

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

**ESTUDIO DE FENÓMENOS DE FERROELASTICIDAD EN
SISTEMAS DE DOMINIOS 90°a-c EN MONOCRISTALES DE
BaTiO₃**



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y
DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL
INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL**

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

**TESIS QUE PRESENTA LA
LICENCIADA EN FÍSICA
CAROLINA JANANI DILIEGROS GODINES**

**PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE MATERIALES**

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Juan Muñoz Saldaña

Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán

SANTIAGO DE QUERÉTARO

DICIEMBRE 2010

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

CLASIF.: IA404.2 C55 2010
ADQUIS.: 551.171
FECHA: 18-Agosto 2011
PROCED.: Don. 2011
\$

18-174512-1001

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco a mis padres y hermanos, por el apoyo incondicional que siempre me han otorgado.
- Al Dr. Juan Muñoz Saldaña y el Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, mis asesores, por darme esta gran oportunidad, guiarme y mantenerme motivada por instruirme en el trabajo científico, por el respeto y la amistad.
- A todo el personal académico y compañeros del CINVESTAV por su aportación, ya que contribuyeron en este proyecto de tesis.
- Al CINVESTAV por albergarme durante mi formación como maestra en ciencias.
- A Francisco quien con su apoyo y comprensión incondicional me motivo a seguir adelante.
- Gracias al CONACyT por el apoyo que me otorgó durante el programa de posgrado.
- Al Dr. Tahir Cagin por recibirme en su grupo de trabajo durante mi estancia de investigación en Texas A&M University.
- A mis compañeros del grupo de cerámicos en especial al Dr. David Torres por su aportación científica para la conclusión de este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	i
ÍNDICE DE CONTENIDOS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS.....	5
2.1. Objetivo General.....	5
2.2. Objetivos Particulares.....	5
3. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO	7
3.1. Titanato de bario (BaTiO_3).....	7
3.2. Ferroelasticidad en BaTiO_3	8
3.3. Dominios ferroeléctricos	9
3.4. Crecimiento exagerado de grano	13
3.5. Fundamentos de propiedades mecánicas por nanoindentación	14
3.5.1. Propiedades mecánicas por nanoindentación	14
3.5.2. Contacto elástico por teoría de Hertz	18
3.6. Microscopía de fuerza por piezorespuesta (PFM)	19
3.6.1. PFM en sistema nanoscope IV dimension 3100	20
3.7. Antecedentes de propiedades mecánicas por nanoindentación y estudios de redireccionamiento de dominios por PFM en titanato de bario .	23
3.8. Teoría de plasticidad aplicada para la simulación MEF	29
3.8.1. Ley constitutiva aplicada en la simulación MEF de la nanoindentación con comportamiento ferroelástico	29
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
4.1. Pulido de Cristales de BaTiO_3	31

4.2. Identificación de Dominios en la superficie del BaTiO ₃ por microscopía óptica	31
4.3. Identificación de Dominios Ferroeléctricos	32
4.3.1. Análisis estereográfico	32
4.3.2. Identificación de los tipos de dominio	34
4.3.3. Identificación del ángulo entre dominios a y c.....	34
4.3.4. Determinación de la orientación del vector de polarización por PFM	36
4.3.5. Comportamiento del cantilever de PFM frente a dominios "out of plane" e "in plane"	37
4.4. Nanoindentación en un monocristal de BaTiO ₃	38
4.4.1. Calibración del Nanoindentador.....	38
4.4.2. Análisis de datos de nanoindentación en BaTiO ₃	39
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	43
5.1. Identificación del arreglo de dominios 90°-ac en un monocristal de BaTiO ₃	43
5.1.1. Identificación por microscopía óptica	43
5.1.2. Información obtenida por imágenes de topografía en AFM	46
5.1.3. Identificación de dominios por PFM en modo de torsión	48
5.1.4. Identificación de dominios por PFM en modo de deflexión.....	53
5.1.5. Análisis de la zona de dominios 90°-ac a estudiar por AFM y PFM en modo de topografía, torsión y deflexión.....	57
5.2. Nanoindentación sobre configuración de dominios 90°-ac en monocristal de BaTiO ₃	59
5.2.1. Comportamiento del módulo de elasticidad a carga constante.....	59
5.2.2. Comportamiento de la dureza a carga constante	71
5.2.3. Estudio de curvas Esfuerzo vs Deformación (P _m vs a/R).....	72
5.3. Caracterización de huellas de nanoindentación por PFM.....	78

5.4. Estudio del titanato de bario usando dinámica molecular (MD) y teoría funcional de la densidad (DFT).....	81
5.5. Estudio de los fenómenos ferroelásticos presentes en BaTiO ₃ sometido a nanoindentación esferocónica por el método de elementos finitos (MEF)	84
6. CONCLUSIONES	93
7. PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO	96
8. BIBLIOGRAFÍA.....	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura tipo perovskita, propia del BaTiO ₃ . a) Cúbica, b) tetragonal [1].	7
Figura 2. Influencia mecánica de los dominios (a) en un ensayo de compresión (nanoindentación) y (b) en ensayo de tensión.	8
Figura 3. Configuración de dominios para {100} [24].	10
Figura 4. Clasificación de las paredes de dominios en un cubo con distorsión tetragonal.	10
Figura 5. Tipos de dominios que se han observado.....	11
Figura 6. Arreglos típicos de dominios en materiales ferroeléctricos con estructura tetragonal. Las flechas en las paredes de dominio representan la dirección de polarización.....	11
Figura 7. Límite de dominios 90°-ac [1].....	12
Figura 8. Mecanismos de crecimiento exagerado de grano modificado de polvos comerciales, adicionado localmente con óxidos de silicio. a) Proceso de sinterizado del método de crecimiento exagerado de grano, b) crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Ostwald-Ripening [25].	14
Figura 9. Curva carga vs desplazamiento típica en nanoindentación.	15
Figura 10. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico [23].	17
Figura 11. Esquema de contacto entre un indentador rígido y una muestra plana [23].	18
Figura 12. Deformación de la estructura a causa del efecto del campo eléctrico en los dominios tipo a y c,[8].	22
Figura 13. Diagrama de bloques representando el método de barrido de fuerzas piezoeléctricas [8].	23
Figura 14. Micrografía por PFM de un ensayo de nanoindentación realizado sobre BaTiO ₃ (001) [31].	24
Figura 15. a) Radio de indentador vs penetración de contacto calibrado con sílice fundida y zafiro, b) efecto del tamaño de indentación en BaTiO ₃ [29].	25
Figura 16. a) Contraste de imagen por TEM de una indentación realizada a 11mN en el cristal de BaTiO ₃ orientado en la dirección {001}, b) el ángulo que se forma entre la superficie de la muestra y los planos de deformación es aproximadamente 45° [32].	26

