

# Eletrodo com deposição crepitante TiN para melhor desempenho na estimulação cardíaca

MAX SCHALDACH\*

## RESUMO

Os eletrodos de marcapassos têm um desempenho em sensibilidade e estimulação caracterizado pelas propriedades eletroquímicas da interface eletrodo que influenciam as reações tissulares e a cinética das trocas iônicas. A superfície do eletrodo usualmente metálica e lisa resulta numa característica de filtro "passa-alta". Para se combinar melhor as características de filtro do eletrodo ao sinal de despolarização, várias combinações na geometria do eletrodo, tipo de material e textura de superfície tem sido pesquisadas. O eletrodo de superfície crepitante de nitreto de titânio apresentado neste artigo foi projetado com o objetivo de se ter melhores limiares de estimulação, agudos e crônicos, bem como desempenho de "sensing" superior. Os resultados clínicos obtidos provam as excelentes propriedades de estimulação e sensibilidade resultantes de polarizações minimizadas e filtragens adequadas do sinal detectado. Essas vantagens são atribuídas na sua maior parte à biocompatibilidade do material empregado e à superfície estrutural microcristalina conseguida pelo processo de revestimento.

**DESCRITORES:** Estimulação cardíaca artificial — Eletrodos implantados.

## INTRODUÇÃO

A estimulação artificial do coração necessita de um campo elétrico que é determinado pelo potencial elétrico e pela corrente do eletrodo de estimulação. No interior de um eletrodo metálico a corrente é levada por elétrons. Por fora, íons contribuem para a distribuição da corrente. Essa união se dá na superfície do eletrodo por meio de reações eletroquímicas e pela formação de uma dupla camada elétrica. O campo elétrico local diminui então o potencial da membrana das células miocárdicas; a conseqüente despolarização causa a contração do musculo cardíaco.

Para o funcionamento do sincronismo atrial ou da demanda ventricular, o marcapasso tem que detectar sinais atriais e ventriculares que apresentam respectivamente espectros com frequência de pico de  $\approx 70$  e  $30\text{Hz}$ . A amplificação seletiva da frequência tem que ser projetada para se conseguir uma alta razão de "sinal-ruído".

O comportamento da interface eletrodo-miocárdio pode ser explicado pela estrutura da dupla camada: um circuito equivalente e simplificado da interface demonstra que o potencial de distribuição é determinado pela capacitância Helmholtz e pela impedância Faraday. Se

a capacitância da dupla camada for alta, as perdas de estimulação serão pequenas e a amplitude do sinal de despolarização será alto. Este comportamento explica, no geral, as vantagens do eletrodo de superfície porosa sobre os de superfície polida.

Assim sendo, era lógico se esperar a melhoria da eficácia da estimulação artificial com determinadas alterações no revestimento de superfície.

Além da estrutura de revestimento, a biocompatibilidade é essencial, tendo metais como o titânio, tântalo, nióbio, zircônio e seus compostos (óxidos, carburetos e nitretos) possibilidades promissoras<sup>5, 6, 7</sup>. A

\* Professor de Física e Engenharia Biomédica e Diretor Geral do Instituto Central de Biomedicina da Universidade de Erlanger - Alemanha

condutibilidade pode ser amplamente ajustada por mudanças estequiométricas e portanto os óxidos de titânio e de tântalo<sup>5</sup> podem servir também como revestimento ou materiais sintetizados para eletrodos de estimulação<sup>1, 8, 9, 10, 12</sup>. O mesmo se aplica a outros materiais como o carbono vítreo, cuja biocompatibilidade e estrutura porosa é bem conhecida<sup>13, 14, 15</sup>.

### Revestimento de Nitreto de Titânio (TiN)

Na confecção de eletrodos são requisitos essenciais que:

- O material deve ser biocompatível para diminuir reações tissulares;
- A capacitância de dupla camada deve ser grande para minimizar

perdas de polarização durante a estimulação cardíaca e obter uma frequência de corte para a detecção dos sinais cardíacos.

As primeiras tentativas para essa solução utilizaram materiais de eletrodos porosos como o óxido de tântalo, carbono vítreo ativado, etc... O revestimento de nitreto de titânio também foi utilizado e os resultados observados ultrapassaram as expectativas. O material é hoje conhecido pelas sua biocompatibilidade<sup>7, 13, 16</sup>. Substratos de metal são revestidos com carbureto ou nitreto de Ti, Ar, Ta, usando processos de deposição física de vapor (PVD) ou deposição química de vapor (CVD)<sup>17</sup>. Os resultados discutidos neste artigo são baseados em substratos de titânio revestidos com TiN por PVD medindo alguns micrometros e obtidos

com técnica de deposição crepitante de fina película.

