

EFEECTO DE LAS SUPERFICIES E INTERFACES EN LAS PROPIEDADES DE LA MATERIA

María Elena Gómez*, Lorena Marín*+, Sandra Díez*, Julio César Caicedo*,
Marlon Villareal*, César Escobar*

*Dios creó los sólidos, pero las superficies e interfaces
fueron obra del demonio.
W. Pauli*

Resumen

Gómez, M. E., L. Marín, S. Díez, J. C. Caicedo, M. Villareal, C. Escobar: Efecto de las superficies e interfaces en las propiedades de la materia. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **35** (137): 451-462, 2011. ISSN 0370-3908.

Discutimos el efecto sobre las diferentes propiedades físicas que tienen las interfaces en materiales crecidos artificialmente en forma de heteroestructuras cuando sus dimensiones están en la escala nanométrica. Específicamente presentamos resultados de propiedades magnéticas en bicapas ferromagnética / antiferromagnética de la manganita de lantano dopada con calcio; las propiedades mecánicas y de corrosión en superredes de nitruros de metales de transición TiN/ZrN y HfN/VN.

Palabras clave: Interfaces sólido-sólido, rugosidad interfacial, propiedades magnéticas de interfaces en multicapas, propiedades mecánicas de películas delgadas, recubrimientos duros y anticorrosivos.

Abstract

We discuss the effect of interfaces on different physical properties in artificially grown materials when their dimensions are in the nanometer scale. Specifically we present results of magnetic properties in ferromagnetic / antiferromagnetic bilayers based on calcium doped lanthanum manganite perovskite oxide; mechanical and corrosive properties in TiN/ZrN and HfN/VN superlattices.

Key words: solid-solid interfaces, interfacial roughness, magnetic properties of interfaces in multilayer thin film mechanical properties, hard coatings and corrosion.

* Grupo de Películas Delgadas. Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez, Calle 13 No. 100-00. Cali, Colombia.

+ Instituto de Nanociencia de Aragon, INA, Universidad de Zaragoza. Zaragoza, España.

Introducción

Los desarrollos en tecnologías modernas involucran procesamiento de materiales con propiedades novedosas en los cuales las superficies e interfaces juegan un papel relevante¹. Las interfaces dominan en muchos productos del mundo moderno a todo nivel: electrónica, informática y comunicaciones, medicina, agricultura, energía, transporte, etc.² Los sistemas con interfaces son importantes en los recubrimientos para grabación de información digital óptica ó magnética, en el mejoramiento de propiedades mecánicas y tribológicas, en propiedades de transporte térmico, en propiedades químicas, como corrosión; entre muchas otras aplicaciones^{3,4}. Debido a que la relación superficie a volumen se incrementa en varios órdenes de magnitud en la medida en que el tamaño de la muestra disminuye, así sea en una sola de sus dimensiones, el desempeño o funcionalidad del material está determinado más por las propiedades de su superficie que por las del volumen: efecto de tamaño⁵. Esto es, las propiedades de los materiales son, en gran medida, expresadas en términos de escalas de longitud y sus interacciones, esto es, están determinadas en general por la competencia ó el acoplamiento entre dos dependencias de tamaño. Así pues, tenemos que tratar con la interacción de dos escalas de longitud: uno es la dimensión característica de los fenómenos físicos involucrados, llamada la longitud característica. El otro es una dimensión microestructural, que se denota como el parámetro de tamaño. El rango en el que estas dos cantidades se superponen es de particular interés: las leyes válidas para el material en bloque (tamaño convencional) aquí se rompen con frecuencia e incluso pueden ser no válidas. En el contexto de la física del estado sólido definimos una interfaz como la superficie límite entre dos materiales; llamamos superficie a la región cuyo espesor está en el rango entre 2 a 10 planos atómicos. Adicionalmente, las interacciones atómicas y moleculares que predominan en la interfaz entre dos materiales con inestabilidades estructurales, ó con propiedades electrónicas y magnéticas diferentes entran en contacto atómico, lo cual ha dado lugar a una nueva física sin precedentes que emerge en las interfaces^{6,7}.

Una manera de disminuir el tamaño o volumen de un material es creciendo un material en forma de película delgada. El material crece átomo a átomo sobre un sustrato con espesores en el rango de 100 nm, pero puede llegar a ser tan delgada como el espesor de algunos planos atómicos (2 nm). Cuando un material se adelgaza (mecánicamente, electrolíticamente, por bombardeo con iones, etc.) no necesita de un sustrato, entonces hablamos de una lámina delgada. Las técnicas de crecimiento de películas son

muy variadas. El crecer un material átomo a átomo sobre un sustrato hace que las propiedades del material sean diferentes a las del material en bloque⁸. Tal vez la primera contribución a cambios en las propiedades se deba a la tensión interfacial, esto es, aquella fuerza mecánica en la interfaz sustrato/película ó película/película debida a interacciones intermoleculares; cerca de la superficie las moléculas se atraen con mayor intensidad. En general los materiales crecidos en forma de película delgada, comparados con el material en bloque, son menos densos, crecen bajo tensión interna, con defectos cristalinos diferentes, fuertemente influenciados por los efectos de superficie y de interfaz debido a que los átomos en la superficie no tienen átomos para enlazarse ó se enlazan a otros con propiedades electrónicas diferentes. Así, el enlace atómico cambia y con ello sus propiedades mecánicas; los portadores de carga son dispersados por la superficie o la interfaz entre película y sustrato, ó entre dos materiales diferentes, cambiando sus propiedades eléctricas; la interacción entre momentos magnéticos se ve afectada cambiando las propiedades magnéticas; los átomos del volumen pueden segregarse hacia la superficie para minimizar la energía libre cambiando sus propiedades químicas; etc.

Uno de los efectos fuertemente relacionado con la microestructura de la interfaz es el conocido como efecto de magnetorresistencia gigante⁹, GMR (de sus siglas en inglés Giant Magneto Resistance), hoy tecnológicamente usado en la lectura de información magnética. GMR aparece en superredes magnéticas tipo ferromagneto / metal no ferro magnético, como Fe/Cr y Co/Cu. El espesor de la capa de Cr ó Cu es del orden de 1,2 nanómetros y el de la capa ferro entre 2 y 10 nm. La magnitud de la magnetorresistencia (MR) depende de la interacción magnética entre las capas ferro y de la dispersión dependiente de espín; ambas magnitudes dependen fuertemente de la microestructura de la superred vía rugosidad interfacial, interdifusión en la interfaz, densidad de puntos de anclaje, defectos puntuales en la interfaz y en el volumen¹⁰. Nanomagnetismo es otro campo en donde los fenómenos de superficie e interfaz juegan un papel crucial. Un ejemplo, son las propiedades de magnetotransporte en heteroestructuras, las cuales están íntimamente relacionadas con la naturaleza interfacial de las capas y ha impulsado por ejemplo el desarrollo de una nueva disciplina como la magnetoelectrónica¹¹.

Por otro lado, en el sector industrial de herramientas de corte, aeronáutica, metalmecánica industria automotriz, entre otros, en donde encontramos partes móviles sujetas a ambientes agresivos y/o a altas temperaturas, se constituye en un reto el obtener materiales con mejor resistencia al desgaste y a la corrosión. Esto se constituye en un reto

serio de funcionalización de superficies. Se usan recubrimientos tribológicos hechos de materiales duros para proveer protección al desgaste y la abrasión de partes duras y en algunos casos reducir la fricción. Podemos optimizar una gran variedad de propiedades funcionales de manera separada entre las del material en bloque y las de la superficie aplicando un recubrimiento apropiado. Por ejemplo, en herramientas de corte, el material en bloque provee la tenacidad mientras que el recubrimiento es el responsable de la resistencia a la abrasión y la reducción de la fricción¹². Se han depositado recubrimientos basados en carbono tipo DLC, de sus siglas en inglés *diamond-like carbon*, junto con otros materiales más suaves que actúan como lubricante sólido y reduce la fricción, decrece la fatiga de contacto de rodadura y fractura por deslizamiento¹³. En todo caso, la protección de la superficie contra corrosión en ambientes agresivos y/o bajo temperaturas altas requiere de nuevos recubrimientos con un entendimiento de las propiedades de interfaz entre superficie del material a proteger, llamado técnicamente sustrato, y recubrimiento que suplan las necesidades tribológicas demandantes. En la última década se han formulado dos tipos de recubrimientos con aproximaciones nanométricas para buscar una solución a superficies con mejores propiedades tribológicas: multicapas¹⁴ y nanocompuestos¹⁵. Adicional a los nanocompuestos y multicapas se plantea desde ahora la necesidad de un escalamiento de los procesos de deposición para el tratamiento de sustratos tridimensionales en donde el concepto de “línea de visión” no se debe usar más, crítico para depositar recubrimientos homogéneos en cavidades pequeñas, tales como herramientas micromanufacturadas para patrones de replicación superficial¹⁶.

