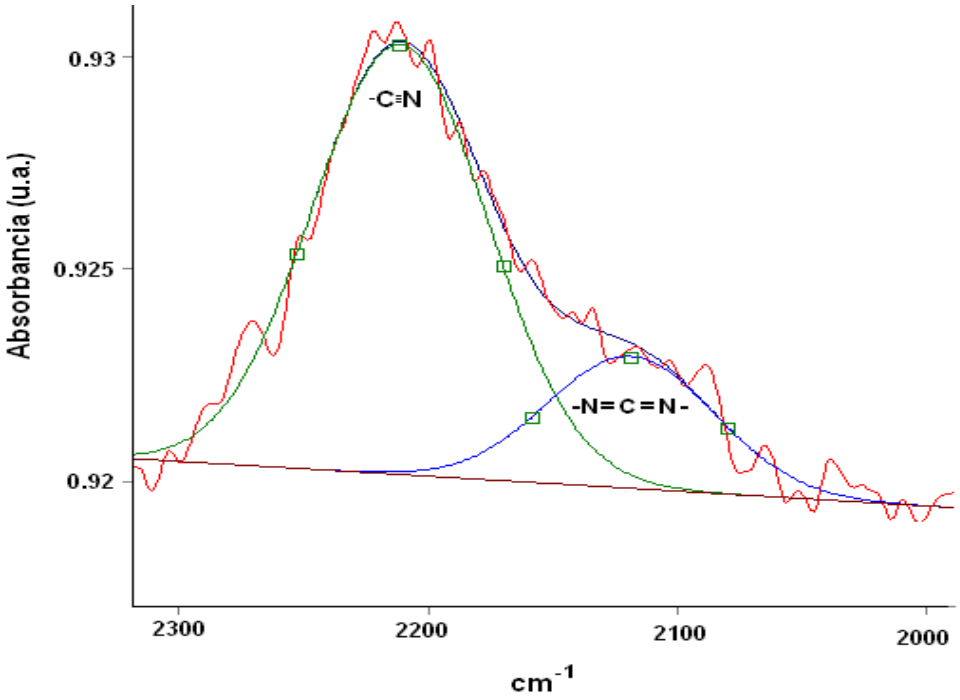


Fig. 3-2 Ajuste para la película CN_x a temperatura ambiente en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR

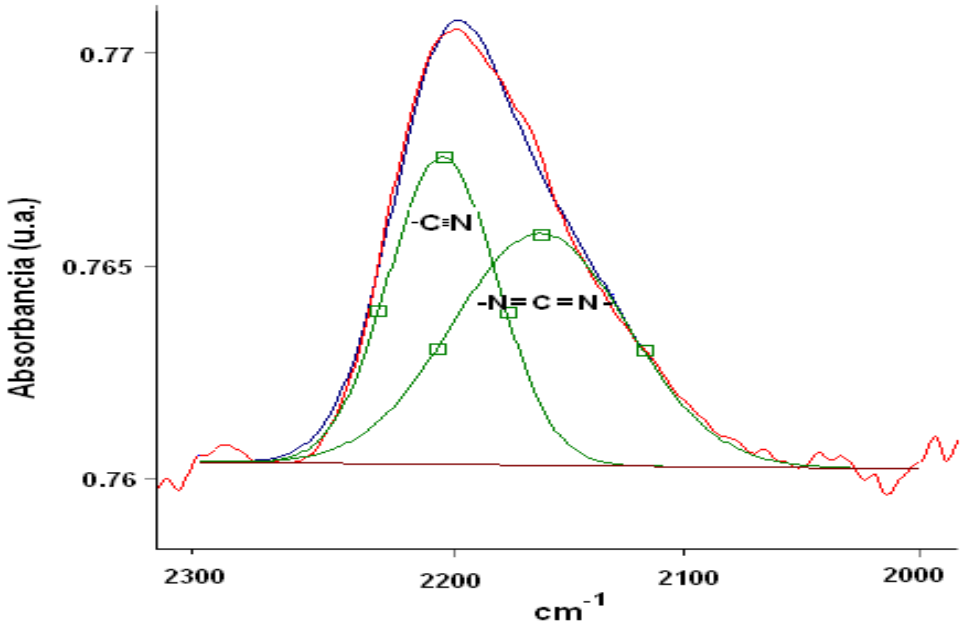


Fig. 3-3 Ajuste para la película CN_x a 100°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR

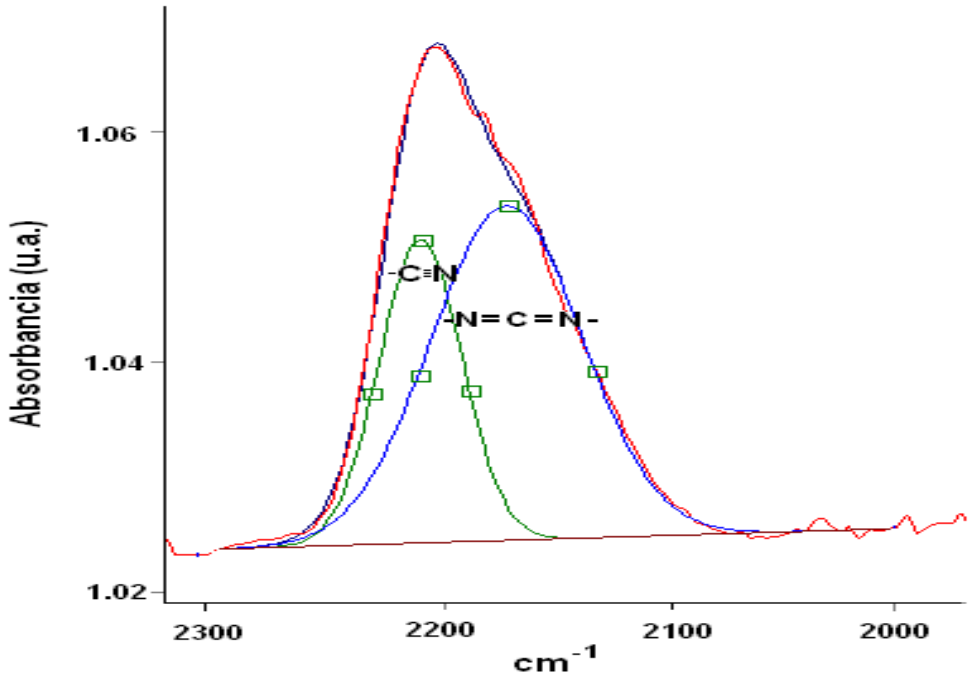


Fig. 3-4 Ajuste para la película CN_x a 150°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR

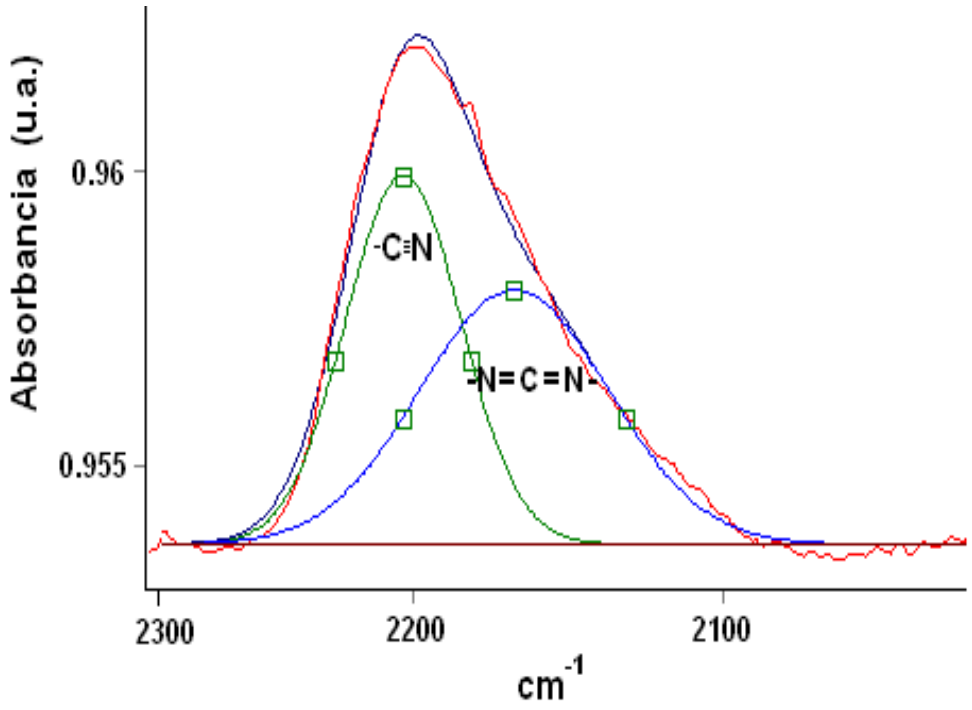


Fig. 3-5 Ajuste para la película CN_x a 200°C en el rango 2300-2000 cm^{-1} en el espectro IR

Las frecuencias vibracionales obtenidas en la región 2300-2000 cm^{-1} para cada una de las películas de nitruro de carbono se resumen en la tabla 3-1, observándose que en general éstas se hallan entre 2200-2220 cm^{-1} y 2110-2180 cm^{-1}; las contribuciones localizadas a altas energías pertenecen a los grupos terminales de los nitrilos, -C≡N, mientras que las vibraciones a bajas energías envuelven grupos no terminales como las carbodiimidas, -N=C=N-. Ambos grupos lineales se asumen como componentes poliméricas en la estructura[6]. Las configuraciones de carbodiimidas inducen, además, una fase de estiramiento localizada en el rango espectral 1460-1500 cm^{-1} [7,8]. Sin embargo, cabe notar que los nitrilos presentan bajas energías de enlace (bajos números de onda) cuando están conectados a fenilos (sustituyentes aromáticos), conjugados con alquenos (-C=C-C≡N) o con el nitrógeno (cyanamida -N-C≡N) donde las contribuciones de los nitrilos cubren el rango espectral entre 2225 cm^{-1} hasta 2180 cm^{-1} [9,7].

Con lo anterior, es posible inferir que las películas de CNx obtenidas presentaron una componente lineal polimérica, terminal y no terminal, en su estructura, estando ésta posiblemente configurada con anillos aromáticos o con otras insaturaciones.

Tabla 3-1 Frecuencias vibracionales región 2300-2000 cm^{-1} halladas para las películas de CN_x

Muestra	Nitrilos Absorción (cm^{-1})	Carbodiimidas Absorción (cm^{-1})
Temperatura ambiente	2211	2118
100°C	2204	2163
150°C	2210	2172
200°C	2203	2167

La región espectral comprendida alrededor de 1850 cm^{-1} y 800 cm^{-1} presenta una amplia banda vibracional, donde varias bandas superpuestas características del material depositado pueden coexistir, puesto que dicha banda se relaciona con las vibraciones de enlaces C-C, C=C, C-N y C=N.

Para ello se realizó una deconvolución gaussiana, con background lineal, en la región espectral de 1850 cm^{-1} y 850 cm^{-1} en cada uno de los espectros, empleando el programa computacional Grams 32.

En las figuras 3-6, 3-7, 3-8 y 3-9 se muestran las deconvoluciones obtenidas para las película de nitruro de carbono a temperatura ambiente, 100°C, 150°C y 200°C respectivamente.

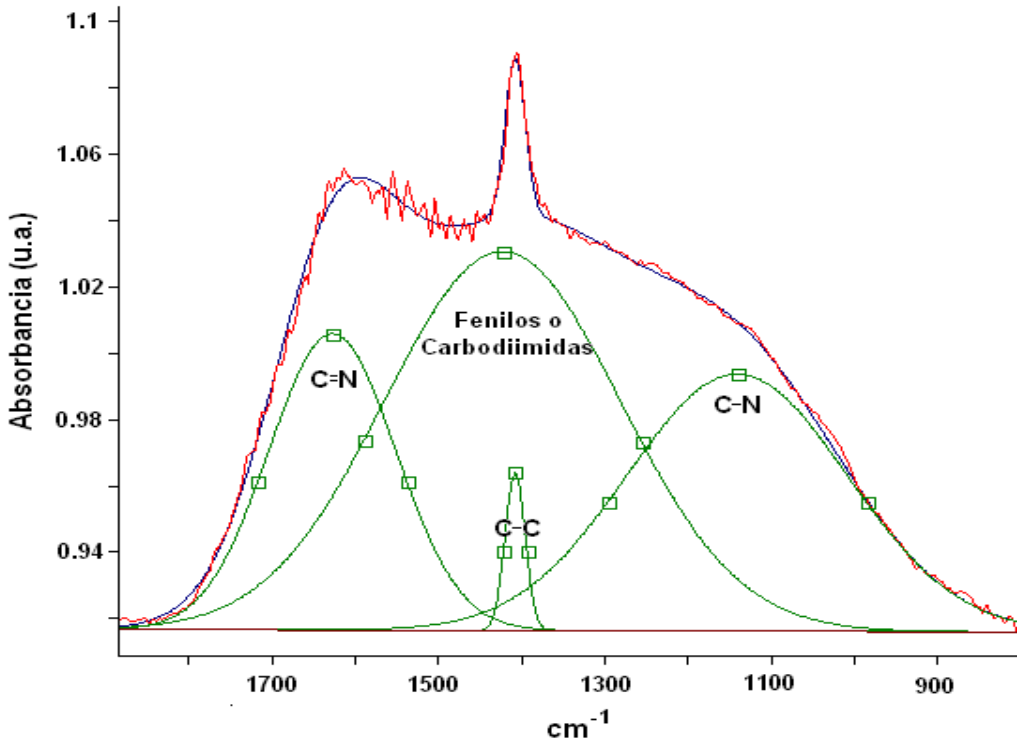


Fig. 3-6 Ajuste para la película CN_x a temperatura ambiente en el rango 1850 cm^{-1} - 850 cm^{-1} en el espectro IR

