



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.
POSGRADO**

**Propiedades Mecánicas en Cerámico Ferroeléctrico
BaTiO₃ Caracterizado por Nanoindentación.**

**Tesis que como Requisito para obtener el Grado de Maestro en
Nanotecnología Presenta:**

Ing. Isaac Osuna Marmolejo

Director de Tesis: Dr. Abel Hurtado Macías

Chihuahua, Chi., Abril de 2014

AGRADECIMIENTOS

A Dios por la vida, su amor y sabiduría.

A mi esposa Ing. Elena Jessica Quezada de Osuna por su apoyo incondicional para mi continuo crecimiento académico.

Al director de tesis Dr. Abel Hurtado Macías por su tiempo y compartir sus conocimientos.

Al sistema de las Universidades Tecnológicas por su preocupación en la actualización y desempeño profesional de sus docentes.

Al Centro de Investigación de Materiales Avanzados S.C, por prestarme sus instalaciones para el desarrollo del proyecto.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	I
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS	VI
RESUMEN	VII
ABSTRACT	VIII
I. INTRODUCCIÓN	1
1.2 HIPÓTESIS	2
1.3 OBJETIVO	3
<i>1.3.1 Objetivo General</i>	3
<i>1.3.2 Objetivos particulares</i>	3
II. ANTECEDENTES	4
2.1 <i>Procesamiento de cerámicos</i>	4
2.1.1 <i>Manufactura de cerámicos ferroeléctricos por medio de técnicas de procesamiento de Polvos</i>	4
2.1.2 <i>Crecimiento exagerado de grano en BaTiO₃</i>	6
2.2.2 <i>Teoría de dominios ferroeléctricos</i>	11
2.3 <i>Fundamentos y Caracterización de las Propiedades Mecánicas</i>	16
2.3.1 <i>Caracterización de las Propiedades Mecánicas por Nanoindentación</i>	16
2.3.1.2 <i>Comportamiento elástico teoría de Hertz</i>	20
2.3.1.3 <i>Respuesta de Materiales a la Indentación (Contacto Elasto-Plástico: Factor de Restricción)</i>	25
2.3.1.4 <i>Método de Oliver y Pharr</i>	27
2.3.2 <i>Efecto de Tamaño de Indentación</i>	31
2.3.2.1 <i>Modelo de Nix y Gao</i>	31

2.3.2.2 Extensión del Modelo de Nix y Gao desarrollado por Swadener George y Pharr	33
III. EXPERIMENTACIÓN	35
3.1 Efecto de Tamaño de Indentación.....	37
3.2.1 Zona 1	39
3.2.2 Zona 2	40
3.2.3 Zona 3	41
3.3. Promedios de cada Zona.....	42
3.3.1. Zona 1	42
3.3.2 Zona 2	43
3.3.3. Zona 3	44
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
4.1 Efecto del Tamaño de Indentación (ISE) en Monocristales de BaTiO ₃	48
V.- CONCLUSIONES	53
VI. BIBLIOGRAFÍA	54

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Estructura tipo Perovskita a) paraeléctrica $T > T_c$ y b) $T < T_c$ ferroeléctrica</i>	5
<i>Figura 2. Diagrama de fases del sistema $PbZrO_3$-$PbTiO_3$ (PZT)</i>	5
<i>Figura 3. Diagrama de fases de equilibrio para el sistema $BaTiO_3$-SiO_2</i>	7
<i>Figura 4. Diagrama de fases de equilibrio del sistema binario BaO- TiO_2</i>	8
<i>Figura 5. Mecanismo de crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Oswald-Ripening [Kingery 1976].</i>	9
<i>Figura 6. Comerciales adicionado localmente con SiO_2 a) Formación de semillas (granos columnares) en el presintetizado y b) Crecimiento exagerado del grano por el fenómeno de Oswald-Ripening [Muños 2002]</i> ..	11
<i>Figura 7. Configuración espacial de dominios 3D</i>	12
<i>Figura 8. Conjunto de planos los cuales se interceptan y forman la Figura</i>	13
<i>Figura 9. Dominios tipo a y dominios tipo c, dentro y fuera del plano con polarización espontánea</i>	13
<i>Figura 10. Patrón de arreglos típicos de dominios en materiales ferroeléctricos con la estructura tetragonal. Las flechas, las paredes de dominio representan la dirección de polarización y/o la clase de la carga eléctrica.</i>	14
<i>Figura 11. Dominios formados después de la preparación de superficies Por agentes externos, mecánicos o eléctricos [Muños 2002]</i>	15
<i>Figura 12. Curvas de flujo y la dureza versus d/D de acero al carbono y cobre [Tabor 1951]</i>	19
<i>Figura 13. Contacto hertziano entre un sólido esférico y un plano, las geometrías se han exagerado por cuestiones de claridad</i>	21
<i>Figura 14. Distribución de presiones en contacto hertziano</i>	22
<i>Figura 15. Curva esfuerzo deformación de indentación [Scholz 2006]</i>	27
<i>Figura 16. Indentador penetrando a la superficie de la muestra durante la carga y descarga</i>	28
<i>Figura 17. Representación esquemática de la deformación plástica de materiales en función de la carga (P) y la profundidad de penetración (h) de un indentador</i>	28
<i>Figura 18. Densidad geométrica necesaria de dislocaciones creadas por un indentador cónico</i>	31
<i>Figura 19. a) Perfil general del indentador b) indentador esférico</i>	33
<i>Figura 20. Ubicación de los dominios en el material de $BaTiO_3$</i>	36
<i>Figura 21. Punta de Nanoidentador Berkovich y Penetrador cónico</i>	36
<i>Figura 22. Equipo Agilent Nano Indenter</i>	37
<i>Figura 23. Cabezal del Indentador</i>	38
<i>Figura 24. a) Monocristal de $BaTiO_3$ en la dirección cristalográfica de planos (001) y b) en la dirección (110)</i> 45	45

<i>Figura 25. Imágenes del AFM de la topografía (señal de defección), de los monocristales de BaTiO₃: a) con orientación en la dirección cristalográfica de planos (100) y b) en la dirección cristalográfica de planos (110)</i>	46
<i>Figura 26. Curvas carga-profundidad de penetración para el monocristal BaTiO₃ orientado en la dirección (001); a) indentaciones en dominios perpendiculares al plano y b) en los dominios paralelos al plano.</i>	47
<i>Figura 27. Curvas de esfuerzo deformación en indentación de BaTiO₃; a) BT (001) perpendicular al plano y b) BT (001) en el plano.</i>	49
<i>Figura 28. Graficas de la dureza en función del radio residual en donde se aplica el modelo ISE de Swadener en BaTiO₃: a) BT (001) perpendicular al plano y b) BT (001) en el plano.</i>	50
<i>Figura 29. Celda unidad del BaTiO₃ donde se muestra la dirección del vector de Burgers.</i>	52

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Parámetros y área proyectada para indentador con diferente geometría.....</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 2. Módulos de elasticidad reducidos para el BaTiO₃ obtenidos por método de Oliver y Pharr</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 3. Valores de los radios de curvatura y residuales, así como las durezas para los dominios perpendiculares al plano y en el plano del BaTiO₃ (001)</i>	<i>49</i>
<i>Tabla 4. Resultados de los parámetros de la dureza macroscópica y parámetro escala arrojados por modelo ISE de Swadener para en BaTiO₃ de los dominios perpendicular al plano y en el plano respectivamente.....</i>	<i>51</i>

RESUMEN

El BaTiO₃ es ampliamente usado en la fabricación de dispositivos piezoeléctricos, elementos sensores, transductores, actuadores, electroópticos, capacitores cerámicos y resistores PTC. Es conocido que los cerámicos de BaTiO₃ presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando ellos son modificados utilizando aditivos adecuados [Brzozowski, Castro 2000].

En todas las aplicaciones mencionadas, pero particularmente en los actuadores se presentan todavía en la actualidad problemas asociados con la degradación mecánica de estos materiales cuyo origen es eléctrico ó mecánico. El buen funcionamiento de dichas partes electrónicas, utilizando materiales en volumen se basa en el control de sus propiedades eléctricas y mecánicas a escala macroscópica, las cuales dependen de la optimización del proceso de fabricación de las piezas y están estrechamente relacionadas con la configuración de su subestructura de dominios ferroeléctricos y ferroelásticos.

El enfoque de este trabajo de tesis es entender el comportamiento ferroelástico, asociado con redireccionamiento de dominios ferroeléctricos sobre las propiedades mecánicas, módulo de elasticidad y dureza por Nanoindentación en un monocristal de BaTiO₃ orientado en la dirección del planos (001) y (110).

Las mejores propiedades mecánicas de dureza y módulo de elasticidad se obtuvieron en la dirección cristalográfica (110). La dureza en la dirección perpendicular al plano (dominio tipo c) y paralelo al plano (dominio tipo a) de la dirección cristalográfica(110) fue de $H=16.7 \pm 0.4$ GPa y $H=17.7 \pm 0.8$ respectivamente. Mientras que el módulo elástico fue de $E=177 \pm 0.5$ GPa en la dirección perpendicular al plano (dominio tipo c) y paralelo al plano (dominio tipo a) $E=186 \pm 0.8$ GPa.

ABSTRACT

BaTiO₃ is widely used in the manufacture of piezoelectric devices, sensor elements, transducers, actuators, electro, PTC ceramic capacitors and resistors. It is known that ceramic BaTiO₃ have a high dielectric constant and exhibit interesting semiconducting properties when they are modified by suitable additives.

In all the above applications, but particularly in the actuators associated problems are still present today with the mechanical degradation of these materials whose origin is electrical or mechanical. The proper functioning of such electronic parts, using bulk materials is based on control of their electrical and mechanical properties on a macroscopic scale, which depend on the optimization of the manufacturing process of the parts and are closely related to the configuration of its substructure and ferroelásticos ferroelectric domains. The focus of this thesis is to understand the behavior ferroelástico associated with redirection of ferroelectric domains on mechanical properties, modulus and hardness Nanoindentation in BaTiO₃ single crystal oriented in the direction of the planes (001) and (110).

The best mechanical properties of strength and modulus of elasticity were obtained in the crystallographic direction (110). Hardness in the plane direction (domain type c) and parallel to the plane (type A domain) of the crystallographic direction (110) = H was 16.7 ± 0.4 GPa and $H = 17.7 \pm 0.8$ respectively. While the elastic modulus was $E = 177 \pm 0.5$ GPa in the direction perpendicular to the plane (type C domain) and parallel to the plane (type A domain) $E = 186 \pm 0.8$ GPa.

I.INTRODUCCIÓN

En las últimas cuatro décadas los cerámicos ferroeléctricos están atrayendo enorme interés debido a sus aplicaciones en la industria electrónica. Ésta industria está requiriendo de la producción de materiales ultrafinos (con microestructura nanométrica) y ultrapuros (sin defectos ni impurezas) que garanticen un incremento en la eficiencia del funcionamiento de partes electrónicas de las cuales forman parte [Kulcsar 1957]. Las aplicaciones demandadas por la industria electrónica en componentes como capacitores, sensores, transductores, actuadores, etc. Están basadas casi en su totalidad en materiales ferroeléctricos con estructura tipo Perovskita, los cuales presentan polarización espontánea a temperatura ambiente. Estos materiales son representados a su vez casi en su totalidad por el titanato de bario (BaTiO_3), titanato de plomo (PbTiO_3) ó zirconatotitanato de plomo ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-X}\text{Ti}_X)\text{O}_3$) conocido como PZT [Uchino 2000, Fatuzzo, 1967]. En todas las aplicaciones mencionadas, pero particularmente en los actuadores se presentan todavía en la actualidad problemas asociados con la degradación mecánica de estos materiales cuyo origen es eléctrico ó mecánico. El buen funcionamiento de dichas partes electrónicas, utilizando materiales en volumen se basa en el control de sus propiedades eléctricas y mecánicas a escala macroscópica, las cuales dependen de la optimización del proceso de fabricación de las piezas y están estrechamente relacionadas con la configuración de su subestructura de dominios ferroeléctricos y ferroelásticos.

La aplicación de las pruebas de indentación se ha desarrollado hasta el rango manométrico, esto ha sido logrado principalmente a través del desarrollo de instrumentos capaces de medir continuamente carga y el desplazamiento a lo largo de una muesca [Bhushan 1999, Pethica 1983]. En los sistemas recientemente se desarrollan, cargas tan pequeñas como un nanonewton y desplazamientos de alrededor de 0,1 nm pueden ser medidos con precisión, el módulo elástico potencialmente podrían ser medidos a partir de una curva de carga-desplazamiento [Bulychev] promovido en gran medida el desarrollo de instrumentos dimensional probando metodologías. En los últimos años, el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales en la nanoescala ha recibido mucha atención, ya que

estas propiedades son independientes con respecto al tamaño. Los estudios han sido ampliando en parte por el desarrollo de nanocompuestos y la aplicación de películas gruesas nanómetros para la miniaturización de la ingeniería y los componentes electrónicos y en parte por los nuevos métodos disponibles en propiedades mecánicas en volúmenes pequeños [Pharr 1998]. La nanoindentación es una herramienta importante para investigar las propiedades mecánicas de pequeños volúmenes de material en el diagrama Carga-desplazamiento los datos contienen una gran cantidad de información tales como la dureza y módulo de elasticidad se puede determinar sin formación de imágenes las indentaciones [Bhushan 1999]. De hecho, esta técnica tiene la capacidad de inducir tensiones muy altas a nivel local, de la orden de magnitud de la dureza del material, en muy pequeños volúmenes reducidos por la presión hidrostática causada por el mismo material que la rodea.

1.2 HIPÓTESIS

Analizar las propiedades mecánicas del BaTiO_3 , con la finalidad de incrementar su eficiencia del funcionamiento, para disminuir su degradación mecánica a través de la investigación del redireccionamiento de dominios formados por el efecto de las cargas mecánicas, en dirección del plano cristalográficos (001) y (011).

1.3OBJETIVO

1.3.1 Objetivo Genera

Entender el comportamiento Ferroelástico, asociado con redireccionamiento de dominios ferroeléctricos sobre las propiedades mecánicas, módulo de elasticidad, y tenacidad a la fractura caracterizadas por Nanoindentación en un monocristal de BaTiO₃ orientado en la dirección del plano (001) y (110).

1.3.2 Objetivos particulares:

Identificar las estructuras de dominios “no convencionales” formados por el efecto de esfuerzos o cargas mecánicas o procesos externos de polarización por campos eléctricos en el material.

Analizar y reconstruir la estructura de dominios ferroeléctricos de BaTiO₃ a partir de su simetría tetragonal observados con la técnica de microscopía de barrido de señales piezoeléctricas (PFM) en MBF y su comportamiento dinámico bajo la aplicación de cargas mecánicas (redireccionamiento ferroelástico de dominios).

Evaluar de las propiedades nano-mecánicas (módulo de elasticidad (E), la dureza (H), la tenacidad a la fractura (KIC) y esfuerzos coercitivos (σ_c) provenientes de volúmenes homogéneos (dominios) en el material por medio de nanoindentación.

II. ANTECEDENTES

2.1 Procesamiento de cerámicos

Existen varias técnicas para la preparación de materiales ferroeléctricos, por ejemplo para la preparación de polvos de BaTiO_3 (por procesamiento sol-gel), variando la relación de composición BaO/TiO_2 . Por otro lado, se utilizarán técnicas de procesamiento de polvos convencionales (molienda, compactación y sinterización de polvos comerciales) para preparar monocristales [Muños 2002] y materiales policristalinos de la forma ABO_3 . Las muestras producidas en esta etapa se caracterizan en cuanto a sus propiedades mecánicas y microestructurales principalmente con MBF (Microscopio de Barrido de Fuerzas) y nanoindentación.

2.1.1 Manufactura de cerámicos ferroeléctricos por medio de técnicas de procesamiento de polvos

El método de procesamiento de polvos involucra las etapas de molienda de polvos, prensado uniaxial e isostático para obtener la preforma final del cerámico y finalmente la sinterización, en donde se obtiene un cuerpo cerámico denso [Kingery 1976].

Para el procesamiento de materiales PZT de manera general se elaboran por síntesis o reacción de la solución sólida aplicando el método de mezcla de óxidos, prensado y sinterizado.

El titanatozirconato de plomo (PZT) es una solución sólida binaria de PbZrO_3 un antiferroeléctrico (estructura ortorrómbica) y PbTiO_3 un ferroeléctrico (estructura tetragonal Perovskita). El PZT tiene una estructura tipo Perovskita con iones Ti^{4+} y Zr^{4+} ocupando el sitio B de la fórmula general ABO_3 como se muestra en la (figura 1) donde se muestra las posiciones de los iones de cada átomo en este caso para BaTiO_3 . En la (figura 2) se presenta el diagrama de fases de este sistema PbZrO_3 - PbTiO_3 (PZT).

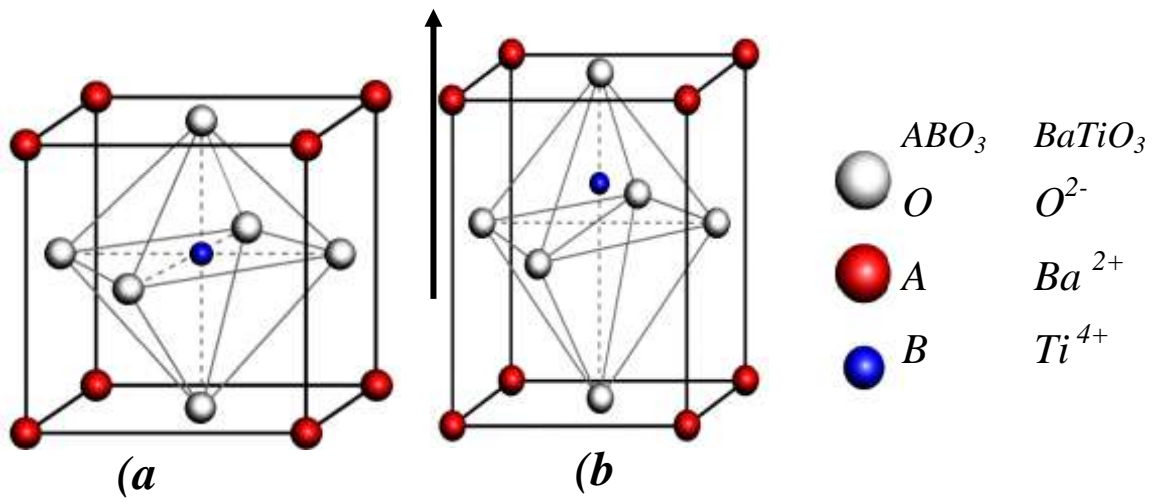


Figura 1. Estructura tipo Perovskita a) paraeléctrica $T > T_c$ y b) $T < T_c$ ferroeléctrica