Desde el punto de vista del procesamiento interfacial, la clave consiste en tener el control de uniformidad de una película y la adhesión en un proceso eficiente de producción. En el laboratorio de investigación de películas delgadas tenemos la fortaleza de poder crecer “*in-situ*” multicapas de óxidos de materiales usando la técnica de pulverización catódica (*sputtering*) en atmósfera de oxígeno a altas presiones (3 a 4 mbar); en colaboración con el Centro de Desarrollo Tecnológico (CDT-ASTIN) del SENA, sede Cali, crecemos multicapas de recubrimientos de nitruros, carburos y carburonitruros de metales de transición por medio de un sistema de pulverización catódica de 4 magnetrones, y con un sistema rotador de portasustratos. Los parámetros establecidos nos permiten obtener multicapas de alta calidad, esto es, capas consecutivas de dos materiales diferentes, con espesores nanométricos, entre 5 a 100 nm, depositadas en general sobre sustratos

monocristalinos, con interfaces abruptas con rugosidad interfacial del orden de 0.5 nm (4 a 8 celdas unitarias), con estructura cristalina epitaxial o texturizada, es decir, crecimiento preferencial en una dirección cristalográfica¹⁷. Por esa razón a estas multicapas se les llama también heteroestructuras. Una multicapa es una superred si hay una periodicidad de composición química o espacial.

La técnica de *sputtering* a altas presiones de oxígeno permite crecer artificialmente estas heteroestructuras con control de espesor de dos celdas unitarias y rugosidades muy bajas¹⁸. Hemos crecido superredes ferromagnéticas / antiferromagnéticas de la manganita de Lantano dopada con Calcio, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, las cuales presentan el fenómeno de polarización de intercambio¹⁹ (*Exchange Bias effect*) y su dependencia con el espesor de las capas individuales. Hemos crecido superredes cerámicas tipo Ti/TiN, Zr/ZrN, TiN/ZrN, TiCN/Ti(Nb)CN, las cuales muestran mejoramiento de las propiedades mecánicas con el aumento del número de bicapas^{20,21}. Hemos estudiado estos dos tipos de sistemas diferentes con propiedades diferentes pero fuertemente influenciadas por la presencia de interfaces y contribución del efecto de tamaño debido a que sus espesores están en el orden de los nanómetros

En este artículo presentamos resultados sobre la dependencia de propiedades magnéticas, mecánicas y anticorrosivas de materiales crecidos en forma de multicapa con el espesor de las capas y su periodicidad, dejando todos los demás parámetros de crecimiento idénticos. El estudio lo realizamos en dos tipos de heteroestructuras: la primera es una bicapa compuesta de dos materiales con propiedades magnéticas diferentes: uno ferromagnético y el otro antiferromagnético; la segunda son superredes compuestas de dos materiales con propiedades mecánicas y corrosivas diferentes. Los resultados obtenidos indican que, las bicapas magnéticas presentan una respuesta que depende del espesor relativo de las capas ferro, t_F , y antiferro, t_{AF} . Las superredes, que actúan como un recubrimiento, presentan un mejoramiento en las propiedades mecánicas como dureza y módulo de elasticidad con el aumento en el número de bicapas, esto es, el número de interfaces; el igualmente, un mejoramiento en las propiedades anticorrosivas cuando una de las capas que forma la superred tiene una componente anticorrosiva.

Primero, presentaremos el estado del arte en la heteroestructuras basadas en óxidos magnéticos de metales de transición, y de recubrimientos tipo superredes de material metal/cerámico y cerámico/cerámico. Enseguida discutimos los resultados de propiedades magnéticas de bicapas ferromagnética / antiferromagnética del sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ y su dependencia con el espesor relativo de

la capas individuales; y luego presentamos los resultados de propiedades mecánicas y corrosivas de superredes de nitruros de metales de transición TiN/ZrN y HfN/VN y su dependencia con el número de bicapas. Al final las conclusiones de los resultados obtenidos enfatizando aquellas “nuevas” propiedades que cambian dramáticamente debido a la presencia de interfaces y fenómenos interfaciales.

1. Heteroestructuras de óxidos magnéticos de metales de transición

Los óxidos de metales de transición ofrecen un amplio rango de estructuras cristalinas con una gran variedad de propiedades físicas tales como: permitividades dieléctricas, piezoelectricidad, piroelectricidad, ferroelectricidad, de valores altos y sus aplicaciones potenciales han sido exóticas -superconductividad de alta temperatura crítica, magnetorresistencia colosal, etc. La obtención de estos materiales óxidos en forma de película delgada y heteroestructuras ha permitido competir con los semiconductores convencionales llevando a la electrónica de óxidos a otro nivel. Simultáneamente, los óxidos en forma de película delgada y heteroestructuras exhiben una amplia gama de fenómenos y de una nueva física que emerge en las interfaces²². Las interfaces de óxidos complejos proveen nueva física, nuevas posibilidades para dispositivos funcionales en aplicaciones actuales y futuras, como por ejemplo, el aporte a la espintrónica²³. La espintrónica explota el espín intrínseco del electrón y su momento magnético asociado y ha permitido la elaboración de una nueva generación de dispositivos, más pequeños y más versátiles que su homóloga, la microelectrónica. Entre esos comportamientos el magnetismo es un fenómeno que ocurre en escala microscópica y macroscópica, y es necesario entender su origen. No solamente los materiales magnéticos pueden ofrecer un comportamiento magnético, sino que el comportamiento magnético puede ocurrir espontáneamente en una interfaz aún si el material es no magnético²⁴. La interacción magnética de los orbitales moleculares en la interfaz entre un óxido ferromagnético con estructura perovskita y algún otro óxido de metales de transición⁷, propician que el sistema sensible a la ocupación del orbital del manganeso cambie el mecanismo de interacción.

Una de las interfaces de mayor interés que ofrecen los sistemas de multicapa es la superficie límite entre el material ferromagnético (F) y el antiferromagnético (AF)²⁵. La interacción de intercambio entre momentos magnéticos de los átomos en la superficie límite entre material ferromagnético y material antiferromagnético da lugar al llamado efecto de interacción por polarización de intercambio mejor conocido como “*Exchange Bias*” (EB)²⁶ observado por

primera vez en partículas de Co, material ferromagnético (F) cubiertas con óxido de Co, material antiferromagnético (AF)²⁷. Este efecto ha sido observado también en películas delgadas cuando un material ferromagnético se crece sobre un material antiferromagnético²⁸ o viceversa, efecto que depende fuertemente de la estructura magnética (espín), la estructura cristalina (anisotropía), la morfología interfacial (rugosidad)^{19,29}, etc. El sistema más apropiado para estudiar el efecto de polarización de intercambio (Exchange bias) es en bicapas de un material F/sobre uno AF³⁰ debido a que desde el punto de vista de crecimiento de la bicapa se tiene un control y caracterización de la interfaz y su dependencia con los otros parámetros estructurales y magnéticos.

El sistema magnético que estudiamos es la manganita de La dopada con Ca, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, LCMO, uno de los pocos sistemas con fuerte acoplamiento entre propiedades electrónicas, de espín y el orden en la red cristalina³¹. Además, las propiedades físicas de las manganitas en forma de película delgada son bien diferentes de las del material en bloque debido fundamentalmente a que las propiedades en películas delgadas son sensibles a las tensiones de la red proveniente del desajuste en los parámetros de red entre película y sustrato^{18,32}. Varias transiciones magnéticas se presentan en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$: una paramagnética / ferromagnética en un amplio rango de x (0,2 a 0,5) alcanzando el valor mayor de temperatura de Curie a 260 K en la composición $x=1/3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, F-LCMO; mientras la transición paramagnética antiferromagnética alcanza el valor máximo de temperatura de Néel también a 260 K en la composición $x=2/3$, $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$, AF-LCMO³³. El crecimiento, caracterización magnética y de magnetotransporte de superredes epitaxiales de $[\text{F-LCMO}(t_F)/\text{AF-LCMO}(t_{AF})]_N$ con $N(t_F+t_{AF}) = 180$ nm, indican que estas presentan el efecto de *exchange bias*, en donde su campo de polarización, H_{EB} , depende del número de bicapas N y del espesor de la capa ferromagnética, t_F ; específicamente, la magnetización de saturación, M_s , incrementa con el espesor de la capa antiferromagnética, t_{AF} ^{34,35}. En el caso de bicapas F-LCMO(t_F)/AF-LCMO(t_{AF}) el exponente en la dependencia de la magnetización con temperatura depende de la relación de espesores t_F/t_{AF} ^{36,37}.