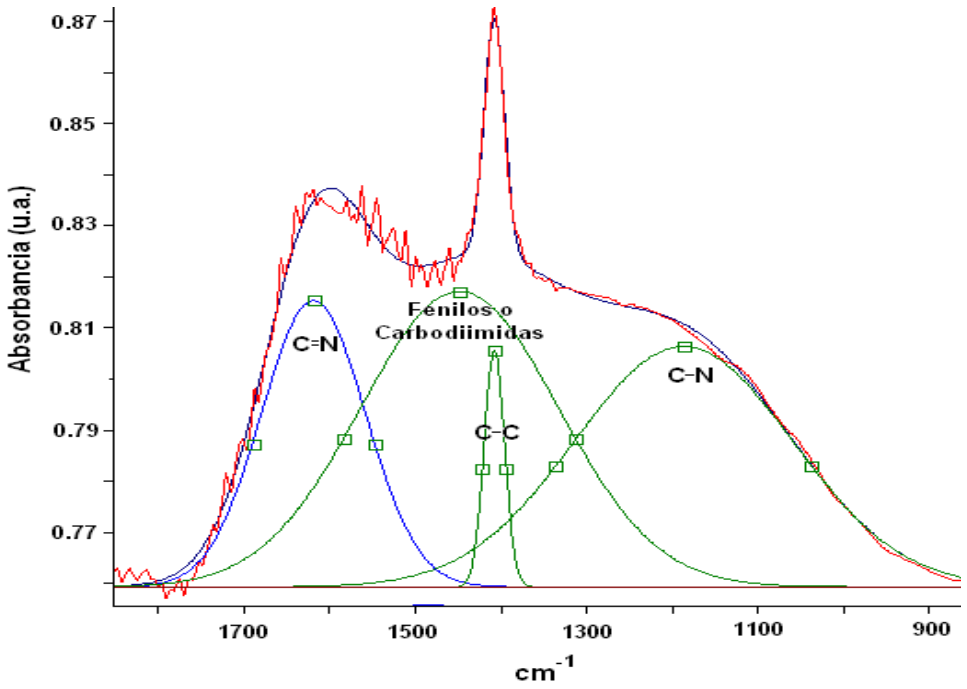


Fig. 3-7 Ajuste para la película CN_x a 100°C en el rango 1850 cm^{-1} - 850 cm^{-1} en el espectro IR

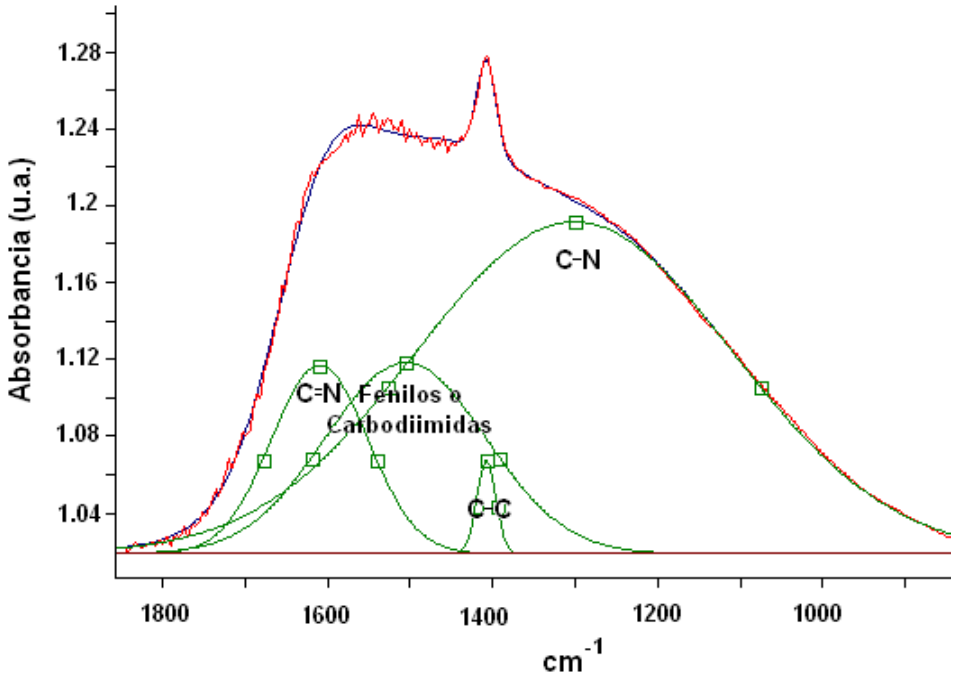


Fig. 3-8 Ajuste para la película CN_x a 150°C en el rango 1850 cm^{-1} - 850 cm^{-1} en el espectro IR

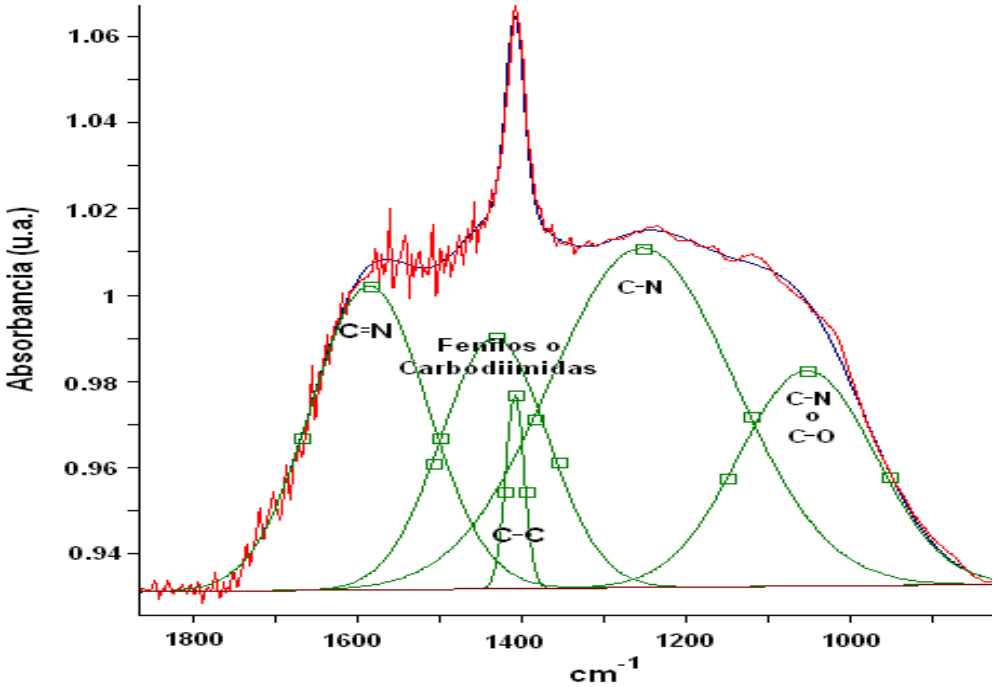


Fig. 3-9 Ajuste para la película CN_x a 200°C en el rango 1850 cm^{-1} - 850 cm^{-1} en el espectro IR

Las frecuencias vibracionales obtenidas en esta región se resumen en la tabla 3-2.

En las figs. 3-6, 3-7 y 3-8, se logró un buen ajuste con cuatro contribuciones gaussianas, en tanto que en la figura 3-9, para la muestra crecida a 200°C, fue necesario adicionar otro pico gaussiano para obtener un adecuado ajuste.

Las bandas entre ~1650-1600 cm^{-1} se asignan a estiramientos de C=N presentes en cadenas[10,11]; de acuerdo a Hammer et al., se asume que estas configuraciones están principalmente enlazadas en los bordes de los *clusters* aromáticos en posiciones planares como también en regiones fuera del plano[12], asumiéndose como una composición alifática polimérica, al igual que los nitrilos y carbodiimidas en las películas de CN_x. Sin embargo, también se puede asociar con los modos vibracionales de estructuras anilladas de seis miembros (radicales fenilos), los cuales pueden presentar insaturaciones o enlaces como aquellos presentes en las moléculas de piridina con una banda

alrededor de 1620-1560 cm^{-1}[13]. Con lo anterior fue posible corroborar la existencia de enlaces dobles CN en los recubrimientos de CN_x, los que posiblemente estaban en cadenas alifáticas (componentes lineales o poliméricas) o integrados en estructuras anilladas de seis miembros con enlaces sp^2.

La disminución gradual en la frecuencia vibracional pudo ser atribuida a las diferentes posiciones del nitrógeno en el anillo aromático o a la presencia de otras insaturaciones o diferencias en las microestructura de las películas obtenidas a diferentes temperaturas, las cuales pudieron relajar las vibraciones disminuyendo así la frecuencia vibracional[2].

Otra buena indicación de la presencia de anillos aromáticos (radicales fenilo) se encontró entre 1500-1450 cm^{-1} [2]; la manifestación de insaturaciones en la molécula causa disminución en las frecuencias de vibración, lo que ocurió posiblemente en las películas de CN_x obtenidas. Con lo citado anteriormente se pudo suponer que la película obtenida a 150°C pudo presentar menos enlaces sp^2 en su composición, ya sean en cadenas o anillos aromáticos, esto posiblemente estuvo relacionado con cambios en la microestructura, que se estudiará más adelante por la técnica de espectroscopía Raman.

Sin embargo también pudo deberse a la contribución de enlaces carbodiimidas, -N=C=N-, con frecuencias de vibración entre 1460-1500 cm^{-1}, las cuales también fueron encontradas en la región espectral comprendida entre 2110-2180 cm^{-1}.

La banda vibracional alrededor de 1407 cm^{-1} pudo deberse a la existencia de enlaces sp^3 C-C[14,15].

La región comprendida entre 1340-1200 cm^{-1} y 1190-1130 cm^{-1} se reportan como enlaces simples C-N[1,16].

Como se indicó anteriormente, la variación en la frecuencia de vibración en este enlace pudo deberse a las disímiles estructuras en toda la molécula de

CN_x, así mismo como a la presencia de insaturaciones que pueden disminuir la frecuencia de vibración.

Tabla 3-2 Frecuencias vibracionales halladas en la región 2300-2000 cm^{-1} para las películas de CN_x

Muestra	C=N Absorción (cm^{-1})	Fenilos o Carbodiimidas Absorción (cm^{-1})	C-C Absorción (cm^{-1})	C-N Absorción (cm^{-1})	Absorción (cm^{-1})
Temperatura ambiente	1626	1422	1406	1139	
100°C	1618	1448	1407	1187	
150°C	1609	1505	1407	1300	
200°C	1584	1432	1407	1252	1051

En este caso las vibraciones obtenidas entre 1187 $cm^{-}1$-1139 cm^{-1}, que pueden aproximarse a las reportadas entre 1190-1130 cm^{-1}, se lograron designar como estiramientos C-N en aminas alifáticas[1], mientras las medidas alrededor de 1300 cm^{-1} y 1252 cm^{-1}, que corresponden a la región 1340-1200 cm^{-1}, se asignaron a estiramientos de aminas aromáticas (fenilo-N) [1], como se observó en los recubrimientos obtenidos a 150°C y 200°C. De allí se sugirió que el aumento de la temperatura favoreció la formación de anillos aromáticos en las estructuras de estas películas, haciéndolas más cristalinas.

No fue fácil esclarecer la naturaleza del pico centrado en 1050 cm^{-1} para la película de 200°C, puesto que vibraciones C-N en aminas alifáticas se localizan entre 1120-1030 cm^{-1}[11]; no obstante éste también pudo corresponder al modo de estiramiento C-O que presenta una banda entre 1160-1080 cm^{-1} [17].

La absorción entre 800-700 cm^{-1} se atribuyó a deformaciones fuera del plano de dominios grafiticos sp^2 [3].

Para aclarar un poco el comportamiento de la película de CN_x obtenida a 150°C, la cual pudo presentar menos enlaces sp^2, se realizó un análisis de las relaciones de concentraciones relativas de los enlaces sencillos (sp^3 CN) respecto a los dobles (sp^2 CN) presentes en las películas.
Recordando la relación de Lambert-Beer[2], ecuación 3.1:

$$A = abc \qquad 3.1$$

siendo *A* la absorbancia, *a* la absorbitividad, *b* el espesor de la muestra en centímetros y c la concentración en moles por litro; con ello se tiene la ecuación 3.2

$$\frac{A_{C-N}}{A_{C=N}} = \frac{abc_{C-N}}{abc_{C=N}} \qquad 3.2$$

Teniendo en cuenta que se analizó sobre el mismo material, el coeficiente de extinción fue el mismo; además, suponiendo que el espesor de la película fue uniforme en toda la pastilla, tenemos que:

$$\frac{A_{C-N}}{A_{C=N}} = \frac{c_{C-N}}{c_{C=N}} \qquad 3.3$$

La concentración relativa de estos enlaces se midió con las alturas de los correspondientes picos en unidades de absorbancia, como se ilustra en la figura 3-10. Este mismo procedimiento se realizó, para cada película, en los picos de interés, obteniendo los resultados que se encuentran en la tabla 3-3.

Tabla 3-3 Relaciones $c_{C-N}/c_{C=N}$ para los recubrimientos de CN_x

Temperatura del sustrato	$c_{C-N}/c_{C=N}$
Temperatura ambiente	0.86
100°C	0.84
150°C	1.76

200°C	1.11

De la tabla 3-3 se observó que hubo un aumento en los enlaces sp^3 CN en la película depositada a 150°C.

Si bien a esta temperatura se favoreció la formación de aminas aromáticas, la conformación de enlaces C-N también tomó lugar, siendo esta última la más favorecida. El aumento en estos enlaces podría explicar el por qué del corrimiento a altas vibraciones, respecto a las demás películas, del radical fenilo a la temperatura de 150°C.

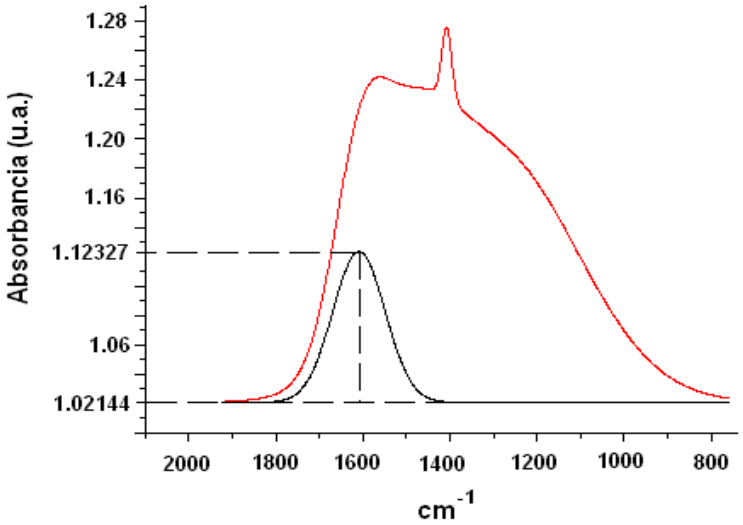


Fig. 3-10 Medida de la intensidad en la película CN_x a 150°C para los análisis de concentración relativa $c_{C-N}/c_{C=N}$

Aunque las medidas de las correspondientes intensidades relativas no fueron precisas por la incertidumbre del background espectral, estas relaciones fueron buenas aproximaciones de la estructura interna del material.