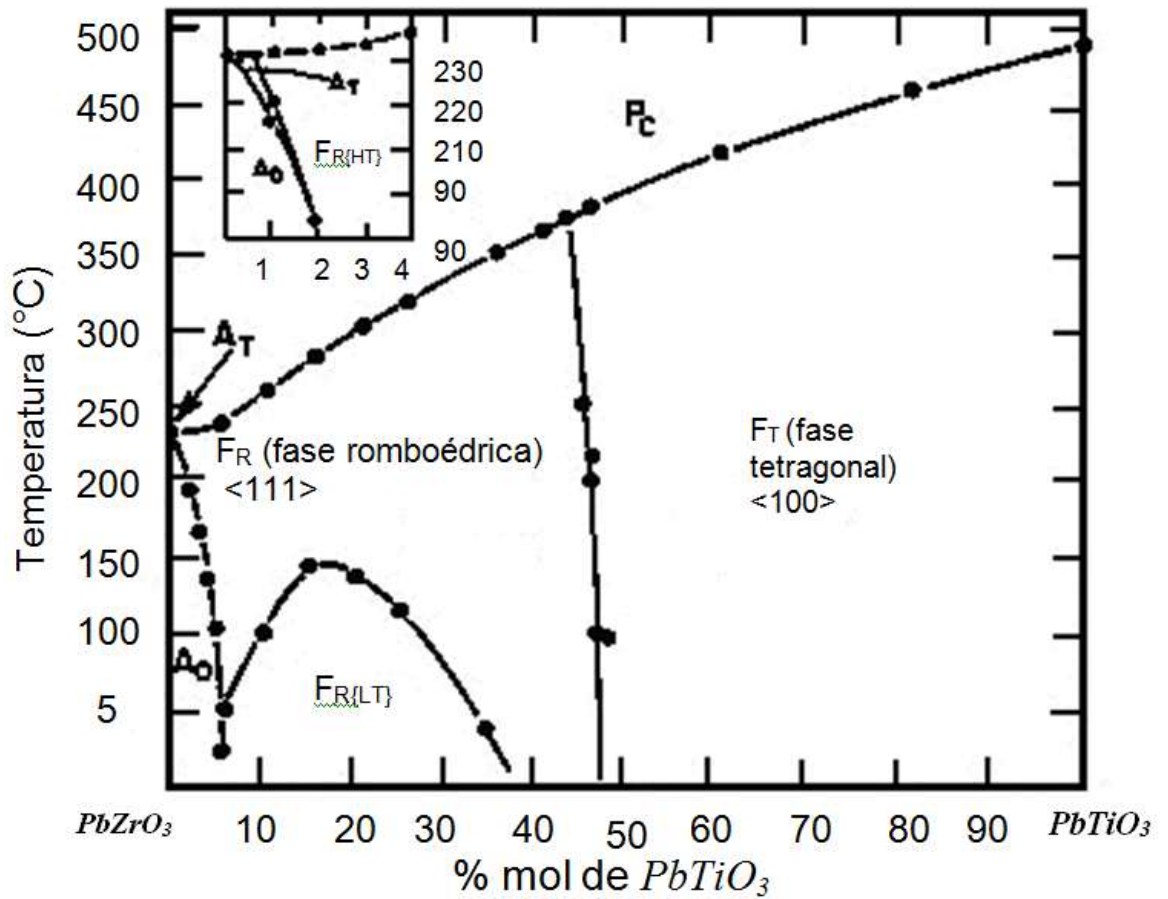
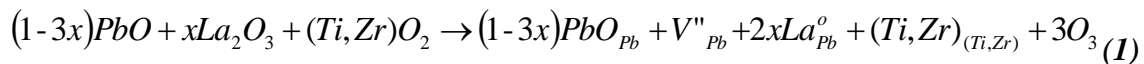


Figura 2. Diagrama de fases del sistema $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$ (PZT)

A una alta temperatura el PZT tiene una estructura Perovskita cúbica la cual es paraeléctrica un enfriamiento por debajo de la línea de Curie (*figura 1 a*), la estructura sufre una transición de fase, de una fase ferroeléctrica tetragonal a una fase romboédrica. En la fase tetragonal, la polarización espontánea es a lo largo la dirección <100> mientras que en la fase romboédrica la polarización a lo largo de la dirección <111>. Existe una frontera de fase morfotrópica (MPB) en composición con una razón 54/46 de Zr/Ti la cual separa ambas fases, tetragonal y la romboédrica. El material con composición MPB presenta propiedades físicas singulares tales como elevadas constantes dieléctricas y piezoeléctricas [Ennio 67]. Por otra parte los materiales PZT pueden ser dopados con iones de La^{3+} ocupando la posición A los cuales dan la propiedad de ferroeléctricos suaves (menor campo eléctrico coercitivo) o con Ag^{3+} denominados ferroeléctricos duros (mayor campo eléctrico coercitivo). Cuando los cerámicos son dopados con La_2O_3 el mecanismo es que se conduce a una deformación de la celda unidad a una baja tetragonalidad y la formación de vacancias de Pb con carga negativa (VPb). Así como también un La^{3+} en una posición de Pb habiendo un cambio positivo adicional acorde a



Es bien sabido que a altas concentraciones de VPb proporciona una alta movilidad de las paredes de dominios. En otras palabras, una baja tetragonalidad conduce a un bajo campo coercitivo o esfuerzo mecánico para el redireccionamiento de dominios.

2.1.2 Crecimiento exagerado de grano en BaTiO_3

Las rutas de procesamiento del titanato de bario también están basadas en procesamiento de polvos por molienda de óxidos de titanio y bario o carbonato de bario y calcinación a temperaturas de 900°C para obtener la fase cristalina [Mullier1998]. Uno de los aspectos interesantes del procesamiento de BaTiO_3 es que presenta fenómenos de crecimiento exagerado de grano hasta alcanzar tamaños gigantes ($1-5000 \mu\text{m}$) [Kim97, Muños2002]. El método de crecimiento exagerado fue primero propuesto por Kim y colaboradores en 1997

utilizando polvos puros de BaTiO_3 y modificado posteriormente en 2002 al utilizar polvos comerciales que tienen pequeños excesos de TiO_2 en su composición. Este método está basado en el procesamiento de polvos “estándar” y dopado de una región localizada de la muestra de polvos compactada con sílice. La sílice presenta una reacción eutéctica con el BaTiO_3 a composiciones de aprox. 27% mol, de acuerdo al diagrama de fases quasi-binario entre BaTiO_3 y SiO_2 dando como producto BaTiSiO_5 y BaTiO_3 en solución sólida (*figura 3*). La presencia de la fase líquida con composición BaTiSiO_5 en una región localizada del material permite la activación del crecimiento exagerado de grano, mecanismo que se discutirá más adelante.

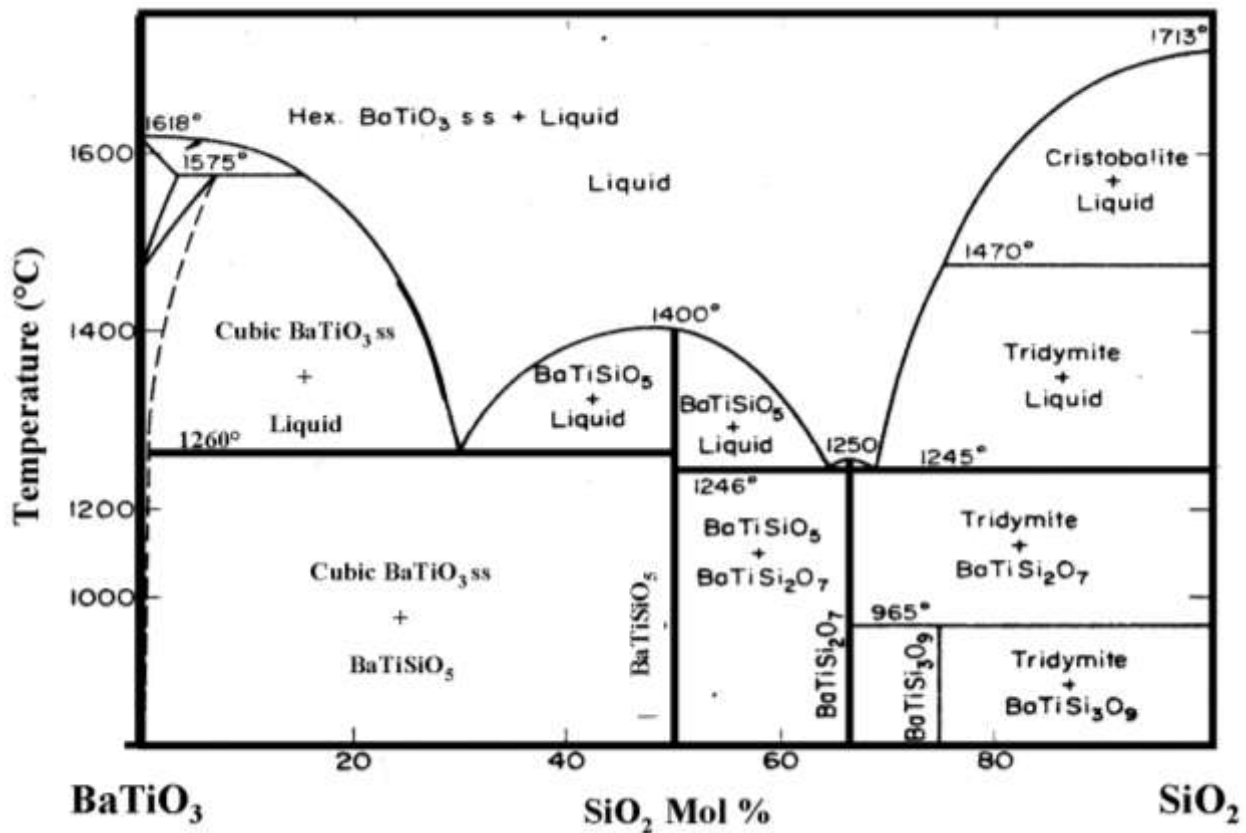


Figura 3. Diagrama de fases de equilibrio para el sistema BaTiO_3 - SiO_2

Los fenómenos de crecimiento anormal de grano en BaTiO_3 se conocen incluso en procesos de sinterización de materiales “puros”. En realidad los polvos comerciales de BaTiO_3 presentan pequeñas cantidades en exceso de TiO_2 en su composición para mejorar la

“sinteribilidad” del material, por que presenta una reacción eutéctica a 68 % mol y 1317°C en el diagrama de fases $\text{TiO}_2\text{-BaO}$ ver (figura 4). Entonces, el crecimiento anormal de grano en BaTiO_3 es muy sensible a la razón de Ba/Ti y puede ser alterado con pequeños excesos de Ti [Kingery 1976]. Existen varias teorías sobre el crecimiento anormal del grano. Una de las más aceptadas está basada en la sinterización en fase liquida, en donde el crecimiento anormal del grano se asocia con la reacción eutéctica en fase liquida [Hennings 1987], que ocurre entre BaTiO_3 y TiO_2 dando como producto $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ y BaTiO_3 en solución sólida esta dado por el fenómeno de crecimiento de Oswald-Ripening [Kingery 1976].

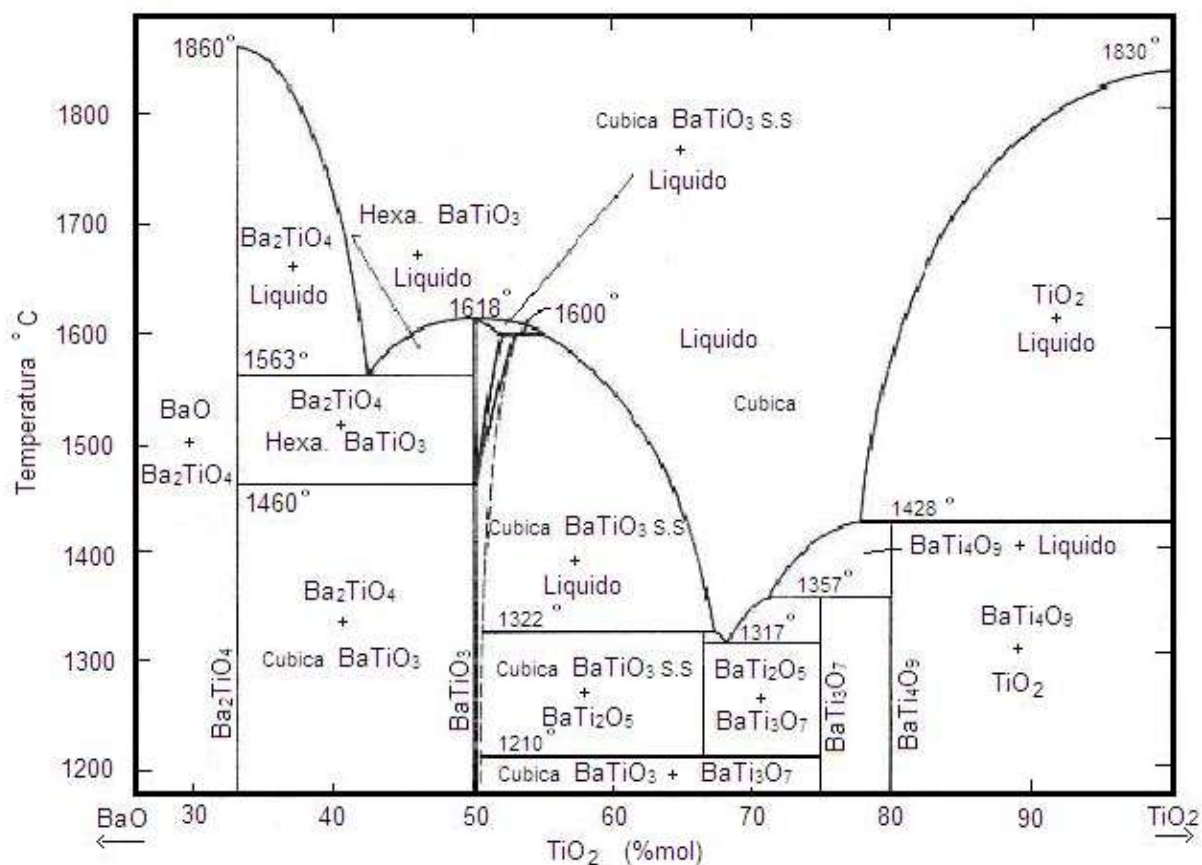


Figura 4. Diagrama de fases de equilibrio del sistema binario BaO-TiO_2

El esquema que ilustra el mecanismo de crecimiento exagerado del grano por el fenómeno de Oswald-Ripening se muestra en la (figura 5); Error! No se encuentra el origen de la

Referencia. En ese esquema se muestra que el grano mayor crece a expensas de los más pequeños ver (figura 5 a). Los átomos o iones que pasan de una posición A, a un sitio B vencen la barrera energética, ΔG^\ddagger (energía libre de Gibbs) como se muestra la en la (Figura 5); **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** b), misma que está dada por la siguiente expresión.

$$\Delta G = \gamma \bar{V} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

En la cual γ es la energía superficial, \bar{V} el volumen molar, r_1 y r_2 son los radios de las partículas 1 y 2 respectivamente. De igual manera, la difusión de átomos o iones de una posición B a A (f_{BA}) está dada por la ecuación siguiente.

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp \left(- \frac{\Delta G^\ddagger + \Delta G}{RT} \right) \quad (3)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura y N es el número de moles o de partículas involucradas en el proceso [Kingery 1976].

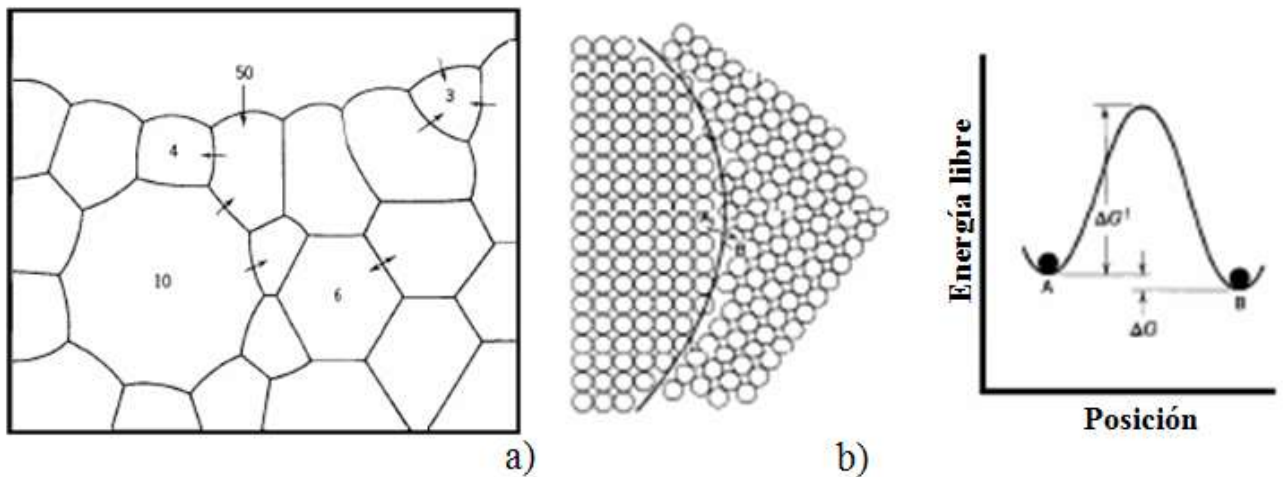


Figura 5. Mecanismo de crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Oswald-Ripening [Kingery 1976].

En el sistema $BaTiO_3-TiO_2$ el mecanismo de OstwaldRipening se lleva a cabo a temperaturas mayores a 1322°C , que es en donde se presenta la fase líquida del eutéctico

mencionado, mismo que se utiliza en el método de crecimiento exagerado de grano en la obtención de granos gigantes de titanato de bario [Muños 2002]. Este método se describe a continuación.

En el método original de crecimiento exagerado de grano [Kim 1997] se aprovechó el efecto de una reacción eutéctica entre el $BaTiO_3$ y el SiO_2 en donde se utilizaron polvos de alta pureza ($BaO/TiO_2=0.999$). La modificación del método consistió en el uso de polvos comerciales con pequeños contenidos de TiO_2 ($BaO/TiO_2=0.987$) haciéndolo más barato [Muños 2002]. Sin embargo, la competencia en los efectos de las reacciones eutécticas entre el $BaTiO_3$ con TiO_2 y SiO_2 simultáneamente condujo necesariamente a una modificación de los ciclos de crecimiento de grano. Para separar los efectos de ambas reacciones eutécticas se prepara una solución en la composición eutéctica ($BaTiO_3+ 29\%$ mol SiO_2 con 50% vol. de sólidos en etanol) del sistema $BaTiO_3-SiO_2$ como se muestra en el diagrama de fases de equilibrio en la (Figura 3). Una gota de esta solución es colocada sobre la superficie de la muestra en verde (no sinterizada) y controlando el diámetro de la gota menor a 1 mm de diámetro. Este procedimiento limita el efecto del eutéctico entre $BaTiO_3$ y SiO_2 en el área de la gota que está en contacto con la muestra [Muños 2002]. Con la presencia de SiO_2 y TiO_2 se tiene la competencia de dos mecanismos de crecimiento de grano para cada uno de los óxidos mencionados que son crecimiento de grano en fase sólida por crecimiento de maclas y Ostwaldripping. Los rangos de temperatura en donde se activan dichos mecanismos se muestran en la figura siguiente. Por lo tanto, para la separación del mecanismo de crecimiento de grano responsable del mayor crecimiento de grano por la influencia del SiO_2 se diseñó el tratamiento térmico que se muestra en la (Figura 6). En este caso el método consiste en la formación de semillas cristalinas (por la activación de crecimiento de grano por maclado entre $BaTiO_3$ y SiO_2), durante el primer paso de sintetizado a 1240 °C por 10 h seguido de un crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Oswald-Ripening, durante el segundo sinterizado a 1318 ± 2 °C [Muños 2002]. Como se muestra en las dos etapas del tratamiento térmico.