En este estudio se determinarán los efectos de la interfaz F-LCMO/AF-LCMO en las propiedades magnéticas para diferentes valores de espesores de las capas ferromagnética, t_F , y antiferromagnética, t_{AF} . Reportamos aquí las curvas de magnetización para dos series de muestras: aquella para las cuales la relación de espesores $t_F/t_{AF} = 1/6$ (F10AF60) y $6/1$ (F60AF10), manteniendo el espesor

total de la bicapa constante en 70 nm; y para $t_F/t_{AF} = 9/25$ (F9AF25), 15/25 (F15AF25), manteniendo constante el espesor de la capa antiferromagnética, t_{AF} ,³⁸ tal que la relación $t_F/t_{AF} < 1$ excepto para la muestra F60AF10.

2. Recubrimientos basados en multicapas cerámico/cerámico

Recubrimientos en forma de multicapa basados en metales de transición (Ti, Cr, Zr) y sus respectivos nitruros ofrecen propiedades novedosas, como por ejemplo, mejoramiento de la dureza y resistencia a la abrasión, bajo coeficiente de fricción, resistencia a la corrosión, entre otros, cuando los espesores de las capas están en el rango de nanómetros³⁹. Para el diseño, desempeño y tiempo de vida útil de herramientas de corte, por ejemplo, es requisito tener control de la microestructura, estructura cristalina y morfología superficial. Debido a propiedades excelentes como punto de fusión alto, dureza alta, conductividad térmica alta los materiales cerámicos multicomponente, tales como ZrCN, TiCN and TiNbCN se han usado como recubrimientos protectores^{40,41}. El crecimiento alterno de nitruros tipo TiN/AlN, TiN/NbN ó TiN/VN aumenta la dureza de una superficie a valores por encima de 50 GPa además de tener ventajas en molienda en seco, taladrado y torneado. Otra combinación alterna tipo metal/cerámico (Ti/TiN, Zr/ZrN)²⁰, aunque no ofrece dureza por encima de 30 GPa, sí ofrece propiedades tribológicas y fisicoquímicas anticorrosivas no obtenidos en los recubrimiento convencionales (de un solo material)⁴². Multicapas de nitruros de metales de transición diferentes exhiben propiedades químicas y mecánicas superiores a las que ofrecen los recubrimientos de un solo tipo de nitruro. En las multicapas la periodicidad espacial de la bicapa, la cual puede llegar a ser del orden de nanómetros, se vuelve un parámetro importante en la correlación entre propiedades físicas y microestructurales. En superredes del sistema TiCN/TiNbCN para una periodicidad Λ de 15 nm la dureza y el modulo de elasticidad alcanzan valores de 42 y 408 GPa, respectivamente²⁰, mientras que desde el punto de vista de propiedades electroquímicas, la superred mostró para esta misma periodicidad espacial (15 nm) una resistencia a la corrosión de 8.607 kOhm cm² mayor que la del acero 4140 sin recubrir de 1.001 kOhm cm², y un decrecimiento de la tasa de corrosión de 0,57 mm/año para el acero sin recubrir a 0,50 mm/año para el acero recubierto con una sola bicapa ($\Lambda = 3$ micrómetros), y a $7,59 \cdot 10^{-4}$ mm/año para el recubrimiento con $\Lambda = 15$ nm (número de interfaces $n = 200$)²¹. La microestructura de un recubrimiento o de una superred se puede cambiar manipulando los parámetros de deposición: técnica de crecimiento presión parcial, temperatura de sustrato, tasa de deposición⁴³, entre otros.

Aunque algunos procesos de funcionalización están disponibles, aún a escala industrial, para optimizar procesos y modificar y/o desarrollar nueva funcionalización de superficies es indispensable alcanzar un conocimiento profundo de los fenómenos físicos subyacentes, un conocimiento detallado de aspectos fundamentales relacionados con los mecanismos de crecimiento de la película delgada, procesos de interacción en el crecimiento de materiales con especies externas ó radiación, incluyendo el entendimiento de fenómeno en las interfaces, descripción de fases, defectos, etc. Entre las posibles explicaciones a los resultados están la contribución del bloqueo al movimiento de las dislocaciones por la interfaces, fortalecimiento tipo Hall-Petch, los efectos de tensión cristalina en las interfaces y efecto de superelasticidad⁴⁴. Debido a los mecanismos complejos en los diferentes tipos de interfaces, las interpretaciones teóricas se basan principalmente en modelos fenomenológicos usualmente inadecuados. Sin embargo, en la mayoría de los casos las teorías se enfocan a problemas específicos en donde se simplifica la estructura en la interfaz⁴⁵.

Mostraremos la influencia del número de interfaces ó la periodicidad espacial sobre las propiedades mecánicas de superredes del sistema TiN/ZrN y sobre las propiedades electroquímicas en superredes del sistema HfN/VN, enfatizando los efectos de interacción en la interfaz sobre las propiedades físicas y químicas de un material.

3. Detalles Experimentales

Hemos crecido *in-situ* bicapas F-LCMO/AF-LCMO utilizando la técnica de pulverización catódica (*sputtering*) en atmósfera de oxígeno puro a altas presiones ($P_{O_2} = 3.5$ mbar), sobre sustratos monocristalinos de SrTiO₃ con orientación (001) perpendicular a la superficie del sustrato, y a temperatura de 850 °C. Los sustratos utilizados son de tamaño 0,5cm*0,5cm*0,5mm. La descarga utilizada fue de 380 V DC con corriente de 100 mA y una tasa de deposición de 80 nm/h para el blanco ferromagnético con estequiometría La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ y de 390 V DC con corriente de 80 mA para una tasa de deposición de 70 nm/h para el blanco antiferromagnético La_{1/3}Ca_{2/3}MnO₃¹⁸. Primero se creció la capa antiferromagnética directamente sobre el sustrato con un espesor t_{AF} , y luego *in-situ* sobre la capa AF se creció la capa ferromagnética con un espesor t_F . Crecimos dos series de muestras: la relación de espesores t_F/t_{AF} fuese 1/6 (F10AF60) y 6/1 (F60AF10), manteniendo el espesor total de la bicapa constante en 70 nm; la segunda serie para $t_F/t_{AF} = 9/25$ (F9AF25), 15/25 (F15AF25), manteniendo constante el espesor de la capa antiferromagnética, t_{AF} . Caracterizamos magnéticamente nuestras

muestras mediante isothermas de histéresis magnética M vs H , en el rango de temperatura entre 5 y 260 K, enfriando sin campo magnético aplicado ZFC (de sus siglas en inglés *zero field cooling*) y enfriando con campo aplicado, FC (de sus siglas en inglés *field cooling*). Se toman las isothermas hasta la temperatura de Curie de la muestra, 260 K. El rango de variación del campo magnético aplicado H fue ± 10000 Oe, pero los ciclos se presentan entre ± 3000 Oe, para una mejor visualización de los resultados. Todos los ciclos fueron corregidos asumiendo la contribución diamagnética del sustrato. Por la geometría de nuestras muestras (eje de fácil imanación es en el plano de la película) no consideramos el factor de desmagnetización. El campo aplicado está en el plano de la película.