De los análisis infrarrojos se observó que en todas las películas de CN_x los enlaces carbono y nitrógeno estaban presentes, junto con la manifestación de anillos aromáticos de 6 miembros, posiblemente heterocíclicos, con sustituyentes con enlaces múltiples; las manifestaciones de cadenas alifáticas se apreciaron como una posible componente polimérica; se

manifestaron cambios en la microestructura de las películas de CN_x depositadas a varias temperaturas de sustrato.

3.2 Análisis Raman

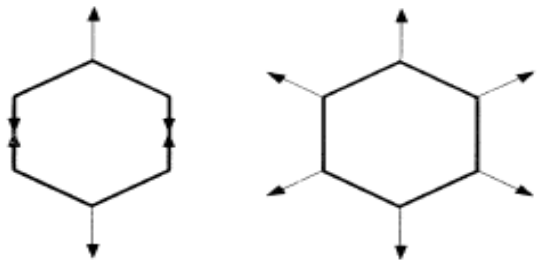
La espectroscopía Raman es comúnmente usada para analizar la estructura de los enlaces en materiales relacionados con el carbón. La espectroscopía Raman visible es de 50 a 230 veces más sensible a sitios sp^2 porque los electrones π son preferencialmente excitados con fotones visibles[18]. Por esta razón, los espectros Raman obtenidos para las películas de CN_x otorgaron información de enlaces dobles, además de cambios en la microestructura a medida que se aumentaba la temperatura del sustrato.

En todas las películas de nitruro de carbono se visualizaron, en la región comprendida entre 1900-1000 cm^{-1}, los dos picos característicos que exhiben las películas de carbón amorfo, banda D (disorder) y la banda G (graphite).

La vibración Raman para un cristal de grafito exhibe sólo un pico Raman aproximadamente en 1580 cm^{-1}, llamado el pico G. Si el grafito llega a ser desordenado en las capas de carbono, este pico se ensancha. Para el grafito policristalino, dependiendo del tamaño de estos cristalitos, aparece un segundo pico alrededor de 1350 cm^{-1}, denominado pico D[19]. Si el orden de largo alcance en el material cristalino se pierde, la fase llega a ser vítrea y los picos G y D se ensanchan.

La banda G surge de las vibraciones de estiramiento en todos los sitios sp^2, tanto en cadenas oleofínicas como en anillos aromáticos (figura 3.11(a)), mientras que la existencia de la banda D se asocia a las vibraciones de "respiración" en los anillos aromáticos (figura 3-11 (b)), y por ende indica la presencia de estructuras anilladas distorsionadas, o la ausencia de coherencia entre planos adyacentes de estructuras graphite-like[20,21]. Esto es debido al desorden en los ángulos de enlace en los microdominios sp^2 graphite-like, inducido por el enlazamiento con átomos de carbón sp^3,o al

tamaño finito de los microdominos sp^2; luego la banda D está relacionada con la presencia de anillos aromáticos únicamente[22]. La banda D surge en materiales que presentan formaciones de pequeñas (del orden de unos pocos nm de diámetro) nubes o *clusters* organizados en tales anillos (*clusters* de grafito)[23].



(a) (b)

Fig. 3-10 Modos de oscilación de anillos embebidos para modos activos Raman para anillos aislados de 6 miembros.
(a) Modo para la banda G. (b) modo para la banda D

La posición de los picos D y G, junto con sus anchos y la relación entre sus áreas (I_D/I_G) otorgan una valiosa información acerca de las películas obtenidas. Para la obtención de estos parámetros se realizó un ajuste gaussiano, con background lineal, en las películas de CN_x obtenidas a temperatura ambiente (figura 3-12), 100°C (figura 3-13), 150°C (figura 3-14) y 200°C (figura 3-15), en el rango comprendido entre 1000-1850 cm^{-1}. Se empleó el software Grams 32 para ajustar esta región.

Para las películas de CN_x se encontró que los espectros Raman no pudieron ser deconvolucionados empleando solamente las dos bandas activas G y D, por lo tanto para obtener un buen ajuste fue necesario añadir dos nuevas bandas. Las bandas adicionales se hallaron entre 1603-1611 cm^{-1} y 1397-1412 cm^{-1}, esta última denominada banda N y se analizará más adelante.

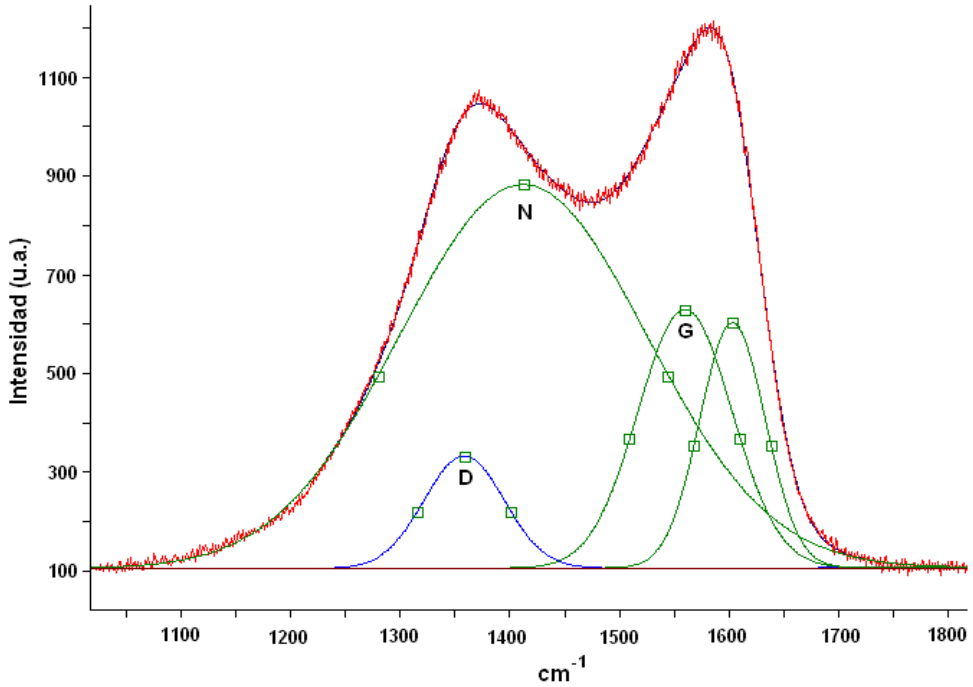


Fig. 3-11 Ajuste para la película CNx a temperatura ambiente en el rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman

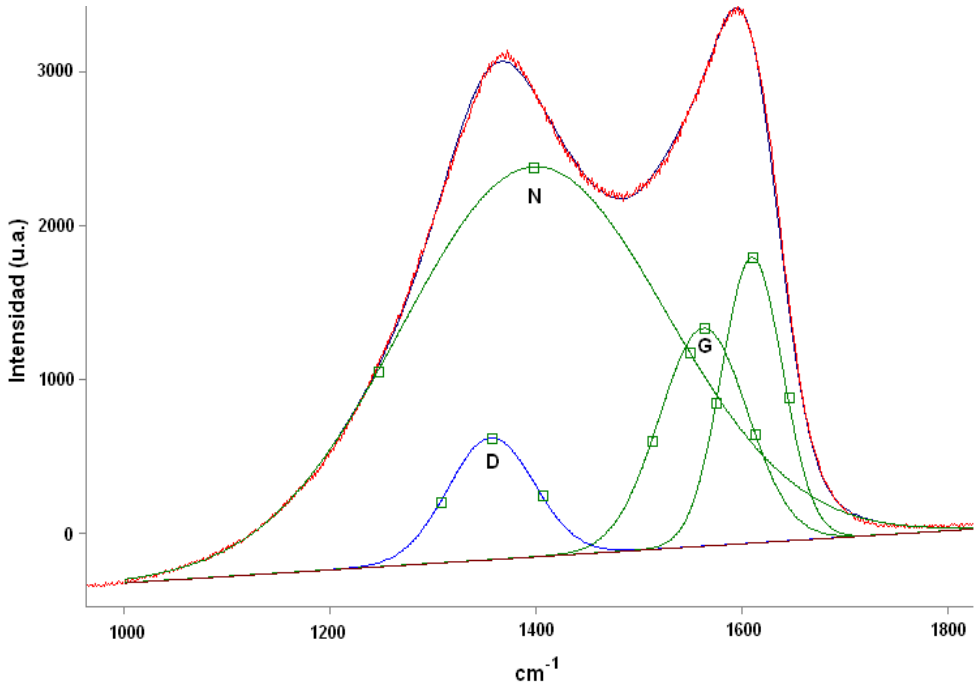


Fig. 3-12 Ajuste para la película CNx a 100°C en el rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman

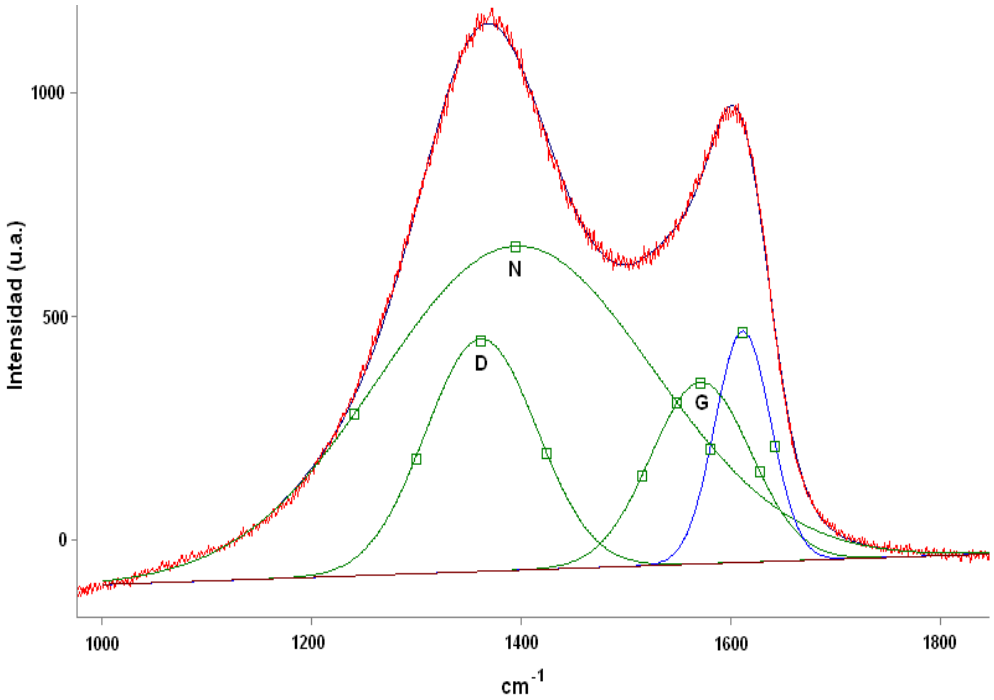


Fig. 3-13 Ajuste para la película CNx a 150°C en el rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman

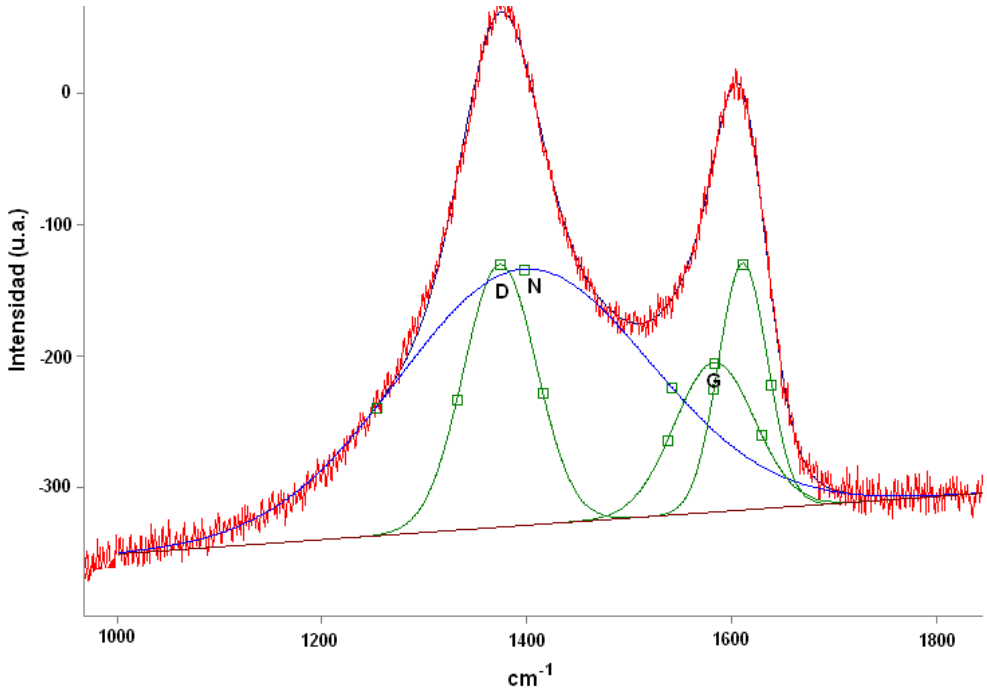


Fig. 3-14 Ajuste para la película CNx 200°C Rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman

Si bien el nitrógeno enlazó con el carbón, como lo demostraron los resultados IR, no fue posible verificarlo directamente mediante el estudio de las bandas activas G y D propias de enlaces CC. La incorporación de N en las películas crea enlaces CN a expensas de los enlaces CC. Excluyendo las frecuencias de vibración de enlaces sp^1 C≡N, todos los otros modos vibracionales CN se encuentran en el rango de las bandas G y D. Por ende, en la región D-G es imposible distinguir los modos debido a los enlaces de C y N ya que estos se traslapan. Luego las bandas D y G consisten de contribuciones C=C y C=N.

La posición de las bandas obtenidas, el ancho de las bandas D y G y la relación de áreas de las bandas D y G (I_D/I_G) de cada una de las películas se resumen en la tabla 3-4.

La posición de la banda G se corrió hacia mayores energías a medida que se elevaba la temperatura. La posición del pico G, independiente de la composición de la película o método de crecimiento, está relacionada con la energía vibracional de los enlaces presentes, de allí que el corrimiento hacia altas frecuencias se deba a la disminución de enlaces sp^3 y al aumento en los enlaces sp^2 [24], estando estos enlaces configurados en anillos aromáticos de 6 lados.