Figura 17. Micrografías de AFM de topografía y deflexión de indentaciones a 3 mN, a) y b), y 5 mN, c) y d) [32].	27
Figura 18. Micrografía de topografía por AFM de una indentación realizada a 3.5 mN y 5.2 mN para la orientación (001) a) y (110) b) respectivamente [30].	28
Figura 19. Dibujo esquemático de la deformación observada alrededor de una huella de indentación, b) micrografía de AFM de una nanoindentación realizada a 22mN en la superficie (001) del BaTiO ₃ , c) esquema de la orientación de dominios obtenida de b) [30].	29
Figura 20. Modelo de cedencia y de endurecimiento por deformación, elastoplástico multilíneal [23].	30
Figura 21. Perfil de ataque mecanoquímico en la superficie de Dominios [1].	32
Figura 22. a) Identificación de los planos de la familia (001). b) dirección de polarización para un arreglo típico de dominios [12].	33
Figura 23. Dislocación en el límite 90°-ac del dominio. Donde el ángulo entre las superficies de los dominios es 0.6 [12].	35
Figura 24. Perfil de topografía en el cual se indican la altura y ancho medio [12].	35
Figura 25. Esquema de asociación de contrastes de vectores de polarización obtenidos por PFM con el sentido de los mismos vectores [12].	37
Figura 26. Micrografías por AFM de las vistas (a) isométrica y (b) superior de la punta esferocónica, y el análisis de sección transversal [23].	39
Figura 27. Comportamiento típico de la curva Pm vs a/R en el cual se muestra la zona elástica del material.	40
Figura 28. Configuración espacial de dominios {100} donde se indica la zona de estudio [24].	44
Figura 29. Imagen obtenida por microscopía óptica a un aumento de 100x, en la que se muestra la distribución de dominios revelada en la superficie de BaTiO ₃ posterior al pulido mecanoquímico.	45
Figura 30. Análisis de proyección estereográfica de las paredes de dominio presentes en el monocristal de BaTiO ₃ .	46
Figura 31. Micrografía de topografía obtenida por AFM en modo de contacto de la muestra de BaTiO ₃ , en la cual se observan zonas de dominios 90°-ac (parte superior de la imagen) y 90°-aa (parte inferior de la imagen).	47
Figura 32. Perfiles de topografía de la Figura 31.	48

Figura 33. Deformación de la estructura a causa del efecto piezoeléctrico directo en los dominios tipo a y c,[8].	49
Figura 34. Micrografía de amplitud PFM en modo de torsión de la muestra de BaTiO ₃ , en la cual se ha identificado a la zona 1 para su estudio.....	50
Figura 35. Perfil de amplitud PFM de torsión de la Figura 34.	51
Figura 36. Orientación de los vectores de polarización para la Figura 34, donde el tono claro y oscuro corresponden a vectores "in plane" y el tono medio indica la presencia de vectores "out of plane"[12].	52
Figura 37. Micrografía de amplitud PFM en modo de torsión en donde se ejemplifica la orientación de dominios identificada en la superficie del monocristal de BaTiO ₃	52
Figura 38. Micrografía de amplitud PFM en modo de deflexión de la muestra de BaTiO ₃ , en la cual se ha identificado a la zona 1 para su estudio.....	53
Figura 39. Perfil de amplitud PFM de deflexión de la Figura 38.....	55
Figura 40. Esquema del desplazamiento en la superficie de un dominio c por PFM [27]	55
Figura 41. Micrografía de amplitud PFM de deflexión en el que se ilustra la orientación de los vectores de polarización identificados.....	56
Figura 42. Micrografías de la superficie de BaTiO ₃ en una zona de dominios de 90°-ac, en donde se han identificado la orientación de los vectores de polarización; a) imagen de topografía, b) amplitud PFM de deflexión, c) amplitud PFM de torsión.	57
Figura 43. a) Perfil de la línea seleccionada de la micrografía de topografía obtenida por PFM que se muestra en b), c) imagen en 3D de la micrografía de topografía.....	58
Figura 44. Micrografía de topografía en AFM de una zona de dominios 90°-ac en la cual se observa la matriz de indentación de 4x4 realizada a 8 mN con separación de 5µm.....	60
Figura 45. Evolución del comportamiento elástico al elastoplástico durante el ensayo de indentación número 3 (ubicada a 0.71 µm de la pared 90°-ac) mostrada en la Figura 44.	61
Figura 46. Curva P vs h de la indentación número 11 (2.18 µm de la pared 90°-ac) mostrada en la Figura 44, en el cual se observa que al no dejar huella residual la curva representa un comportamiento puramente elástico.	61

Figura 47. Comportamiento del módulo de elasticidad para una zona de dominios 90°-ac, con ensayos de nanoindentación de carga de 8mN, donde las zonas azules indican indentaciones que no dejaron huella residual.	62
Figura 48. Mapeo de módulo de elasticidad en BaTiO ₃ mostrando una modulada diferencia en dominios a y c, a) topografía en 3D de dominio a y c, b) zona de estudio, c) variación del módulo a lo largo de la línea A-A [28].	64
Figura 49. Vista transversal del BaTiO ₃ , a) representación del volumen de deformación de la indentación número 3, b) representación de la posición de las indentaciones 3, 4 y 11.	65
Figura 50. Perfil del volumen de deformación de las indentaciones a)7. b) 8 y c) 15.	66
Figura 51. Normalización de diversos ensayos de nanoindentación realizados sobre la configuración de dominios 90°-ac.	67
Figura 52. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio c ⁻ de 6µm de ancho.	68
Figura 53. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio c ⁻ de 5.1 µm de ancho.	68
Figura 54. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio c ⁻ de 3.6 µm de ancho.	69
Figura 55. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio a de 2.5 µm de ancho.	70
Figura 56. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio a de 2.4 µm de ancho.	70
Figura 57. Comportamiento de la dureza medida sobre un dominio c ⁻ de 6 µm de ancho.	71
Figura 58. Curvas esfuerzo (P _m) vs deformación (a/R) de indentación para las indentaciones 4, 3 y 11 (realizadas a 1.59 µm, 0.89 µm y 2.28µm, respectivamente, de la pared ac).	73
Figura 59. Curva P _m vs a/R para la indentación realizada a 1.59 µm de la pared 90°-ac, en donde la línea azul claro muestra el ajuste lineal realizado a los puntos experimentales obtenidos dentro del a zona de deformación elástica. .	74
Figura 60. Curva P _m vs a/R para la indentación realizada a 2.28 µm de la pared 90°-ac, en donde la línea roja muestra el ajuste lineal para todo el rango de deformación elástica y la línea azul claro muestra el ajuste lineal realizado los	

primeros puntos obtenidos dentro del a zona de deformación elástica para los cuales el ajuste es perfecto.....	75
Figura 61. Curva P_m vs a/R para la indentación realizada a $0.89 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac, en donde la línea negra muestra el ajuste lineal para todo el rango de deformación elástica y la línea azul claro muestra el ajuste lineal realizado los primeros puntos obtenidos dentro del a zona de deformación elástica para los cuales el ajuste es perfecto.....	76
Figura 62. Tabla comparativa de los valores de error, pendiente, módulo de elasticidad calculado y módulo de elasticidad dado por el equipo, para los ajustes lineales de las indentaciones 3, 4 y 11.	77
Figura 63. Esquema de distribución de cargas presentes en la superficie del material debido al vector de polarización de los dominios.	77
Figura 64. Micrografía de amplitud PFM de una nanoindentación sobre dominio tipo c- realizada a 8mN	79
Figura 65. Zoom de micrografía mostrada en la Figura 64.	80
Figura 66. Zoom de micrografía mostrada en la Figura 64.	81
Figura 67. Esquemas de la orientación de polarización obtenida por MD, a) de ancho de dominio de 56.75 nm , b) de ancho de dominio de 90.80 nm	82
Figura 68. Desplazamiento del ion Ti.....	83
Figura 69. Comportamiento de la energía respecto a la variación del volumen de la celda unitaria del BaTiO_3 . La línea roja es el ajuste a la ecuación de estado Birch-Murnaghan.....	84
Figura 70. Modelo de contacto de la punta esferocónica con la superficie del BaTiO_3 en función del módulo de elasticidad medido experimentalmente.....	85
Figura 71. Corte transversal del modelo de contacto de la punta esferocónica con la superficie del BaTiO_3 en función del módulo de elasticidad medido experimentalmente.....	85
Figura 72. Comparación de propiedades elastoplásticas obtenidas experimentalmente y por MEF.	86
Figura 73. Comparación de los gráficos de carga desplazamiento obtenidos experimentalmente y por MEF; a) y b) indentaciones #7 y #15, respectivamente, realizadas sobre un dominio a; c) y d) indentaciones #2 y #13, respectivamente, realizadas sobre un domino c.	87

Figura 74. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #7, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.	88
Figura 75. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #15, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.	89
Figura 76. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #2, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.	90
Figura 77. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #13, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.	91