Para el caso de los recubrimientos cerámico/metal y cerámico/cerámico, en estrecha colaboración con el centro de investigación y desarrollo ASTIN-SENA, se crecieron recubrimientos de ZrN y TiN y superredes de $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n^{46}$ con n variando entre 1 y 8, por el método reactivo de pulverización catódica rf (13,56 MHz), usando un sistema magnetrón multiblanco. El gas de la descarga fue una mezcla de Ar y el gas reactivo Nitrógeno a 93% y 7% de Ar (50 sccm) y N_2 (3,7 sccm), respectivamente, a una presión de descarga de 6×10^{-3} mbar. Se utilizaron blancos de alta pureza (99.9%) de Ti y Zr. La potencia utilizada fue de 400 y 350 W para los blancos de Ti y de Zr, respectivamente. Para facilitar la formación estequiométrica de las capas se usó una rotación del portasustratos de 60 rpm. Con un sistema de posicionamiento del portasustratos con respecto a los blancos permite variar el número de bicapas. Las multicapas se crecieron sobre sustratos monocristalinos de Si con orien-

tación (100), y acero AISI 5160, a temperatura de 400 °C durante la deposición, con un voltaje de polarización de -100 V; el espesor total del recubrimiento se mantiene constante en $3 \mu\text{m}^{20,47}$. Utilizando la misma técnica y parámetros de deposición, se crecieron las multicapas de nitruro de Hafnio y nitruro de Vanadio $[\text{HfN}/\text{VN}]_n^{48}$, con n variando entre 1 y 80. El acero utilizado como sustrato es el acero nacional 4140, enfocando en proteger la superficie de procesos corrosivos. El espesor total de todos recubrimientos se mantiene constante en 3 mm. En la medida en que aumentamos el número de bicapas se aumenta el número de interfaces desde $n=1$ hasta $n=8$, y la periodicidad espacial de la bicapa $L = t_{\text{TiN}} + t_{\text{ZrN}}$ disminuye desde $3 \mu\text{m}$ a 150 nm y para $L = t_{\text{HfN}} + t_{\text{VN}}$ disminuye desde $3 \mu\text{m}$ a 37,5 nm

Las curvas carga-descarga fueron realizadas con un nanoindentador UBI1-Hysitron*TM. Para el estudio de propiedades anticorrosivas se hacen medidas de impedancia alterna en un amplio rango de frecuencias en un medio electroquímico patrón en solución de NaCl, a temperatura ambiente, con electrodos de platino. De estas mediciones se obtienen los diagramas Nyquist, esto es los hemiciclos de impedancia imaginaria versus impedancia real.

4. Resultados en bicapas de material ferromagnético y antiferromagnético

La Figura 1 presenta las isothermas para las bicapas (a) F60AF10 y (b) F10AF60 sin campo aplicado, ZFC^{37,38}. La magnetización se ha normalizado al valor de saturación M_s . La isoterma para temperaturas más altas son rojas, mientras para temperaturas bajas son azules. Observamos

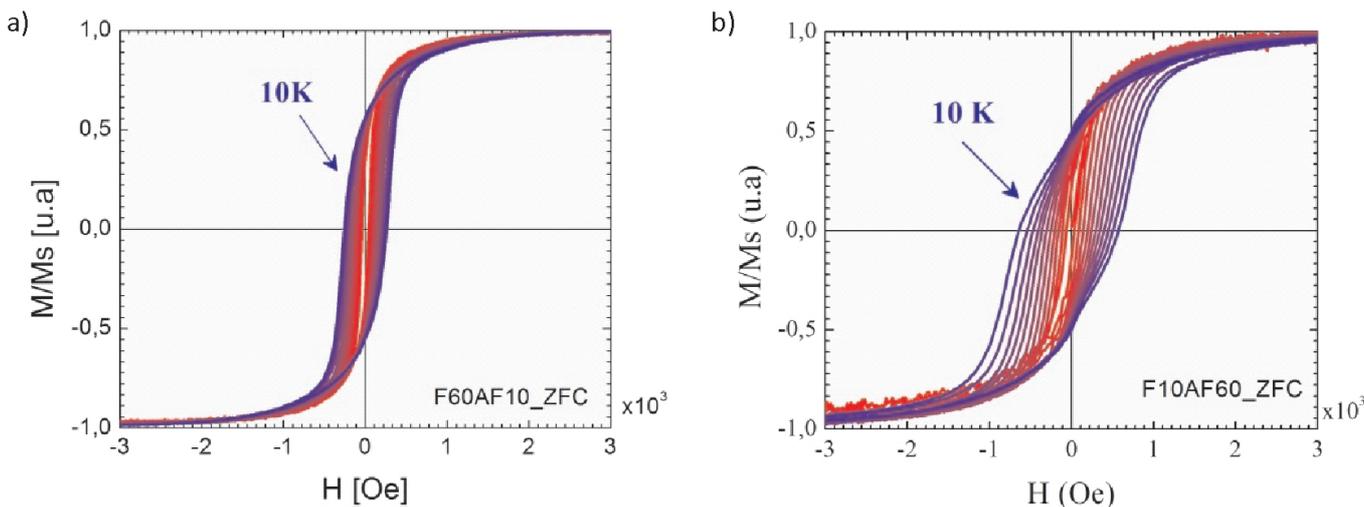


Figura 1. Isothermas de histéresis magnética para las bicapas F60AF10 (a) y F10AF60 (b), en campo de enfriamiento cero, ZFC, a diferentes temperaturas en el rango entre 10 K y 260 K^{37,38}

una clara diferencia en el comportamiento de la curva de histéresis magnética en estas dos muestras: aquella con t_F mayor (a) tiene unos ciclos de histéresis similares al esperado para el de una capa ferromagnética F-LCMO, como el mostrado en la Figura 2. La bicapa con t_F menor (b) presenta dos características particulares; uno es el aumento en el ancho de la curva implicando un aumento significativo en la coercitividad comparado con los valores de la bicapa F60AF10; y el segundo está asociado con la anomalía de la curva, la cual no sigue el comportamiento típico de un ferromagneto, evidenciado en la variaciones de la concavidad que toma las curvas de histéresis en ambas ramas, cuando el campo aplicado decrece y cuando el campo aplicado crece. Muy probablemente la anomalía se presenta debido a interacciones en la interfaz, las cuales, posiblemente, están siendo afectadas por el espesor de la capa antiferromagnética ($t_{AF}=6t_F$).

En el caso de películas muy delgadas, debemos tener en cuenta que cuando se crecen sobre sustratos monocristalinos las tensiones se extienden hasta un cierto espesor crítico, el cual para el caso de la manganita ferromagnética ha sido reportado como 50 nm^{49} . Así que en el análisis del comportamiento de estos ciclos de histéresis debemos considerar la contribución de los efectos de interfaz y la de las tensiones internas. Para estar seguros de si los efectos que observamos se deben a la interfaz ó son producidos por las tensiones internas que aparecen durante el crecimiento de las películas, hemos crecido dos capas ferromagnéticas, con espesores de 10 y 100 nm respectivamente, bajo las mismas condiciones de crecimiento de las bicapas.

La Figura 2. presenta las isoterma de histéresis para una película ferromagnética $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, F-LCMO de 100 nm de espesor a diferentes temperaturas entre 10 y 260 K. La curva azul corresponde a temperaturas más bajas; las curvas rojas hacia temperaturas más altas. Su comportamiento es el típico de la fase ferromagnética de la manganita de lantano dopada con calcio^{18,19}. Si comparamos los ciclos para la capa ferro de 100 nm y la bicapa F60AF10 observamos que predomina en el ciclo histerético de la bicapa el comportamiento ferromagnético de la capa F-LCMO (100 nm); sin embargo hay pequeñas diferencias en el campo coercitivo a altas temperaturas (curvas de color rojo), muy probablemente debido a la presencia de la capa antiferromagnética en la bicapa.

La Figura 3 compara los ciclos isotérmicos de histéresis magnética, a la temperatura de 5 K, en ZFC, para las bicapas F10AF60 (curva color negro), F60AF10 (curva color rojo); para las capas ferromagnéticas de 10 nm de espesor (azul) y la capa ferromagnética de 100 nm de espesor (verde). La isoterma para esta última corresponde a la tomada a tem-

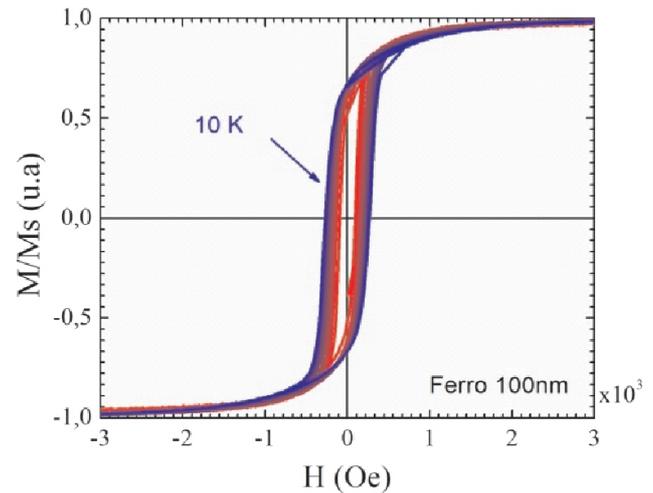


Figura 2. Ciclos isotérmicos de M vs H , en campo de enfriamiento cero, ZFC, para una película delgada de la fase ferromagnética $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, F-LCMO, con espesor de 100 nm. Rango de temperaturas de medición entre 10 K y 260 K (curvas azules corresponde a isoterma a temperaturas más bajas, y curvas rojas a temperaturas más altas). Magnetización normalizada a la magnetización de saturación M_s .