Esto indicó que ocurrió una conversión de enlaces sp^3 a sp^2 en las películas de CN_x a medida que se aumenta la temperatura, promoviéndose además el cambio de cadenas cortas de C=C y/o C=N a anillos.

Este proceso de conversión podría formar grandes dominios grafíticos de manera que se podría tener un mayor tamaño y/o número de *clusters* sp^2 y eventualmente la grafitización de los recubrimientos.

Cabe notar que este corrimiento a elevadas frecuencias se presenta solamente en presencia de anillos aromáticos de seis lados[25], y recordando que la banda G está relacionada con las capas de microdominios sp^2 de graphite-like, este evento acerca las estructuras de CN_x obtenidas al ordenamiento *graphite-like*.

La posición de la banda D permaneció aproximadamente constante hasta presentar un aumento a 200°C. El corrimiento Raman de la banda D a altas frecuencias sugirió una densificación de estructuras anilladas sp^2 en la red atómica, conllevando, también, al incremento del contenido de enlaces sp^2 [21].

Tabla 3-4 Datos de las bandas obtenidas después de ajustar Rango 1850-1000 cm^{-1} en el espectro Raman

Muestra	Posición banda G (cm^{-1})	Posición banda D (cm^{-1})	Posición banda N (cm^{-1})	Posición banda C=C (cm^{-1})	Ancho banda G (cm^{-1})	Ancho banda D (cm^{-1})	I_D/I_G
Ambiente	1559,8	1358,4	1412,2	1603,2	100,8	86,2	0,37
100°C	1562,9	1356,8	1397,9	1610,1	100,5	98,3	0,54
150°C	1570,8	1361,8	1395,7	1610,8	96,6	127,0	0,14
200°C	1582,9	1373,5	1397,7	1610,7	91,7	83,8	1,6

Por otro lado, si el corrimiento de las bandas D y G hacia altas energías está relacionado con un aumento de energía en la red de la película de CN_x, podría pensarse que este incremento pudo deberse, también, a un aumento de la tensión en los anillos grafíticos causado por la incorporación del nitrógeno.

La reducción en el ancho de la banda G indicó la disminución del desorden estructural de la componente grafítica (o de los pequeños *clusters* de anillos aromáticos de seis miembros), lo que reveló el desarrollo de una estructura graphite-like; de allí se pudo inferir, a partir de la tabla 3-4, que el aumento en la temperatura del sustrato sugirió el incremento en la grafitización en las películas depositadas.

El aumento de I_D/I_G sugierió que los C sp^2 tienen mayor probabilidad de formar enlaces C=C y/o C=N en anillos y menos oportunidad para formar enlaces C=C y/o C=N en cadenas; luego el incremento de I_D/I_G por el

aumento de la temperatura del sustrato indicó el crecimiento de los dominios grafíticos o el número de éstos, es decir, la grafitización por calentamiento, junto con el aumento en el desorden de los ángulos de enlaces de átomos de C y N sp^2 en las películas.

Si el corrimiento a mayores frecuencias de la banda G está acompañado por el incremento de la relación I_D/I_G, tal como sucedió en las películas de CN_x obtenidas a temperatura ambiente, 100°C y 200°C, es porque hubo un incremento en tamaño o número de los dominios sp^2.

Con los resultados obtenidos hasta ahora, fue posible derivar que a medida que se elevaba la temperatura del sustrato, el tamaño o número de los *clusters* sp^2, posiblemente conformado en su gran mayoría por anillos aromáticos de 6 miembros, llegó a ser más grande, conllevando a la grafitización de las películas de CN_x.

Se observó en la tabla 3-4, que la película de CN_x obtenida a 200°C fue la que presentó una mayor cantidad de anillos aromáticos, siendo la más "grafítica", resultados que concordaron con los obtenidos mediante espectroscopía infrarroja.

Sin embargo, se adviertió que en los resultados de los ajustes, la película obtenida a 150°C rompió con la tendencia observada en las demás películas de nitruro de carbono, puesto que presentó una menor relación I_D/I_G y exhibió un mayor ancho en la banda D.

La disminución en la relación de áreas I_D/I_G indicó el limitado agrupamiento o *clustering* de los sitios sp^2 en anillos grafíticos. Esto pudo relacionarse con la mayor oportunidad para formar enlaces C=C y/o C=N no aromáticos, puesto que las bandas D y G a esta temperatura presentaron corrimientos a altas frecuencias Raman; además una baja relación de intensidades I_D/I_G se refiere a un aumento en los enlaces sp^3 [26,27], lo que también pudo favorecer la formación de estos enlaces a la temperatura de 150°C.

Teniendo en consideración que el ancho de la banda refleja la cristalinidad de la estructura (si la banda es más angosta la estructura es mas cristalina,

pero si es mas ancha la estructura es más amorfa), fue posible deducir que la baja grafitización en la película de nitruro de carbono obtenida a 150°C, deducida a partir del mayor ancho de su banda D, está vinculada a un desarreglo de la estructura por defectos de creación, posiblemente por la introducción de átomos de C o N entre las capas de graphite-like.

La película obtenida a esta temperatura fue la que posiblemente presentó mas cantidad de enlaces sp^3. La presencia de enlaces sp^3 entre estas capas lograron unir capas adyacentes, causando curvamiento o apretamiento entre éstas, aumentando así el desorden estructural entre los anillos grafiticos que quedaron.

Estos defectos fueron también probablemente inducidos por el stress, ocasionado por la inclusión de nitrógeno, en los anillos aromáticos; el desorden, ya sea en las longitudes y/o en los ángulos de enlace aumentó el desarreglo en los *clusters* grafíticos, por lo que se incrementó el grado del desorden en los enlaces C=C y/o C=N presentes en los anillos.

Lo anterior está en concordancia con el resultado alcanzado con espectrosocopia infrarroja. Con esta técnica se demostró que la película depositada a 150°C era la que posiblemente presentaba mayor cantidad de enlaces sp^3. Por otro lado se compruebó que la disminución en la relación de intensidades I_D/I_G está vinculada al aumento de enlaces sp^3 entre C-C y/o C-N.

El pico N se visualizó entre las bandas D y G, como se muestra en las figuras 3-12, 3-13, 3-14 y 3-15. Éste es debido a las vibraciones de estiramiento N=N cuando el N enlaza con un anillo de carbón, especialmente de tipo benceno en la forma C-N=N-C[28]. Las frecuencias de estiramiento de N=N varían entre 1400-1500 cm^{-1}, dependiendo del sitio de reemplazo de los átomos de carbón y grado del rompimiento de la simetría[29]. Este rango de frecuencias solapa las bandas de estiramiento C=N[30,31], por lo tanto llega a

ser muy difícil separar las frecuencias debidas a las vibraciones de los enlaces N=N y C=N.

El tipo de enlace C-N=N-C se suposó que juegaba el rol de puente entre los *clusters* aromáticos, papel que se le asignó igualmente a los enlaces carbodiimidas, -N=C=N-[32,33], visibles en IR.

Como se observa en la tabla 3-4, la posición de esta banda cambió a través del proceso térmico, indicando que el calentamiento permitió a los átomos de N ser reposicionados en el anillo, dando lugar a un amplio rango de cambios en la frecuencia de vibración de N=N.

La relación de áreas de las bandas I_N y I_G, I_N/I_G, como una función de la temperatura del sustrato se muestra en la tabla 3-5; se pudo ver que esta relación aumentó, indicando que mientras se elevaba la temperatura del sustrato, los enlaces N=N en las películas de CN_x también se incrementaron.

Tabla 3-5 Relaciones I_N/I_G para los recubrimientos de CN_x

Temperatura del sustrato	I_N/I_G
Temperatura ambiente	3,9
100°C	4,3
150°C	6,0
200°C	5,3

Como se demostró anteriormente, la relación I_D/I_G se elevó gradualmente en los recubrimientos obtenidos a temperatura ambiente, 100°C y 200°C, indicando que a estas temperaturas la incorporación del nitrógeno pudo beneficiar la formación de *clusters* aromáticos o la formación de enlaces C=C y/o C=N, especialmente en anillos aromáticos de seis miembros, en una configuración tal que permitió la extensión de la componente grafítica, cuya posible disposición sería la que se visualiza en la figura 3-16, en la cual se halla un N sustitucional en el grafito.

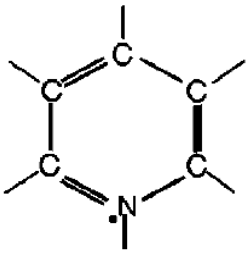


Fig. 3-15 Configuración posible del nitrógeno en las películas de CN_x T.ambiente, 100°C y 200°C

Sin embargo, la película de nitruro de carbono crecida a 150°C presentó la mayor relación I_N/I_G. Recordando los resultados previos para esta película, a 150°C se presentó una reducción en la formación de anillos aromáticos y un posible aumento en C=C y/o C=N por tanto el aumento de nitrógeno en la película pudo propiciar la formación de anillos aromáticos, de seis miembros, con una arreglo tal que impidió el crecimiento de los anillos aromáticos, como anillos de piridina, figura 3-17.

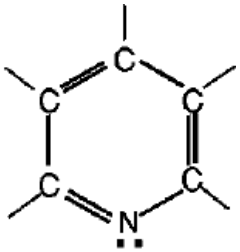


Fig. 3-16 Configuración posible del nitrógeno en las películas de CN_x depositada a 150°C

También es posible que a la temperatura de 150°C, se halla presentado un incremento en los enlaces nitrilos, -C≡N, puesto que al ser grupos terminales impiden el crecimiento de las nubes grafíticas. Esta conclusión se sustentó en los datos obtenidos mediante las relaciones de concentraciones relativas, $c_{C\equiv N}/c_{C=N}$ en espectroscopía infrarroja, teniendo en consideración la ley de Lambert- Beer, tabla 3-6.

Tabla 3-6 Relación $c_{C\equiv N}/c_{C=N}$ para los recubrimientos de CN_x Obtenidas mediante IR

Temperatura del sustrato	$c_{C\equiv N}/c_{C=N}$
Temperatura ambiente	0,11
100°C	0,12
150°C	0,26
200°C	0,09

El aumento en los enlaces N=N fue un posible indicativo del incremento del nitrógeno en las películas depositadas, aumento que también pudo verse representado en enlaces C=N, cuyas frecuencias de vibración se solapan con las frecuencias de las primeras.

Del mismo modo, el nitrógeno enlazó con hibridación sp^3 y con hibridación sp^1 con el carbono, como es el caso de los nitrilos. Sin embargo, los enlaces con hibridación sp^3 son analizados mediante la espectroscopía Raman UV, al igual que las hibridaciones sp^1, siendo estos últimos usualmente más débiles en excitación visible [23,34]; es por ello que los enlaces nitrilos no fueron observados en los espectros Raman de las películas.

Las presunciones anteriores se soportaron mediante los análisis IR. Para ello se realizaron medidas de relaciones de concentraciones relativas de los enlaces presentes en los recubrimientos de CN_x, teniendo en consideración la ley de Lambert-Beer. Si bien los resultados alcanzados no fueron exactos, puesto que el proceso de descomposición y el ajuste de la línea base de los espectros influyeron en éstos, fueron una buena ilustración y acercamiento sobre lo que pasó con el N a través del proceso térmico. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 3-7.

Los enlaces C-N y C=N se incrementaron a medida que la temperatura del sustrato se elevaba. A la temperatura de 150°C se presentó un mayor incremento en el N, lo cual está en concordancia con los resultados I_N/I_G.

Tabla 3-7 Relaciones IR c_{C-N}/c_{C-C} y $c_{C=N}/c_{C-C}$ para los recubrimientos de CN_x obtenidas

Temperatura del sustrato	c_{C-N}/c_{C-C}	$c_{C=N}/c_{C-C}$
Temperatura ambiente	1,6	1,7
100°C	1,02	1,2
150°C	3,5	2,1
200°C	1.7	1.6

Con estos resultados se pudo inferir que a medida que se elevaba la temperatura del sustrato, la concentración de nitrógeno permaneció casi constante, hasta presentar un incremento a 150°C y luego su posterior diminución a 200°C.

Tal comportamiento pudo atribuirse a que a bajas temperaturas, 100°C, no existía una alta movilidad de especies de C y N en la superficie del sustrato, mostrándose finalmente un comportamiento parecido al presentado a temperatura ambiente. Sin embargo, a 150°C la temperatura del sustrato favoreció el incremento de la migración superficial de especies de C y N, lo cual pudo acelerar la reacción química entre átomos de N y C lo que conllevó al aumento en el contenido de N. La posterior disminución en el nitrógeno a 200°C se pudo ocasionar por el aumento de la desorción de algunas especies volátiles, tales como C_2N_2 y nitrilos[35], presentando estos últimos enlaces una disminución a esta temperatura como se observa en la tabla 3-6. De igual manera, las altas temperaturas del sustrato desfavorecen la incorporación de especies más volátiles como CN[36].

Por otro lado, aunque el incremento de la temperatura del sustrato favoreció la formación de *clusters* aromáticos, en las películas depositadas a 100°C y 200°C el tratamiento térmico pudo aumentar, de igual forma, enlaces CN en fase no aromática.

La evolución a una fase más cristalina, a través de la formación de una estructura *graphithe-like,* a medida que se aumentaba la temperatura del

sustrato, y el rompimiento de esta tendencia a la temperatura de 150°C, puede ser debida a un proceso de relajación en la estructura de las películas, ocasionada por el tratamiento térmico aplicado. El aumento en la temperatura del sustrato, a 100°C, además de que propició el movimiento de las especies en la superficie, favoreció también la vibración térmica de éstas en las películas depositadas, ocasionando el desplazamiento de los defectos estructurales, lo conllevó a la reorganización de los ángulos y longitudes de los enlaces distorsionados. De esta manera, el estado que presentó mayor energía debida al tensionamiento en la estructura provocada por los defectos, se transformó en un arreglo menos desordenado y menos energético, por tanto a un estado más relajado, como en este caso una estructura grafítica.

No obstante, a 150°C el estado relajado no se alcanzó con una estructura grafítica, sino con un arreglo más amorfo. Esto pudo deberse a que a esta temperatura hubo una menor formación de anillos aromáticos, por tanto el estrés inducido por los defectos de creación en estas estructuras anilladas fué más bajo, siendo esto posiblemente sumado a una mayor estabilidad y menos desorden estructural en las cadenas, las cuales estaban presentes en esta película en mayor cantidad, con respecto a las otras. Sin embargo, esta película pudo ser la más estresada, puesto que aún quedaban anillos con alto grado de desorden, como lo indicó el mayor ancho en su banda D.