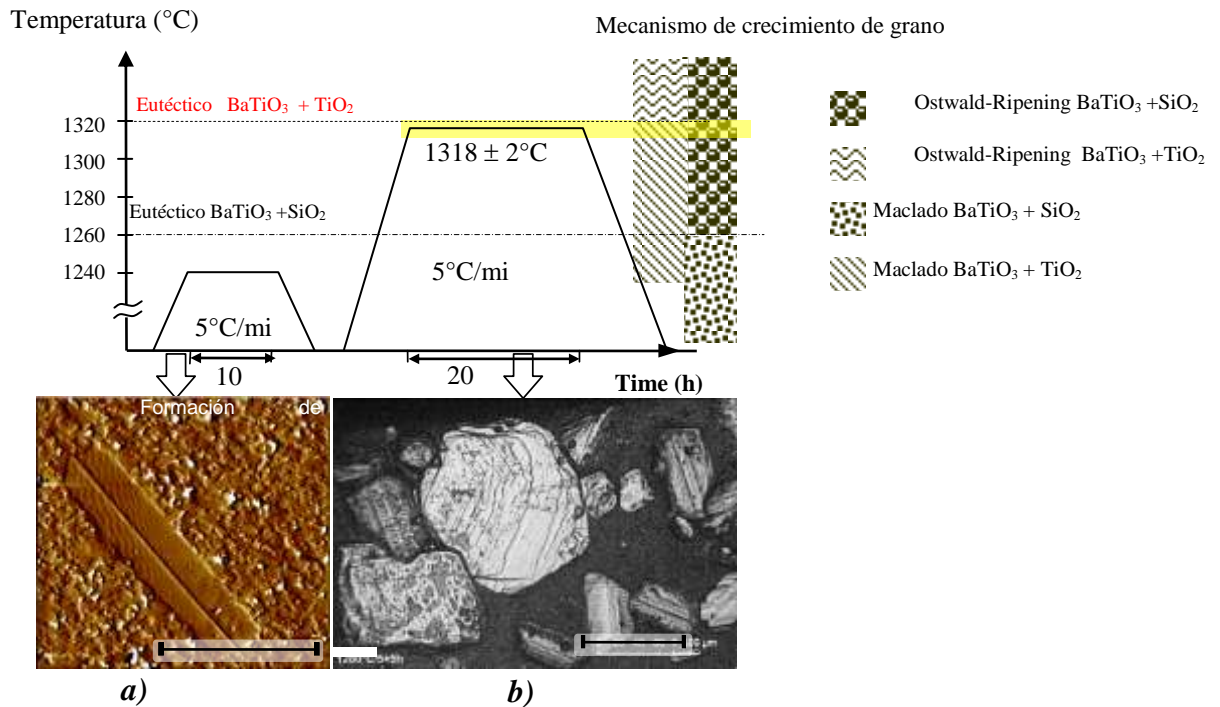


Figura 6. Comerciales adicionado localmente con SiO₂ a) Formación de semillas (granos columnares) en el presintetizado y b) Crecimiento exagerado del grano por el fenómeno de Oswald-Ripening [Muños 2002]

2.2.2 Teoría de dominios ferroeléctricos

La estructura de dominios del $BaTiO_3$ y algunos cerámicos han sido sujetos a muchos estudios. Es importante saber la configuración de dominios en un sistema de coordenadas tridimensional, para entender los mecanismos de redireccionamiento de los dominios (redireccionamiento) bajo la aplicación de campos eléctricos o mecánicos externos. Con esta información se podrán interpretar los mapas de dominios caracterizados por las técnicas de microscopia de fuerzas piezoeléctricas (PFM), que precisamente proporcionan información acerca de los componentes de un vector de polarización en diferentes imágenes [Eng. 1999].

Sin embargo, es también importante hacer una revisión de la nomenclatura que guardan los dominios con respecto a su orientación con respecto a la superficie de la muestra. La propuesta más completa en cuanto a la identificación de dominios con respecto a su

orientación en una configuración espacial la realizó Arlt y colaboradores [Arlt 1980]. La configuración espacial de dominios de tipo α (en donde la carga neta del cristal es igual a cero), es mostrada en la (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.7) con un ubo el cual es generado por la intersección de paredes de dominios con las fases del cubo, indicando su dirección de polarización [Arlt 1980].

La repetición de los planos $\{110\}$ mostrados en la (figura 7) con estructuras entre planos cuyos ángulos son de 45° y 90° , es la que da como resultado la formación de las direcciones presentadas en la (figura 8).

Las micrografías típicas de la caracterización con PFM de cerámicos ferroeléctricospolicristalinosmuestran subestructuras compuestas por varias líneas en la superficie. Esas subestructuras son identificadas como dominios y paredes de dominios que intersectan la superficie a 90° y 180° .

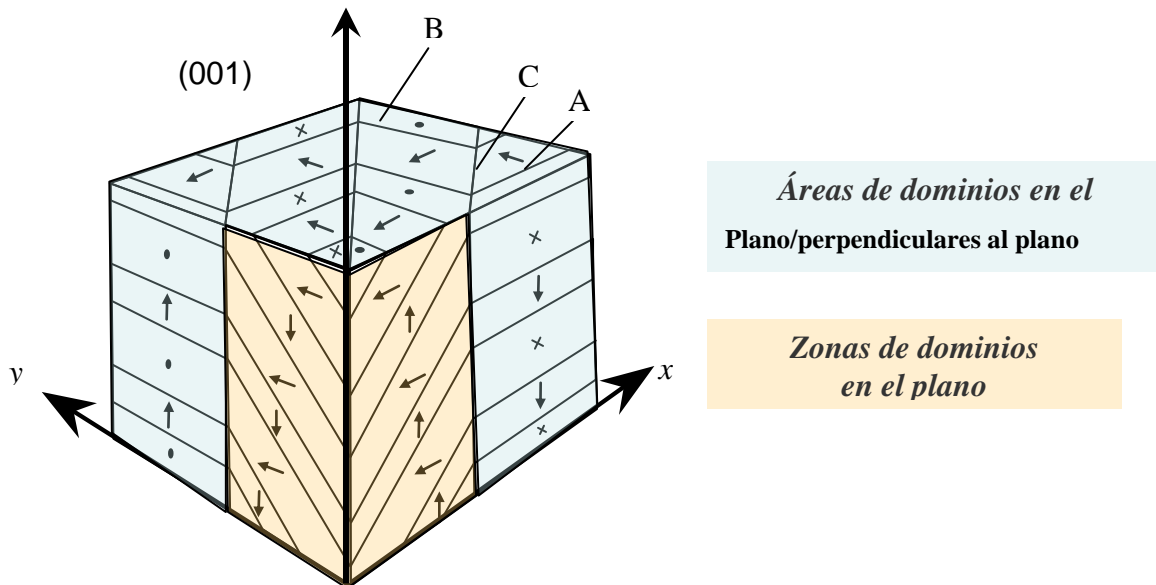


Figura 7. Configuración espacial de dominios 3D

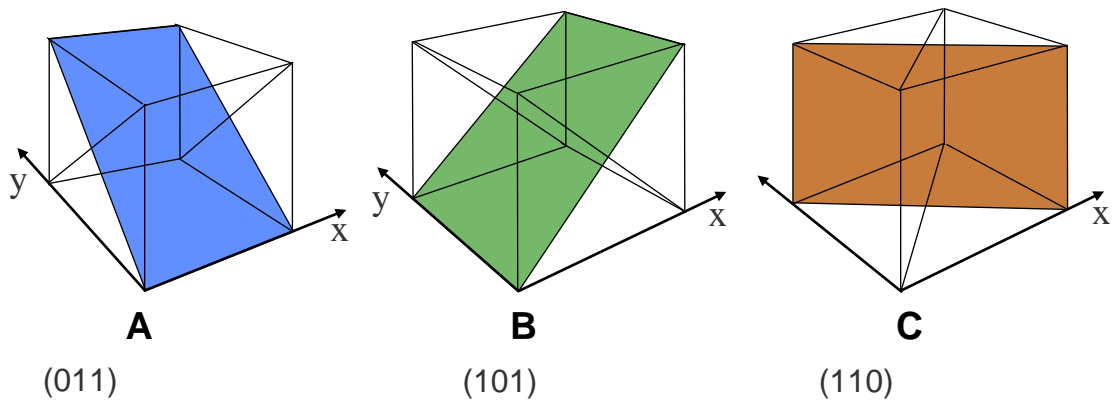


Figura 8. Conjunto de planos los cuales se interceptan y forman la ¡Error! No se encuentra el rígen de la referencia.

Algunos detalles de los modelos de dominios en cerámicos son dados por Cook, Vries y Burke [Coo 1957], quienes observaron dos tipos de modelos llamados de “hueso de pescado” y de cuadro, siendo el primero el más común en los cerámicos de titanato de bario.

La nomenclatura de dominios con sus diferentes configuraciones se muestra en la (figura 9) donde se definen los tipos de dominios fundamentales con sus respectivos vectores de polarización

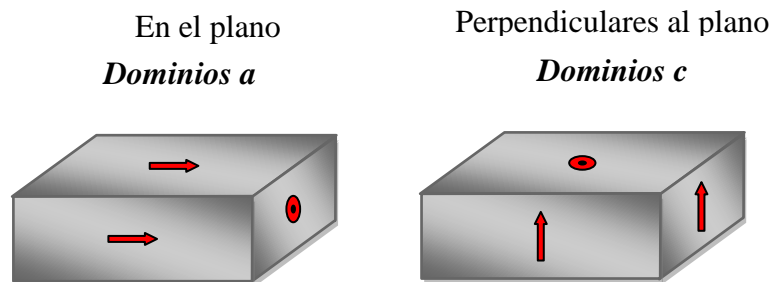


Figura 9. Dominios tipo *a* y dominios tipo *c*, dentro y fuera del plano con polarización espontánea.

La configuración de la (figura 9), se utiliza para distinguir las distintas direcciones de polarización de los dominios, en los cuales los de tipo *a*, son los que tiene los vectores de polarización paralelos a la superficie del cristal y se les denomina dominios en el plano y los dominios de tipo *c* son aquellos que tiene vectores de polarización perpendicular a la superficie llamados dominios perpendicular al plano. Independientemente de materiales cristalinos o policristalinos, el fenómeno de polarización espontánea que se presenta cuando el material se transforma de la fase cúbica (no polar) a la fase tetragonal, durante el enfriamiento por debajo de la temperatura de Curie, genera la configuración de dominios como la que se presenta (figura 9). En este esquema se cumple la condición de que la polarización neta en el volumen del material es igual a cero. Es decir, que se presenta una efectiva compensación de cargas en las paredes de dominios dando lugar al ordenamiento de los vectores de polarización del tipo “head-to-tail”. Entonces el fenómeno de polarización espontánea da como resultado diferentes combinaciones de dominios y paredes de dominios, las cuales se muestran a continuación.

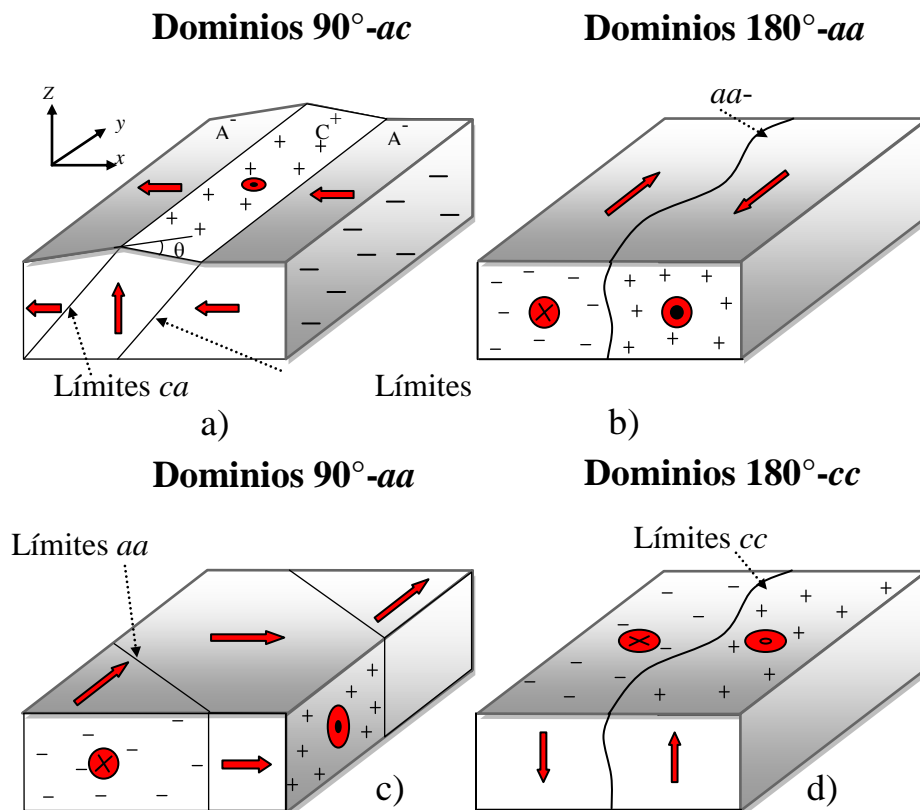


Figura 10..Patrón de arreglos típicos de dominios en materiales ferroeléctricos con la estructura tetragonal. Las flechas, las paredes de dominio representan la dirección de polarización y/o la clase de la carga eléctrica.

Los arreglos observados en la (figura 10) son límites de dominios de una superficie en particular, los cuales se clasifican como 90° -*aa*, 90° -*ca* y los límites de 180° -*cc* y 180° -*aa*. El límite de 90° -*cc* es idéntico a los límites de la de 90° -*ca*. Para el titanato de bario tetragonal, los extremos positivos están conectados con los extremos negativos de los dipolos a través de un límite del dominio 90° . Así, los límites del dominio 90° son líneas rectas en las superficies $\{100\}$. Sin embargo, los límites 180° no tienen orientaciones especiales y no aparecen como líneas curvadas en las superficies de $\{100\}$.

En (figura 11) es un dibujo esquemático que describe el límite del dominio de tipo 90° -*ca* de un cristal $BaTiO_3$ con estructura cristalina tetragonal [Muños 2002]. Puesto que el cociente del *c/a* es igual a 1,01, hay una dislocación en el límite del dominio, dando como resultado del ángulo de 0.6° entre la *c* y un dominio. Aunque esta descripción no hace caso del efecto superficial complicado sobre la relajación de la tensión, proporciona la base para investigar los dominios 90° usando el modo topográfico del Microscopio de Fuerza Atómica AFM [Muños 2002].

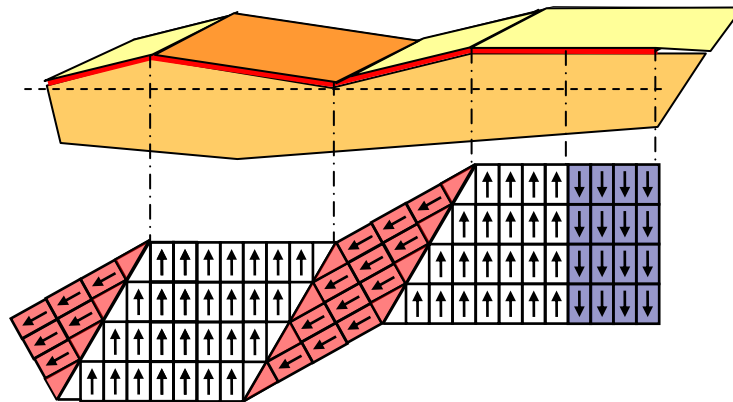


Figura 11. Dominios formados después de la preparación de superficies Por agentes externos, mecánicos o eléctricos [Muños 2002]

Como se puede apreciar en la (figura 11) se genera una deformación en la superficie en el límite 90° -*ca* del dominio. No es ninguna coincidencia que si se mide el ángulo de la superficie con métodos perfilométricos corresponda a un ángulo exacto de 0.6° .

2.3 Fundamentos y Caracterización de las Propiedades Mecánicas

Como se mencionó en secciones anteriores, la arquitectura y naturaleza de los dominios tienen consecuencias directas en las propiedades mecánicas del cerámico ferroeléctrico [Salje 1990, Kolley 2000]. Las propiedades mecánicas que se estimaron principalmente por nanoindentación, son el módulo de elasticidad (E), rigidez (S) la dureza (H), la tenacidad a la fractura (K_{IC}) y esfuerzos coercitivos (σ_c) provenientes de volúmenes homogéneos en el material, es decir directamente de los dominios. Para lograr este objetivo, la determinación de las propiedades mecánicas se basa únicamente en experimentos de nanoindentación en combinación con observaciones microscópicas con el MBF. La razón para utilizar estas técnicas de caracterización están basadas en el tamaño de dominios (ancho) tiene una relación directa con el tamaño de grano del material y oscila entre 60 nm hasta aprox. 10 μm [Arlt 1980, Muños 2003]. Este tipo de experimentos son esenciales para el entendimiento del comportamiento no lineal (macroscópico) y con tendencias anisotrópicas de las propiedades mencionadas. Ese comportamiento en campo de los componentes fabricados, se ha relacionado a la fecha siempre con los fenómenos ferroeléctricos y ferroelásticos del material. El objetivo es comprobar estas aseveraciones y proponer modelos que mejor describan y sobretodo mejor prediga su comportamiento macroscópico.

2.3.1 Caracterización de las Propiedades Mecánicas por Nanoindentación

La nanoindentación instrumentada viene a revolucionar las pruebas o ensayos mecánicos. Los orígenes de la indentación instrumentada se remontan al año 1977 con Froelich, Grau y Grellmann, quienes analizaron las curvas de carga y descarga de varios materiales y predijeron el uso de la técnica para la medición de propiedades de superficie de materiales [Froelich 1977].

Sin embargo, el método más popular es el refinamiento de la aproximación realizada por Oliver y Pharr en 1992 [Oliver 1992].

Una contribución complementaria para el caso de indentaciones con puntas esféricas fue propuesta por M.V. Swain y colaboradores. En 1993, quienes utilizaron la ecuación de Hertz [Johnson 1985], para obtener el área de contacto y en donde se demostró subsecuentemente la equivalencia con el método de Oliver y Pharr [Oliver 1992].

En el ensayo de nanoindentación, el tamaño de la marca residual es frecuentemente de solo unos micrómetros, lo que hace muy difícil obtener una imagen utilizando técnicas ópticas. En el ensayo de nanoindentación, la profundidad de penetración debajo de la superficie de la muestra se mide junto con la carga aplicada al indentador. La geometría conocida del indentador permite la determinación del área de contacto. El método permite también la determinación del módulo de elasticidad del material de la muestra a partir de mediciones de rigidez del contacto, esto es, la razón de cambio de la carga y la profundidad de penetración.

En tratamientos modernos de la nanoindentación Meyer sugirió una definición más racional de dureza que la que propuso Brinell, basada en el área proyectada de la huella residual en lugar del área de la superficie de contacto [Dieter 1961]. La presión promedio entre la superficie del indentador y la indentación es igual a la carga dividida por el área proyectada dada por:

$$P = \frac{P_{\max}}{\pi r^2} \quad (4)$$

Donde P_{\max} es la carga máxima utilizada r es el radio de contacto de la huella.

Como en el caso de la dureza Brinell, la dureza Meyer tiene unidades de kilogramos por milímetro cuadrado. La consecuencia de esta definición de dureza es que es menos sensible a la aplicación de la carga respecto a la dureza Brinell. Para un material trabajado en frío, la dureza Meyer es esencialmente constante e independiente de la carga, mientras que la dureza Brinell disminuye conforme se incrementa la carga.

Para un material recocido ocurre que la dureza Meyer aumenta continuamente con la carga debido al endurecimiento por deformación producido por la indentación. En el caso de la dureza Brinell primero hay incremento con la carga y una posterior disminución para cargas aún más elevadas.

Por lo tanto, la dureza Meyer es una medida más fundamental de la dureza de indentación. Meyer también propuso una relación empírica entre la carga y el tamaño de la indentación. A esta relación se le conoce como la ley de Meyer.

$$P \approx kd^{n'} \quad (5)$$

Donde P es la carga aplicada, (kg), d es el diámetro de la indentación (mm), n' es una constante relacionada con el endurecimiento por deformación del material y (k) es una constante del material que expresa la resistencia del material a la penetración.

El parámetro n' es la pendiente de la línea recta que se obtiene cuando se grafica $\log P$ vs $\log d$, y k es el valor a $P = 1$. Metales completamente recocidos tienen un valor de n' de aprox. 2.5, mientras n' es aprox. 2 para materiales completamente endurecidos por deformación.