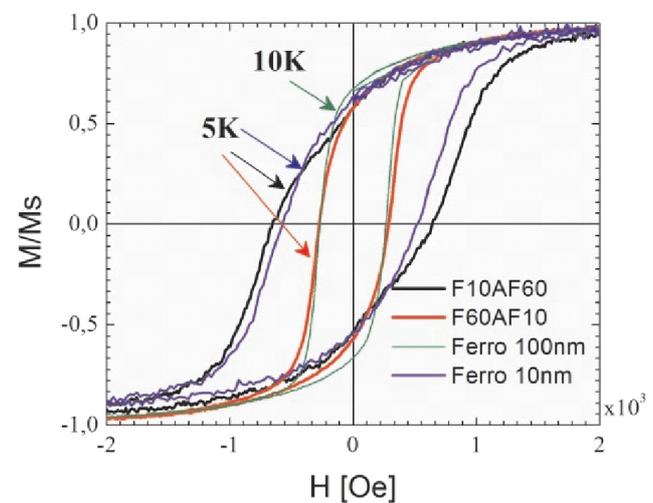


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética normalizados a la magnetización de saturación para la bicapa F60AF10 (línea roja), a 5K; F10AF60 (línea negra) a 5K; la capa ferromagnética F-LCMO a 100 nm de espesor (línea verde), a 10 K, y a 10 nm de espesor (línea azul), a 5K.

peratura de 10 K. La magnetización $M(H)$ está normalizada a la magnetización de saturación para cada muestra.

Los ciclos para la bicapa F60AF10, la de mayor volumen de fase ferromagnética, (línea roja) y la capa ferromagnética F-LCMO de 100 nm de espesor (línea verde) se superponen en los valores de campo coercitivo. Este resultado indica que la presencia de la capa antiferromagnética no tiene efecto sobre el campo coercitivo (el trabajo necesario para invertir

la magnetización) pero sí altera el curso de la curva de histéresis en la región de magnetización remanente, indicando que efectivamente hay un efecto de las interacciones de los momentos magnéticos en la interfaz: la capa antiferromagnética contribuye con la magnetización remanente de la bicapa.

Los ciclos de histéresis para la bicapa F10AF60 (la de menor volumen de material ferromagnético), línea negra, y para la capa F-LCMO de 10 nm de espesor (línea azul), muestran que en ambos casos hay un aumento drástico en el campo coercitivo comparado con el de la bicapa F60AF10 y el de la capa F-LCMO de 100 nm de espesor, respectivamente, influenciado entonces por las tensiones internas en la capa ferromagnética, las cuales al espesor de 10 nm no se han relajado. Pero de todos modos la bicapa F10AF60 presenta un campo coercitivo mayor que el de la capa F-LCMO de 10 nm de espesor, incremento que asociamos a los efectos de interacciones en la interfaz F/AF.

Estudiamos la dependencia de la magnetización por unidad de volumen con la temperatura en películas delgadas de la fase ferromagnética de la manganita de lantano dopada con calcio $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con espesores de 9 nm y 15 nm y en bicapas F9AF25 y F15AF25. El espesor de la capa antiferromagnética se mantuvo en 25 nm para las dos bicapas. Para obtener estas curvas enfriamos la muestra desde 300 K hasta 5 K, sin campo magnético aplicado, ZFC. Una vez alcanzada la temperatura de 5 K incrementamos la temperatura con un campo magnético aplicado de 100 Oe, suficiente para inducir una magnetización; 100 Oe es un campo magnético muy por debajo del necesario para

magnetización de saturación a 5 K. La magnetización por unidad de volumen se calculó para el volumen nominal de la fase F-LCMO. La Figura 4 muestra la dependencia de la magnetización por unidad de volumen con la temperatura para películas delgadas de la fase ferromagnética de la manganita de lantano dopada con calcio $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ con espesores de 9 nm y 15 nm (Figura 4a) y para bicapas F9AF25 y F15AF25 (Figura 4b). Presentamos las curvas de desmagnetización térmica en la misma escala tanto en la ordenada como en la abscisa para poder comparar la curva entre las diferentes muestras. Las curvas de desmagnetización térmica para las capas ferromagnéticas son las típicas conocidas para este sistema F-LCMO en forma de películas delgada¹⁸, sin embargo, observamos que hay una disminución drástica de la magnetización para la capa más delgada (9 nm) indicando un efecto de tamaño sobre esta propiedad magnética, probablemente debido a tensiones cristalinas producidas durante el crecimiento, las cuales para la capa más delgada son de mayor magnitud y densidad. El comportamiento de $M(T)$ para las capas individuales, F-LCMO, es el esperado, asumiendo que el campo al que se midieron (100 Oe) no corresponde al campo H aplicado para alcanzar saturación en la magnetización.

Al observar las curvas de demagnetización térmica para las bicapas, Figura 4b, observamos primero que la forma de las dos curvas es diferente en las dos curvas entre si y sus valores de $M(T=5\text{ K})$ y T_C , son también diferentes a los de las capas ferromagnéticas, Figura 4a. La extrapolación de la magnetización de las bicapas a temperatura cero es incrementada por la presencia de la fase antiferromagnética con respecto a los respectivos espesores de las capas F-

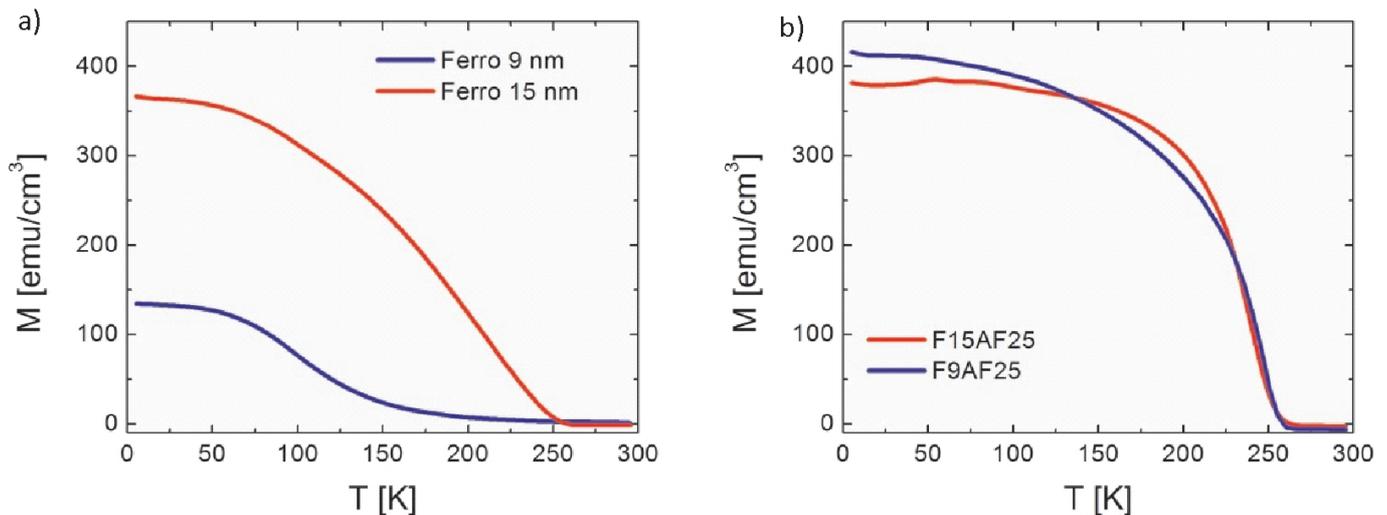


Figura 4. Momento magnético normalizado al volumen nominal de la capa ferromagnética en función de la temperatura para películas de la fase F-LCMO (a) con espesores de 9 y 15 nm y para bicapas F9AF25 y F15AF25 (b)

LCMO, pero, ese incremento es drástico en la capa con espesor t_F menor. Además, una característica es que las dos curvas de desmagnetización térmica en las bicapas, Figura 4b, se cruzan alrededor de la temperatura 140 K; valor cercano a la temperatura de Néel para películas delgadas de la fase antiferromagnética. Así estas curvas de magnetización, en emu/cm^3 , en función de la temperatura nos permite aseverar que a bajas temperaturas, específicamente a $T=5\text{K}$, el aumento del momento magnético por encima del valor de la respectiva capa F-LCMO con el mismo espesor, t_F , está asociado con la presencia de la interfaz F-LCMO/AF-LCMO, y entonces con el espesor relativo t_F/t_{AF} .