La relajación a través de un arreglo “graphite-like” se retomó a 200°C, evento que puedo ser relacionado con el ya explicado para la película obtenida a 100°C. No obstante, esta relajación también se pudo vincular con el desarrollo de la desorción de especies de N que pudo experimentar esta película. Como ya se ha manifestado, la sustitución del carbón por el nitrógeno en anillos conlleva a un aumento en la tensión, presentándose consecuentemente una estructura más forzada y más energética; por tanto la desorción del N en los anillos, en esta película, pudo ocasionar que un átomo de C ocupara su lugar estabilizando y relajando la estructura.

En cada una de las películas se observó un pico que sobrepasó los 1600 cm^{-1}, alejado de la banda G Raman. Éste se relacionó a estiramientos de C=C en anillos aromáticos, vibraciones que se observan en la figura 3-18, los cuales exhiben frecuencias vibracionales en 1600±10 cm^{-1}.

El aumento de la temperatura a 100°C provocó un aumento en su frecuencia, posiblemente ocasionado por los cambios en la microestructura de las películas debidos al tratamiento térmico.

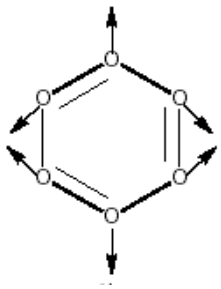


Fig. 3-17 Estiramientos en el anillo para enlaces C=C en el rango vibracional 1600±10 cm^{-1}

La temperatura del sustrato jugó un importante rol en la determinación de la microestructura de las películas de nitruro de carbono. A medida que se aumentó la temperatura, la fase aromática se desarrolló gradualmente y tomó la ventaja, excepto a la temperatura de sustrato de 150°C; mientras que los enlaces CN no aromáticos se formaron en los bordes de las nubes aromáticas; sin embargo a 150°C, la fase no aromática CN y/o CC tomó un significativo lugar. Todos los recubrimientos consistieron de la fase aromática sp^2CN y no aromática sp^2CN. Por lo demás, los *clusters* aromáticos sp^2CN se encontraban separados y rodeados por enlaces sp^2CN no aromáticos, y tal vez por enlaces sp^3CN, en los bordes de los *clusters*; el aumento en los enlaces sencillos conllevó a un tamaño o un número de cluster más pequeño, efecto que se observó en la película de CN_x obtenida a 150°C.

3.3 Microscopía De Barrido Por Sonda (SPM)

Las medidas de nanodureza se realizaron con un equipo de microscopía de barrido por sonda (SPM) empleando una punta de diamante tipo Bercovich con un factor de sensitividad S=180 nm/V y una constante de resorte de K=536 N/m y la fuerza de indentación fue calculada con

$$\boldsymbol{F = S * K * V_{A-B}} \qquad 3.4$$

Donde *F* es la fuerza de indentación *S*, *K* y V_{A-B} son la sensitividad, la constante del resorte y el valor de voltaje de desplazamiento del piezoeléctrico, respectivamente.

Las imágenes se obtuvieron en un área de 5 x 5 μm^2, observándose superficies irregulares, con baja uniformidad y con estructuras de aglomeraciones. En la figura 3.19 se presentan imágenes AFM de las películas crecidas variando la temperatura del sustrato. En las figuras 3.19(a) y 3.19(b) se observó que el tamaño de las aglomeraciones era menor para temperaturas ambiente y 100°C, comparado con las aglomeraciones presentes en las películas a temperaturas de 150°C y 200°C como se muestra en las figuras 3.19(c) y 3.19(d).

Estructuras de agregaciones o pequeños granos bien definidos, la cual es la topografía que ampliamente se reporta para el nitruro de carbono[37,38,39,40], está lejos de la que se obtuvo en esta investigación, sin embargo cabe notar que una morfología particular de las películas depende de muchos factores, incluyendo condiciones de crecimiento, composición química y técnica de crecimiento entre otras.

Se determinó la rugosidad cuadrática media (RMS) para cada una de las películas crecidas a diferentes temperaturas; para ello se tomaron 5

imágenes AFM de diferentes zonas en cada una de las películas, luego se promediaron los datos obtenidos para dar un valor aproximado de la rugosidad. Estos datos se encuentran en la tabla 3-8.

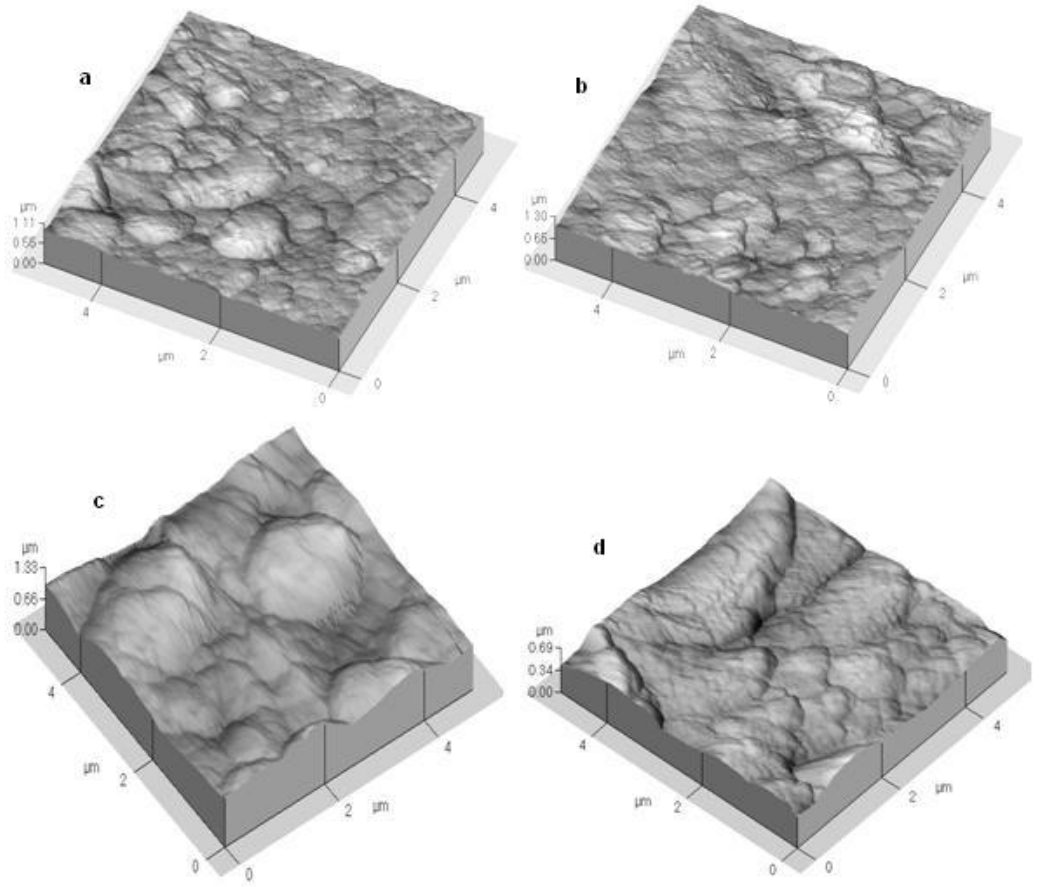


Fig. 3-18 Topografía de las películas de CN_x depositadas a diferentes temperaturas del sustrato. a) T. ambiente, b) 100°C, c) 150°C, d) 200°C

Se observó que las películas de CN_x obtenidas a T. ambiente,100°C y 200°C presentaron una alta rugosidad comparada con los datos obtenidos por otros investigadores, con el empleo de técnicas como arco catódico pulsado[37] , bombardeo iónico[41], CVD[42], etc.

Estudios realizados por A. Stanishevsky acerca de la morfología de películas de nitruro de carbono depositadas a diferentes presiones de trabajo, determinaron que la no uniformidad en la morfología de las superficies es explicada por la presencia de los grandes dominios grafíticos y una

componente polimérica de CN. A mayor componente polimérica, resulta una película más lisa, mientras que a mayor contenido de *clusters* grafíticos o mayor tamaño en éstos se presenta una mayor cantidad o tamaño de aglomeraciones[37].

Si bien no se visualizaron granos definidos en las superficies de las películas, es posible hacer un paralelo con los resultados de Stanishevsky. Todas las películas de CN_x obtenidas presentaron componentes polimérica lineal y graphite-like, lo que pudo conllevar a la no uniformidad de las superficies de las mismas.

Tabla 3-8 Resultados SPM para los recubrimientos de CN_x

Temperatura del sustrato	Rugosidad (nm)
Temperatura ambiente	55,98±3,0
100°C	61,22±2,6
150°C	0,11±0,0
200°C	51,33±9,7

Los datos de rugosidad presentaron una correspondencia con los cambios en la microestructura de las peliculas causados por la variación de la temperatura del sustrato, como se observa en la figura 3-20.

La película obtenida a 150° fue la que presentó menor contenido o tamaño de *clusters* grafíticos y mayor cantidad de enlaces sp^3, representado en el bajo valor de la relación I_D/I_G, lo que pudo haber llevado a su baja rugosidad. En los demás recubrimientos, la rugosidad fue mayor y osciló entre los valores próximos de 61-51 nm, siendo éstos los que presentaron una mayor relación I_D/I_G, por tanto una tendencia a la grafitización. Los resultados obtenidos fueron similares a estudios previos, los cuales han demostrado que la rugosidad de películas cristalinas es mayor en comparación a las películas amorfas[43,44].

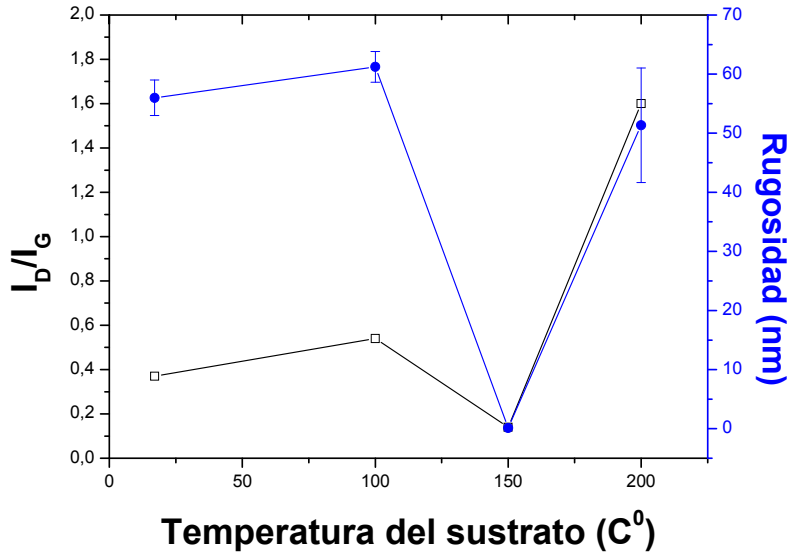


Fig. 3-19 Dependencia de la rugosidad y de la relación I_D/I_G en función de la temperatura del sustrato

Para la obtención de las medidas de nanodureza se realizaron 5 ensayos en varias zonas, en cada una de las películas crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. En la figura 3-21 se observa una huella de indentación practicada sobre la película crecida a 200°C.

Los resultados derivados de este estudio se aprecian en la figura 3-21. En general todas las películas depositadas presentaron bajas durezas.

M. Zhou et al. manifestaron que la baja dureza obtenida en sus películas de nitruro de carbono depositadas mediante la técnica de arco catódico pulsado, se debe a la presencia de una microestructura polimérica, la que hace blanda las película[45]; esto podría explicar los bajos resultados obtenidos, puesto que la componente polimérica se detectó en espectroscopia infrarroja.

Además todos los recubrimientos revelaron enlaces terminales, nitrilos -C≡N, los cuales evitaron la extensión de la estructura de CN_x, rompiendo la continuidad de ésta y ocasionando que la estructura sea más suave.

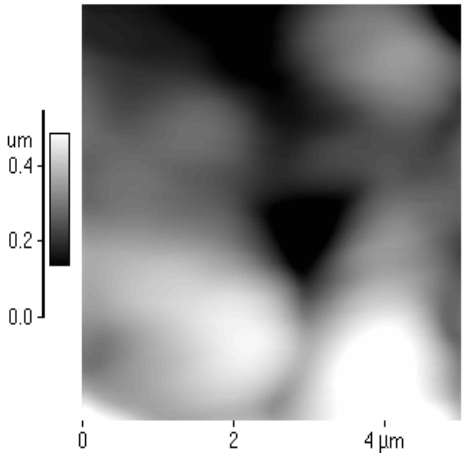


Fig. 3-20 Imagen AFM donde se visualiza el área de indentación para determinar la nanodureza de la película depositada a 200°C

Por otro lado, es posible encontrar una relación entre el tamaño y/o número de cluster aromáticos con la nanodureza de la película, puesto que entre los datos obtenidos se distinguió la mayor dureza de la película obtenida a 150°C; ésta presentó menor tamaño de cluster aromático sp^2 y/o número de *clusters* aromáticos sp^2. De acuerdo a la literatura, la dureza de las películas basadas en carbón, está determinada por la presencia de enlaces sp^3 en átomos de C[46,47]; en materiales de nitruro de carbono este requerimiento es el mismo, tal como lo expusieron Liu y Cohen[48], presentando este recubrimiento (a temperatura del sustrato de 150°C) en análisis previos, un mayor contenido en estos enlaces; con lo que se podría inferir que a menor tamaño y/o números de cluster aromáticos mayor dureza.

A pesar de que esta película presentó mayor cantidad de enlaces -C≡N según la espectroscopía IR, su dureza no se afectó con la presencia de estos enlaces. Es de esperarse que si una película presenta un mayor contenido en estos enlaces terminales, su dureza se vea disminuida. Luego la mayor dureza en la película depositada a 150°C también puede ser explicada en términos del desorden inducido por los enlaces sp^3 entre las capas aromáticas. Para que pueda existir estos enlaces entre los anillos

aromáticos es necesario que las distancias entre las capas sea menor en comparación con las distancias interplanares de *van der Waals* para el grafito, lo que ocasiona una densificación en la estructura y finalmente un compactamiento y mayor dureza en ésta.