Este parámetro se relaciona genéricamente con el coeficiente de endurecimiento por deformación en la ecuación exponencial para la curva de esfuerzo-deformación verdadera. El exponente en la ley de Meyer es aproximadamente igual al coeficiente de endurecimiento de deformación más 2. Finalmente, hay un límite inferior de carga debajo de la cual la ley de Meyer no es válida. Si la carga es muy pequeña, la deformación alrededor de la indentación no es completamente plástica y la ecuación de Meyer no se obedece. Ese límite de carga depende de la dureza de cada material.

Por otra parte, Tabor [Tabor 1951], sugirió un método por medio del cual la región plástica de una curva esfuerzo-deformación reales puede determinarse a partir de mediciones de dureza por indentación. El método está basado en el hecho de que hay una similitud en la forma de la curva de flujo y la curva obtenida cuando se mide la dureza Meyer sobre un número de muestras sujetas a incrementos específicos de la deformación plásticas.

El método es básicamente empírico ya que la distribución de esfuerzos es compleja en la indentación imposibilita la determinación de una relación directa con la distribución de esfuerzos en el ensayo de tensión o compresión.

Sin embargo, se ha demostrado que el método es efectivo en varios tipos de materiales, principalmente metales y por lo tanto debe ser de interés como un medio para obtener

información de deformación plástica en situaciones en donde no es posible la medida de propiedades por medio de un ensayo de tensión convencional. El esfuerzo real (esfuerzo de flujo) se obtiene a partir de [Tabor 1951]:

$$P_m = C\sigma_0 = 3\sigma_0 \quad (6)$$

Donde C es el factor de restricción. A partir de un estudio de deformaciones con indentaciones, Tabor concluyó que la deformación real es proporcional a la relación d/D y podría ser expresada como:

$$\varepsilon = 0.2 \frac{d}{D} \quad (7)$$

Entonces, si la dureza Meyer se mide bajo condiciones tales que d/D varíe desde el valor más pequeño para la plasticidad total hasta valores elevados y si se usan las dos ecuaciones mencionadas es posible determinar por lo menos la curva de flujo en tensión [Tabor 1951].

En la (figura 12) siguiente se muestran ejemplos de la relación que guardan la curva de flujo y la dureza vs una curva d/D para acero medio carbono y cobre recocido.

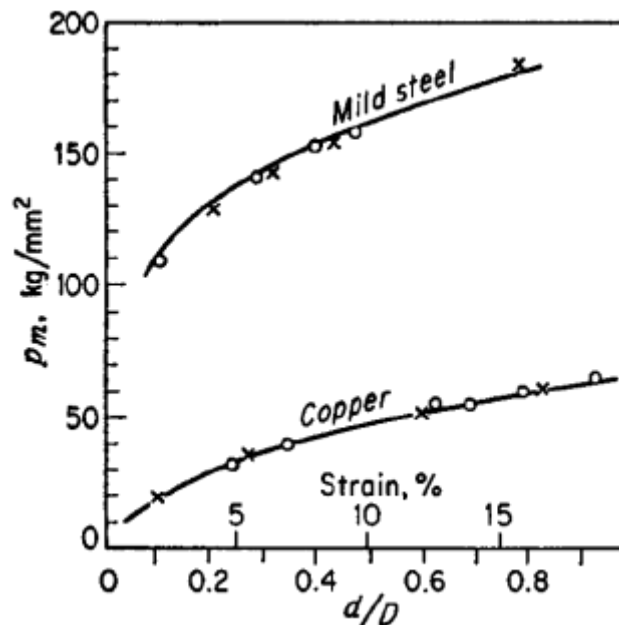


Figura 12. Curvas de flujo y la dureza versus d/D de acero al carbono y cobre [Tabor 1951]

La comparación de la curva de flujo determinada a partir de mediciones de dureza (círculos y cruces) con la curva de flujo determinada a partir de ensayos de compresión (líneas continuas).

2.3.1.2 Comportamiento elástico teoría de Hertz

Los ensayos de indentación de Hertz, también denominados Brinell, consisten en la aplicación de una cierta carga P sobre la superficie del material, utilizando para ello indentadores con geometría esférica de un material rígido (diamante). Estos ensayos han sido tradicionalmente utilizados para investigar la deformación plástica de los metales [Tabor 1951]. Más recientemente su utilización ha extendido a materiales duros y frágiles (vidrio, porcelanas, etc.), he incluso, al dominio de cerámicos tenaces [Lawn 1998].

Hertz (1882) estudió los esfuerzos en el contacto de dos sólidos elásticos. Su teoría fue desarrollada durante el estudio de los patrones de interferencia óptica de Newton en el límite entre dos lentes de vidrio. El problema del contacto elástico entre dos cuerpos ha sido ampliamente tratado en la literatura [Johnson 1985]. El estudio entre un sólido esférico de radio R y un plano como se muestra en la (*figura 13*). No obstante, el análisis también es válido para dos superficies de revolución de radios de curvatura R_1 y R_2 en cuyo caso el parámetro R en el que aparece en las expresiones representa el radio de curvatura efectivo, dado por la siguiente expresión.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (8)$$

Para el caso del contacto sólido plano de ($R_1 \rightarrow \infty$), con módulo estático E y coeficiente de Poisson ν y otro esférico de radio R con constantes elásticas E' y ν' sobre el que se aplica una fuerza P , tal y como se muestra en la (*figura 13*). Para el cálculo de las deformaciones locales Hertz consideró que los dos cuerpos podrían tratarse como sólidos seminfinitos sometidos a presiones distribuidas sobre la superficie circular de contacto. Para que esta simplificación pueda aceptarse, se debe cumplir las siguientes condiciones:

- El área de contacto debe ser pequeña en comparación con las dimensiones de los dos cuerpos, para ignorar los efectos debido a las superficies libres.
- El radio del área de contacto a , debe ser considerablemente menor que R de este modo, se puede considerar que la superficie de contacto y que las deformaciones son muy pequeñas, i.e. exclusivamente elásticas.

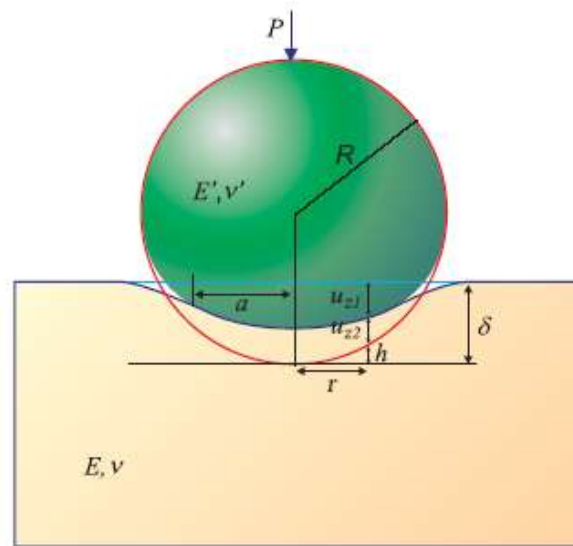


Figura 13. Contacto hertziano entre un sólido esférico y un plano, las geometrías se han exagerado por cuestiones de claridad

La condición de contorno para los desplazamientos se obtiene fácilmente a partir de la configuración geométrica ilustrada en la (figura 13) dada por:

$$u_{z1} + u_{z2} = \delta - h \quad (9)$$

Donde u_{z1} y u_{z2} son los desplazamientos, respecto a las superficies sin deformar en puntos de la superficie plana y esférica, respectivamente, que se encuentran en contacto a una distancia r del eje de carga. El desplazamiento del centro de la esfera se denota por δ , mientras que h es la distancia entre las superficies sin deformar a la distancia r del eje al

inicio del contacto. Puede comprobarse fácilmente que $h = \frac{r^2}{2R}$, y por lo tanto se obtiene que:

$$u_{z1} + u_{z2} = \delta - \frac{r^2}{2R} \quad (10)$$

Por analogía con soluciones de potencial electrostático, Hertz comprobó que una distribución de presiones elíptica genera desplazamientos compatibles con la condición anterior [Sneddon 1951, Lawn 1975, Johnson 1985]. Esta distribución de presiones (Figura 14) puede expresarse matemáticamente como:

$$p(r) \Rightarrow \begin{cases} p_{\max} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2}, & r \leq a \\ 0, & r > a \end{cases} \quad (11)$$

Donde P_{\max} es la presión máxima, localizada en el eje de carga, y al radio del contacto. Conviene resaltar que cualquier otra distribución de presiones no satisface la condición (11) y, por tanto, la distribución de presiones de Hertz es solución única del problema [Johnson 1985, Timoshenko 1975].

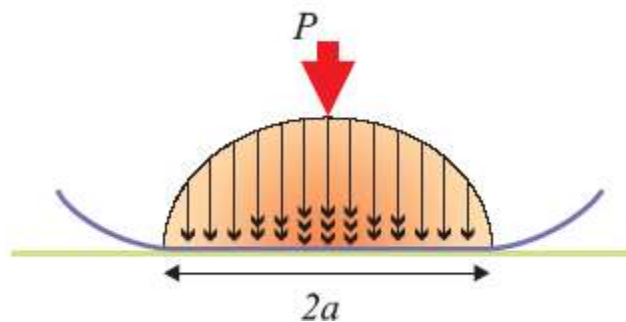


Figura 14. Distribución de presiones en contacto hertziano

Conocida la distribución de presiones, los desplazamientos normales se calculan a partir de la expresión

$$u_z = \frac{1-\nu^2}{\pi E} \iint_S p dS \quad (12)$$

Que se obtiene utilizando la solución de Boussinesq correspondiente a un semiespacio sometido a una carga puntual [Boussineq 1985] y el principio de superposición. La integral se extiende a toda la superficie de contacto, S . A partir de esta expresión se obtienen los desplazamientos u_{z1} y u_{z2} en la forma

$$u_{zi} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \frac{\pi p_{\max}}{4a} (2a^2 - r^2) \quad (13)$$

Para $r \leq a$, y siendo E_i y ν_i el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador considerado. Sustituyendo los desplazamientos u_{z1} y u_{z2} calculados de esta forma en la ecuación (10) se obtiene:

$$\frac{\pi p_{\max}}{4aE^*} (2a^2 - r^2) = \delta - \frac{r^2}{2R} \quad (14)$$

Donde se ha definido el módulo combinado o reducido E^* como:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \quad (15)$$

Puesto que (11) tiene que verificarse para cualquier r , igualando términos se obtiene

$$\begin{cases} a = \frac{\pi R}{2E^*} P_{\max} \\ \delta = \frac{\pi a}{2E^*} P_{\max} \end{cases} \quad (16)$$

Teniendo en cuenta además que:

$$P = \int_0^a p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} P_{\max} \pi a^2 \quad (17)$$

De donde se obtiene finalmente las expresiones del radio de contacto a en función de la carga aplicada que se le conoce como la ley de Hertz:

$$a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (18)$$

y el desplazamiento δ en función de la carga aplicada es:

$$\delta = \frac{a}{P} = \left(\frac{9P^2}{16RE^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (19)$$

En la literatura se han discutido acerca de la validez del uso del módulo combinado o reducido. Sin embargo, se ha demostrado que aun cuando se toma en cuenta la deformación del indentador, el resultado, correctamente interpretado es equivalente al de un indentador rígido en contacto con una muestra deformable.

Por otro lado, de acuerdo con Meyer, la presión de contacto promedio, P_m se obtiene a partir de la carga del indentador dividida con el área de contacto el cual es un parámetro de normalización muy útil.

$$P_m = \frac{P_{\max}}{\pi a^2} \quad (20)$$

Entonces si combínamos ésta ecuación de Meyer con la ley de Hertz tenemos que:

$$P_m = \frac{4E^*}{3\pi} \left(\frac{a}{R} \right) \quad (21)$$

La *presión de contacto promedio* es constantemente llamada “esfuerzo de indentación” y a la relación a/R es la “deformación de indentación”. Estas dos relaciones funcionales son semejantes en naturaleza a los conceptos de esfuerzo y deformación asociados a ensayos de tensión o compresión. En ambos casos, una condición puramente elástica conduce a una respuesta lineal.

2.3.1.3 Respuesta de Materiales a la Indentación (Contacto Elasto-Plástico: Factor de Restricción)

Se ha demostrado experimentalmente que el valor de la presión de contacto promedio P_m , en el cual no hay incremento conforme aumenta la carga de indentación en el régimen de deformación plástica se relaciona con el valor de la dureza H . Los experimentos muestran que la presión de contacto promedio entre el indentador y la muestra es directamente proporcional a la cedencia del material o al esfuerzo de fluencia en compresión y puede ser expresado como $H \approx Y$, donde Y es la cedencia (yielding) o el esfuerzo de fluencia del material (σ_o) [Fischer 2004].

La presión de contacto promedio en un ensayo de indentación es más elevada que la requerida para iniciar la cedencia en un ensayo uniaxial de compresión porque es el componente de corte de los esfuerzos el responsable del flujo plástico.

El esfuerzo cortante máximo es igual a la mitad de la diferencia entre los esfuerzos principales máximo y mínimo. En un campo de esfuerzos en indentación, en donde el material está “restringido” por el material circundante se tiene un componente hidrostático considerable. Por lo tanto, la presión de contacto promedio es más grande que la requerida para iniciar la cedencia cuando se compara con los esfuerzos compresivos uniaxiales.

C es entonces el factor de “restricción” cuyo valor depende del tipo de muestra, el tipo de indentador y otros parámetros experimentales.

Para la mayoría de los metales se ha demostrado teórica y experimentalmente que C tiene un valor aproximado de 3, para materiales con un valor elevado de E/Y . Los vidrios tienen un valor pequeño de E/Y y el valor reportado es de $C \approx 1.5$. El flujo o esfuerzo de cedencia en este contexto, es el esfuerzo en el cual se presenta el flujo plástico.

La dureza de un material está íntimamente relacionado con la presión media de contacto (P_m) debajo del indentador bajo una condición límite de compresión (deformación plana). Se puede obtener información importante acerca de las propiedades elásticas y plásticas del material con indentadores esféricos cuando la presión media de contacto o el “esfuerzo de indentación” se grafica contra la razón de a/R , que es la “deformación de indentación”.

La respuesta de esfuerzo-deformación de indentación de un sólido elasto-plástico se puede dividir generalmente en tres regímenes como se muestra en la (figura 15), los cuales dependen del esfuerzo de cedencia uniaxial en compresión Y del material [Scholz 2006].

I.- $P_m < 1.1Y$.- Respuesta completamente elástica, no hay impresión residual permanente en la superficie de la muestra después de la remoción de la carga.

II.- $1.1Y < P_m < CY$.- Se presenta deformación plástica debajo de la superficie pero está restringida por el material elástico que le rodea, donde C es una constante cuyo valor depende del material y de la geometría del indentador.

III.- $P_m = CY$.- La región plástica se extiende a la superficie libre de la muestra y continua creciendo en tamaño hasta que el área de contacto de indentación se incrementa con una relación que da un pequeño o ningún incremento a la presión media de contacto para incrementos adicionales de carga del indentador.

En la región 1, durante la aplicación inicial de la carga, la respuesta es elástica y puede predecirse con la ecuación de Hertz (20):

Esta ecuación considera elasticidad lineal y no considera la cedencia dentro del material ensayado.

Para una respuesta completamente elástica, el esfuerzo de corte principal para la indentación con indentador esférico es un máximo a aprox. $0.47 P_m$ a una profundidad de aprox. 0.5 debajo de la superficie de la muestra directamente debajo del contacto con el indentador. De acuerdo a Tabor, ya sea el criterio de Tresca o de von Mises se pueden emplear, determinándose con ambos que el flujo plástico se presenta a $\tau = 0.5Y$ para mostrar que la deformación plástica en la muestra en el contacto con el indentador esférico se esperaría que ocurriera cuando $P_m \approx 1.1Y$ [Fischer 2004].

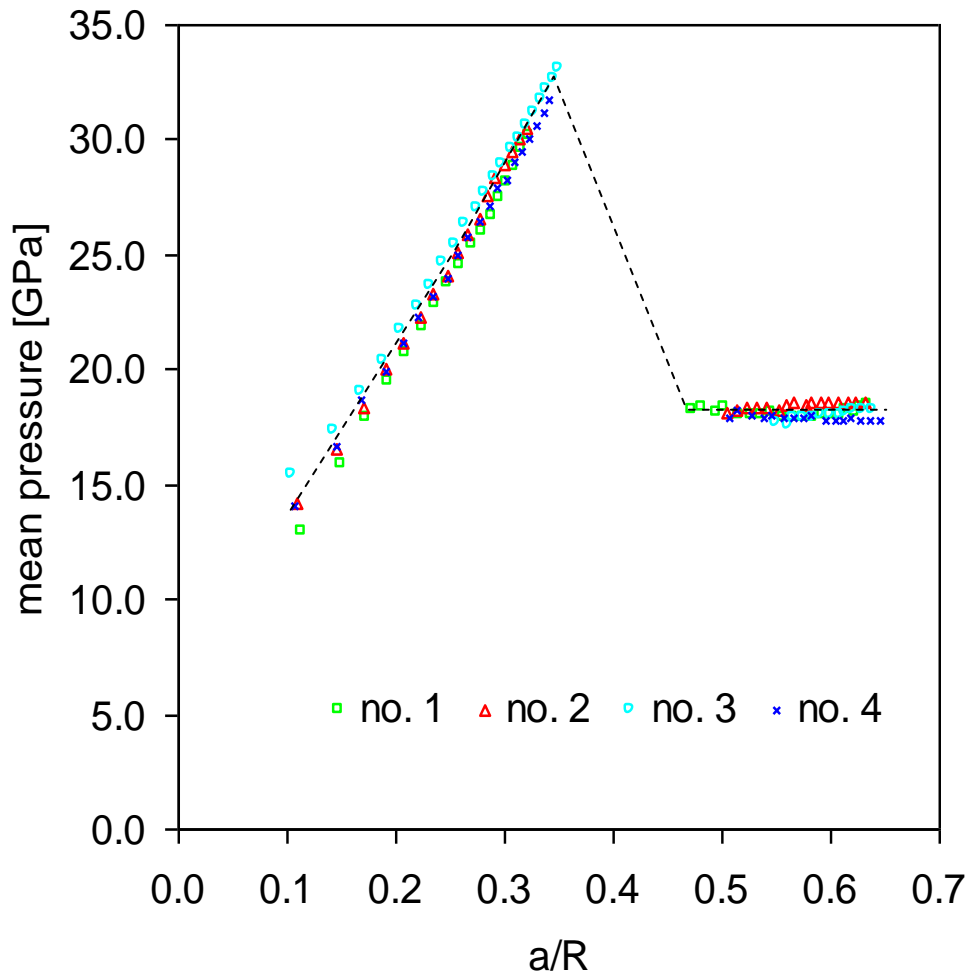


Figura 15. Curva esfuerzo deformación de indentación [Scholz 2006]

2.3.1.5 Método de Oliver y Pharr

Para la determinación de las propiedades mecánicas tales como dureza (H) módulo de elasticidad (E), rigidez (S), etc. en pequeños volúmenes de material o a escala nanométrica en nanoindentación, se aplica el método de Oliver y Pharr [Oliver 1992] cuando se aplica una carga sobre la superficie del material a evaluar con un indentador, como se muestra en la (figura 16). En esa figura se muestra esquemáticamente el efecto de la deformación de la superficie, penetración del indentador, recuperación y la huella o área ocasionada por la deformación plástica. Así como sus relaciones de profundidad de penetración.

Durante la carga y descarga el nanoindentador registra la curva P-h (carga-profundidad de penetración) como se muestra en la (figura 17).