RESUMEN

El estudio de dominios y redireccionamiento de dominios en cerámicos monocristalinos de titanato de bario (BaTiO_3) es importante porque ese comportamiento define la mayoría de las propiedades (dieléctricas, piezoeléctricas, mecánicas, etc.) que se aprovechan en la fabricación de dispositivos. La interpretación de los fenómenos ferroelásticos asociados a la estructura de dominios bajo la aplicación de cargas mecánicas externas sigue sin entenderse completamente y por lo tanto sigue siendo un tema de estudio. En el presente trabajo las propiedades mecánicas asociadas a dominios de 90° -ac en un monocristal de BaTiO_3 orientado en la dirección (001) fueron estudiadas por nanoindentación usando una punta de geometría ideal esferocónica. Se encontró que el módulo de elasticidad (E) y la dureza (H) presentan un gradiente a través de dominios a y c dependiendo del tipo de pared con el que interactúa el volumen de deformación de la indentación. Por ejemplo, en ensayos realizados sobre la pared de dominio 90° -ca los valores de E y H son de 290 GPa y 17.73 GPa, para ensayos de nanoindentación realizados sobre la pared de dominio 90° -ac muestran valores de 160 GPa y 10.20 GPa, respectivamente. En este último tipo de ensayos se observaron características de la curva de indentación que pueden ser asociados al redireccionamiento de dominios que fueron confirmados por imágenes de piezorespuesta con el AFM. Se proponen dos mecanismos para explicar la variación de las propiedades mecánicas y ferroelásticas. El primero involucra la proporción volumétrica afectada de dominios a y c en cada ensayo de indentación. El segundo mecanismo se asocia a la distribución de cargas de polarización en la superficie de dominios y paredes de dominios. Un caso particular sucede cuando aun cuando la carga en el volumen del cristal es cero, en la superficie de la pared de dominio 90° -ac formada por los dominios C-, la distribución de los vectores de polarización muestra un exceso de carga eléctrica negativa. Este caso es opuesto al de la pared de dominio 90° -ca, en la cual la carga neta es cero tanto en la superficie como en el volumen. En el primer caso, se encuentran las condiciones adecuadas para promover el redireccionamiento de dominios las cuales dan como resultado alta deformación plástica y valores bajos de módulo de elasticidad y dureza en el material.

ABSTRACT

Domains and domain switching phenomena in BaTiO₃ single crystal is important since most of the material properties (such as dielectric, optic, thermal, piezoelectric, mechanical, etc) used to fabricate devices are defined by the dynamic of domains and domain walls. The phenomena associated to ferroelasticity in perovskite like ceramics is yet not completely understood,. In this work, mechanical properties of 90°-*ac* domain arrays of a (001) oriented BaTiO₃ single crystal are studied by nanoindentation using a spheroconical shaped indenter, in order to have ideal experimental conditions to have access to the pure switching phenomena. It was found that elastic modulus (*E*) and hardness (*H*) showed a gradient through the *a* or *c* domain depending on the type of wall interaction with the strain volume around the indentation imprint. For instance, nanoindentation tests close to 90°-*ca* domain walls showed *E* and *H* values of 290 GPa y 17.73 GPa, whereas 90°-*ac* domain walls showed values of 160 GPa y 10.20 GPa, respectively. The last case showed particular effects in the nanoindentation curves that can be associated to domain switching phenomena and were confirmed with PFM images. Two mechanisms are here proposed to explain the variation of mechanic and ferroelastic properties. The first is based on an effective method that correlates the volume of the strain field around the indentation interacting with *a* and/or *c* domains. The second mechanism is associated to the distribution of electric charges on the surface of domains and domain walls defined in the material by the spontaneous polarization. A particular case is that even having a net charge equal to zero in the volume of the single crystal, at the surface of a 90°-*ac* domain wall formed with a *C*⁻ domain, the distribution of the polarization vectors shows an excess of negative electric charge. This case is opposite to the 90°-*ca* domain wall, in which the net charge is zero in both the volume and surface. In the former case, adequate conditions are there to promote domain switching that necessarily lead to higher plastic deformation and lower elastic modulus in the material.

1. INTRODUCCIÓN

Los cristales de titanato de bario (BaTiO_3) son de interés debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas, y electro-ópticas para numerosas aplicaciones potenciales en dispositivos microelectrónicos, sensores y sistemas micro y nano electromecánicos (MEMS / NEMS). El tamaño reducido de los dispositivos ferroeléctricos usados en la actualidad involucra el uso de solo unos pocos dominios. Es por esto que las propiedades de los dominios individuales cobran una gran importancia.

Es bien sabido que la aplicación de la tensión mecánica o de un campo eléctrico puede cambiar la estructura de dominios en cerámicos ferroeléctricos [28]. El efecto piezoeléctrico indirecto se presenta cuando se aplica un campo eléctrico externo sobre el material ferroeléctrico. El resultado de este fenómeno se manifiesta nuevamente en polarización e incrementos en la dimensiones del material, en ambos casos en la dirección de aplicación del campo eléctrico [38]. Al aplicar un esfuerzo mecánico externo al cerámico ferroeléctrico se activa en el material el efecto piezoeléctrico directo [43], el cual origina fenómenos ferroelásticos asociados al redireccionamiento del ion tetravalente localizado en el centro de la celda unitaria de la estructura perovskita.

El resultado del redireccionamiento de dominios ferroelásticos naturalmente implica cambios en la polarización del material, misma que puede ser medida experimentalmente. La plataforma experimental con la cual se puede lograr el entendimiento de los fenómenos locales de redireccionamiento y mecánicos presentes en el titanato de bario frente a esfuerzos es la nanoindentación. Con el uso de la nanoindentación es posible realizar ensayos orientados al estudio de dominios individuales, provocando un redireccionamiento de dominios controlado. Actualmente el estudio de los fenómenos de ferroelasticidad no ha revelado diferencias relevantes entre los dominios presentes en el cristal debido a que las dimensiones de dominios respecto a la geometría y radio del nanoindentador, no permite la diferenciación de los ensayos para cada dominio [37], [31], [29], [28].

Así también, el entendimiento del mecanismo de redireccionamiento de dominios ha sido ampliamente estudiado. Para ellos se han desarrollado diversas metodologías de identificación de dominios, dentro de los cuales cabe

destacar la espectroscopia de dispersión Raman ([42], [41]), el análisis de curvas de histéresis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM). Sin embargo, estos métodos limitan la identificación de dominios debido a que en el caso de las técnicas de SEM y TEM el haz de electrones que ataca al material interactúa con las cargas de polarización que forman los dominios, alterando la configuración de dominios presentes; en la espectroscopia de dispersión Raman, la identificación de las posiciones características de cada dominio varía dependiendo de la posición de la muestra respecto al detector [42].

En el presente trabajo se desarrollará la metodología de identificación de dominios por microscopía de fuerza por piezorespuesta (PFM por sus siglas en inglés: Piezo Responce Force Microscopy). Esta técnica consiste en la obtención de imágenes a escala de nanométrica de dominios. La obtención de imágenes se basa en el efecto piezoeléctrico inverso, originado al aplicar un voltaje de corriente alterna entre la punta conductora del AFM y la muestra durante el barrido de la superficie de la muestra. Cuando se aplica el voltaje se inducen vibraciones mecánicas al material, las cuales representan al vector de polarización local en la superficie de la muestra [43]. Esta técnica permite una completa y confiable identificación de la orientación de los vectores de polarización presentes en el cristal. El entendimiento de los fenómenos de redireccionamiento de dominios debe permitir la extrapolación al entendimiento macroscópico de estos materiales, en términos de propiedades físicas, eléctricas, dieléctricas, etc.