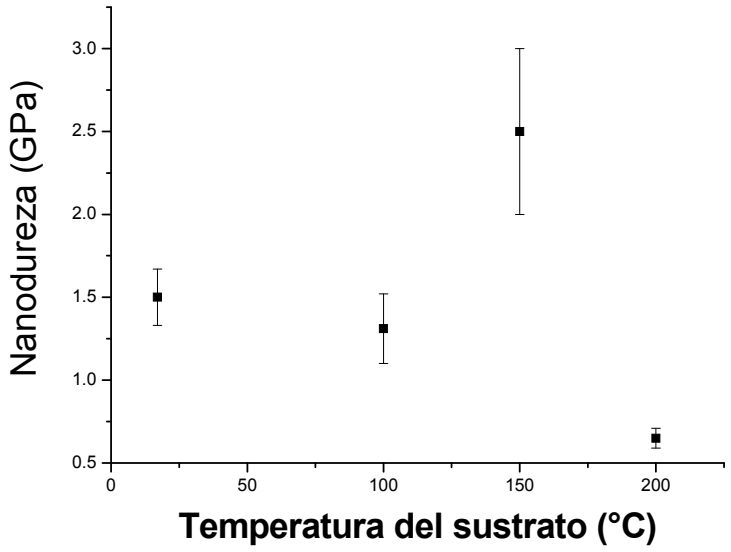


Fig. 3-21 Nanodureza de las películas de CN_x en función de la temperatura del sustrato

Los recubrimientos crecidos a T. ambiente, 100°C y 200°C mostraron menor dureza, puesto que presentaron un tamaño y/o números de *clusters* más grandes y mayor contenido de enlaces dobles[46]. Se advirtió que la película con mayor tendencia a la grafitización, 200°C, fue la que presentó menor dureza, demostrando que la estructura grafítica es más suave, como lo reportan algunos estudios[49,50,51].

Se concluyó que la temperatura del sustrato y por tanto la microestructura, determinaron la rugosidad y la nanodureza del recubrimiento. Si éste manifiesta una estructura graphite-like la nanodureza se disminuye y la rugosidad aumenta, mientras si revela menor número o tamaño de cluster aromático la rugosidad se reduce y la nanodureza aumenta, concluyendo que la microestructura de los recubrimientos influye directamente en la rugosidad de éstos.

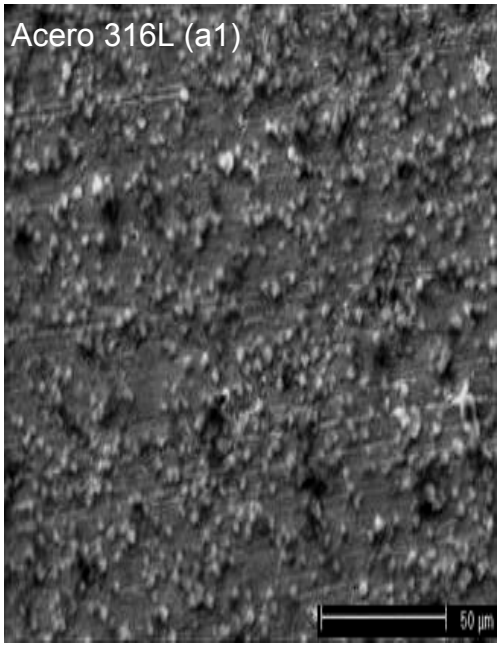
3.4 Hemocompatiblidad De Los Recubrimientos De CN_X

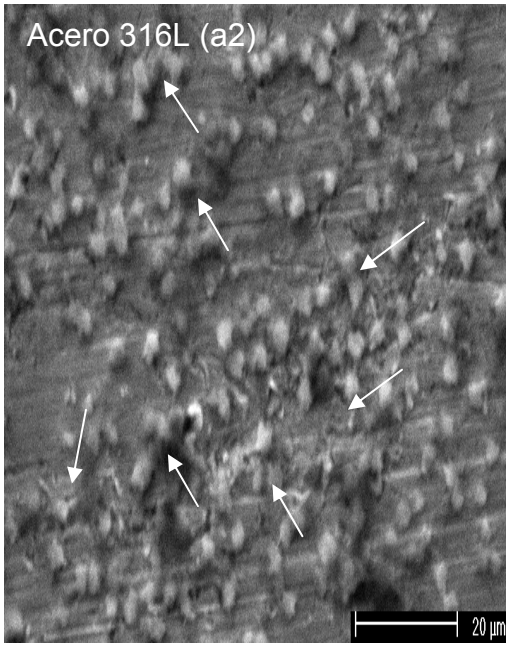
El test de trombogenicidad es uno de los acercamientos simples y preliminares para evaluar la compatibilidad sanguínea del material.

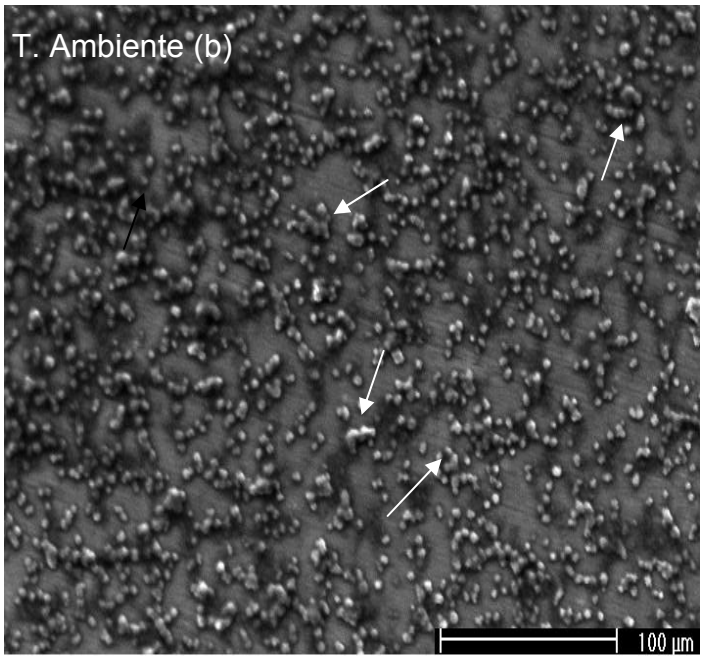
El cambio en la forma de plaquetas y su propagación en la superficie manifiestan la secreción y liberación de múltiples factores que provocan la coagulación. Por tanto, la agregación de plaquetas, pseudopodia (deformación morfológica) y propagación de éstas, eventos precedentes a la formación del trombo, son comúnmente usados para medir la trombogenicidad de los materiales. Una buena trombogenicidad superficial de la película se indica por una pequeña cantidad y menos activación o cambio morfológico de las plaquetas adheridas[52].

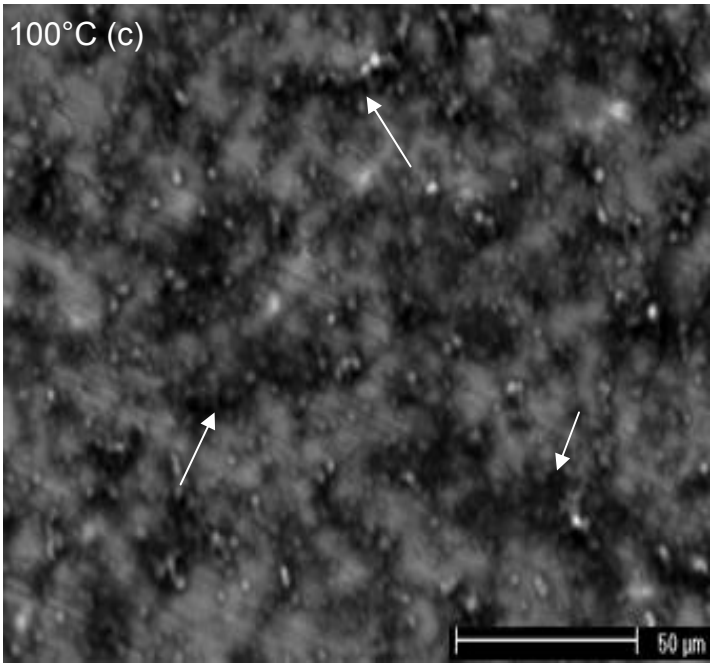
Las plaquetas sin activar típicamente se manifiestan como células en forma de disco con un tamaño alrededor de 2-3 µm, tamaño promedio que presentaron las plaquetas adheridas a las películas. Una leve pseudopodia indica el estado temprano de activación. Una morfología diferente, con un tamaño más grande (> 5 µm) y exhibiendo una pseudopodia muy desarrollada revelan un alto estado de activación[53].

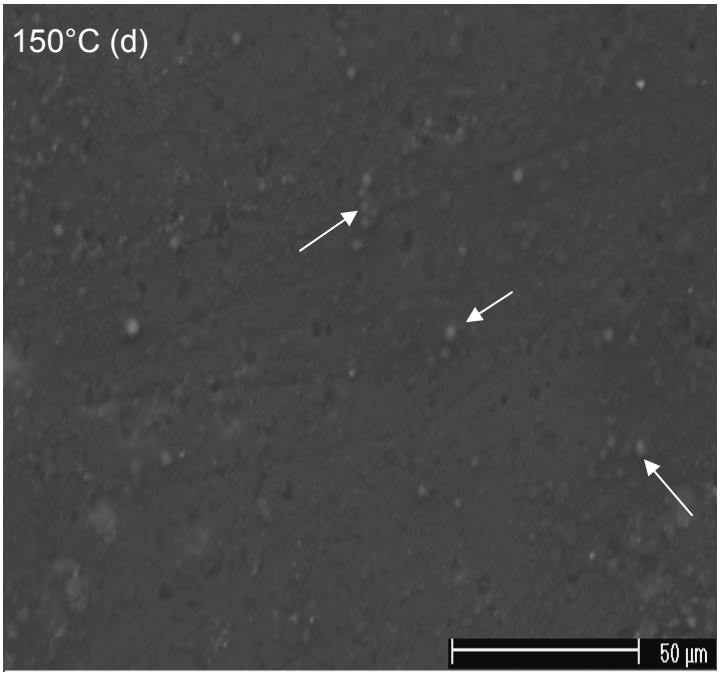
Se observó a través de SEM la morfología de las plaquetas adheridas al acero quirúrgico, el cual se empleó como control, y a los recubrimientos de nitruro de carbono, después de 2 horas de incubación,. La morfología de éstas se muestra en la figura 3-23.


Acero 316L (a1)
50 µm


Acero 316L (a2)
20 µm


T. Ambiente (b)
100 µm


100°C (c)
50 µm


150°C (d)
50 µm

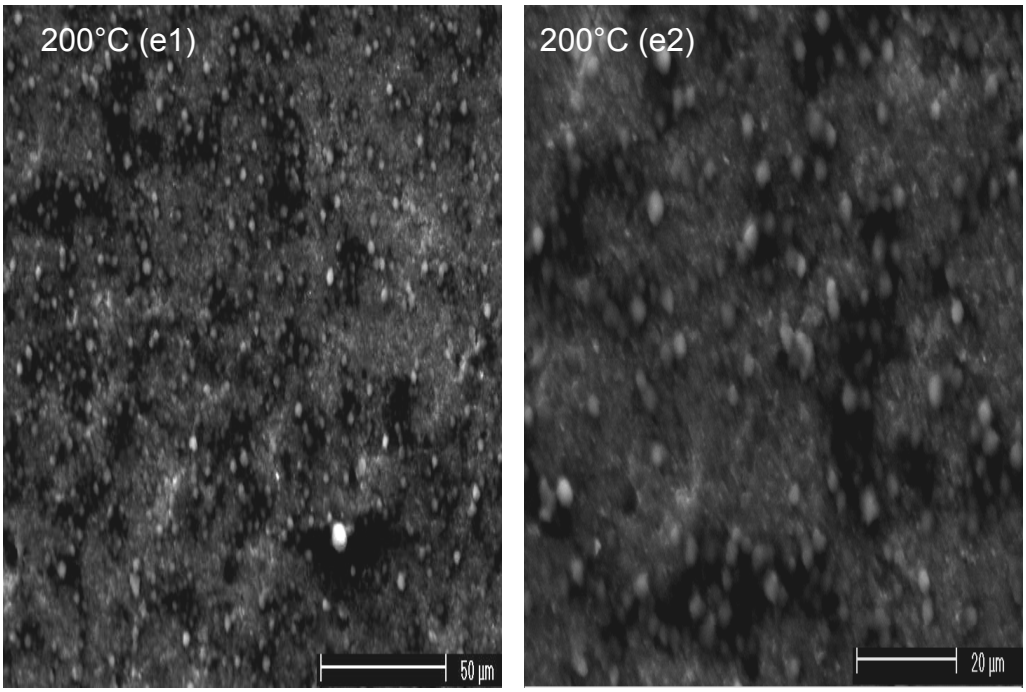


Fig. 3-22 Morfología de las plaquetas adheridas al acero 316L y a las películas de Nitruro de Carbono después de 2 horas de incubación

En la tabla 3-9 se muestra los resultados de la compatibilidad sanguínea de las superficies de CN_x, la cual se clasificó en términos de la agregación y pseudopodia, procedimiento similar a la metodología de otros investigadores. Para llegar a tales conclusiones, el grado de deformación de las plaquetas adheridas en la superficie de las películas y del acero 316L se categorizó en cuatro tipos[54]:

I: Hay plaquetas adheridas en la superficie de la muestra pero las plaquetas no están activadas. I*: el número de plaquetas adheridas es poco. I**, mas, I***, mucho más.

II: Las plaquetas adheridas están activadas y empiezan a exhibir pseudopodia. II*: una porción de plaquetas exhiben pseudopodia, II **: muchas plaquetas muestras pseudopodia.

III: Extensa activación de plaquetas adheridas y agregadas. III*: una porción de plaquetas agregadas, III**: muchas plaquetas agregadas.

IV: Plaquetas agregadas formando estructuras de red con fibrina. IV*: plaquetas agregadas en estructura de red, IV**: glóbulos rojos adheridos en la estructura de red.

Tabla 3-9 Activacióna de las plaquetas adheridas a al acero 316L y a las películas de CN_x después de 2 horas de incubación

Superficie	2 horas de incubación
Acero 316L	III**
CN_X T.ambiente	III**
CN_X 100°C	III**
CN_X 150°C	I*
CN_X 200°C	I***

Sobre el acero 316L figura 3-23(a-1) las plaquetas presentaron un alto grado de propagación y lograron activarse, manifestando pseudopodia, figura 3-23(a-2). Ellas se interconectaron unas con otras y formaron agregaciones plaquetarias o trombos blancos, señaladas con flechas. Esta superficie presentó la mayor trombogenicidad.