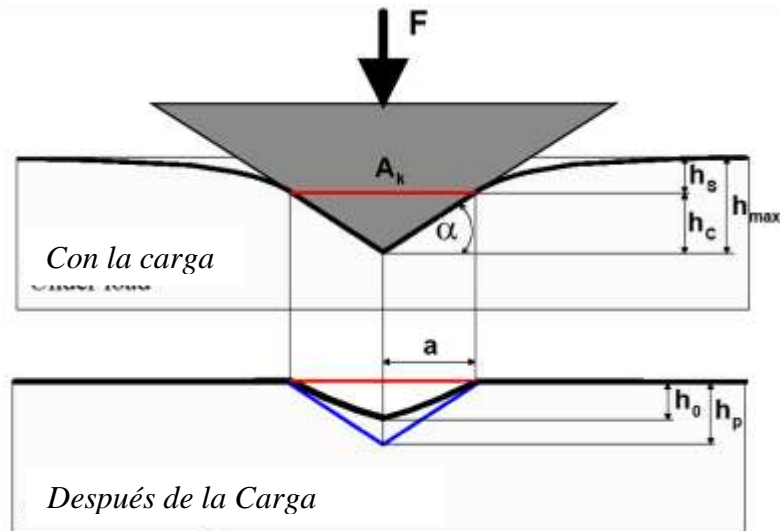


Figura 16. Indentador penetrando a la superficie de la muestra durante la carga y descarga

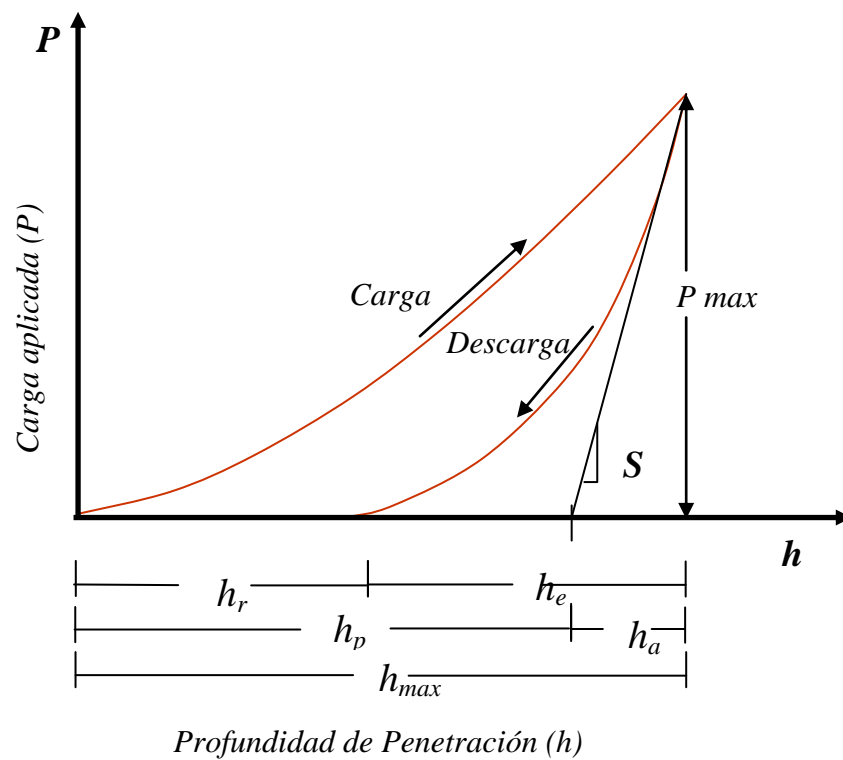


Figura 17. Representación esquemática de la deformación plástica de materiales en función de la carga (P) y la profundidad de penetración (h) de un indentador

El análisis de la curva $P-h$ se describe a continuación. La relación entre la profundidad de indentación y la carga P , durante la descarga es descrita en la siguiente relación fundamental (ley de potencias):

$$P = c(h - h_f) \quad (22)$$

En donde c es una constante que depende del módulo elástico y el coeficiente de Poisson del indentador y la muestra, h_f es la profundidad final después de la descarga y m es un exponente que depende de la geometría del indentador. Para algunos valores comunes de indentador $m = 1$ para un cilindro plano, $m = 2$ para esfero-cónicos y $1 < m < 2$ para indentadores cónicos, así para otras geometrías de indentadores.

Basándose en la gráfica fundamental carga-profundidad de penetración, para determinar la rigidez ($S = dp/dh$) que es mediante la línea tangente a la descarga durante la recuperación elástica inicial como se muestra en la (figura 17).

Por otra parte conociendo la profundidad de contacto h_c , la cual se determina mediante la siguiente ecuación.

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (23)$$

Donde h_{max} es la profundidad de contacto máxima a la carga máxima P_{max} y ε es un factor geométrico que depende de cada indentador cuyo valor es ~ 1 para el indentador Berkovich.

Una vez conocido el valor de h_c podemos calcular el área de contacto usando la siguiente expresión.

$$A(h_c) = 3\sqrt{3}h_c \tan^2 \theta = 24.5h_c \quad (24)$$

Donde: θ es el ángulo apical del indentador que se está utilizando, el cual tiene un valor de 65° para el caso del indentador Berkovich que es el que se utilizó en este trabajo [Oliver 1992]. Por otro lado conociendo la rigidez (S) podemos conocer el módulo de Young reducido ya que están relacionados mediante la relación siguiente;

$$S = \frac{dp}{dh} = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A} \quad (25)$$

Donde A es el área real de contacto, β factor geométrico de corrección y E^* es el módulo reducido o combinado expresado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_I^2}{E_I} + \frac{1-\nu_S^2}{E_S} \quad (26)$$

Donde E y ν son el módulo de Young y el coeficiente de Poisson de la muestra y del indentador respectivamente. Por último para determinar la dureza se usa la relación siguiente

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (27)$$

En la siguiente tabla se muestra los diferentes parámetros y funciones de área proyectada para cada indentador con diferente geometría. Ya que es muy fundamental saber cada uno de estos factores geométricos y área proyectada para cada indentador si se desea trabajar con cada uno de estas geometrías. De tal manera que podamos determinar correctamente las propiedades mecánicas así como una buena calibración del equipo, ya que el primer término del polinomio de la función de área está relacionado con el área proyectada.

Tipo de Indentador	Área Proyectada	Semi-ángulo θ (grados)	Angulo efectivo cónico α (grados)	Factor de intercepción ε	Factor geométrico β
Esfera	$A = 2\pi R h_c$	N/A	N/A	0.75	1
Berkovich	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	65.27°	70.3°	0.75	1.034
Vickers	$A = 4\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	68°	70.3°	0.75	1.012
Knoop	$A = 2h_c^2 \tan \theta_1 \tan \theta_2$	$\theta_1=86.25^\circ$ $\theta_2=65^\circ$	77.64°	0.75	1.012
Esquina de un cubo	$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	35.26°	42.28°	0.75	1.034
Cono	$A = \pi h_c^2 \tan^2 \theta$	α	α	0.727	1

Tabla 1. Parámetros y área proyectada para indentador con diferente geometría

2.3.2 Efecto de Tamaño de Indentación

Cuando se determina la dureza (presión media de contacto) de algunos materiales principalmente los metales y algunos cerámicos. Resulta que la dureza H , incrementa conforme aumenta la profundidad de penetración h o el radio del indentador a este fenómeno se le llama el efecto de tamaño de indentación (ISE), el cual está basado en la densidad geométrica de dislocaciones [Mot56, Ste93, Cla95, Nix98]. En la siguiente sección se describirá más a detalle este fenómeno ISE así como el modelo de Nix y Gao. Que más tarde se desarrolló una expansión del modelo para indentadores esféricos propuesto por Swadener [Swadener 2002].

2.3.2.1 Modelo de Nix y Gao

El modelo de Nix y Gao está basado en la densidad geométrica de dislocaciones ρ_G , con este modelo podemos mostrar que el efecto de tamaño de indentación para materiales cristalinos perfecto. Para demostrar el modelo de Nix y Gao usamos la (figura 18) donde se aprecia la densidad geométrica necesaria de dislocaciones ocasionada por un ensayo de indentación con un indentador cónico.

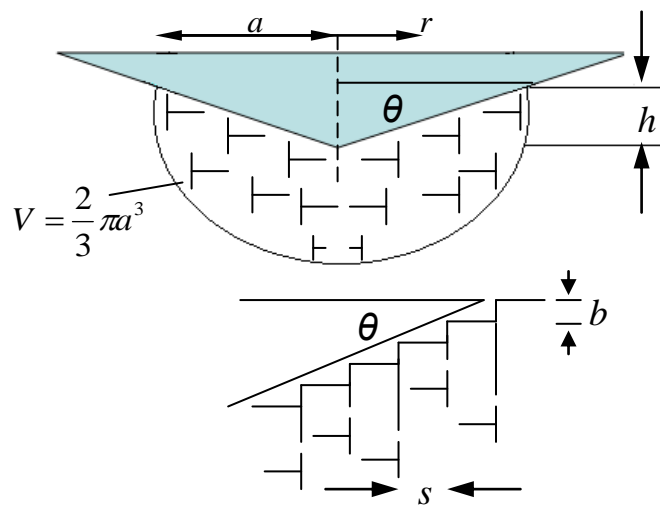


Figura 18. Densidad geométrica necesaria de dislocaciones creadas por un indentador cónico.

Con esta (figura 18) y la geometría podemos obtener la relación siguiente;

$$\text{tag } \theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s}, \Rightarrow s = \frac{ba}{h} \quad (28)$$

Donde a es el radio del área proyectada, h la profundidad de penetración, s el ancho de dislocación individual sobre la superficie de la indentación. Si λ es la longitud total de la dislocación, entonces entre r y $r+dr$ podemos obtener que

$$d\lambda = 2\pi r \frac{dr}{s} = 2\pi \frac{h}{ba} r dr \quad (29)$$

e integrando de r hasta a tenemos

$$\int_0^a d\lambda = \int_0^a (2\pi h / ba) r dr, \quad (30)$$

$$\Rightarrow \lambda = \pi h a / b.$$

Así la densidad geométrica de dislocaciones en función de la profundidad de penetración es

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3h}{2ba^2} = \frac{3}{2bh} \text{tag}^2 \theta \quad (31)$$

Ahora usando la relación de Taylor que nos relaciona el esfuerzo cortante y la densidad total de dislocaciones causadas por el ensayo de indentación, dada por la siguiente ecuación.

$$\tau = \alpha \mu b \sqrt{\rho_T} = \alpha G b \sqrt{\rho_G + \rho_S} \quad (32)$$

Donde τ es el esfuerzo cortante, G es módulo de corte, b es la magnitud del vector de Burgers, ρ_T la densidad total de dislocaciones, ρ_S la densidad estadística de dislocaciones almacenada y α es una constante geométrica que tiene un valor de 0.5.

Por otra parte, si consideramos el criterio de Von Mises y la relación de Tabor respectivamente que relacionan el esfuerzo uniaxial σ , como se muestra en la ecuación siguiente [Tabor 1951].

$$\sigma = \sqrt{3}\tau, H = 3\sigma \quad (33)$$

Ahora si combinamos las ecuaciones (31), (32) y (33) obtenemos finalmente el modelo de Nix y Gao dado por la ecuación siguiente.

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h_r}} \quad (34)$$

Donde; $H_0 = 3\sqrt{3}\alpha G b \sqrt{\rho_s}$ es la dureza H_0 en el límite cuando la profundidad de penetración h tiende al infinito (dureza macroscópica) y h^* es un parámetro escala dado por

$$h^* = r \frac{81}{2} b \alpha^2 \tan^2 \theta \left(\frac{G}{H_0} \right)^2. \quad (35)$$

Cabe mencionar que este modelo de Nix y Gao está en función de la profundidad de penetración h .

2.3.2.2 Extensión del Modelo de Nix y Gao desarrollado por Swadener George y Pharr

Más tarde Swadener desarrollo una extensión del modelo de Nix y Gao no solo para indentadores cónicos sino esféricos, llevando el modelo en función del radio del indentador R_c [Swadener y Pharr 2002].

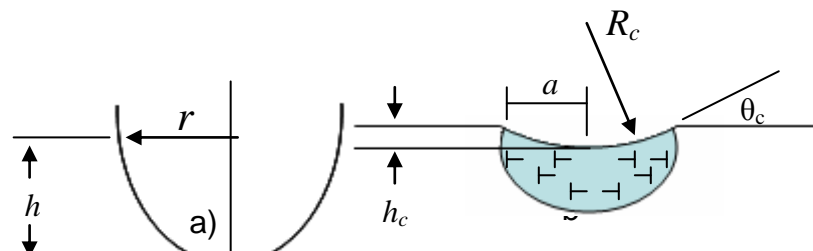


Figura 19. a) Perfil general del indentador b) indentador esférico

Nuevamente realizando el siguiente análisis basándonos en la (figura 19), considerando de forma general el indentador podemos expresar la profundidad de penetración como $h = Ar^n$, para $n > 1$. Entonces ahora la longitud total de dislocaciones la expresamos como se muestra en la siguiente ecuación.

$$\lambda = \int_0^a \frac{2\pi r}{b} \left(\frac{dh}{dr} \right) dr = \frac{2\pi n A}{b(n+1)} a^{n+1} \quad (36)$$

La densidad de dislocaciones geométrica se determina como

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3nA}{b(n+1)} a^{n-2} = \frac{3nA^{(2/n)}}{b(n+1)} h^{(1-2/n)} \quad (37)$$

Si evaluamos el límite cuando $n \rightarrow 1$ la densidad de dislocaciones geométrica es proporcional a $1/h$ que es modelo de Nix y Gao. Ahora si evaluamos para el caso especial de indentadores parabólicos ($n=2$) ó indentadores a esféricos, a pequeñas profundidades de penetración, ρ_G no es función de h y por lo tanto la dureza no depende la profundidad de penetración sino del radio. Entonces $\rho_G = \frac{1}{bR_r}$ y el modelo puede escribirse de la siguiente forma.

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{R^*}{R_r}} \quad (38)$$

Siendo $R^* = \frac{\bar{r}}{b\rho_s}$, un factor de escala que depende del material, donde ρ_s es la densidad estadística de dislocaciones almacenada, \bar{r} es el factor de Nye que describe la razón entre densidad estadística de dislocaciones almacenada y la densidad geométrica de dislocaciones necesaria [Arsenlis 1999].

La ventaja del modelo de Swadener sobre el modelo de Nix y Gao es que él R^* depende estrictamente del material y es constante, mientras que h^* depende de la geometría del indentador involucrando al termino $\tan \theta$.

III. EXPERIMENTACIÓN

El interés en la preparación de BaTiO_3 en cristales individuales se realiza por el método de crecimiento exagerado de grano, ya que es de bajo costo, simple de producir.

Hay varias teorías sobre el crecimiento anormal de grano. Una se basa en la sintonización de fase líquida, el crecimiento anormal del grano se asocia con la fase líquida eutéctica, que se forma entre $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ y BaTiO_3 y el mecanismo que rige en el crecimiento es por el método Oswald. La microestructura resultante consiste principalmente de exagerar cristales globulares de crecimiento y la matriz de grano fino. Por otro lado, Schmelz mostró que el crecimiento anormal de grano se lleva a cabo incluso en las primeras etapas de contracción de proceso de sinterización a temperaturas de 100°C por debajo de la temperatura eutéctica, en ausencia de una fase líquida.

Este método permite la producción de las muestras con granos de tamaño milímetros, que pueden ser considerados cristales individuales en comparación con el tamaño significativamente menor de la huella de indentación.

Estas muestras tienen orientaciones cristalográficas simples. En este trabajo, se utilizaron muestras orientadas cercanas a los $\{0\ 0\ 1\}$ y $\{1\ 1\ 0\}$ orientaciones. Estas bandas están orientadas a lo largo de la intersección de los planos de hermanamiento $\{110\}$ con la superficie. Con el fin de estar seguro de que la ubicación exacta de la indentación estaba en el centro de los dominios, la superficie de la muestra se formó una imagen mediante el escaneo de la superficie en el modo de contacto con la punta del indentador. Imágenes topográficas que muestran los diferentes dominios se han obtenido y utilizado para localizar con precisión los sitios de indentación (*figura 20*).

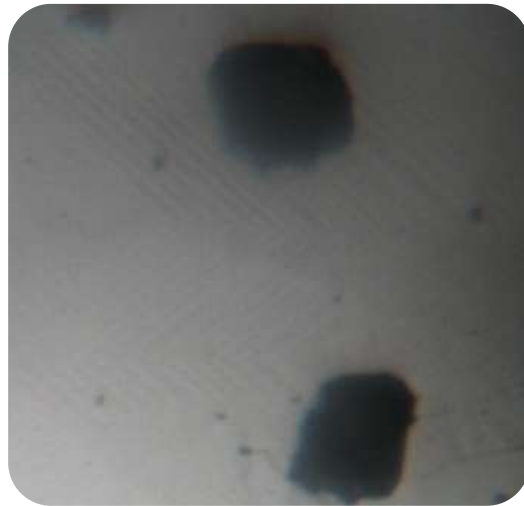


Figura 20. Ubicación de los dominios en el material de BaTiO₃

La Nanoidentación se realizó utilizando un indentador de punta esférico Berkovich. El radio de la punta se determina a partir de la calibración de la forma del indentador en un estándar de sílice fundida. El indentador Berkovich mostró un redondeo punta de 750 nm y el penetrador cónico tenía un radio de punta nominal de 25 micras (figura 21). Las indentaciones se realizaron utilizando una medición continua rigidez (CSM) módulo con el fin de determinar dinámicamente la dureza y el módulo de Young como una función del desplazamiento del indentador. La caracterización de la topografía para el análisis de las deformaciones alrededor de la huella indentación se llevó a cabo por AFM.

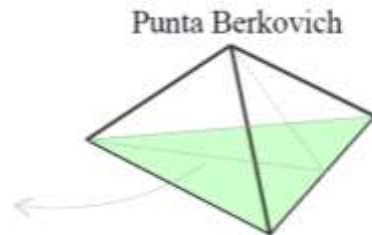
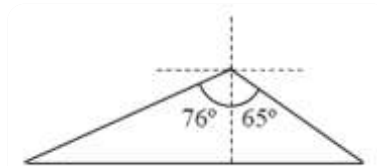


Figura 21. Punta de Nanoidentador Berkovich Penetrador cónico

3.1 Efecto de Tamaño de Indentación

Cuando se determina la dureza (presión media de contacto) de algunos materiales principalmente los metales y algunos cerámicos. Resulta que la dureza H , incrementa conforme aumenta la profundidad de penetración h o el radio del indentador a este fenómeno se le llama el efecto de tamaño de indentación (ISE), el cual está basado en la densidad geométrica de dislocaciones [Mott 1956, Stelmashenko 1993, Clark 1995, Nix 1998]. En la siguiente sección se describirá más a detalle este fenómeno ISE así como el modelo de Nix y Gao. Que más tarde se desarrolló una expansión del modelo para indentadores esféricos propuesto por Swadener [Swadener 2002].

Los ensayos experimentales se han realizado mediante un equipo de nanoindentación, (*Agilent Nano Indenter G200*) (figura 22). Debido a la extrema precisión y sensibilidad del equipo de nanoindentación, es necesario aislarlo convenientemente del medio mediante una mesa antivibratoria y una cabina de aislamiento térmico/acústico.



Figura 22. Equipo Agilent Nano Indenter

Para realizar los ensayos, las muestras se ponen en soportes cilíndricos de geometría adecuada, que a su vez se alojan convenientemente en el portamuestras extraíble. Las posiciones de las indentaciones se fijan sobre la muestra mediante un ocular, se pueden hacer una a una o mediante la definición de una matriz. Una vez definidas todas las posiciones de las indentaciones sobre las muestras, el portamuestras se desplaza hacia el cabezal del indentador.