En la literatura se puede encontrar que las propiedades mecánicas asociadas a dominios no han sido plenamente calculadas. Por ejemplo, Scholz *et al.* [29] reportan un módulo de elasticidad único para un monocristal de titanato de bario orientado en la dirección {001}. Por otro lado, Young-Bae Park *et al.* [28] reportan para dominios *a* un módulo de elasticidad de 154.16 ± 1.92 GPa y para dominios *c* $E = 139.59 \pm 2.55$ GPa, mientras que Gaillard *et al.* [30] $E = 175$ GPa. A pesar de que los experimentos reportados fueron realizados sobre dominios individuales, el valor del módulo de elasticidad no muestra un valor único en los reportes de la literatura. La variación de las propiedades mecánicas nos lleva a realizar un estudio más detallado de estas, a través de una configuración de dominios ideal, con experimentos de mecánica de contacto por

nanoindentación usando una geometría que permita observar la interacción ferroelástica pura.

Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es, identificar dominios tipo *a* y *c* en una configuración de 90° -*ac* por microscopia de fuerza de piezorespuesta (PFM) con el fin de estudiar tanto el comportamiento individual de los dominios como la interacción entre ellos. Así como, estudiar los fenómenos de redireccionamiento y las propiedades mecánicas de los dominios presentes en un monocristal de titanato de bario, orientado en la dirección (001), activados por experimentos de mecánica de contacto. Con ello generar la plataforma experimental del comportamiento de las propiedades mecánicas de la interacción de dominios a través de las paredes de dominio 90° -*ac* y 90° -*ca* del titanato de bario.

2. OBJETIVOS

2.1. *Objetivo General.*

Lograr el entendimiento de fenómenos de redireccionamiento de dominios 90° por esfuerzos mecánicos asociados a indentaciones esféricas en monocristales ferroeléctricos de BaTiO₃.

2.2. *Objetivos Particulares.*

- Estudiar e identificar la configuración de dominios 90°-ac por *microscopia de fuerza por piezorespuesta (Piezoresponse Force Microscopy, PFM)*.
- Realizar ensayos de nanoindentación en configuración de dominios 90°-ac usando una punta esférica.
- Estudiar de los ensayos de nanoindentación por *PFM*.
- Proporcionar datos experimentales de redireccionamiento de dominios que sirvan como plataforma experimental para la simulación de estos fenómenos por *Phase Field* y *elementos finitos*.

3. ANTECEDENTES Y FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Titanato de bario ($BaTiO_3$)

El titanato de bario es uno de los materiales ferroeléctrico-ferroelástico más estudiados en la actualidad. Su fácil y económica fabricación lo hacen el candidato perfecto para su aplicación en sensores. Ya que posee una estructura muy estable (química y mecánicamente), es posible estudiar a temperatura ambiente fenómenos de ferroelasticidad presentes en el material. La estructura general del titanato de bario a la temperatura de Curie (120°C) es de perovskita (Figura 1), esta estructura se puede describir como una red cúbica centrada en las caras con los iones bario ocupando los vértices, los iones oxígeno en el centro de las caras y los iones titanio en los centros de la celda, esto es tiene una estructura cubica la cual lo hace no polar y no es piezoeléctrico. Sin embargo podemos encontrar al titanato de bario en distintas fases dependiendo de la temperatura a la que este se encuentre. Por debajo de la temperatura de Curie y hasta 5°C el material se vuelve polar cuya dirección va en el eje c y muestra una simetría tetragonal, donde la dirección polar es paralela a $\langle 100 \rangle$. Sin embargo el $BaTiO_3$ por debajo de 5°C y hasta -90°C observamos una fase ortorrómbica cuya dirección de polarización se presenta en $\langle 110 \rangle$. De 90°C hasta el congelamiento la fase cambia a romboédrica y el eje polar se define en la dirección $\langle 111 \rangle$ [1].

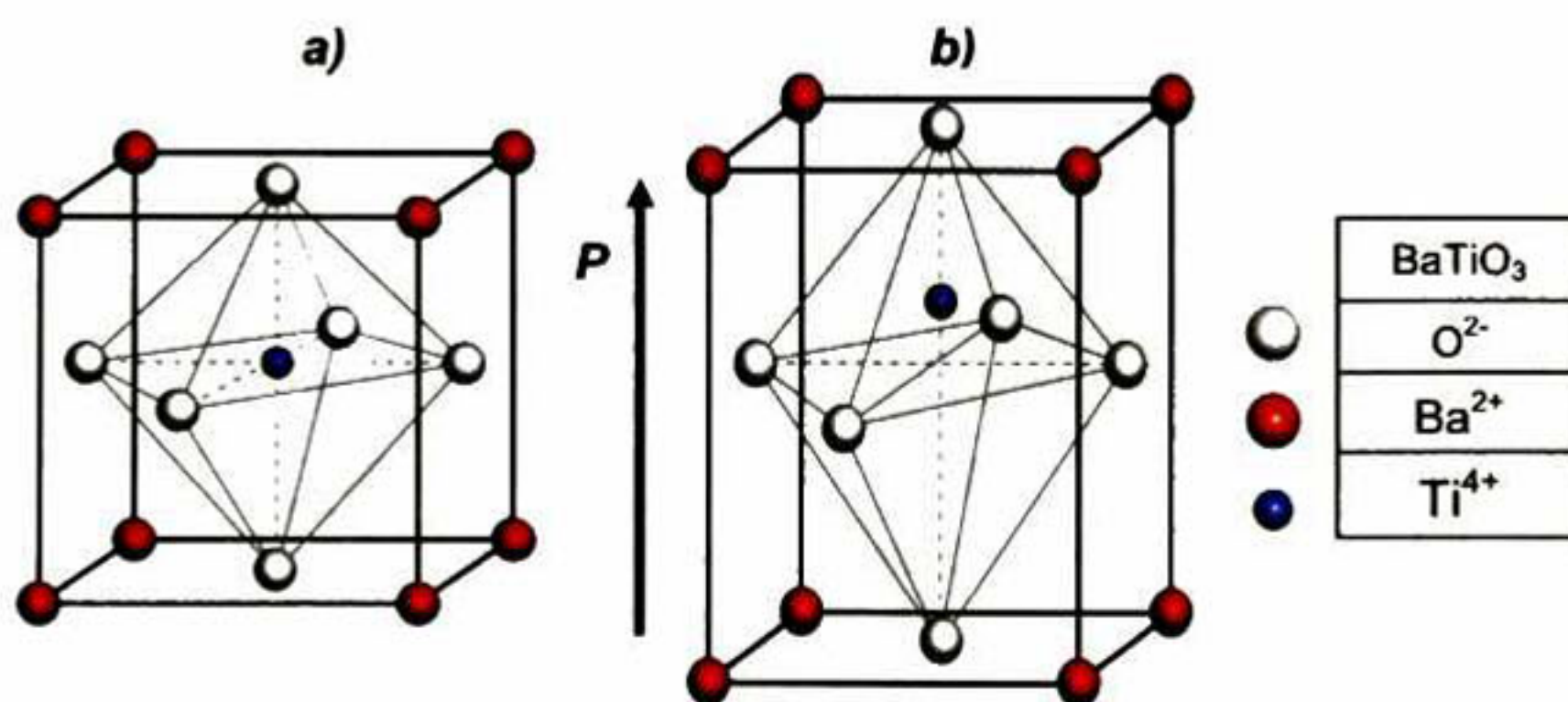


Figura 1. Estructura tipo perovskita, propia del $BaTiO_3$. a) Cúbica, b) tetragonal [1].

Por todo lo anterior podemos decir que el titanato de bario presenta polarización espontánea la cual está definida como la magnitud de la polarización en un solo dominio del ferroeléctrico en ausencia de un campo eléctrico externo.