Como películas finas de deposição crepitante são formadas com fluxo de material aproximando o substrato de um número de direções limitadas, a granulação metalúrgica tende a ser em colunas. Além do mais a temperaturas baixas e homólogas (temperatura de substrato, relativo ao ponto de fusão do material), uma estrutura de crescimento definida por limites de pressão (também em colunas) é sobreposta à estrutura granular intrínseca<sup>18</sup>. Microestruturas de película fina tendem a mostrar uma característica anisotrópica que afeta as propriedades de transporte utilizadas atualmente, tais como a natureza das barreiras. Em particular a granulação das barreiras de crescimento apre-

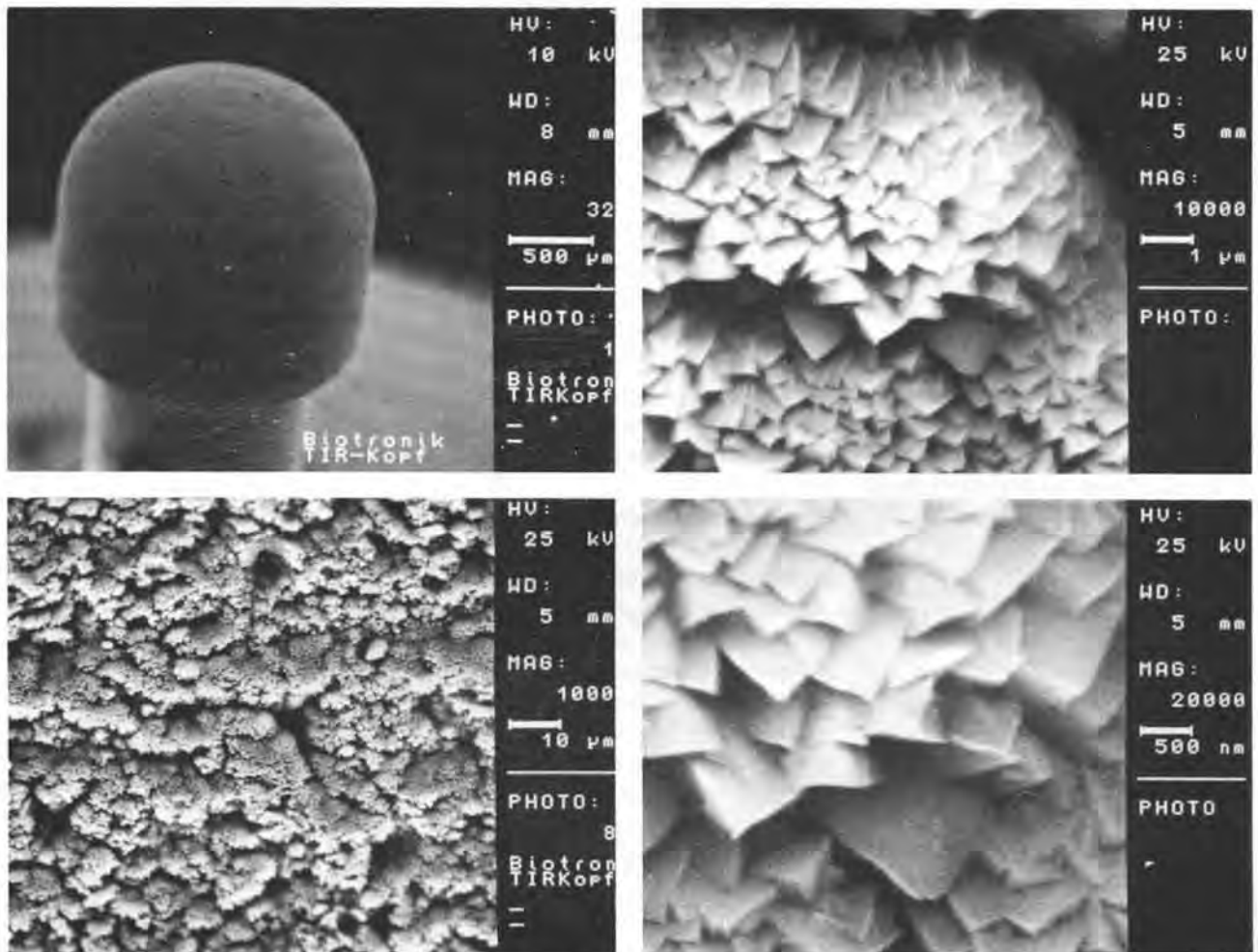


Fig. 1 — Fotografias do eletrodo TiN via microscopia eletrônica com magnitude de 500; 1,000; 10,000; 20,000