5. Resultados de propiedades mecánicas en multicapas de TiN/ZrN

La Figura 5 muestra las curvas carga-descarga versus desplazamiento para la serie de multicapas $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$, con $n = 1$ hasta 8. Los resultados muestran una curva histerética típica de indentación; sin embargo tanto la parte de la curva en carga, el punto máximo desplazamiento y la parte de la curva de descarga se desplazan hacia la izquierda, es decir, hacia valores de desplazamiento menores para un mismo valor de carga, en la medida en que el número n de bicapas aumenta de 1 a 8.

Este resultado indica que hay una influencia de la presencia de interfaces en las propiedades mecánicas del recubrimiento, muy probablemente debido a que la interfaz actúa como una barrera para el movimiento de dislocaciones. Las curvas de carga aplicada versus desplazamiento permiten determinar la dureza (H) y el módulo de elastici-

dad (E_r), y podemos relacionar esos valores con el número de bicapas en el sistema de las multicapas de $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$ depositadas sobre acero AISI 5160. Es importante recalcar que los parámetros de crecimiento se mantuvieron idénticos para todas las multicapas de este estudio.

En la Figura 6 se grafica la dependencia de la dureza (H) y el módulo de elasticidad (E_r) con el aumento del número de bicapas. Podemos observar un incremento tanto de la dureza H como del módulo de elasticidad en la medida en que el número de bicapas aumenta de 1 a 8. La dureza se incrementó de $15 \pm 1\text{GPa}$ hasta $29 \pm 2\text{GPa}$ y el módulo de elasticidad (E_r) de $180 \pm 1\text{GPa}$ hasta $245 \pm 2\text{GPa}$, representando así un incremento del 93% y 36% respectivamente.

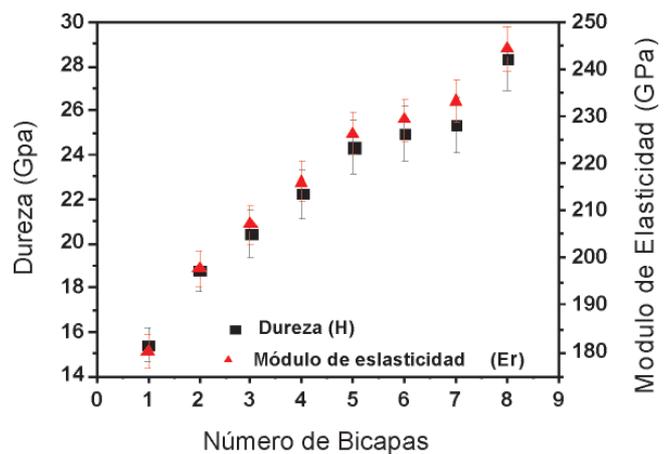


Figura-6. Dureza y Módulo de elasticidad de las multicapas de $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$ depositadas sobre acero AISI 5160 en función del número de capas.

Este resultado es una evidencia de la influencia de las interfaces, específicamente, las interacciones atómicas y moleculares en cada interfaz sobre las propiedades mecánicas del recubrimiento como un todo. Se han hecho estudios en otros sistemas de multicapas¹⁹⁻²¹ en donde los resultados indican siempre que hay un mejoramiento de propiedades mecánicas, tribológicas y en algunas ocasiones anticorrosivas con el aumento de número de interfaces.

6. Resultados de resistencia a la corrosión en multicapas de HfN/VN

La Figura 7 muestra las curvas impedancia imaginaria versus impedancia real, diagramas de Nyquist, para las multicapas $[\text{HfN}/\text{VN}]_n$, para $n = 1, 10, 30, 50, 80$ y para la superficie del acero sin recubrimiento. Se observa una clara dependencia del diagrama Nyquist con el número de bicapas. La curva Nyquist para el sustrato sin recubrimiento no es detectable a la escala de observación de las otras

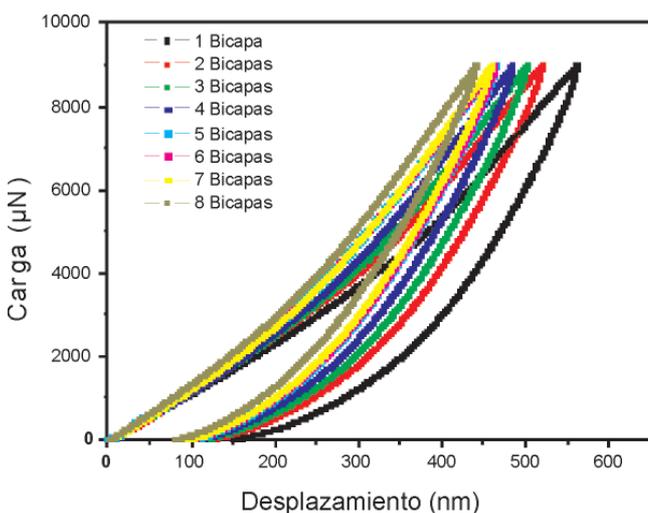


Figura 5. Carga en función del desplazamiento para multicapas de $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$ depositadas sobre acero AISI 5160, con $n = 1$ (color gris) 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 (color negro).

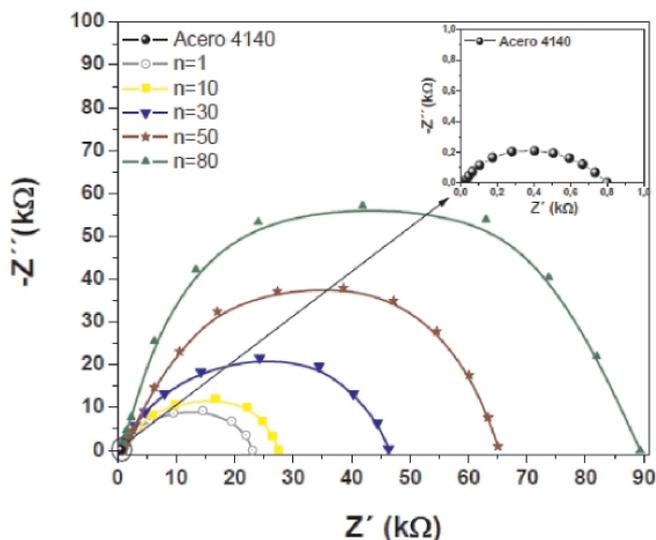


Figura 7. Diagramas de impedancia compleja versus impedancia real en multicapas de HfN/VN depositadas sobre sustratos de acero 4140, para diferente número de bicapas, desde $n=1$ hasta $n=80$.

curvas Nyquist; se presenta a una escala más sensible, mostrada en la esquina superior de la Figura 7. El corte de la curva con el eje real nos da una medida de la resistencia óhmica a la polarización de acuerdo con el circuito equivalente al que se intenta ajustar los datos experimentales. El circuito equivalente usado es la celda de Randless⁵⁰, la cual permite simular la contribución a la impedancia de la interfaces multicapa/sustrato y electrolito/multicapa como capacitancias en paralelo, tomando en cuenta la resistencia de la multicapa y la resistencia del electrolito debido a la reacción de transferencia de iones desde el electrolito hasta sustrato metálico^{51,52}. Para analizar los diagramas se partió desde Z' ($Z'' = 0$), asociada a la intercepción de la curva Nyquist con la abscisa, hasta Z' (Z'' máx.).

Los valores de resistencia a la polarización calculados con los diagramas de Nyquist se usan para calcular la velocidad de corrosión. En el caso de estas multicapas se encuentra que la velocidad de corrosión del acero AISI 4140 es mejorada hasta en un 99% con el depósito de las multicapas.

Este comportamiento es característico de las estructuras de varias capas, y se incrementa como consecuencia del aumento en el número de bicapas, la densidad y el número de interfaces para un mismo espesor del sistema multicapa. Esto lleva a que la energía necesaria para mover con libertad los iones Cl, que se encuentran en el electrolito, a través de la interface capa/sustrato sea mayor por lo tanto, los iones que llegan al sustrato son menos debido al cambio de rumbo experimentado cuando estos se encuentran con una nueva interface⁵³.