3.2. *Ferroelasticidad en BaTiO₃*

En el BaTiO₃ la ferroelasticidad aparece debido a una distorsión en la red cristalina. La distorsión se refiere a que los iones que conforman una celda unitaria del material están desplazados levemente unos de otros, tales desplazamientos son menores a 1 Å (un angstrom), es decir, 10 mil veces menores al micrómetro. Su fase cristalográfica se encuentra en la llamada fase ferroeléctrica-ferroelástica. Por lo tanto, la ferroelasticidad de un material depende de la estructura cristalina y de la temperatura.

Cuando se aplica un esfuerzo externo al material, ya sea eléctrico o mecánico, los dipolos del material se alinearán en dirección del esfuerzo aplicado, pero cuando se deja de aplicar el esfuerzo mecánico no todos los dipolos vuelven a su estado de mínima energía, muchos quedan apuntando en la dirección en que el esfuerzo se había aplicado, ésta es la propiedad clave de los materiales ferroelásticos. Es decir, los ferroelásticos presentan una deformación sin tener un esfuerzo externo aplicado.

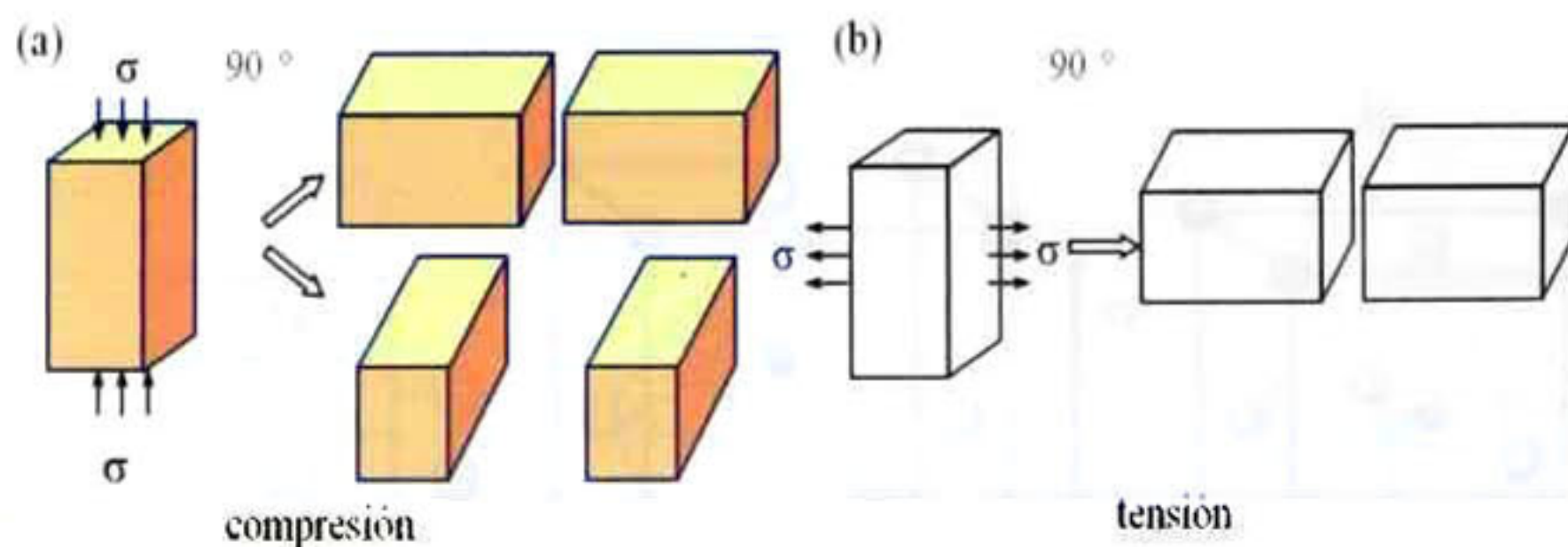


Figura 2. Influencia mecánica de los dominios (a) en un ensayo de compresión (nanoindentación) y (b) en ensayo de tensión.

La reorientación de las celdas unitarias tetragonales permite la absorción de energía mecánica. El redireccionamiento de las celdas unitarias conduce a una deformación, ϵ , durante un esfuerzo constante aplicado, σ , donde el sentido de

la tensión o compresión se puede invertir por otro esfuerzo mecánico aplicado correctamente [2]. En la Figura 2 a) y b), se presenta la influencia mecánica de los dominios ya sea en un ensayo de compresión, que es el caso de nanoindentación, o el ensayo de tensión, respectivamente, en donde se ejemplifica cómo se llevan a cabo las posibles direcciones de redireccionamiento de dominios (fenómeno definido en inglés como "switching").

3.3. Dominios ferroeléctricos

Los cristales ferroeléctricos poseen regiones con polarización uniforme llamados dominios ferroeléctricos. Un dominio es un volumen homogéneo en el material en donde las celdas unitarias se encuentran orientadas definiendo un vector de polarización único en el material ferroeléctrico. Y así muchos dominios dentro de un cristal están separados por interfaces llamadas paredes de dominio. En la actualidad el estudio de la estructura de dominios de algunos cerámicos, incluido el BaTiO_3 , ha sido de suma importancia. La correcta interpretación de los fenómenos que acontecen en la estructura de dominios bajo la aplicación de campos eléctricos o mecánicos externos, da información sumamente importante para su aplicación en la industria. Es importante saber la configuración de dominios en un sistema de coordenadas tridimensional, para entender los mecanismos de redireccionamiento de los dominios bajo la aplicación de campos eléctricos o mecánicos externos. Con el análisis de la información cristalina, se pueden interpretar los mapas de dominios caracterizados por las técnicas de microscopia de fuerza por piezorespuesta (PFM) en AFM, que proporcionan información acerca de los componentes de un vector de polarización en diferentes [7].

Para el titanato de bario, es su fase ferroeléctrica, la estructura de dominios está dada por la polarización espontánea en el material. La configuración de dominios propuesta por Arlt et al. [24] es la más completa que existe, en ella Arlt describe al arreglo de dominios de tal forma que el sistema está en su estado de mínima energía, es decir, la carga neta del cristal es cero. En la Figura 3 se observa la configuración de dominios, dada por Arlt et al. [24], para la familia de planos $\{001\}$.