El sistema de posicionamiento permite situar la muestra ya sea para su observación por el microscopio o para su indentación. Inicialmente se seleccionan, mediante el microscopio óptico, aquellas áreas o posiciones de la superficie sobre las que se desean realizar las indentaciones. A continuación, se traslada la muestra, (*figura 23*) mediante el movimiento del portamuestras hasta situarla debajo del indentador alineado con las zonas superficiales sobre las que se han programado las indentaciones

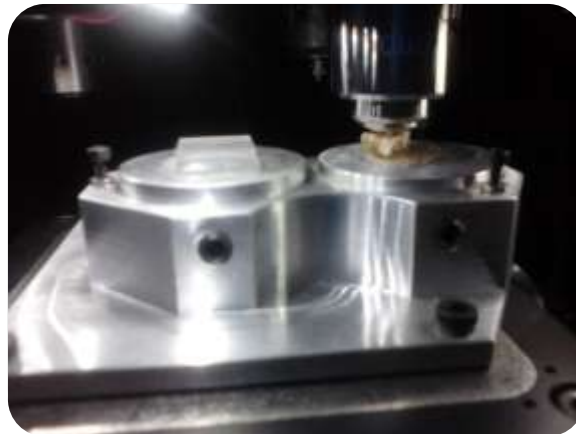
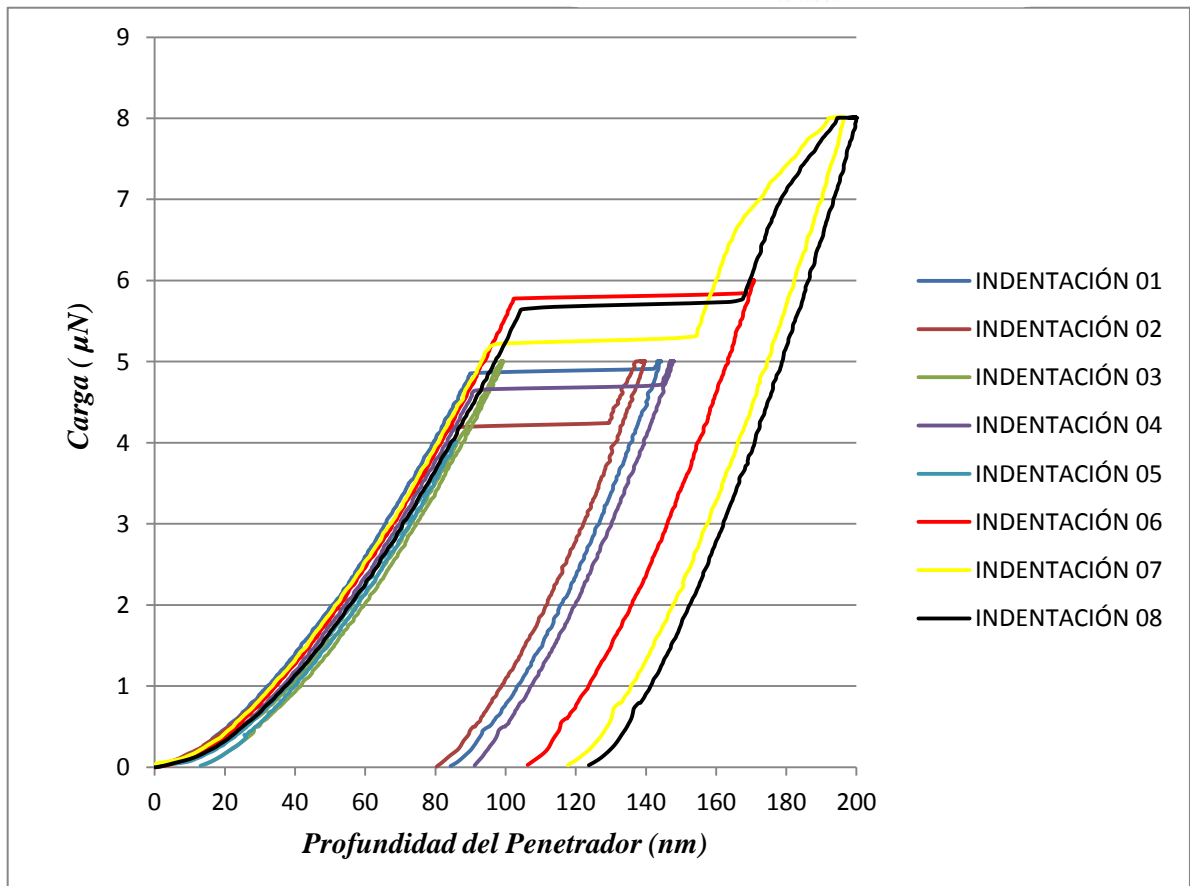
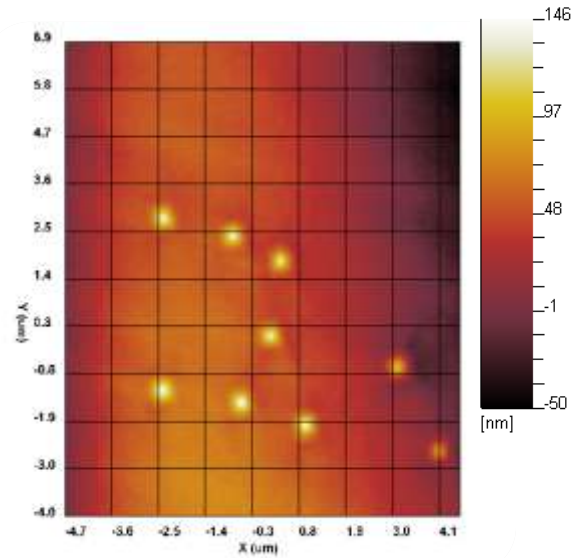


Figura 23. Cabezal del Indentador

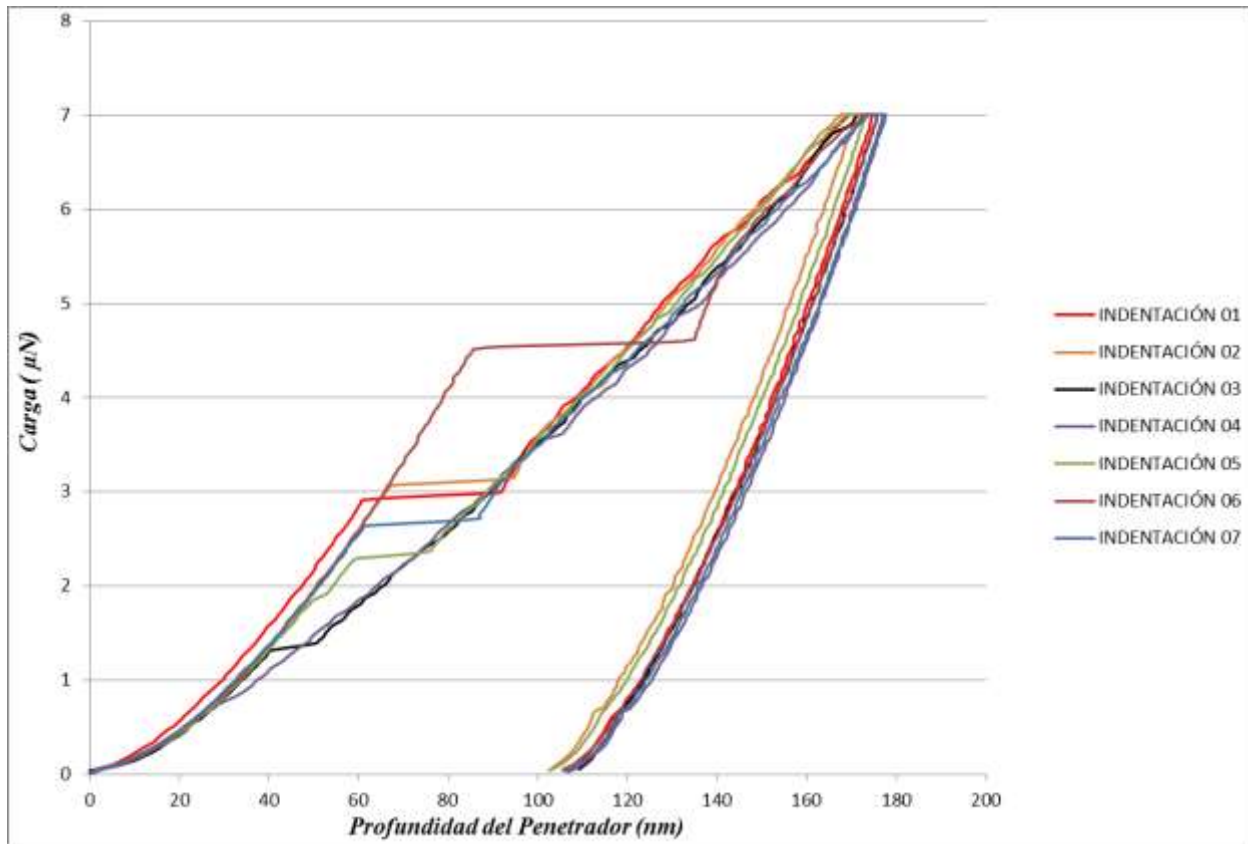
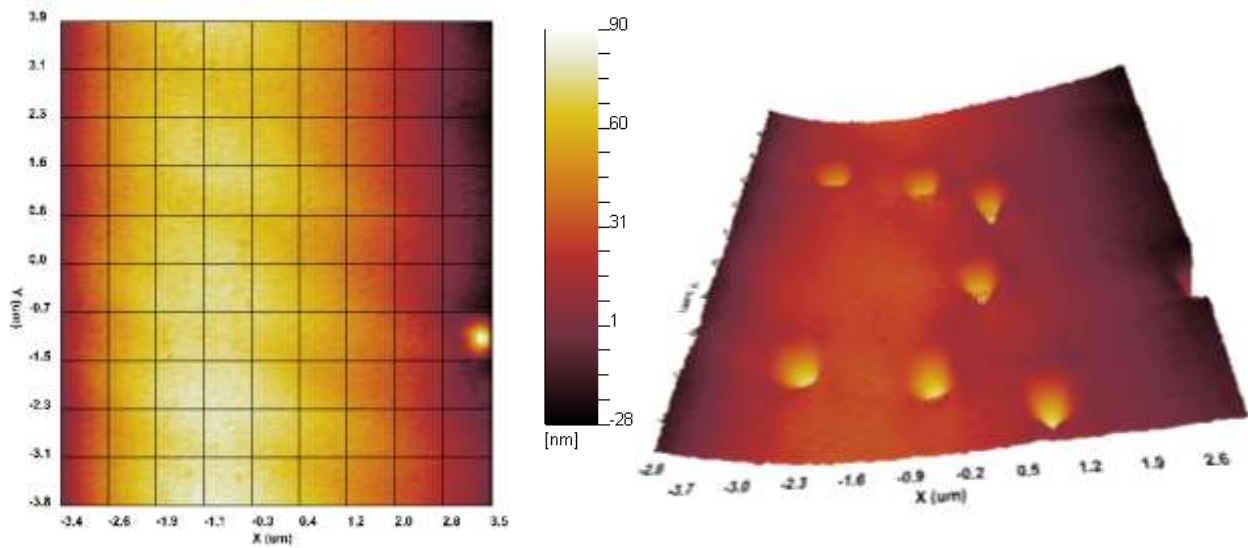
Es necesario calibrar la distancia entre el centro del objetivo del microscopio y la punta del indentador para asegurar que las indentaciones se realizan en el lugar deseado; aún así la precisión en el posicionamiento del indentador respecto de la posición fijada en el microscopio.

Las imágenes reveladas a través del equipo (Agilent Nano Indenter G200), fueron las siguientes:

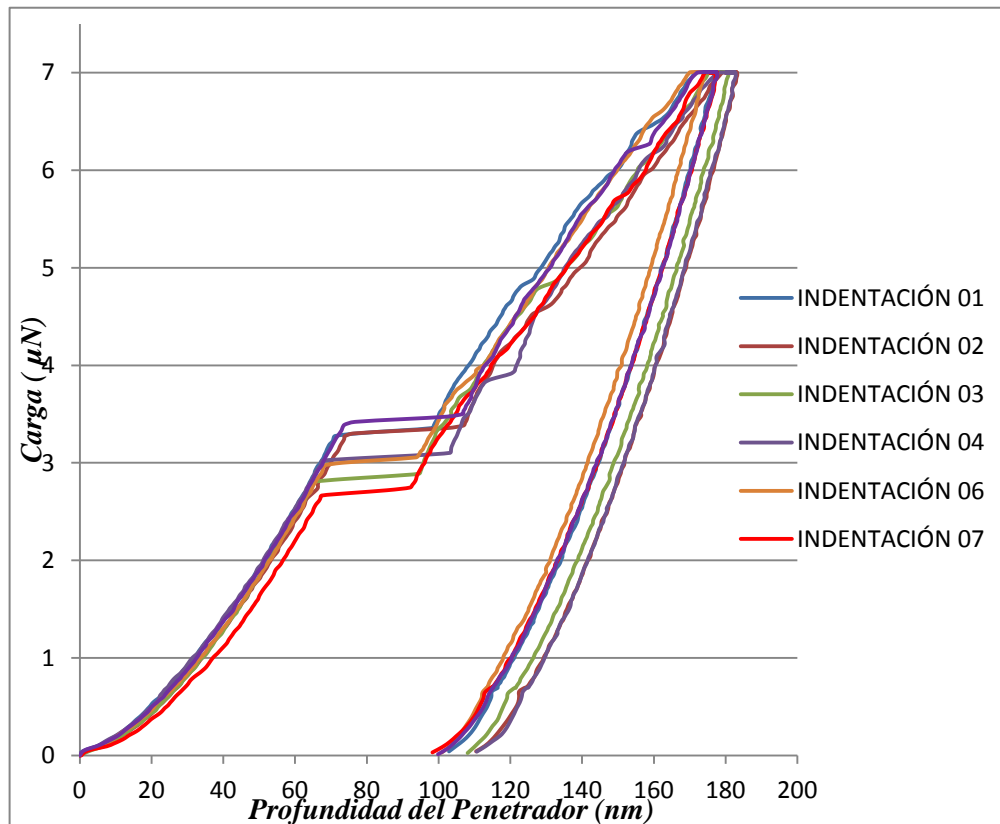
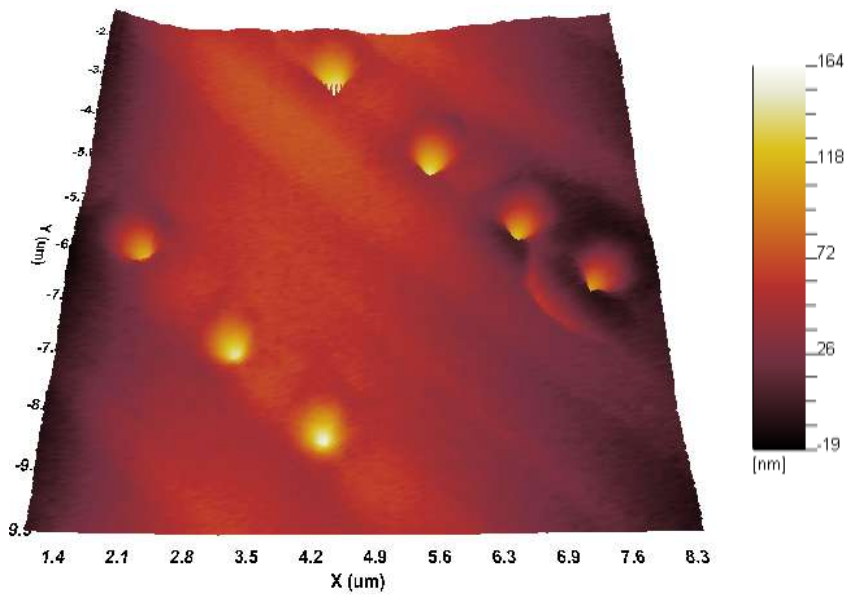
3.2.1 Zona 1



3.2.2 Zona 2

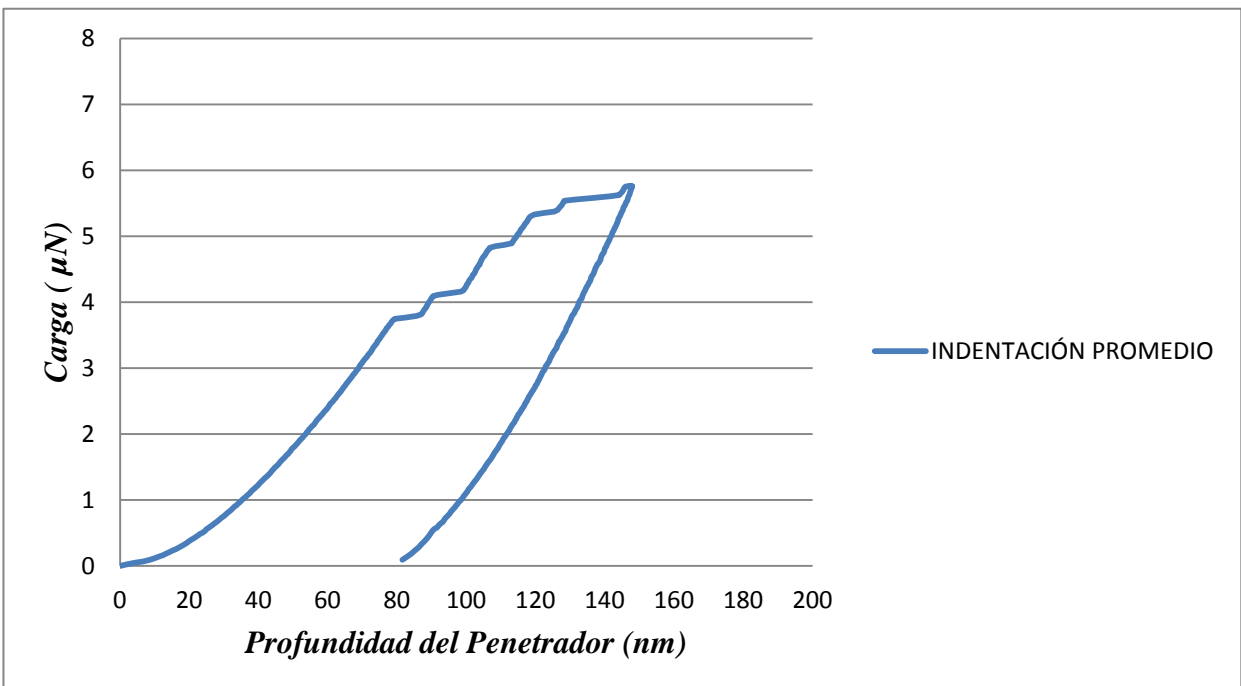
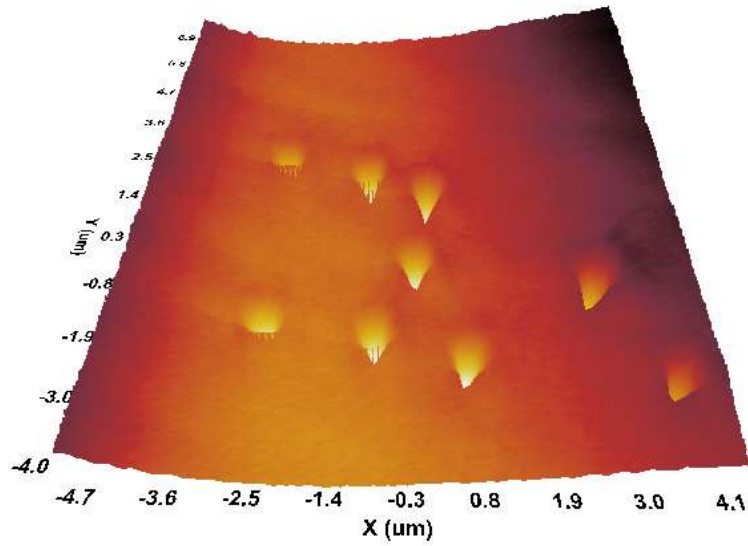