Conclusiones

Nos hemos propuesto mostrar que cuando la materia se forma o crece con dimensiones nanométricas los efectos de tamaño y los efectos de interfaz predominan sobre los efectos del mismo material en bloque dando lugar a un material con propiedades novedosas. Esto es válido no solo en las propiedades eléctricas y magnéticas de un material sino en sus propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. Una forma de material con efectos de nanoescala son las películas delgadas y las heteroestructuras formadas por capas intercaladas de materiales con propiedades diferentes. Muy importante en la modificación de las propiedades de este tipo de bicapas y multicapas es poder tener el control de la estructura cristalina y la morfología reflejada en el espesor de las películas y la rugosidad interfacial. Hemos logrado crecer bicapas de dos materiales con propiedades magnéticas diferentes basadas en la manganita de Lantano dopada con Calcio, y superredes de materiales cerámicos diferentes basados en nitruros de metales de transición, con espesores en el orden de nanómetros y rugosidades interfaciales del orden de un parámetro de red ó menor. En el caso de bicapas magnéticas encontramos que sus propiedades magnéticas, medidas en isothermas de histéresis M vs H y M vs T dependen no solo de las tensiones internas creadas durante la formación de la bicapa sino de efectos de interacción magnética de los átomos entre las capas ferromagnética y antiferromagnética en la interfaz. Específicamente, las interacciones magnéticas en la interfaz F/AF cambian la forma del ciclo de histéresis, aumenta el campo coercitivo y la magnetización de saturación. Un resultado relevante es que la magnetización, medida en momento magnético por unidad de volumen, aumenta drásticamente con la presencia de la capa antiferromagnética, pero su contribución es proporcionalmente mayor cuando la razón de espesores t_F/t_{AF} , para $t_F/t_{AF} < 1$, disminuya, es decir, para un mismo t_{AF} el aumento de la magnetización es más drástico entre menor sea t_F .

En cuanto a la dependencia de las propiedades mecánicas y electroquímicas con el número de bicapas en una superred de nitruros de metales de transición, TiN/ZrN y HfN/VN, manteniendo el espesor total de la superred constante ($3\mu\text{m}$ en nuestro caso), encontramos en el sistema $[\text{TiN}/\text{ZrN}]_n$ un aumento tanto de la dureza de 15 a 29 GPa, así como del módulo de elasticidad de 180 a 245 GPa con la disminución de la periodicidad espacial Λ de la superred de $3\mu\text{m}$ a 375 nm ó aumento del número de interfaces de $n=1$ a 8. Igualmente, encontramos un aumento cercano al 90% de la resistencia a la corrosión y una disminución de la velocidad de corrosión con el aumento de número de interfaces, ó disminución de la periodicidad espacial en superredes HfN/VN cuando aumentamos el número de bicapas de 1 a 80.

Así, un mejoramiento de propiedades de materiales implica el crecerlos artificialmente a escala nanométrica de manera controlada y por otro lado obtener un entendimiento de los procesos e interacciones que ocurren en las interfaces que permiten cambiar de manera controlada el tamaño y morfología del material y su correlación con las propiedades del mismo.

Agradecimientos

Los autores agradecemos a las entidades que de una u otra manera han apoyado el desarrollo de esta investigación: Centro de Excelencia de Nuevos Materiales a través del *El Patrimonio Autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación Francisco José de Caldas* Contrato RC No. 275-2011; al Centro de Desarrollo Tecnológico CDT-ASTIN SENA, sede Cali, por el crecimiento de los recubrimientos; al Dr. Axel Hoffmann del Laboratorio Nacional de Argonne, Estados Unidos; a los profesores Juan Muñoz, Francisco Espinoza y Martín Yáñez del CINVESTAV-Querétaro, México; a los profesores Joan Steve y Arturo Lousa de la Universidad de Barcelona, España.

Referencias

1. **Adamson A.**, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, 1967; J. Bikerman, *Physical Surfaces*, Academic Press, 1970; J.-E. Sundgren, L. Hultman, *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering*, Y. Pauleau (ed.), Kluwer, Amsterdam, 1995; Anders Nilsson, Lars G.M. Pettersson and Jens K. Nørskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, 2007.
2. **Bader S. D., J. L. Erskine**, in: **B. Heinrich, J. A. C. Bland** (Eds.); *Ultrathin Magnetic Structures*, Springer Verlag, Berlin, 1994, y referencias citadas; G. A. Prinz, *Device physics-magneto-electronics*, *Science* **282**, (1998) 1660-1663; *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Five-Volume Set, Editado por Hari Nalwa, Academic Press, 2001.
3. **Wolf S. A., et al.**, *Science* **294** (2001) 1488-1495; P. Bruno et al., *J. Appl. Phys.* **68**, (1990) 5759; R. Brajpuria et al., *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8584.
4. **Toth L.E.**, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, (1971); Z. Rymuza *Tribology of Miniature Systems* in Tribology and Interface Engineering Series, North-Holland 1998.
5. **Arzt E.**, *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review*, *Acta Mater.* **46** (1998) 5611-5626 y referencias citadas; R. A Andrievski, A. M. Glezer, *Scripta Mater.* **44** (2001) 1621-1624.
6. **Shefford P. Baker**, *Mater. Sci. Eng. A*, **319** (2001) 16-23; M. Finazzi, L. Duò, F. Ciccacci; *Surf. Sci. Reports*, **64** (2009) 139-167.
7. **Satoshi Okamoto**, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 024427.
8. **Ohring M.**, *The Materials Science of Thin films*, Academic Press, 1992, 2000 2nd edition; D.L. Smith, *Thin Film Deposition*, McGraw Hill, 1995; K.N. Tu et al. *Electronic Thin Film Science*, Macmillan, 1992; R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials*, Wiley, 2000.
9. **Baibich M. N., J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas**, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 2472.
10. **Asano Y., A. Oguria, and S. Maekawa**, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 6192; J. Barnas and Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 5449; P. Zahn, I. Mertig, M. Ritcher, and H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (1995) 2996.
11. **WAP** *Novel magnetic phenomena in surfaces/interfaces and their technological applications*. http://www.funcoatconsolider.com/en/actividad/ejes_magneticos-interfases.asp
12. **Marcolino Carvalho N. J.** "Low friction and wear resistance coatings microstructure and mechanical properties", Groningen University Press, 2001, y las referencias citadas allí.
13. **Donnet C.**, *Recent progress on the tribology of doped diamond-like and carbon alloy coatings: a review*, *Surf. Coat. Technol.*, **100-101** (1998) 180-186; A. A. Voevodin, M. S. Donley, J. S. Zabinski, *Surf. Coat. Technol.*, **92** (1997) 42-49.
14. **Daniels B. J.**, Ph.D. thesis, Stanford University, Department of Materials Science and Engineering, 1995; J. S. Koehler. *Phys. Rev. B*, **2** (1970) 547; S. L. Lehoczy. *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 5479; M. Shinn, L. Hultman and S. A. Barnett. *J. Mater. Res.*, **7** (1992) 901.
15. **Nanostructured Coating**, Eds. **A. Gavaleiro, J. T. Hosson**, Springer-Verlag, Berlin, 2006. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings; Eds. A. A. Voevodin, D. V. Shtansky, E. A. Levashov, J. J. Moore, Kluger Academic, Dordrecht, 2004.
16. **WPC** *Chemical, structural and mechanical characterization of functionalised surfaces at room and high temperatures; Corrosion and oxidation behaviour under extreme conditions*. http://www.funcoatconsolider.com/en/actividad/ejes_control-recubrimientos-proteccion-superficial.asp
17. Grupo de investigación de películas delgadas: <http://calima.univalle.edu.co/publicaciones>.
18. **G. Campillo, A. Berger, J. Osorio, J. E. Pearson, S. D. Bader, E. Baca, and P. Prieto, J. Magn. Magn. Mater.**, **237** (2001) 61-68; G. Campillo, L. F. Castro, P. Vivas, E. Baca, P. Prieto, D. Arias, J. Santamaría, A. Berger and S. D. Bader, *Surf. Rev. Lett.*, **9** (2002) 1611-1615; A. Berger, G. Campillo, P. Vivas, J. E. Pearson, and S. D. Bader, E. Baca and P. Prieto, *J. Appl. Phys.*, **91** (2002) 8393-8395.
19. **Prieto P., M. E. Gómez, G. Campillo, A. Berger, E. Baca, R. Escudero, F. Morales, J. Guimpel, and N. Haberkorn**, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **201** (2004) 2343-2346; G. Campillo, M. E. Gómez, W. Lopera, and P. Prieto, *Rev. Col. Fis.*, **35** (2003) 267.
20. **Caicedo J. C., P. Prieto, J. M. Caicedo, G. Bejarano, Adam G. Balogh, S. Gottschalk**, *Rev. Col. Fis.*, **37** (2005) 388; J. C. Caicedo, C. Amaya, L. Yate, O. Nos, M. E. Gómez, P. Prieto, *Mater. Sci. Eng. B*, **171** (2010) 56-61.
21. **Caicedo J. C., L. Yate, M. E. Gómez, C. Amaya, P. Prieto, G. Zambrano, J. Muñoz-Saldaña**, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 2876-2883; J. C. Caicedo, L. Yate, G. Zambrano, C. Amaya, M. E. Gómez, P. Prieto, J. Muñoz-Saldaña, *Appl. Surf. Sci.*, **256** (2010) 5898-5904.