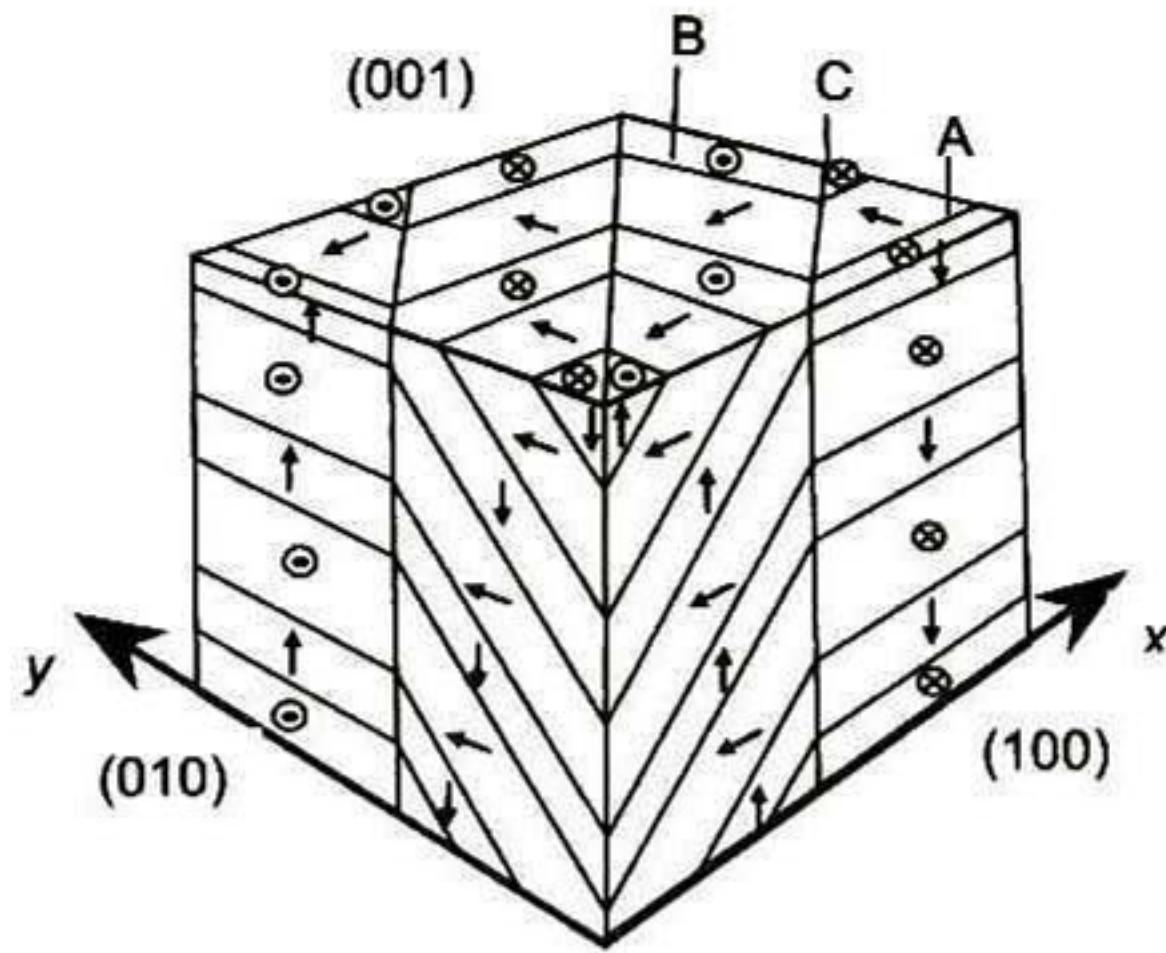


Figura 3. Configuración de dominios para {100} [24].

Arlt y colaboradores consideraron que la estructura de la Figura 3 es formada por una repetición de planos en las caras del cubo, que son generadas por las intersecciones de las paredes de dominios con las caras del cubo. Las paredes de dominios se designan A, B y C dependiendo de su orientación, la cual se muestra en la Figura 4.

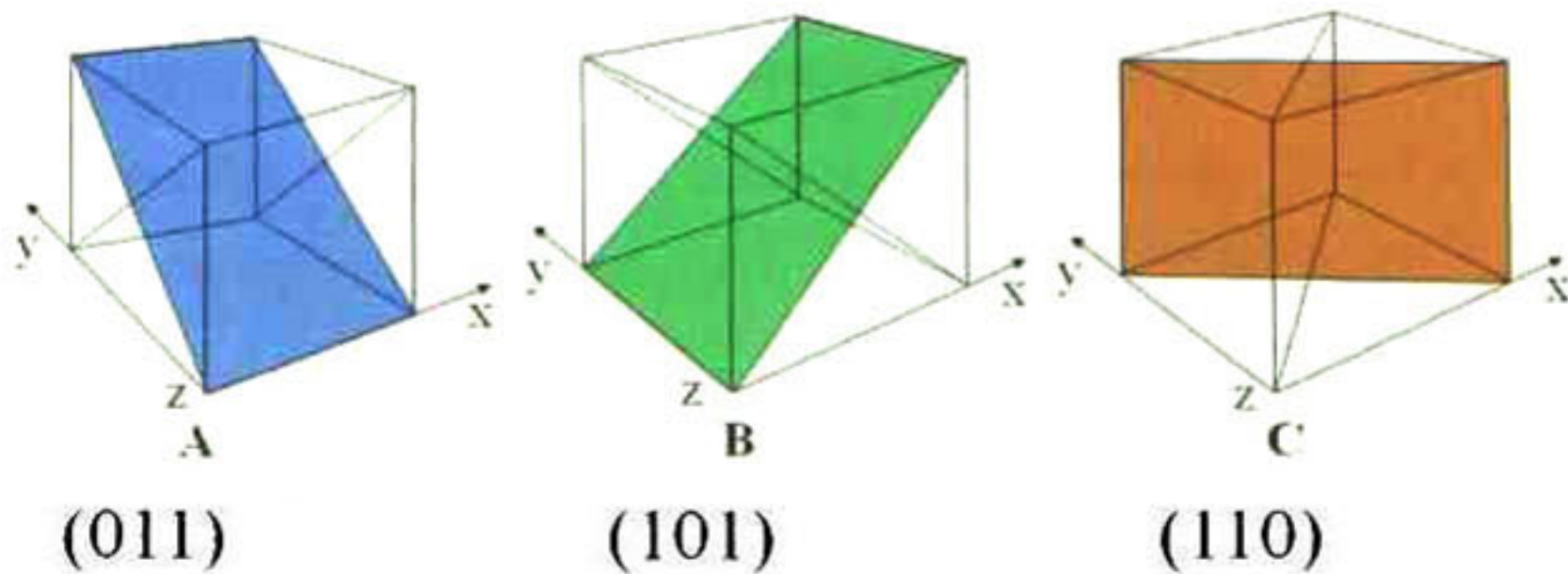


Figura 4. Clasificación de las paredes de dominios en un cubo con distorsión tetragonal.

Partiendo de la orientación propuesta por Arlt y colaboradores, podemos describir la nomenclatura que se usará en el presente trabajo para nombrar los dominios. Si la dirección de polarización presente en el dominio es paralela a la superficie del material es conocido como dominio en el plano (in-plane) o también conocidos como dominios tipo a. Los dominios de tipo c son aquellos

que tienen vectores de polarización perpendicular a la superficie llamados también dominios perpendiculares al plano (out of plane) (Figura 5).

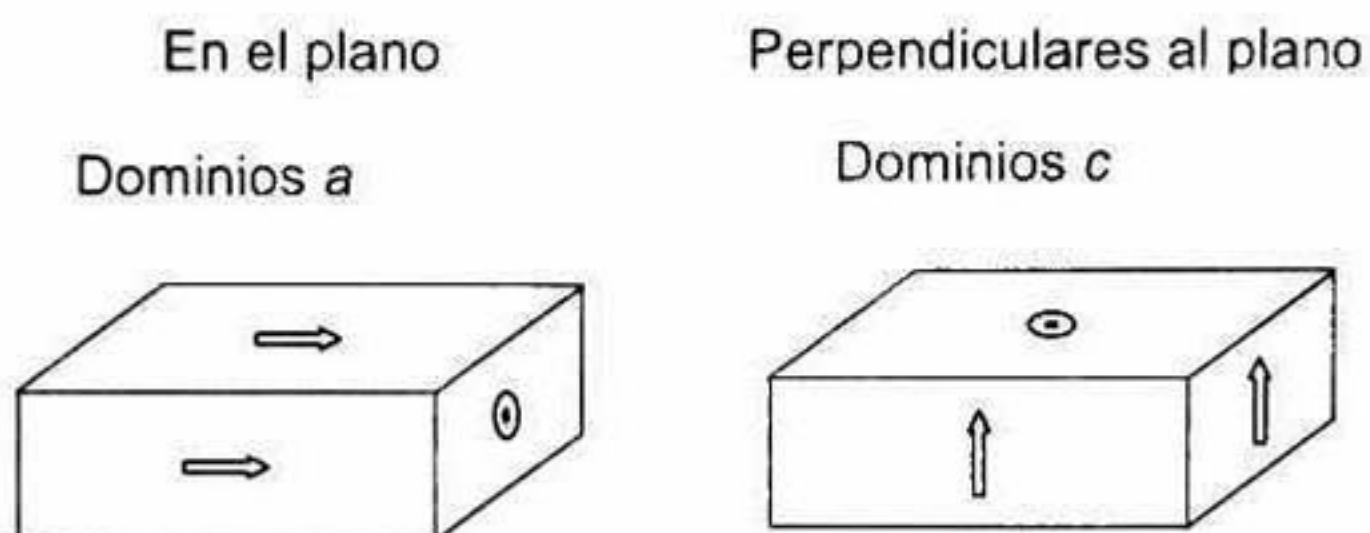


Figura 5. Tipos de dominios que se han observado.