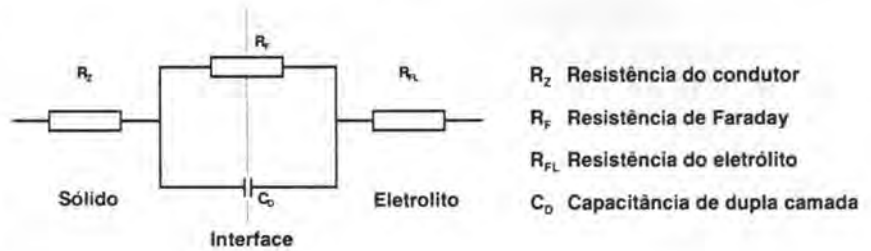
senta caminhos de difusão distintos muitas vezes aumentando a espessura da camada.

Nas aplicações das camadas de deposição crepitante, quer em circuitos eletrônicos (para torná-los mais resistentes) quer em substratos (para melhor acabamento), a formação da estrutura de crescimento em colunas definidas por barreiras de pressão é indesejável. Muitos esforços tem sido feitos para evitar essas estruturas e para formar estruturas densas com barreiras fechadas. Como pré-requisito para o uso de eletrodos de estimulação cardíaca recobertos com nitreto de titânio, a compreensão dos defeitos de crescimento "indesejáveis" tem sido amplamente utilizada para ampliar a microestrutura aberta da superfície, ganhando assim um valor máximo de capacidade de dupla camada.

Os fatores mais importantes são:

- Ângulos de deposição limitados dados pelo processo inicial de deposição crepitante;
- Baixa mobilidade dos átomos absorvidos (baixa temperatura do substrato em relação ao ponto de fusão do material de revestimento);
- Sombreamento atômico, que são elevações na superfície de crescimento, e devem ter preferência no fluxo de recobrimento às cavidades, induzindo barreiras abertas;
- Ângulos de deposição oblíquos favorecendo a microestrutura aberta;
- Supressão da intensidade do bombardeamento energético, levando a uma frequência baixa de recrescimento que é desfavorável a microestrutura densa.

Na prática, um grupo balanceado de fatores dos processos acima citados tem sido perfeitamente adaptado às propriedades necessárias para o revestimento de TiN descrito<sup>10</sup>.



- $R_z$  Resistência do condutor
- $R_F$  Resistência de Faraday
- $R_{FL}$  Resistência do eletrólito
- $C_D$  Capacitância de dupla camada

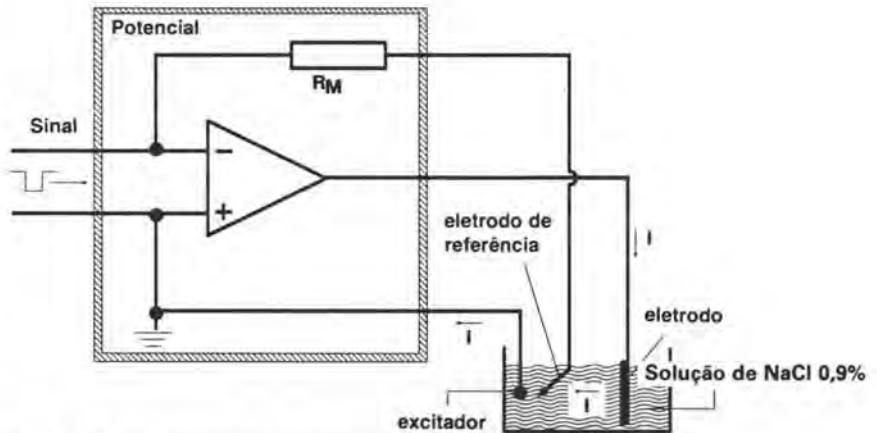


Fig. 2 — Circuito experimental e equivalente para teste "in vitro" do eletrodo TiN.