- 22 **Pavlo Zubko, Stefano Gariglio, Marc Gabay, Philippe Ghosez and Jean-Marc Triscone**, "Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures", Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol. 2, 141-165 (2011).
- 23 **Chakhalian J., J. W. Freeland, G. Srajer, J. Stremper, G. Khaliullin, J. C. Cezar, T. Charlton, R. Dalgliesh, C. Bernhard, G. Cristiani, H.-U. Habermeier and B. Keimer**, Nature Phys. **2** (2006) 244; H. Yamada, Y. Ogawa, Y. Ishii, H. Sato, M. Kawasaki, H. Akoh and Y. Tokura, Science, **305** (2004) 646.
- 24 **Brinkman A., M. Huijben, M. van Zalk, J. Huijben, U. Zeitler, J. C. Maan, W. G. van der Wiel, G. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Hilgenkamp**, Nature Mater, **6** (2007) 493.
- 25 **Perroni C. A., V. Cataudella, G. De Filippis, G. Ladonisi, V. Marigliano Ramaglia and F. Ventriglia**; Phys. Rev. B, **68** (2003) 224424.
- 26 **Nogués J., Ivan K. Schuller, J. Magn. Magn. Mat.**, **192** (1999) 203-232.
- 27 **Meiklejohn W. H.**, *Exchange Anisotropy-A Review*, J. Appl. Phys., **33** (1962) 1328.
- 28 **S. Giri, M. Patra and S. Majumdar**, *Exchange bias effect in alloys and compounds*. Topical review; J. Condens. Matter **23** (2011) 073201; Pedro Prieto, Superredes magnéticas, Rev. Acad. Colomb. Cienc. **29** (2005) 395-409.
- 29 **Panagiotopoulos I., C. Christides, M. Pissas and D. Niarchos**, Phys. Rev. B, **60** (1999) 485-491; N. Moutis, C. Christides, I. Panagiotopoulos and D. Niarchos, Phys. Rev. B, **64** (2001) 094429.
- 30 **Kiwi M., J. Magn. Magn. Mat.**, **234**, 584-595 (2001).
- 31 **Dagotto E., T. Hotta, and A. Moreo**, *Phys Rep.* **334** (2001) 1.
- 32 **Ramírez J. G., F. Pérez, M. E. Gómez and P. Prieto**, Phys. Stat. Solid. C, **1** (2004) 13-16,
- 33 **Cheong S.W. and Duewer, Hwang**, "Ferromagnetism vs Charge/Orbital Ordering in Mixed-Valent Manganite, in *Colossal Magnetoresistance Oxides*", edited by Y. Tokura (Gordon y Breach), Monographs in Condense Matter Science, London, (1999).
- 34 **Campillo G., A. Hoffmann M. E. Gómez and P. Prieto**, J. Appl. Phys. **97** (2005) 10K104; G. Campillo, A. Hoffmann, M. E. Gómez, and P. Prieto, Rev. Col. Fis. **37**, 215 (2005).
- 35 **Gómez M. E., G. Campillo, J. G. Ramírez, P. Prieto, A. Hoffmann, J. Guimpel, N. Haberkorn, A. Condó, and F. Lovey**, IEEE Transactions on Magnetics **42** (2006) 2981-2983.
- 36 **Marín L., J. G. Ramírez, M. E. Gómez, A. Hoffmann, C. Quinayas, G. Bolaños**, Rev. Col. Fís., **39** (2007) 51-54.
- 37 **Marín L., J. G. Ramírez, M. E. Gómez**, Journal of Physics: Conference Series, **200** (2010) 072064.
- 38 **Marín L.**, Trabajo de Grado en Física *Efectos de Interfaz en Bicapas Ferro $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ / Antiferro $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$* , Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2011.
- 39 **Barshilia H. C., K. S. Rajam**, J. Appl. Phys., **98** (2005) 1-9; X. M. Xu, J. Wang, Q. Y. Zhang, Thin Solid Films, **516** (2008) 1025-1028; H. S. Seo, T. Y. Lee, I. Petrov, J. E. Greene, D. Gall, J. Appl. Phys., **97** (2005) 3-7.
- 40 **Shtansky D.V.**, *Testing and Application in: Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*, NATO Series, A. A. Acad. Publ., 2004, pp. 155-166.
- 41 **Yao S.H., Y.L. Su, W.H. Kao, K.W. Cheng**, Mater. Lett, **59** (2005) 3230-3233; K.-T. Rie, J. Wohle, Surf. Coat. Technol., **112** (1999) 226-229.
42. **Tavares C. J., L. Rebouta, B. Almeida**, Thin Solid Films, **317** (1998) 124-128; C. J. Tavares, L. Rebouta, B. Almeida, J. Bessa e Sousa, Surf. Coat. Technol., **100-101** (1998) 65-71; A. Rizzo, M. A. Signore, M. F. De Riccardis, Thin Solid Films, **515** (2007) 6665-6671; G. Bejarano, J. M. Caicedo, P. Prieto, A. G. Balogh, S. Enders, Thin Solid Films, **494** (2005) 53-57; K. E. Andersson, M. Wahlstrom, A. Roos, Thin Solid Films, **214** (1992) 213-218.
43. **Gómez M. E., J. Santamaria, S. Kim, Kannan M. Krishnan and Ivan K. Schuller**, Phys. Rev. B, **71** (2005) 125410; J. Santamaria, M. E. Gómez, J. L. Vicent, K. M. Krishnan, and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. Lett., **89** (2002) 190601; J. Santamaria, M. E. Gómez, M.-C. Cyrille, C. Leighton, K. M. Krishnan, and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B, **65** (2001) 012412; M. C. Cyrille, S. Kim, M. E. Gómez, J. Santamaria, C. Leighton, Kannan M. Krishnan, and Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B, **62** (2000) 15079.
44. **Yashar P. C., W. D. Sproul**, Vacuum, **55** (1999) 179-190.
- 45 http://www.funcoatconsolider.com/en/actividad/ejes_fenomenos-superficies.asp
- 46 **Caicedo Angulo J. C.**, *Crecimiento y caracterización de superredes de ZrN/TiN como recubrimiento duro en aceros de producción colombiana*, Trabajo de Grado en Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2006.
47. **Caicedo J. C., G. Bejarano, M. E. Gómez, P. Prieto, C. Cortéz and J. Muñoz-Saldaña**; Phys. Stat. Sol. (c), **4** (2007) 4127-4133.
- 48 **Villareal M., C. Escobar**, "Crecimiento de multicapas de HfN/VN como recubrimientos anticorrosivos", Trabajo de Grado de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle, 2010.
49. **Ziese M.**, et al., Phys. Rev. B, **68** (2003) 134444; J. Klein et al., Phys. Rev. B, **66** (2002) 052414.
- 50 **Randles J. E. B.**, Discuss. Faraday Soc., **1** (1947) 11-18.
- 51 **William Harish V. K., C. Barshilia, V. Ezhil Selvi, Kalavati, K. S. Rajam**. Thin Solid Films **514** (2006) 204-211.
- 52 **D.V. Shtansky**, *Multicomponent Nanostructured Thin Films. Deposition, Characterization, Testing and Application*, Eds. A. A. Voevodin, D.V. Shtansky, E. A. Levashov and J. J. Moor 155, Ser. II Math. Phys. Chem., Dordrecht, Springer, **155-165** (2004); S. Surviliene, S. Bellozor, M. Kurtinaitiene, V.A. Safonov, Surf. Coat. Technol., **176** (2004) 193-201.
53. **Fenker M., M. Balzer, H. A. Jehn, H. Kappl, J. -J. Lee, K. -H. Lee and H. -S. Park**, Surf. Coat. Technol., **150** (2002) 101-106; H. A. Jehn, Surf. Coat. Technol., **125** (2000) 212-217.

Recibido: junio 27 de 2011.

Aceptado para su publicación: diciembre 15 de 2011.