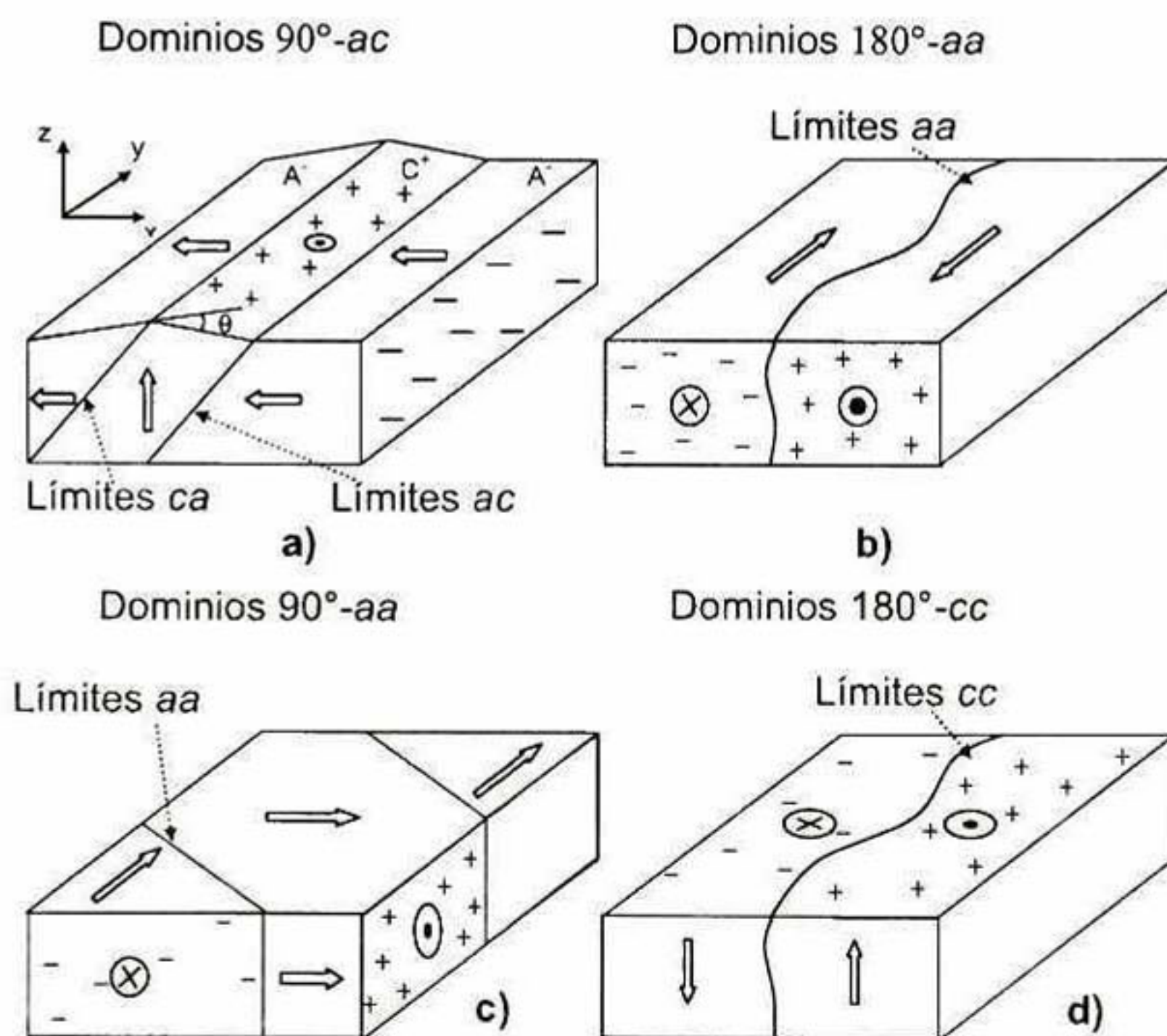


Figura 6. Arreglos típicos de dominios en materiales ferroeléctricos con estructura tetragonal. Las flechas en las paredes de dominio representan la dirección de polarización.

El arreglo de dominios tipo *a* o *c* que se puede presentar en la superficie del material son como los que se muestran en la Figura 6, estos arreglos cumplen que, para la estructura tetragonal de la perovskita, la polarización neta en el 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 "cabeza-cola" (su nombre en inglés "head-to-tail").

Los arreglos observados en la Figura 6 son límites de dominios de una superficie en particular, los cuales se clasifican como: 90° -*aa*, 90° -*ac* y los límites de 180° -*cc* y 180° -*aa*. 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 de dominios con 90° son líneas rectas en la superficie (100). Sin embargo, los límites de dominios con 180° no tienen orientaciones especiales y no aparecen como líneas curvadas en la superficie de (100).

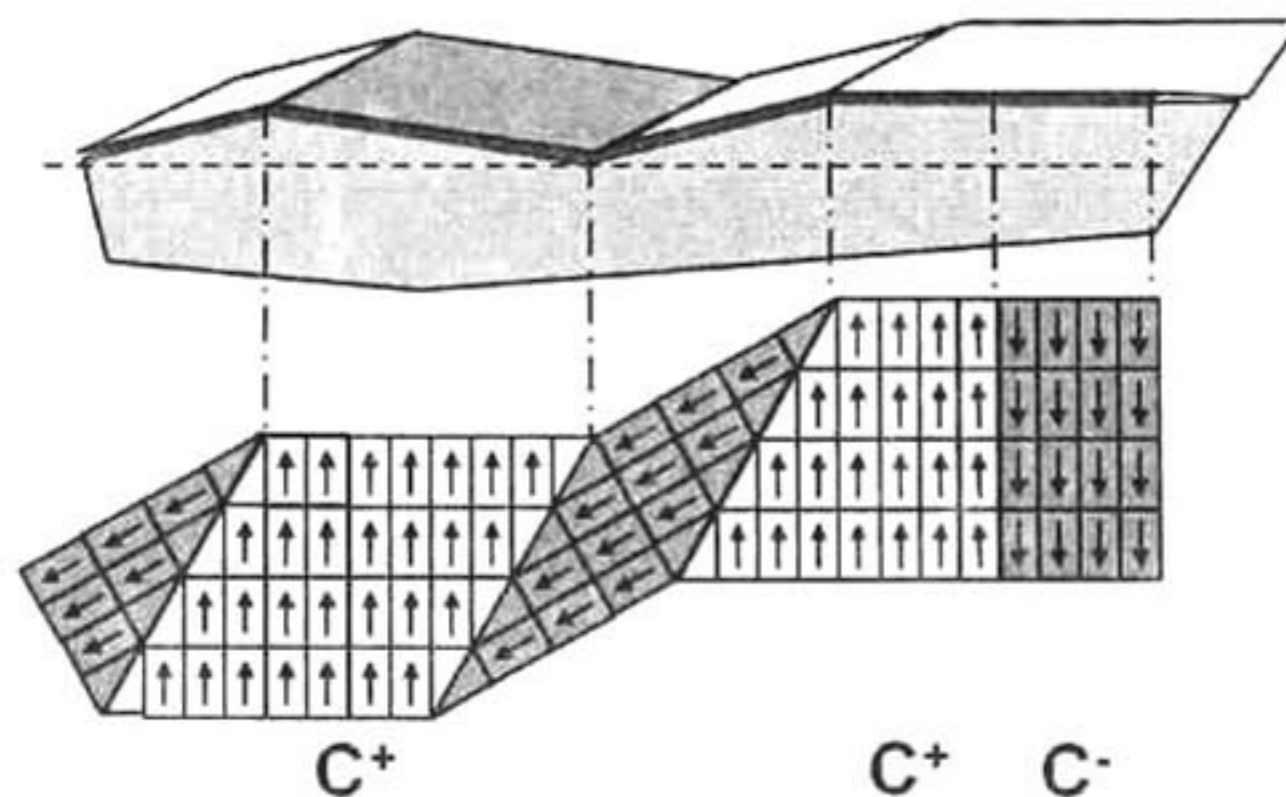


Figura 7. Limite de dominios 90° -*ac* [1].