As características físicas do TiN são resumidas na Tabela I. A Figura 1 mostra fotografias feitas com microscópio eletrônico do revestimento TiN com magnitudes distintas. A estrutura altamente porosa é visível nessa figura. A capacitância da dupla camada foi estimada em  $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$  em condições de implante<sup>19</sup>.

### Estudos comparativos

Para compreender as propriedades eletroquímicas da interface eletrodo-miocárdio, a distribuição de potencial de carga pode ser explicada por um modelo simplificado de Gouy-Chapman, onde "a capacitância de dupla camada depende da distribuição de cargas dentro do limite de fase". A capacitância da dupla camada em equilíbrio  $C_g$  é dada por

$$C_g = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

Sendo,

- $A$  = área de superfície;
- $d$  = espessura do dielétrico;
- $\epsilon$  = constante de dielétrica relativa da dupla camada ( $\epsilon = 5 \dots 80$  dependendo da espessura da dupla camada)
- $\epsilon_0$  = constante dielétrica no vácuo

TABELA I  
Condutividade de alguns compostos do Ti

Ti	$2.10^4(\text{Ohm.cm})^{-1}$
TiN <sub>2</sub>	$2.10^4(\text{Ohm.cm})^{-1}$
TiO <sub>2</sub>	$1.10^{10}(\text{Ohm.cm})^{-1}$
TiO <sub>1,995</sub>	$8.10^1(\text{Ohm.cm})^{-1}$
TiO <sub>1,75</sub>	$1.10^2(\text{Ohm.cm})^{-1}$

TABELA 2  
Características físicas do TiN

Peso molecular	61,9
Densidade	$5.21\text{g}/\text{cm}^3$
Formato	face cúbica
Dureza	$1800 \dots 2500 \text{HV}100$
Dimensão	42,3nm
Expansão térmica	$9.35.10^{-6}/\text{K}^{-1}$
Condutibilidade	$4.10^4(\text{Ohm.cm})^{-1}$

Tão logo ocorra a absorção na superfície a descrição da dupla camada se torna um tanto complicada por causa da adição dos capacitores em série. Para conseguir uma comparação entre vários eletrodos em uso clínico a absorção não foi levada em conta. Os eletrodos foram medidos potencial e estatisticamente, usando o circuito equivalente e modelo experimental mostrado na Figura 2. A impedância completa é dada por:

$$Z = R_L + R_E + \frac{R_F}{1 + j \cdot R_F \cdot \pi f}$$

onde:

- $R_L$  = resistência do eletrólito
- $R_E$  = resistência do condutor
- $R_F$  = resistência de Faraday
- $j$  = constante imaginária
- $f$  = frequência do sinal

Os resultados da Figura 3 demonstram a seletividade de frequência do revestimento TiN em comparação com eletrodos de platina ou de carbono ativado.

### RESULTADOS CLÍNICOS

Resultados clínicos foram obtidos com 123 eletrodos TiN implantados no ventrículo via veia cefálica, jugular ou subclávia.

Os cabos eletrodos com alta flexibilidade são constituídos por um condutor quadrifilamentado feito de uma liga de níquel cromo cobalto MP35N revestido com borracha de silicone.

Foram medidos limiares de estimulação e potenciais intracardíacos usando o sistema analisador ERA 20 Biotronik, A média potencial da onda R foi 14.4mV com desvio de 4,23 mV. O limiar de estimulação (medido a 0,5ms de largura de pulso) foi de 0,24V com desvio de 0,08V (Figuras 4 e 6). O valor medido para 0,1ms de largura de pulso foi 0,66mV (dp  $\cong$  0,21V) e para 0,3ms 0,36V (dp  $\cong$  0,11mV). A relação cronaxica é uma curva de reo-