3.2.3 Zona 3

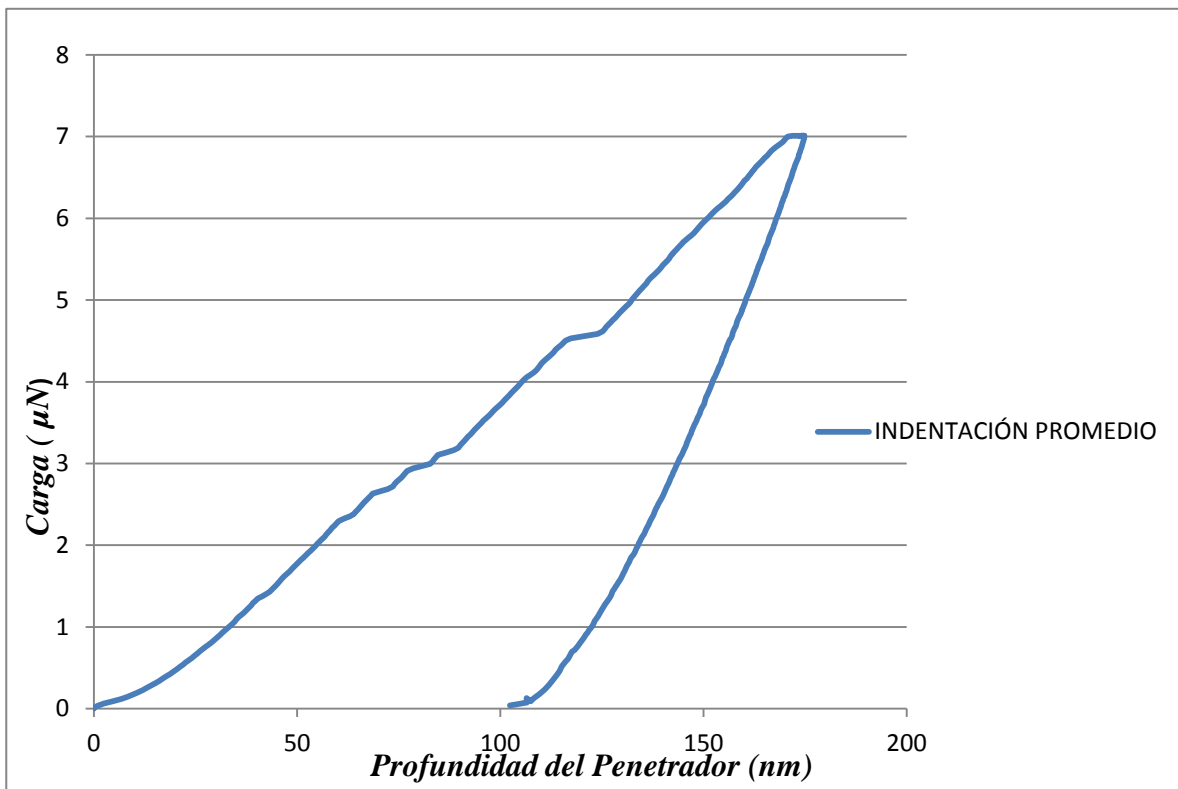
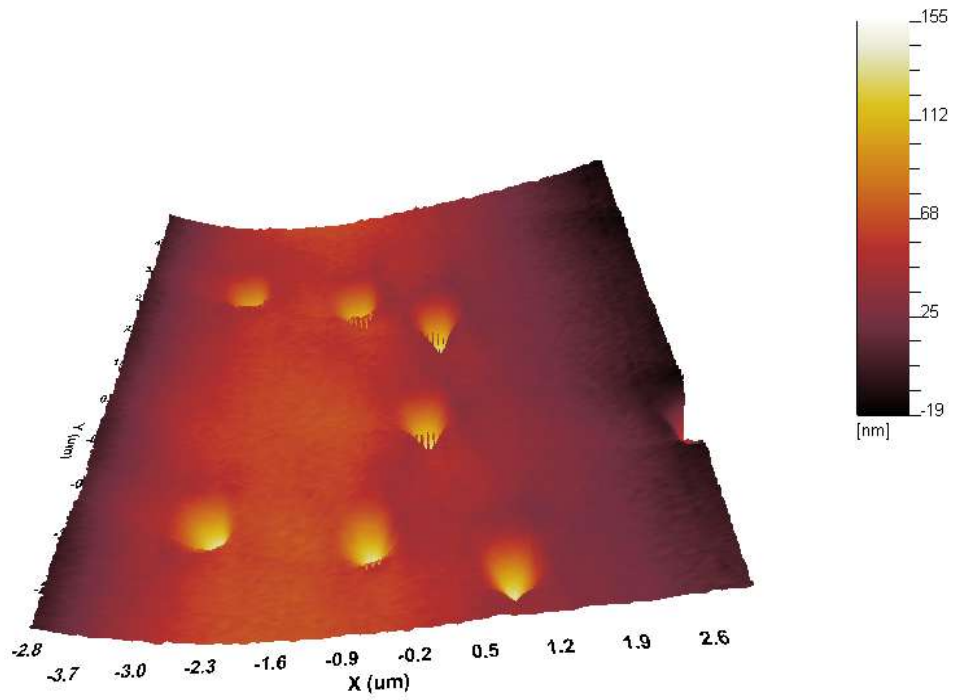


3.3.Promedios de cada Zona

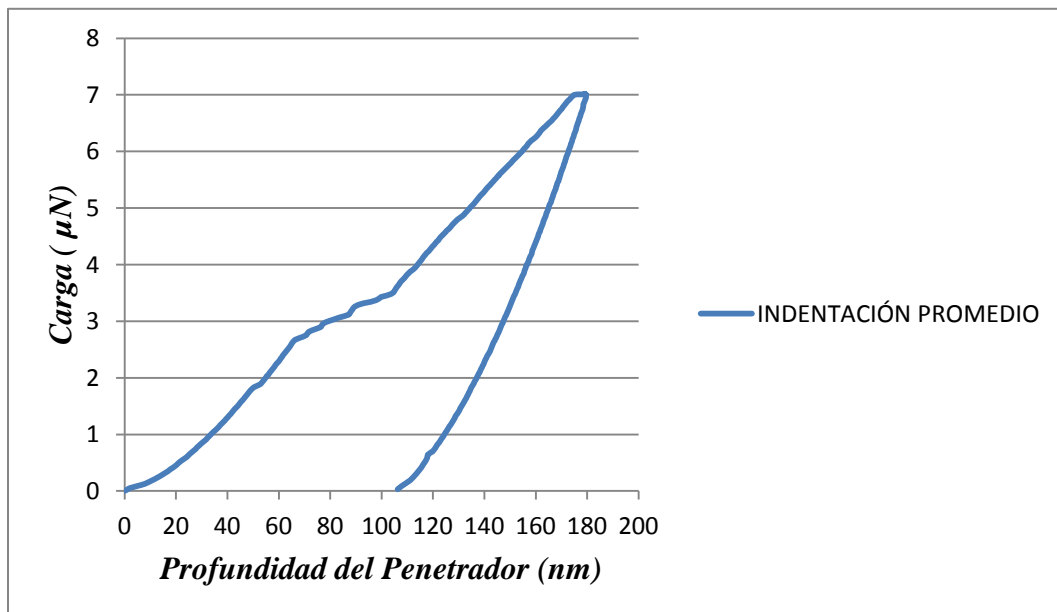
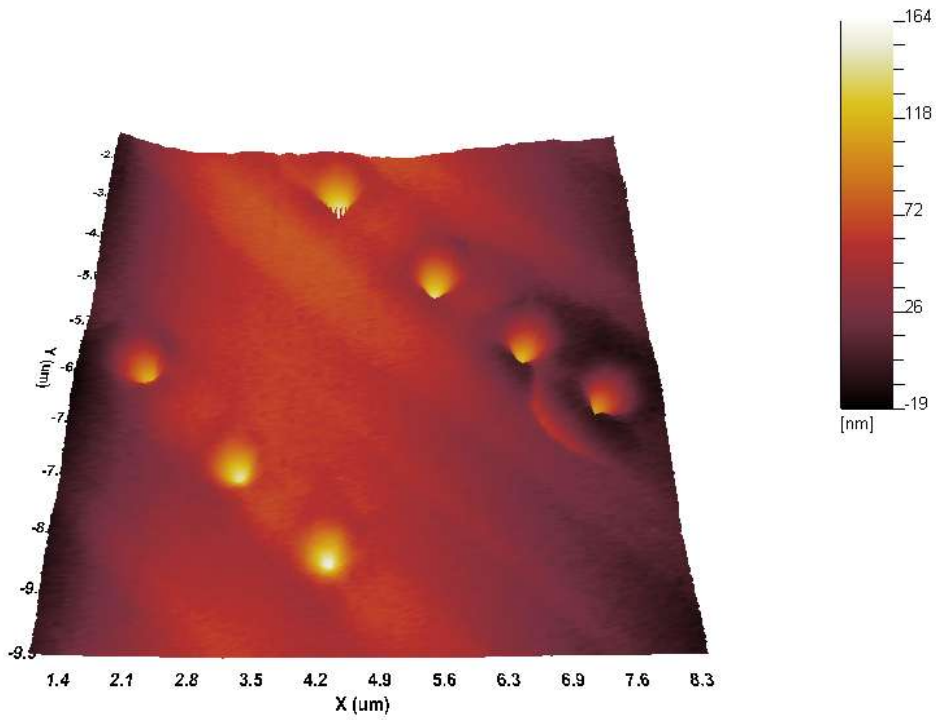
3.3.1. Zona 1



3.3.2 Zona 2



3.3.3. Zona 3



IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En estos cristales se llevaron a cabo los ensayos de indentación los que se presentan en las siguientes secciones (figura 24)

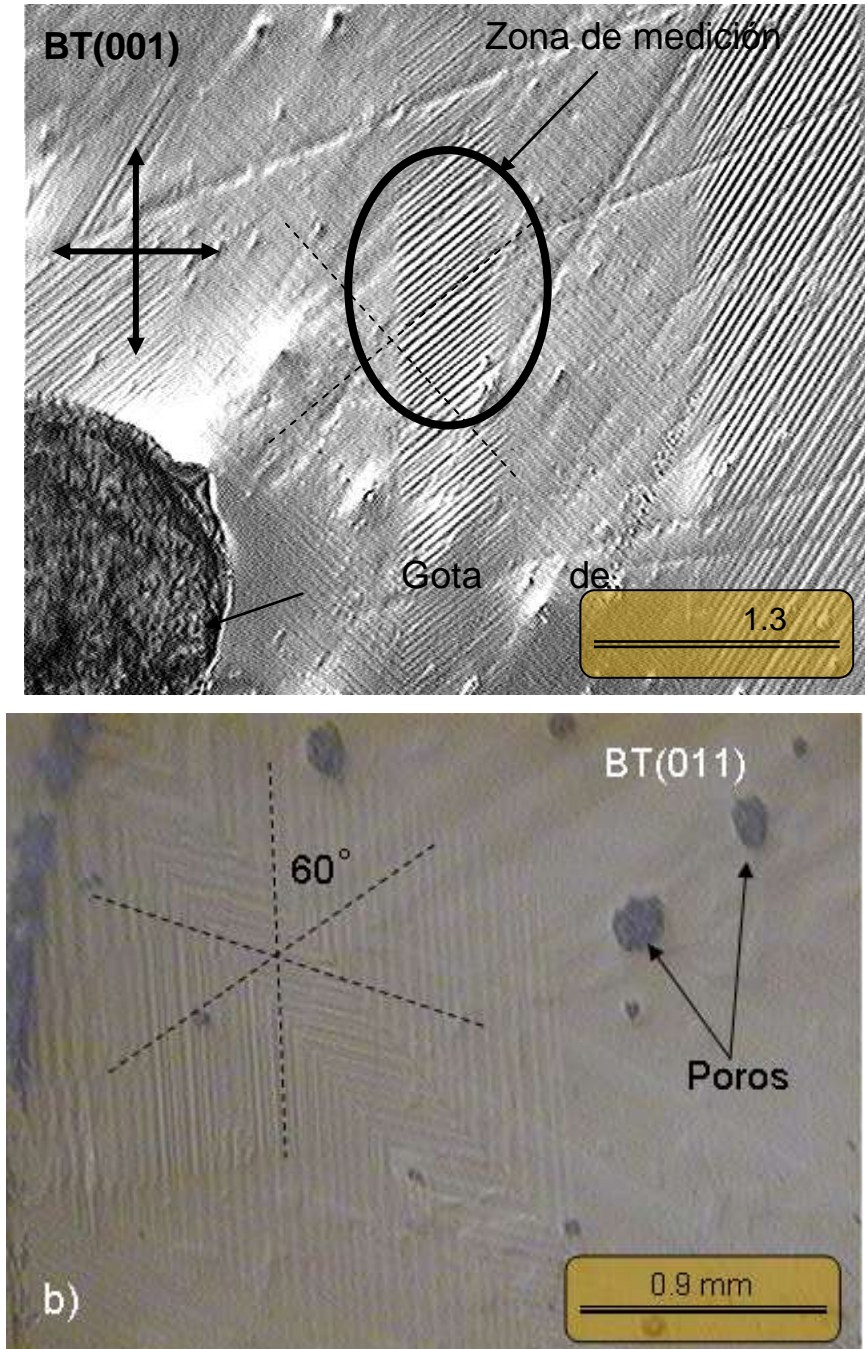


Figura 24. a) Monocristal de BaTiO₃ en la dirección cristalográfica de planos (001) y b) en la dirección (110)

En esas micrografías se pueden observar las paredes de los dominios, que se revelaron mediante el proceso de pulido mecanoquímico. En esa misma imagen se realizó un análisis estereográfico con las paredes de dominios. Por ejemplo, de la (figura 25) a se observa que las paredes de dominio se encuentran formando ángulos de 90° , entre sí. Este tipo de relaciones de ángulos entre paredes de dominios define de manera natural la dirección cristalográfica de planos $\{001\}$. En el caso de la micrografía de la (figura 25) b) se observan relaciones de ángulos de 60° entre las paredes de dominios, las cuales de manera similar define la dirección cristalográfica de planos $\{110\}$.

A partir de las superficies con orientaciones cristalográficas conocidas, se tomaron las imágenes de topografía por microscopía de fuerza atómica para la elección de la zona en los granos gigantes para el estudio subsecuente de las propiedades mecánicas, tal y como se muestra en la (figura 25)

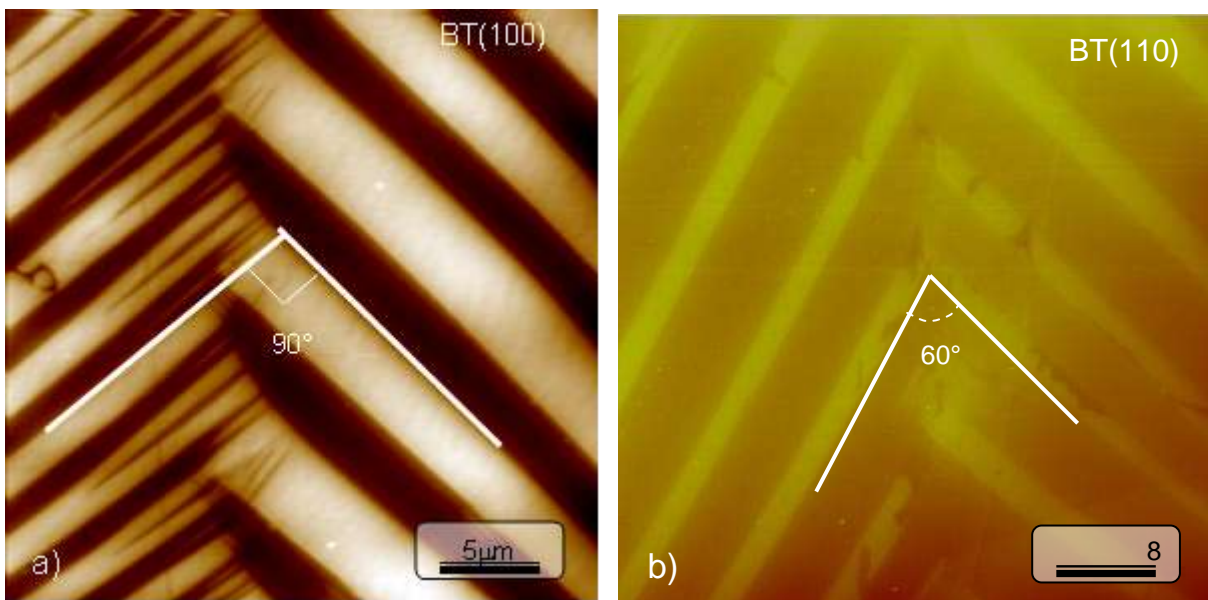


Figura 25. Imágenes del AFM de la topografía (señal de defección), de los monocristales de BaTiO₃: a) con orientación en la dirección cristalográfica de planos (100) y b) en la dirección cristalográfica de planos (110)

A partir de estas micrografías se puede observar la diferencia que existe en cada uno de los cristales de la orientación cristalográfica, a partir de los ángulos que forman las paredes de los dominios de 90 y 60 grados para los planos {001} y {110}, respectivamente.

En el caso del monocristal de $BaTiO_3$ orientado en la dirección del plano (001) las curvas carga-penetración se muestran en la (figura 26). Por ejemplo en la (figura 26) a) se muestra las curvas $P-h$ de los ensayos de indentación realizados en los dominios con vectores de polarización perpendicular al plano (001), y en la (figura 26) b), las curvas $P-h$ en los dominios con vectores de polarización paralelos al plano (001).

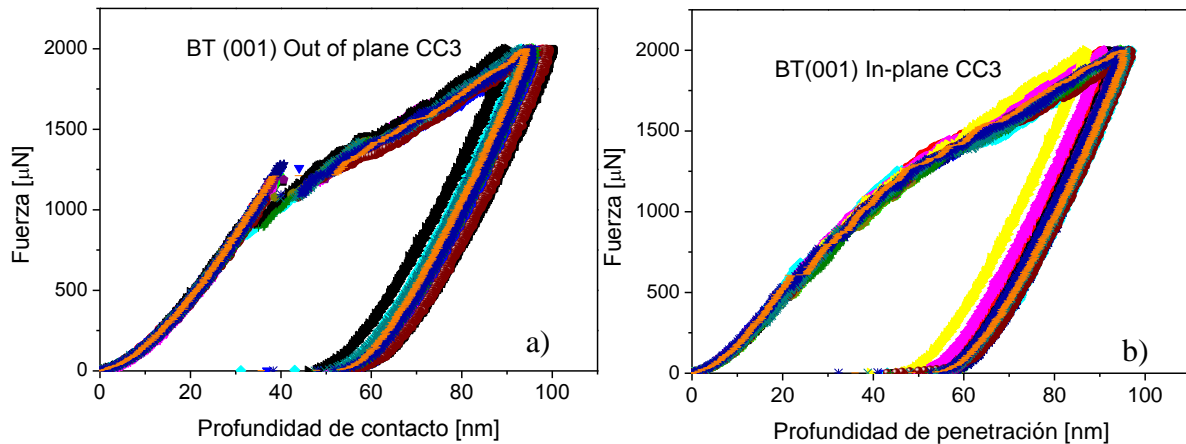


Figura 26. Curvas carga-profundidad de penetración para el monocristal $BaTiO_3$ orientado en la dirección (001); a) indentaciones en dominios perpendiculares al plano y b) en los dominios paralelos al plano.

Los resultados de módulos de elasticidad del monocristal {001} de $BaTiO_3$ para los dominios perpendicular y paralelo al plano se muestran en la Tabla 2.

$BaTiO_3$ (001)		BK1	CC3	BK2
Módulo de elasticidad reducido (GPa)	Perpendiculares	174 ± 0.3	175 ± 0.5	173 ± 0.2
	Paralelos	183 ± 0.5	181 ± 0.6	182 ± 0.5

Tabla 2. Módulos de elasticidad reducidos para el $BaTiO_3$ obtenidos por método de Oliver y Pharr

Estos resultados son importantes porque proporcionan una evidencia directa cuantitativa del comportamiento anisotrópico del módulo de elasticidad asociado con dominios. En el caso de titanato de bario, el comportamiento anisotrópico del módulo elástico de dominios es de aproximadamente el 5% con respecto al valor total del módulo de elasticidad.