Se observaron agregaciones e interacciones de plaquetas en el recubrimiento de CN_x depositado a temperatura ambiente, como se muestra en la figura 3-23(b) y aunque pareciera que no estaban activadas, la agregación de éstas sugirió el desarrollo de pseudopodia.
Resultados semejantes se observaron en la película depositada a 100°C, figura 3-23(c).

La compatibilidad sanguínea de las superficies no mejoró con el grado de grafitización presente en las películas depositadas a T. ambiente y 100°C, ya que las plaquetas en éstas estaban fuertemente aglomeradas, sin embargo,

la película de CN_x obtenida a 200°C, figura 3-23(e1), presentó menos plaquetas adheridas, además éstas no se activaron, no presentaron pseudopodia y estaban aisladas, figura 3-23(e2). Hasta ahora, la hemocompatibilidad se vió mejorada a medida que la estructura de las películas desarrolló la grafitización, como se muestra en la figura 3-24. Sin embargo, la película más amorfa, la depositada a 150°C, fue la más hemocompatible, pues como se observa en la figura 3-23(d) fueron muy pocas las plaquetas sanguíneas adheridas y no presentaron agregación.

La figura 3-24 muestra el promedio de las plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación. El conteo de las plaquetas adheridas a las superficies, el cual se efectuó mediante SEM en cuatro diferentes campos de visión, no se realizó de manera rigurosa, puesto que la alta agregación de plaquetas que presentaron algunas superficies dificultó el conteo. Este conteo poco minucioso se empleó en otras investigaciones[55].

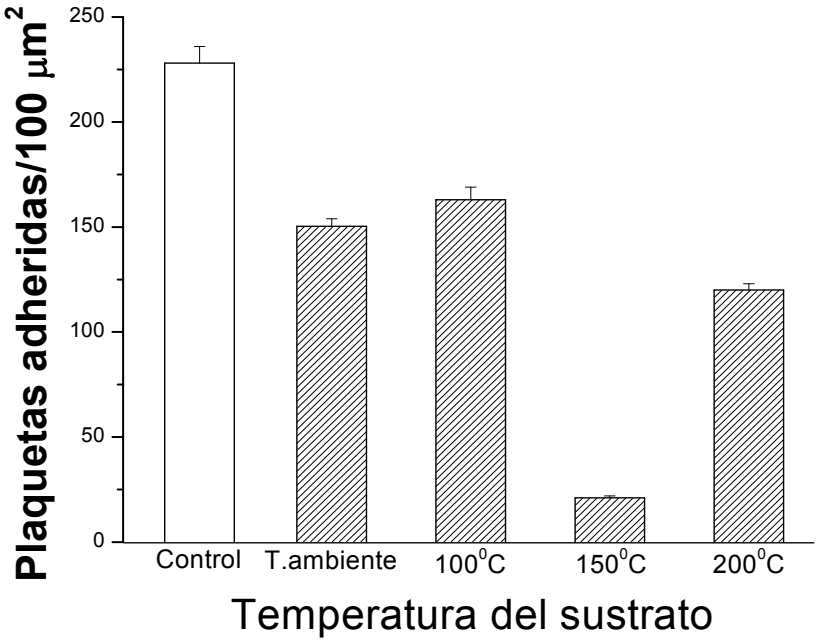


Fig. 3-24 Número de plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación

En general, el número de plaquetas adheridas, el grado de pseudopodia y la agregación de las plaquetas adheridas a las superficies disminuyó a medida que se elevaba la temperatura del sustrato, no obstante a la temperatura de sustrato de 150°C se presentó una reducción abrupta en el número de plaquetas.

Con los resultados obtenidos a través del estudio de la trombogenicidad de las películas, se pudo inferir que la temperatura del sustrato influyó en las características hemocompatibles de los recubrimientos de CN_x; por tanto, la microestructura de los recubrimientos y consecuentemente, la rugosidad de éstos, se manifestaron como factores determinantes en la valoración de la trombogenicidad de las películas.

La hemocompatibilidad de las películas presentó correspondencia con los resultados obtenidos en el estudio de la microestructura de las películas, como se observa en la gráfica 3-25. Resumiendo éstos últimos, las películas despositadas a T.ambiente, 100°C y 200°C presentaron una estructura más grafítica, dada su mayor relación I_D/I_G; no obstante, la película mas amorfa, la obtenida a 150°C manifestó un incremento en los enlaces sp^3 dado su menor relación I_D/I_G concluyéndose que la hemocompatibilidad de las películas obtenidas fue afectada por la relación I_D/I_G o sp^3/sp^2. Este resultado concordó con los obtenidos por otros investigadores[56,57], siendo en este caso, la hemocompatibilidad óptima cuando I_D/I_G disminuyó o sp^3/sp^2 aumentó.

Lo anterior puede explicarse desde el punto de vista de las características eléctricas de los recubrimientos, puesto que la hemocompatibilidad es afectada por las propiedades eléctricas de los materiales, entre otros factores,[58,59]. Cuando la sangre está en contacto con una superficie artificial, la proteína fibrinógeno, presente en la sangre, puede ser absorbida y ocasionar transferencia de carga desde el fibrinógeno a la superficie del

material, lo que conlleva a la desnaturalización de la proteína. Este proceso origina la activación de las plaquetas causando la coagulación y finalmente la trombosis.

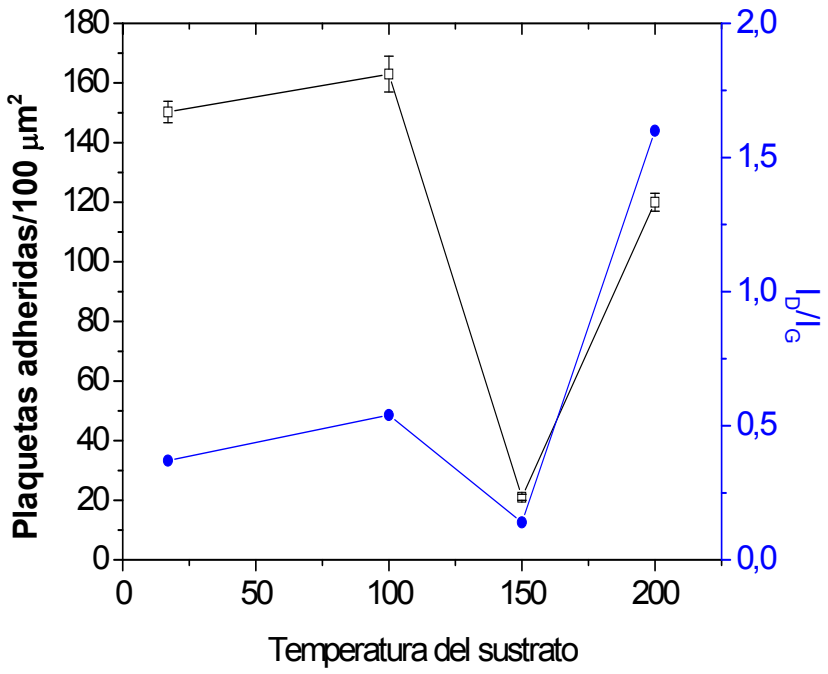


Fig. 3-25 Dependencia de la relación I_D/I_G y el número de plaquetas adheridas en función de la temperatura del sustrato

El fibrinógeno tiene una estructura electrónica similar a la de un semiconductor intrínseco, con un gap de 1.8 eV[60]. Huan et al. sugirieron un modelo para explicar la desnaturalización del fibrinógeno[61]. En éste, el fibrinógeno transfiere un electrón de su banda de valencia ocupada, a los estados libres de la superficie del material implantado, causando la descomposición de la proteína. Basados en este modelo, el ancho del gap es un factor que puede afectar la desnaturalización del fibrinógeno. Cuando un material posee un gap menos ancho que el del fibrinógeno, se propicia fácilmente la transferencia de carga desde el fibrinógeno a la superficie del material.

La grafitización de las películas obtenidas a T.ambiente, 100°C y 200°C incrementó la proporción de electrones π deslocalizados, lo que pudo acrecentar la conductividad de los recubrimientos y por tanto, la disminución en el ancho del gap en valores inferiores al del fibrinógeno, lo que podría explicar la pobre hemocompatibilidad de estas películas.

El recubrimiento obtenido a 150°C fue el que presentó una mayor proporción de enlaces sp^3 y una estructura menos grafítica, teniendo menos electrones π deslocalizados y consecuentemente, un gap más ancho comparado al valor presentado por el fibrinógeno, disminuyendo la probabilidad de la desnaturalización de la proteína, mejorando así su comportamiento hemocompatible.

Si bien el recubrimiento depositado a 200°C fue el que presentó una estructura más grafítica, su hemocompatibilidad no fue la más inferior. Esto permitió concluir que la hemocompatibilidad de los recubrimientos fue afectada por la relación sp^3/sp^2 o I_D/I_G más no por un valor absoluto de sp^3 o sp^2.

Otro factor importante que aumentó la compatibilidad sanguínea de los materiales fue la baja rugosidad superficial. Se ha señalado que si un material rugoso está en contacto con la sangre, es fácil que se desencadene la coagulación sanguínea, puesto que la rugosidad superficial favorece el anclaje mecánico entre las plaquetas y el implante[62,63,64]. Asimismo, un implante con alta rugosidad tiene un área superficial más grande y por tanto mayor facilidad de coagulación sanguínea.

Como se observa en la figura 3-26, los recubrimientos obtenidos a temperatura ambiente, 100°C y 200°C fueron los más rugosos y los menos hemocompatibles. Por otro lado, el recubrimiento obtenido a la temperatura de sustrato de 150°C, además de haber presentado una mayor

hemocompatibilidad en comparación con el acero quirúrgico y las demás películas, mostró menor rugosidad, demostrándose con ello que un material poco rugoso favorece la compatibilidad sanguínea.

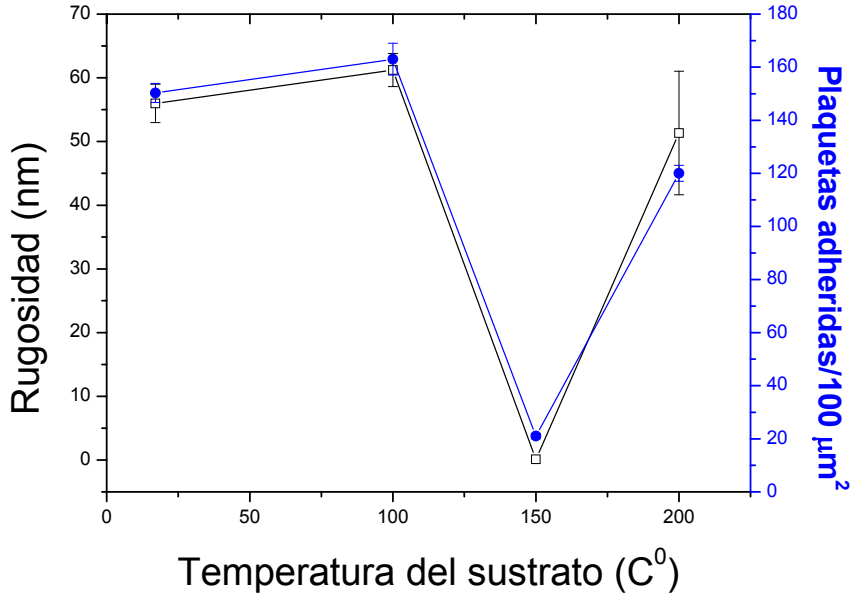


Fig. 3-26 Dependencia de la rugosidad y el número de plaquetas adheridas en función de la temperatura del sustrato

Aunque las películas de nitruro de carbono depositadas a T.ambiente, 100°C y 200°C no presentaron una alta compatibilidad sanguínea, en términos generales, éstas fueron más hemocompatibles que el acero 316L. No obstante, teniendo un recubrimiento con baja rugosidad y una relación I_D/I_G o sp^3/sp^2 adecuada, sería posible obtener una alta hemocompatibilidad, la cual se alcanzó a una temperatura del sustrato de 150°C, mejorando la compatibilidad con la sangre frente al acero quirúrgico casi 11 veces. Por lo tanto, es posible obtener recubrimientos de CN_x, mediante arco catódico pulsado, con alto grado de hemocompatibilidad y con alta potencialidad de ser empleados en la fabricación de instrumental médico que esté en contacto con la sangre.

Los resultados obtenidos con el test de hemocompatibilidad para la película depositada a 150°C concuerdan con otras investigaciones, como se visualiza en la tabla 3-10. La ventaja de estas películas carbonadas con alta fracción de enlaces sp^3 sobre las superficies metálicas y poliméricas, es que los metales liberan iones pesados, como el Ni, los cuales propician la agregación plaquetaria[65] y pueden causar muerte celular en los alrededores de éste[66], mientras que los productos de degradación de los polímeros pueden conducir a la reducción del pH local, acelerando la degradación del material, lo que puede conllevar a una inflamación[67].

Tabla 3-10 Resultados de hemocompatibilidad alcanzados en este estudio comparados con algunos resultados obtenidos en investigaciones previas

Superficies carbondas con el mayor grado de hemocompatibilidad obtenidas con variaciones en diferentes parámetros	Criterios de alto grado de hemocompatibilidad	
	Baja relación I_D/I_G	Baja rugosidad
Recubrimientos de CN_x obtenidos mediante arco catódico pulsado alcanzados en esta investigación	X	X
Recubrimientos de CN_x obtenidos mediante IBAD[62]	___	X
Recubrimientos de CN_x obtenidos mediante PIII&D[68]	X	___
Recubrimientos de carbon amorfo hidrogendo (a-C:H) obtenidos mediante PIII&D[69]	X	___
Recubrimientos de carbon amorfo hidrogendo (a-C:H) obtenidos mediante PIII&D[70]	X	
Recubrimientos de DLC obtenidos mediante PIII&D[71]	X	X
Recubrimientos de DLC dopados con flúor obtenidos mediante CVD	___	X

PERSPECTIVAS

La dureza de los materiales que están en contacto con la sangre no se ha considerado como factor primordial para mejorar la hemocompatibilidad de éstos, por ello son pocas las investigaciones que apuntan a esta dirección. Sin embargo cabe notar que un material duro presenta una alta resistencia al desgaste lo que podría reducir las reacciones tóxicas o alérgicas en el cuerpo, si es que las partículas productos del desgaste son nocivas, inhibiendo así la respuesta del sistema inmunológico del organismo.