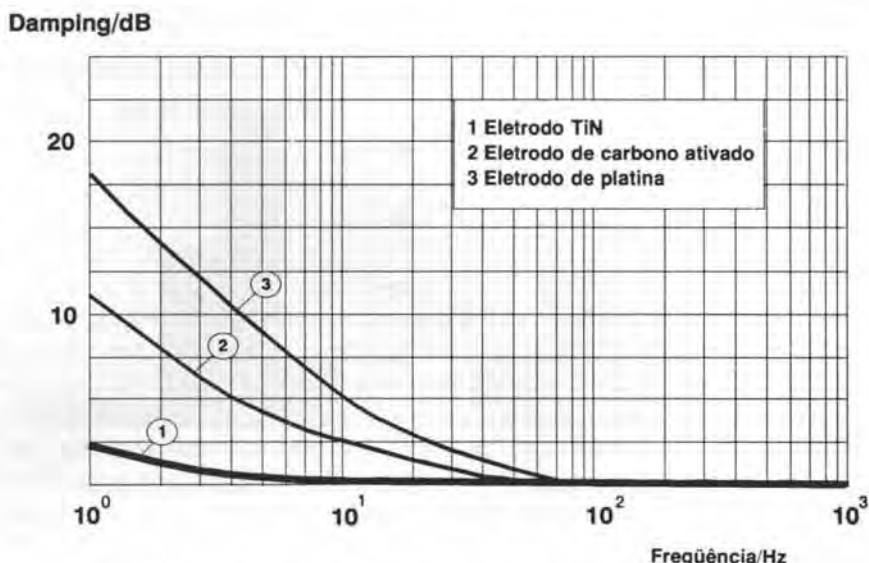


Fig. 3 — Curva de Damping versus Frequência em relação a três tipos de eletrodos.

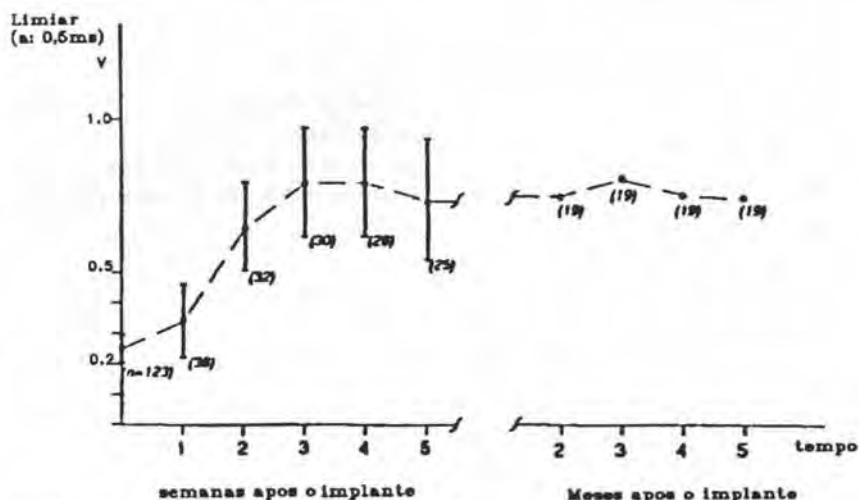


Fig. 4 — Curva de Limiar versus Tempo, após implante com eletrodos TiN.

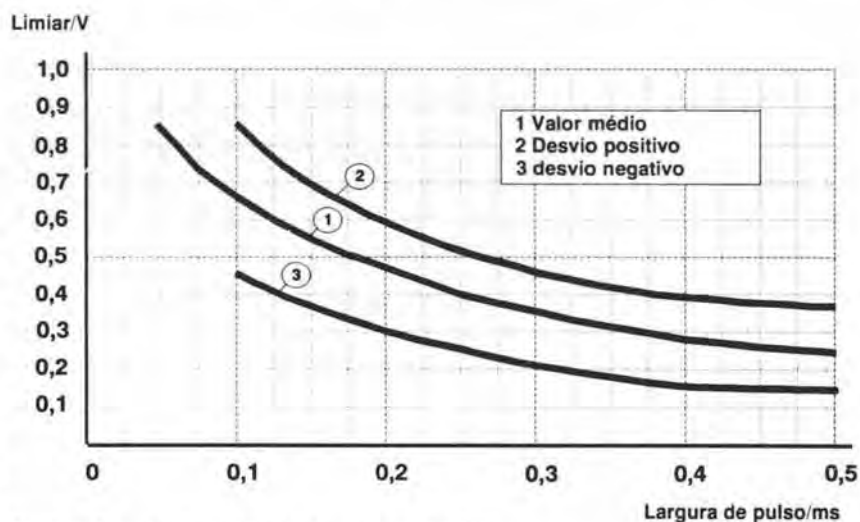


Fig. 5 — Curva de Cronaxia e Reobase do eletrodo TiN.