Hasta aquí se ha discutido el comportamiento anisotrópico de las propiedades mecánicas de cerámicos ferroeléctricos en el régimen elástico.

4.1 Efecto del Tamaño de Indentación (ISE) en Monocristales de $BaTiO_3$

Otro aspecto de estos fenómenos de ferroelasticidad es el que está asociado a la anisotropía proveniente de volúmenes homogéneos del material (dominios). Para ello, se determinó el ISE para el monocristal $BaTiO_3$ orientado en el plano (001), en los dominios con vectores de polarización que se encuentran perpendiculares al plano (dominio tipo c) y los dominios con vectores de polarización paralelos al plano (dominio tipo a). En la (figura 27) se muestra las curvas de esfuerzo- deformación en indentación para los dominios en BT (001) perpendicular al plano y BT (001) en el plano. En esas gráficas se observan nuevamente tres regímenes de deformación, claramente definidos, que son la región elástica antes de la discontinuidad de la curva (pop-in), la transición elasto-plástica (pop-in), y el comportamiento puramente plástico donde P_m es prácticamente constante ($H=P_m$).

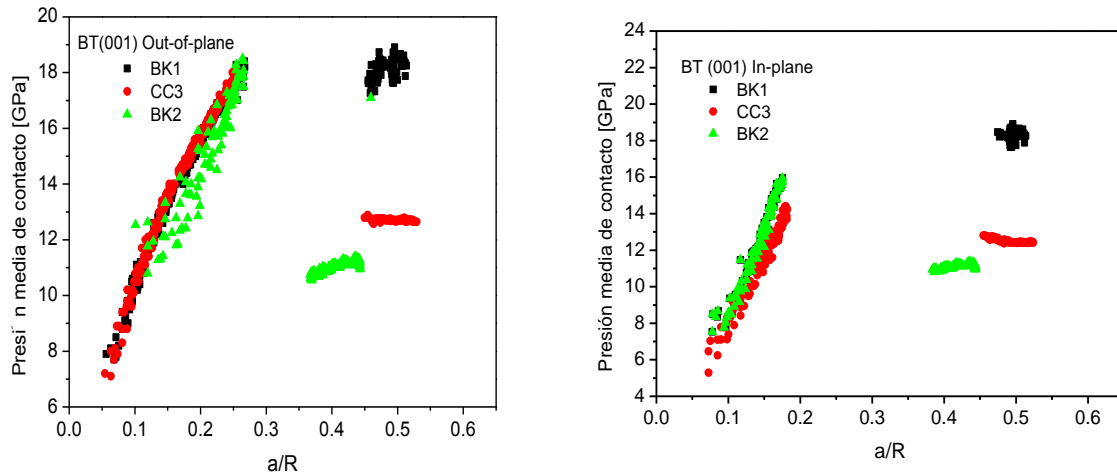


Figura 27. Curvas de esfuerzo deformación en indentación de $BaTiO_3$; a) BT (001) perpendicular al plano y b) BT (001) en el plano

Los valores de dureza aplicando el método de Oliver y Pharr [Oliver 1992] y de los radios residuales para los dominios y perpendiculares al plano y en el plano del $BaTiO_3$ se presentan en la Tabla 3. Estos valores se determinaron aplicando el mismo procedimiento que se utilizó en caso del ISE en PZT, como se han descrito anteriormente.

$BaTiO_3$ (001)		BK1	CC3	BK2
Radio de curvatura R (nm)		160 ± 5	426 ± 8	826 ± 5
Radio residual R_r (nm)	perpendicular al plano	260 ± 48	560 ± 23	1721 ± 207
	en el plano	235 ± 36	539 ± 25	1618 ± 78
Dureza H (GPa)	perpendicular al plano	16.7 ± 0.4	13.2 ± 0.2	10.9 ± 0.2
	en el plano	17.7 ± 0.8	13.4 ± 0.5	11.52 ± 0.3

Tabla 3. Valores de los radios de curvatura y residuales, así como las durezas para los dominios perpendiculares al plano y en el plano del $BaTiO_3$ (001)

De estos resultados se puede observar que la dureza en los dominios “en el plano” es mayor comparado con los dominios “perpendiculares al plano” para cada indentador. Por lo tanto el radio residual debe de ser menor en los dominios en el plano justamente como se presentan los valores. Además en el ISE se puede apreciar claramente como los valores de dureza van disminuyendo conforme aumenta el radio de curvatura de cada indentador. Los valores de dureza contra el radio residual determinados de los ensayos con cada indentador, se grafican para aplicar el modelo ISE desarrollado por Swadener [Swadener 2002], para los dominios perpendiculares al plano y en el plano como se muestra en la (figura 28), donde se puede observar el ISE sin ambigüedad.

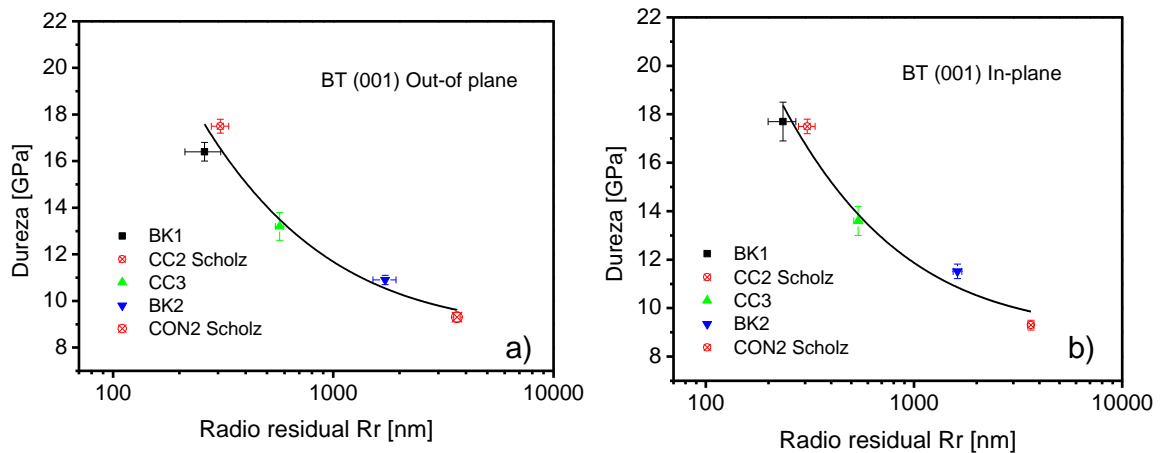


Figura 28. Graficas de la dureza en función del radio residual en donde se aplica el modelo ISE de Swadener en $BaTiO_3$: a) BT (001) perpendicular al plano y b) BT (001) en el plano

En la gráfica anterior se están incluyendo dos puntos experimentales obtenidos de las literaturas correspondientes para los indentadores CC2 y CON2 [Scholz 2006], mismas que muestran una correlación casi perfecta con los valores obtenidos en el presente trabajo. Es importante mencionar que esos datos reportados en la literatura no se hicieron específicamente sobre dominios particulares, pero si en monocristales de $BaTiO_3$ con orientación en un plano de la familia {001} y por lo tanto fueron usados indistintamente en ambas gráficas. Con todos esos datos, se calculó el ISE en los dominios perpendiculares al plano y en el plano del en $BaTiO_3$ orientado en la dirección del plano (001).

Los valores de la dureza macroscópica H_0 y el parámetro de longitud escala R^* para los dominios perpendiculares al plano y en el plano se calcularon nuevamente con el modelo de Swadener. Los resultados se muestran en la, donde se observa que la Tabla 4 diferencia en los valores de dureza y el parámetro de escala de dominios a y c . Esta diferencia es una clara evidencia de la anisotropía de los dominios en un monocristal de $BaTiO_3$.

Monocristal de $BaTiO_3(001)$	Dureza macroscópica H_0 [GPa]	Parámetro de longitud de escala R^* , [nm]
Dominio perpendicular al plano	9.0 ± 0.5	800 ± 25
Dominio en el plano	9.96 ± 0.3	536 ± 17

Tabla 4. Resultados de los parámetros de la dureza macroscópica y parámetro escala arrojados por modelo ISE de Swadener para en $BaTiO_3$ de los dominios perpendicular al plano y en el plano respectivamente

Una vez conocidos los valores de H_0 y R^* es posible calcular la densidad estadística de dislocaciones almacenada ρ_s , usando la ecuación $W_E = \frac{\varepsilon^* dP_0^2 V}{t}$ y calculando la constante del módulo elástico en corte $G = E/2(1+\nu)$.

Los módulos de elasticidad que se determinaron fueron 180 y 190 GPa, para BT (001) perpendicular al plano y en el plano respectivamente (con una razón de Poisson de $\nu=0.35$ y las propiedades del indentador $E_i=1140$ GPa, $\nu_i=0.07$), tomando $\alpha=0.5$ y el factor de Nye de 2. Los valores de la densidad estadística de dislocaciones para los dominios perpendicular al plano y en el plano fueron $\rho_s=2.31 \times 10^3$ $1/\mu m^2$ y $\rho_s=4.68 \times 10^3$ $1/\mu m^2$, respectivamente. Los vectores de Burgers se determinaron usando $b = \bar{r}/R^* \rho_s$, cuyos valores son 1 nm para BT (001) perpendicular al plano y 0.73 nm para BT (001) en el plano en la dirección $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. Para fines de visualización de la dirección del vector de

Burgers (figura 29) se muestra en el esquema siguiente, donde podemos apreciar el plano y la dirección donde ocurre las dislocaciones a causa de la deformación plástica.

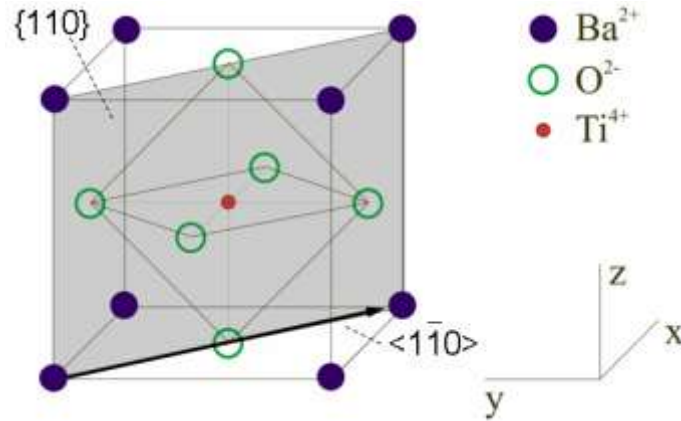


Figura 29. Celda unidad del BaTiO₃ donde se muestra la dirección del vector de Burgers

Con estos resultados se pueden proponer métodos de análisis para la determinación de los mecanismos de las primeras etapas de deformación plástica que incluya la formación de dislocaciones y maclado por redireccionamiento de dominios en BaTiO₃, por que se conoce la orientación cristalina y datos cuantitativos de deformación plástica asociados a dominios. En la siguiente sección se presentan resultados relacionados con esos mecanismos de deformación plástica en ese material.

V.- CONCLUSIONES

Las mejores propiedades nanomecánicas de dureza y módulo de elasticidad se obtuvieron en la dirección cristalográfica (110) respecto a la dirección cristalográfica (001) de la configuración tridimensional de dominios. La dureza en la dirección perpendicular al plano (dominio tipo c) y paralelo al plano (dominio tipo a) de la dirección cristalográfica (110) fue de $H=16.7 \pm 0.4$ GPa y $H=17.7 \pm 0.8$ respectivamente. Mientras que el módulo elástico fue de $E=177 \pm 0.5$ GPa en la dirección perpendicular al plano (dominio tipo c) y paralelo al plano (dominio tipo a) $E=186 \pm 0.8$ GPa. La dureza y el módulo de elasticidad en los dominios tipo a o paralelos al plano fueron mayores que en los dominios tipo c o perpendiculares al plano. Esto es una evidencia de la existencia de la anisotropía de las propiedades mecánicas evaluadas por nanoindentación en el material ferroeléctrico BaTiO₃.

VI. BIBLIOGRAFÍA

- [Arlt 1980] G. Arlt, P. Sasko, "Domain Configuration and Equilibrium Size of Domains in BaTiO₃ Ceramics", J. Appl. Phys. 51 [9], 4959-4960 (1980).
- [Arsenlis 199] A. Arsenlis and D.M. Parks, "Crystallographic aspect of geometrically necessary and statistical stored dislocation density," Acta Mater., 47, 1597 (1999).
- [Bhushan1999] Bhushan B. Handbook of micro/nanotribology. 2nd ed. Boca Raton (FL): CRC Press, 1999.
- [Boussinesq 1985] J. Boussinesq. Application Des Potentiels `A L'`Etude De L'`Equilibre Et Du Mouvement Des Solides `Elastiques. Gauthier-Villars, París, Francia, (1885).
- [Bulychev] Bulychev SI, Alekhin VP, ShorshorovMKh, Ternovskii AP, Shnyrev GD. Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram. Zavod Lab 1975;41:1137– 40.
- [Brzozowski, 2000] BRZOZOWSKI, E., CASTRO, M.S. Síntesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. J. Eur. Ceram. Soc, Vol. 20 23472351,2000.
- [Clark 1995] Ma. Q., Clark, D. R., Size dependent hardness in silver single crystals. J. Mater. Res. 10, 853–863 (1995).
- [Coo 1957] Microstructure of Barium Titanate Ceramics, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 40, 6 (1957).
- [Dieter 1961] G. E. Dieter, "Jr. Mechanical Metallurgy" McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1961.
- [Ennio 1967] Ennio Fatuzzo and Walter J. Merz "Ferroelectricity" North-Holland Publishing Company-Amsterdam 1967.
- [Eng. 1999] L. M. Eng, H.-J. Guentherodt, G.A. Schneider, U. Koepke, and J. Muñoz Saldaña, "Nanoscale Reconstruction of Surface Crystallography from Three-Dimensional Polarization Distribution in Ferroelectric Barium–Titanate Ceramics", Appl. Phys. Lett. 74 [2], 233-35 (1999).
- [Felten 2004] F. Felten and G. A. Schneider, J. Muñoz Saldaña S. V. Kalinin J. Appl. Phys. (96) 2004.

- [Fischer 2004] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer-Verlag New York, CLL (2004).
- [Froelich 1977] P. Froelich, P. Grau and W. Grellmann, *Phys. Status Solidi* 42 (1977) 79.
- [Hennings 1987] Hennings, D. E., Janssen, R. J. and Reynen, P. J. L., Control of liquid-phase-enhanced discontinuous grain growth in bariumtitanate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70, 23.
- [Hoffman 1953] Hoffman, O., y G. Sachs: "Introduction to the Theory of Plasticity for Engineers" Pág, 118, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1953.
- [Johnson 1985] K. L. Johnson. *Contact Mechanics*. Cambridge University Press, Londres, Reino Unido, (1985).
- [Kingery 1976] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed. John Wiley, New York (1976).
- [Kim 1997] Kim, D. Y., Yoo, Y. S., Kang, M. K., Han, J. H. and Kim, H., Fabrication of BaTiO₃ single crystals by using the exaggerated grain growth method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17, 1725.
- [Kingery 1976] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed. John Wiley, New York (1976).
- [Kolleck 2000] A. Kolleck, G.A. Schneider, F. Meschke, "R-Curve Behavior of BaTiO₃- and PZT-Ceramics under the Influence of an Electric Field Applied Parallel to the Crack Front", *Acta Mater.* 48, 4099 (2000)
- [Kulcsar 1957] F. Kulcsar, "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 [13] 13 (1956).
- [Lawn 1975] B. R. Lawn y R. Wilshaw. "Review. indentation fracture: Principles and applications," *J. Mater. Sci.*, 10(6):1049–1081, 1975.
- [Lawn 1998] B. R. Lawn, A.G. Evans, D.B, Marshall. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (8) 1977–94, (1998).
- [Mott 1956] Mott, B. W., "Micro-indentation hardness testing," London: Butterworths, (1956).
- [Mullier 1998] Mullier, B., Gezielt Gesteuertes Riesenkorngwachstum in SiO₂-Lokaldotierter BaTiO₃-Keramik. Diploma thesis, Technical University Hamburg-Harburg, Hamburg, FRG, 1998.

- [Muños 2000] J. Muñoz-Saldaña, L. M. Eng, G.A.Schneider, “Microscopía de Barrido de Fuerzas Piezoeléctricas para la Evaluación Directa de Dominios en Materiales Ferroeléctricos de BaTiO₃”, Ciencia UANL 3 [4] 389 (2000).
- [Muños 2002] J. Muñoz-Saldaña, B. Mullier, G.A. Schneider “Preparation of BaTiO₃ Single Crystals by Using the Modified SiO₂-Exaggerated Grain Growth Method” J. Eur. Ceram.Soc 22[5], 681-688 (2002).
- [Muños 2003] J. Muñoz Saldaña and G.A.Schneider “Feroelectric Domains in coarse grained PZT Ceramics characterized by Scanning Force Microscopy” J. Matt. Res. (2003).
- [Nix 1998]W. D. Nix and H. Gao “Nanoindentation size effects in crystalline materials” J. Mech. Phys. Solids., 46, 411–425 (1998).
- [Oliver 1992] W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7(6), 1564 (1992).
- [Oliver 2004] Oliver W C and Pharr G M 2004 *J. Mater. Res.* **19** 3–20
- [Oliver 1992]W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res. 7(6), 1564 (1992)
- [Pharr 1998]Pharr GM. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. Mater SciEng, A 1998;253: 151– 9.
- [Pethica] Pethica JB, Hutchings R, Oliver WC. Hardness measurement at penetration depths as small as 20 nm. PhilosMag A 1983;48:593–606.
- [Uchino 2000] K. Uchino, “Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, Inc.,” (2000).
- [Uchino 2000, Fatuzzo, etc al.,1967] 2K. Uchino, “Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, Inc.,” (2000). Ennio Fatuzzo and Walter J. Merz “Ferroelectricity” North-Holland Publishing Componay Amsterdam (1967). 4G. Arlt, D. Hennings, and G. de With, “Dielectric Properties of Fine-Grained Barium Titanate Ceramics,” J. Appl. Phys., 58 [4] 1619–25 (1985).
- [Salje 1990] E. K. H. Salje, Phase Transitions in Ferroelastic and Co-elastic Crystals, Cambridge University Press, Cambridge, 71 (1990).
- [Schneider 2005]G. A. Schneider, Manual de prácticas experimento #7, Universidad técnica de Harburg-Hamburgo (2005).
- [Scholz 2006] Scholz T, Muñoz Saldaña J, Swain M V, and Schneider G A 2006 Appl. Phys. Lett. 88 091908.
- [Shirane 1993] SHIRANE, J. Ferroelectric Crystals. Dover Edition, 1993.

- [Sneddon 1951] I. N. Sneddon. Fourier Transforms. McGraw-Hill, New York, EEUU, 1a edición, Chp. 9 y 10 (1951).
- [Stelmashenko 1993] Stelmashenko, N.A., Walls, M.G., Brown, L.M., Milman, Y.V., Microindentation on W and Mo oriented single crystals: an STM study. Acta Metall. Mater. 41, 2855–2865 (1993).
- [Swadener 2002] J. Swadener, E.P. George, G.M. Pharr, “The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes,” J. Mech. Phys. Solids., 50, 681 (2002).
- [Tabor 1951] D. Tabor. The hardness of metals. Oxford University Press, Londres Reino Unido 1a Edición, (1951).
- [Timoshenko 1975] S. Timoshenko y J.N. Goodier. Teoría de La Elasticidad. Urmo, Bilbao, España, 2a edición, (1975).