Aunque las propiedades mecánicas de los recubrimientos dependen en gran medida de las técnicas y parámetros de crecimiento, las nanodurezas obtenidas para las películas de CN_x fueron muy bajas, siendo la mayor de 2,5±0,7 GPa, en comparación con otras investigaciones, donde se alcanzan nanodurezas de 20 GPa[72] y 24GPa[73]. Las nanodurezas alcanzadas en este trabajo no pueden asegurar una alta resistencia al desgaste, no obstante, para valorar esta propiedad en los recubrimientos de CN_x ante la sangre, es necesario hacer un estudio de simulación de fluido sanguíneo y observar la respuesta inflamatoria de la sangre ante el recubrimiento observando los niveles de la enzima lisosomal, la cual es liberada por los macrófagos durante la inflamación. Este tipo de estudio aún no se ha realizado en películas de CN_x.

Se ha indicado que una superficie semiconductora tipo n mejora notoriamente la hemocompatibilidad del material, de allí que sea necesario realizar estudios que determinen las naturaleza electrónica de las películas, tales como análisis de medidas de corriente, voltaje Hall, etc. Con este análisis se comprobará que las películas más grafíticas pueden presentar un

menor gap y el recubrimiento más amorfo un mayor gap, comparado con el valor del gap del fibrinógeno.

Este estudio debe estar conjugado con otros análisis, tales como la absorción de proteínas sanguíneas, valoración de la hidrofobocidad e hidrofilicidad de los recubrimientos, test de tiempo parcial de tromboplastina, etc. Éstos deben ser considerados, al igual que el análisis de desgaste, y deben ser realizados en un estudio posterior; esto con el fin de obtener un criterio mas amplio y completo de la hemocompatibilidad de las películas de CN_x depositadas a través de la técnica de arco catódico pulsado, puesto que el test de agregación de plaquetas que se realizó en este trabajo es sólo una indicación de la anti-trombogenicidad de las superficies.

Por otro lado, una investigación interesante puede surgir del estudio, mediante AFM, de la tolerancia que los glóbulos rojos puedan presentar ante diferentes rugosidades superficiales de los materiales, hallando así un rango de rugosidades en el que se evite la destrucción o hemólisis de los hematíes. Este estudio ayudaría a la búsqueda del material más adecuado para la fabricación de hemodializadores.

Sería igualmente interesante plantear un modelo pata obtener una ecuación en la que se indique la dependencia de parámetros tales como T.sustrato, agregación plaquetaria, relación I_D/I_G y rugosidad de las películas para predecir la hemocompatibilidad de las superficies en ambientes *in-vitro* e *in-vivo.*

REFERENCIAS

[1] J. M. Chalmers, P. R Griffiths, editors. Handbook of Vibrational Spectroscopy, volume 1, Theory and Instrumentation, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

[2] Dana W. Mayo, Foil A. Miller, Robert W. Hannah, Course notes on the interpretation of Infrared and RAMAN Spectra, John Wiley & Sons, Inc., 2003.

[3] J. Zemek, M. Jelinek, V. Vorlicek, M. Trchova, J. Lancok, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) pag. 548.

[4] G. Fanchini, et, al, J. Appl. Phys. 91 (2002) pag. 1155.

[5] M. Lejeune, S. Charvet, A. Zeinert, and M. Benlahsen, J. Appl. Phys. 103 (2008) pag. 103

[6] A. Fernández, P. Prieto, C. Quirós, J. Sanz, J-M Martin, B. Vacher, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) pag. 764

[7] B. Bouchet-Fabre , V. Fernandez, A. Gohier, Ph. Parent, C. Laffon, B. Angleraud, P.Y. Tessier, T.M. Minea, Diamond Relat. Mater. 18 (2009) pag. 1091.

[8] Bouchet-Fabre et al., Thin Solid Films 482 (2005) pag.167.

[9] IR Spectroscopy Software, Perkin Elmer, 1998.

[10] M. Lejeune, S. Charvet, A. Zeinert, and M. Benlahsen, J. Appl. Phys. 103 (2008) pag. 01 3507

[11] L. Wan, R.F. Egerton, Thin Solid Films 279 (1996) pag.34.

[12] P. Hammer, M.A. Baker, C. Lenardi, W. Gissler, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) pag.107.

[13] X.-A. Zhao, et al., Thin Solid Films 322 (1998) pag. 245.

[14] J. Zhang, W. Liu, X. Li, B. Zhan, Q. Cui, G. Zou, Materials Research Bulletin 44 (2009) pag.294.

[15] C. Cao, Q. Lv, H. Zhu, Diamond Relat. Mater. 12 (2003) pag.1070.

[16] Z. Li , J. Zhou , J. Zhang , T. Chen , J. Yuan, Journal of Alloys and Compounds 346 (2002) pag. 230.

[17] A. Majumdar et al., Surf . Coat. Technol. 201 (2007) pag. 6437.

[18] Ferrari A C, Robertson J. Phys. Rev. B 61(2000) pag. 14095.

[19] L. Chen, C. Cheng, F. Hong, Diamond Relat. Mater. 11 (2002) pag. 1172.

[20] Y. Taki, T. Kitagawa, O. Takai, Thin Solid Films 304 (1997) pag.183.

[21] R.O. Dillon, J. Woollam, V. Katkanant, Phys. Rev. B 29 (1984) pag. 3482.

[22] M. Lejeune, O. D. Drouhin, S. Charvet, A. Zeinert, M. Benlahsen, J. Appl. Phys. 101 (2007) pag. 123501.

[23] A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson: Phys. Rev. B 67 (2003) pag. 155306

[24] H. Jung, H. Ho Park, Thin Solid Films 377-378 (2000) pag. 320.

[25] G. Kovács , M. Veres , M. Koós , G. Radnóczi, Thin Solid Films 516 (2008) pag. 7910.

[26] M. Rusop, T. Soga , T. Jimbo, International Journal of Modern Physics B 19 (2005) pag. 3527.

[27] G. Peng, X. Jun, P. Yong, D. Wanyu, D. Xinlu, D. Chuang, Plasma Scie. Technol. 8 (2006) pag. 425.

[28] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberly, HandBook Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed., Academic Press, New York, 1990.

[29] A. Chowdhury, D. Cameron, M. Hashmi, Thin Solid Films 332 (1998) pag. 62.

[30] D. Hadzi, J. Chem. Soc. (1956) 2143.

[31] P.M. Drozdzewski, Spectrochim. Acta 41A (1985) pag. 1035.

[32] J. Kaufman, S. Metin, D. Saperstein, Phys. Rev. B 39 (1989) pag. 39.

[33] R. Kaltofen, T. Sebald, G. Weise, Thin Solid Films 308-309 (1997) pag.118.

[34] Y. Cheng, B. Tay, S. Lau, X. Shi, X. Qiao2, J. Chen, Y. Wu, C. Xie, Appl. Phys. A 73 (2001) pag. 341.

[35] X. Wang, Z. Li, P. Wu, E. Jiang, H. Bai, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) pag. 2087.

[36] T. Sebald, R. Kaltofen, G. Weise, Surf. Coat. Technol. 98 (1998) pag. 1280.

[37] A. Stanishevsky, Mater. Lett. 37 (1998) pag. 162.

[38] J. Wei, P. Hing, P. Hing, J. Appl. Phys. 91 (2002) pag. 2812.

[39] J. Buijnsters, L. Vazquez, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) pag. 1.

[40] Z. Chen, J. Zhao, T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda, J. Sakakibara, J. Appl. Phys. 88 (2000) pag. 7060.

[41] B Todorović et. al, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) pag. 4264.

[42] D. Liu et al., Surf. Coat. Technol. 172 (2003) pag. 194.

[43] J. Wei, P. Hing, J. Appl. Phys. 91 (2002) pag. 2812.

[44] M. Rusop, T. Soga, T. Jimbo, M. Umeno, M. Sharon, Surf. Rev. Lett. 12 (2005) pag. 587.

[45] Z.M. Zhou, L.F. Xia, Surf. Coat. Technol.172 (2003) pag.102.

[46] J. Robertson, Adv. Phys. 35 (1986) pag. 317.

[47] J. Robertson, Diamond Relat. Mat. 1 (1992) pag. 397.

[48] Y. Liu, L. Cohen, Science 245 (1989) pag. 841.

[49] Y. Fu, J. Wei, B. Yan, N. Lm Lm, Journal of Materials Science 35 (2000) pag. 2215.

[50] Z. Huang, B. Yang, C. Liu, L. Guo, X. Fan, D. Fu, Mater. Lett. 61 (2007) pag. 3443.

[51] E. György et al., Mater. Sci. Eng. B 97 (2003) pag. 251.

[52] J.M. Gibbins, J. Cell Sci. 117 (2004) pag. 3415.

[53] P. Yang et al., Biomaterials 24 (2003) pag. 2821.

[54] M. Nesládek, K. Vandierendonck, C. Quaeyhaegens, M. Kerhofs, L. Stals, Thin Solid Films 270 (195) pag. 184.

[55] G. Wan, N. Huang, S. Kwok, Zh. Shao, A. Zhao, P. Yang, P. Chu, IEEE Transactions on Plasma Science, 34(2006) pag. 1160.

[56] Y. Leng, J. Chen, P. Yang, H. Sun, G. Wan, N. Huang, Surf. Sci, 531 (2003) pag. 177.

[57] J.Y. Chen, L.P. Wang, K.Y. Fu, N. Huang, Y. Leng, Y.X. Leng, P. Yang, A.J. Wang, G.J. Wan, H. Sun, X.B. Tian, P.K. Chu, Surf. Coat. Technol. 156 (2002) 289.

[58] L. Feng, D.J. Andrade, J. Colloid Interface Sci. 166 (1994) pag 419.

[59] N. Huang, P. Yang, X. Cheng, Y. Leng, X. Zheng, G. Cai, et al., Biomaterials 19 (1998) 771.

[60] F. Gutmann, H. Keyzer, Modern Bioelectrochemistry, Plenum Press, New York, 1986.

[61] N. Huang, P. Yang, X. Cheng, Y. Leng, X. Zheng, G. Cai, et al., Biomaterials 19 (1998) pag. 771.

[62] C. Zheng, F. Cui, B. Meng, J. Ge, D. Liu, I.-S. Lee, Surf. Coat. Technol.193 (2005) pag. 361.

[63] W. Okrój, M. Kaminska, L. Klimek, W. Szymanski, B. Walkowiak, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) pag. 1535.

[64] F. Cui, X. Qing, D. Li, J. Zhao, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) pag. 1009.

[65] B. Karim, J. Jean, Biomaterials 17 (1996) pag. 491.

[66] K. Elagli, H. Hildebrand, J. Breme, Proceedings of the Twentieth Annual Meeting of the Society of Biomaterials, Boston (1994) pag. 262.

[67] http://www.chems.msu.edu/php/categorylist.php?catid=39.

[68] S. Kwok, P. Yang, J. Wang, et al., J. Biomed. Mater. Res. A 70 (2004) pag. 107.

[69] P. Yang, S.C.H. Kwok, P.K. Chu, Y.X. Leng, J.Y. Chen, J. Wang, N. Huang, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 206 (2003) pag. 721.

[70] P. Yang , S.C.H. Kwok , R.K.Y. Fu , Y.X. Leng , J. Wang , G.J. Wan , N. Huang , Y. Leng, P.K. Chu, Surf. Coat. Technol. 177 –178 (2004) pag. 747

[71] J. Chen, L.P. Wang, K.Y. Fu, N. Huang, Y. Leng, Y.X. Leng, P. Yang, J. Wang, G.J. Wan, H. Sun , X.B. Tian, P.K. Chu, 291 Surf. Coat. Technol. 156 (2002) pag. 289.

[72] T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, Masao Kohzaki, K. Yamaguchi, Thin Solid Films 376 (2000) pag. 152.

[73] M. Tabbal, P Mérel, M. Chaker, Appl. Phys. A 79 (2004) pag. 1365.

CONCLUSIONES

- Películas de Nitruro de Carbono, CN_x, fueron depositadas sobre sustratos de acero 316L empleando la técnica de evaporación por arco catódico pulsado variando la temperatura del sustrato a ambiente, 100°C, 150°C y 200°C.

- Se verificó, a través de espectroscopía infrarroja, que el nitrógeno y el carbono enlazaron químicamente con hibridaciones sp^3, sp^2 y sp^1.

- Se demostró, mediante análisis Raman, que la estructura de las películas depositadas fue amorfa.

- A temperaturas de sustrato de T. ambiente, 100°C y 200°C la incorporación de N favoreció la formación de una estructura "graphite-like", mientras que a la temperatura de sustrato de 150°C el aumento en N benefició la formación de una estructura más amorfa.

- Las películas con mayor estructura grafítica presentaron la menor nanodureza y mayor rugosidad favoreciendo esta última una baja hemocompatibilidad.

- La estrucutura más amorfa, recubrimiento depositado a 150°C, favoreció una mayor nanodureza (2.5±0,7 GPa) y una menor rugosidad (0,11±0,01 nm), beneficiando esta última una mejor hemocompatibilidad.

- De acuerdo a los análisis SPM, la baja nanodureza que presentaron los recubrimientos de CN_x posiblemente fue influida por la presencia de la componte polimérica.

- La compatibilidad sanguínea de las películas de CN_x fue afectada por la temperatura del sustrato y por tanto, por la microestructura de los recubrimientos, encontrándose que la compatibilidad esta influida por la relación I_D/I_G o sp^3/sp^2 y no por un contenido absoluto de enlaces sp^2 o sp^3.

- Aunque las películas de nitruro de carbono depositadas a T.ambiente, 100°C y 200°C no presentaron una alta compatibilidad sanguínea, fueron más hemocompatibles que el acero 316L; no obstante, teniendo un recubrimiento con una relación I_D/I_G o sp^3/sp^2 adecuada, es posible obtener una buena hemocompatibilidad, la cual se alcanzó a una temperatura del sustrato de 150°C, mejorando la compatibilidad con la sangre, frente al acero quirúrgico, casi 11 veces.

- Con la técnica de crecimiento de arco catódico pulsado fue posible la producción de películas de nitruro de carbono con alto grado de compatibilidad sanguínea, las cuales muestran alta potencialidad de emplearlas en la fabricación de instrumental médico que esté en contacto con la sangre.

- Es necesario otras pruebas, tales como desgaste de los recubrimientos, absorción de proteínas, para tener obtener un criterio más amplio y completo de la hemocompatibilidad de las películas de CN_x depositadas a través de la técnica de arco catódico pulsado.