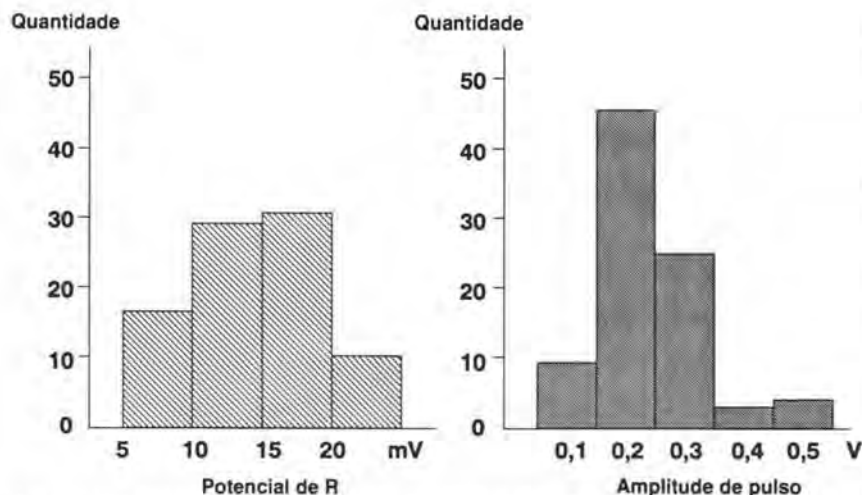


Fig. 6 — Curvas de desempenho do eletrodo TiN em avaliação clínica.

base ilustrada na Figura 5. Medidas não invasivas feitas no pós-operatório confirmaram a estabilidade a longo prazo das características de sensibilidade e estimulação cardíaca (Figura 4).

## DISCUSSÃO

A dupla camada balanceada na interface eletrodo-tecido miocárdico define as características de performance dos eletrodos de estimulação cardíaca. Funções de sensibilidade e estimulação são afetadas pela biocompatibilidade e pela ca-

pacitância da dupla camada. Como foi exemplificado pelo TiN, a seleção de materiais apropriados, o processo de deposição, e a configuração da ponta do eletrodo resultam numa melhora significativa da proporção Sinal-Ruído e num limiar reduzido permitindo, assim, uma vida funcional estendida do sistema gerador-eletrodo.

Considerações teóricas devem levar em conta as propriedades resistivas e capacitivas da estrutura microscópica do eletrodo para descrever aproximadamente as caracterís-

ticas de estimulação e sensibilidade dos eletrodos de superfície porosa e não porosa.

Resultados clínicos obtidos com eletrodos com revestimentos de deposição crepitante provam a importância da microestrutura para a eficiência eletroquímica do sistema de estimulação e sensibilidade. Em contraste a outras aplicações uma estrutura de crescimento de barreira de pressão é de significância específica. Os resultados confirmam também as investigações que serviram como base para a expectativa que possibilita avanços na terapia elétrica dos distúrbios rítmicos. A meta é, em particular, fornecer um pré-requisito substancial para o controle automático da tensão de saída e o ajuste da sensibilidade baseado na detecção dos potenciais obtidos.

Os avanços em microeletrônica e tecnologia de baterias certamente formaram a base para o desenvolvimento de geradores de pulso contendo um versatilidade de funções crescentes, entretanto do ponto de vista de performance do sistema de estimulação, o desenvolvimento de eletrodos melhorados como este apresentado tem que ser considerado como igualmente indispensável.

## Sputter-deposited TiN electrode coatings for superior sensing and pacing performance

Schaldach, Max

### SUMMARY

*The sensing and pacing performance of pacemaker electrodes is characterized by the electrochemical properties of the electrode/tissue interface affecting tissue reactions and the kinetics of the ionic exchange. The usually smooth metallic electrode surface results in a high-pass filter characteristic. To better match the electrode's filter characteristic to the spectral content of the depolarization signal, various combinations of electrode shape, material and surface structure have been researched. The electrode with sputter-deposited TiN coating presented in this report has been designed to meet the demand for low acute as well as chronic thresholds and superior sensing performance not only with respect to spontaneous activity but also regarding the detection of the evoked response. The clinical results obtained with this electrode prove the excellent pacing and sensing properties resulting from minimized polarization losses and optimized filtering of the signal to be detected, respectively. The acute and chronic clinical advantages over previous concepts are attributed mainly to the biocompatibility of the material used and the micro-crystalline surface structure achieved by the coating process. The design concept of the new electrode is presented together with the clinical results obtained.*

*While the advancements in microelectronics and battery technology have certainly formed the bases for the development of pulse generators featuring an ever increasing versatility of functions at the same or even smaller pacemaker dimensions, from a point of view of pacing system performance the development of improved electrode concepts as the one presented must be regarded as equally indispensable.*

*HEADINGS: Cardiac pacing, artificial — Electrodes, implanted.*

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHALDACH, M. — New Pacemaker Electrodes. *Trans. Amer. Soc. Artificial Int. Organs* 17: 29-35, 1971.
- THULL R. — Eigenschaften implantierbarer Elektroden für die physiologische Stimulation des Herzens. *Physiologische Stimulation des Herzens* ed. A. Weikl perimed Fachbuch Verlagsgesellschaft Erlangen, 89-106, 1984.
- MINDT W., RACINE PH. — Stimulating electrode with low energy consumption. *Med. Biol. Eng.* 11: 659-60, 1973.
- SCHALDACH M., THULL R. — Das elektrochemische Verhalten gesinterter Metallelektroden. *Biomedizinische Technik* 31 (Ergänzungsband): 333-5, 1988.
- PESCH H. J., GLÜCKERT, K., TÜMMLER, H. L., THULL, R. — Tissue reactions of titanium and its alloys. In: G. Lütjering, U. Zwicker, W. Bunk Titanium, Science and Technology. Proc. of the 5. Int. Conf. on Titanium, Munich 195. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e. V. *Oberursel* 1985. Vol. 2 1387-92.
- MITAMURA, Y., YUTA, T., MIKAMIT, T. — Ceramic Heart Valve. *High Tech Ceramics* ed. P. Vencensini Elsevier Amsterdam. *Science Publishers B. V.* 197, 127-36.
- MITAMURA, Y., YUTA, T., MIKAMIT, T. — Ceramic Heart Valve for Cardiac Protheses. *Progress in Artificial Organs*. Nosé Y., Kejellstrand C., Ivanovica P. *ISAO Press*: 508, 1986.
- AUDIOGLIO R., BARBERIS M. A. — Non-stoichiometric Titanumoxide. Electrochemical considerations on a new cardiac tip electrode material. *Pacemaker Leads*. Amsterdam, 1985, 393 p.
- HIRSHORN M. S., HOLLEY L. K., MONEY D. K. — Histological evaluation of porous titanium cardiac pacemaker electrode tips. *J. of Biomed. Mater. Res.* 18: 47-60, 1984.
- SCHALDACH M. — M. Metallic Materials for Electronic, Orthopedic and Soft-Tissue Implant. *Proc. 3er World Biomaterials Congress*. 194-203, 1988.
- ABREKTOSSON T., BRANEMARK P. J., HANSSON H. A. — The interface zone of inorganic implants in vivo. Titanium implants in bone. *Ann. of Biomed. Eng.* 11: 1-27, 1983.
- LERNER H., ZAHRADNIK R. T., BUCHBINDER M. — Miniature Implantable Tantalum/Tantalumoxide Stimulating Electrodes. *IEE Trans. BME.* 29:290-2, 1982.
- FAHLSTRON U., FORSMARK L., OLIN M. — Comparison Between Activated Carbon Electrodes with 9 and 12 mm<sup>2</sup> Tip Area. *Pacemaker Leads*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 365-9, 1985.
- SHIGEMITSU T., MATSUMOTO G., TSUKAHARA S. — Electrical properties of glassy-electrodes. *Med. Biol. Eng. Comp.* 17: 465-70, 1979.
- MUND K., RICHTER G., WEIDLICH E., FAHLSTRON U. — Electrochemical Properties of Platinum Glassy Carbon and Phorphate as Stimulating Electrodes. *PACE* 9:1225-9, 1986.
- SCHALDACH M. — Bioelectric Phenomena in Cardiac Pacing. *Proc. IEEE Ninth Annual Conference of the Engineering in Medicine and Biology Society*. Vol. 1 139-42, 1987.
- MÜNZ W. D., HOFMANN D. — Herstellung harter dekorativer goldfarbener Titanitridschichten mittels Hochleistungskathodenzerstäubung. *Metalloberfläche*, 7: 279-85, 1983.
- THORNTON J. A. — The Microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(6): 1059-65, 1986.