En la Figura 7 se representa el límite de dominio 90° -*ac* de un cristal de titanato de bario con estructura cristalina tetragonal [3]. En esta se observa una deformación en el límite de dominio, si se mide el ángulo de la superficie con métodos perfilométricos, la inclinación debe corresponder a un ángulo exacto de 0.6° según los parámetros de red para el material BaTiO_3 [4]. En ella también se hace la clasificación de dominios c^+ y c^- dependiendo de la dirección del vector de polarización identificado como "out of plane"

3.4. Crecimiento exagerado de grano

Los métodos de procesamiento del $BaTiO_3$ han variado en los últimos años, esto con el fin de obtener un material óptimo para el estudio que se desee realizar. Las rutas más usadas en el procesamiento de cerámicos como el $BaTiO_3$ son sol-gel y procesamiento de polvos comerciales.

El cerámico usado para el desarrollo de este trabajo fue procesado por el método de crecimiento exagerado de grano [25]. En el método original de crecimiento exagerado de grano [26] se utilizaron polvos de alta pureza ($BaO/TiO_2=0.999$) y se obtiene provecho de la reacción eutéctica entre el $BaTiO_3$ y el SiO_2 . La modificación realizada del método original consistió principalmente en el uso de polvos comerciales de $BaTiO_3$ los cuales contienen pequeñas porciones de TiO_2 ($BaO/TiO_2=0.987$) haciendo más barato la obtención del cerámico [25]. 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 $BaTiO_3-SiO_2$. Una gota de esta solución es colocada sobre la superficie de la muestra en verde (no sinterizada) de manera que el diámetro de la gota sea menor a 1 mm. Este procedimiento limita el efecto del eutéctico entre $BaTiO_3$ y SiO_2 al área de la gota que está en contacto con la muestra [25]. Cada óxido (SiO_2 y TiO_2) posee su propio mecanismo de crecimiento de grano, esto son crecimiento de grano en fase sólida por crecimiento de maclas y el método de Ostwald Ripening. Los rangos de temperatura en donde se activan dichos mecanismos se muestran en la Figura 8. 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 8. 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 $1240\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 h seguido de un crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Ostwald Ripening, durante el segundo sinterizado a $1318 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$, como se muestra en las dos etapas del tratamiento térmico.

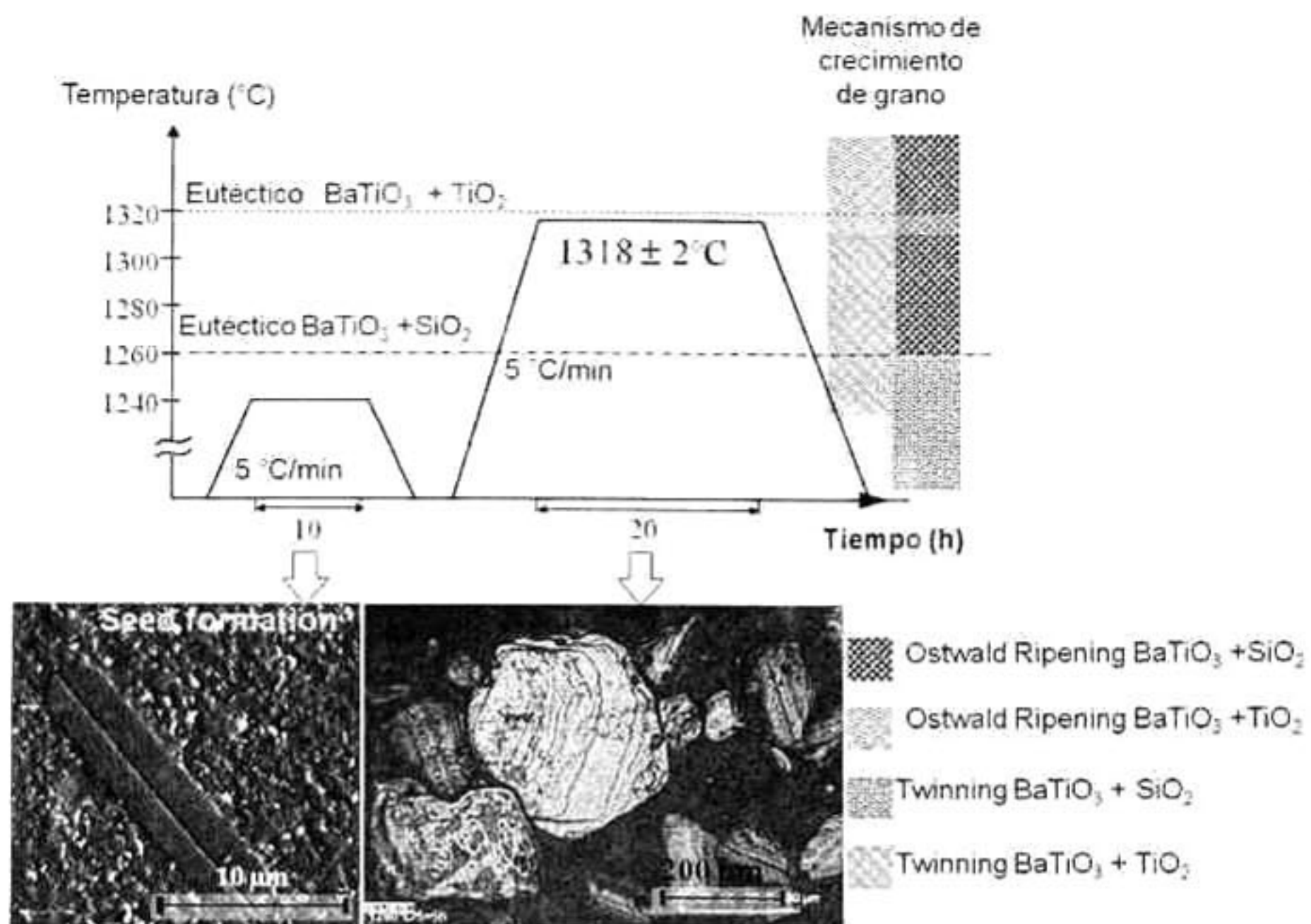


Figura 8. Mecanismos de crecimiento exagerado de grano modificado de polvos comerciales, adicionado localmente con óxidos de silicio. a) Proceso de sinterizado del método de crecimiento exagerado de grano, b) crecimiento exagerado de grano por el fenómeno de Ostwald-Ripening [25].

3.5. Fundamentos de propiedades mecánicas por nanoindentación

3.5.1. Propiedades mecánicas por nanoindentación

Stillwell y Tabor [18] experimentaron con indentadores cónicos y revelaron que después de la descarga la impresión era todavía cónica, sin embargo, la profundidad de penetración máxima se había recuperado, resultando en un mayor ángulo interno en la punta. Por lo tanto, las soluciones del contacto elástico podrían ser aplicadas y la plasticidad tomada en cuenta, considerando la forma de la superficie deformada. Con sus resultados, Stillwell y Tabor demostraron que el módulo elástico y el tamaño de la impresión de contacto podrían ser derivadas adecuadamente a partir del análisis de la curva de descarga y de la cantidad total del desplazamiento recuperado (ver Figura 9).

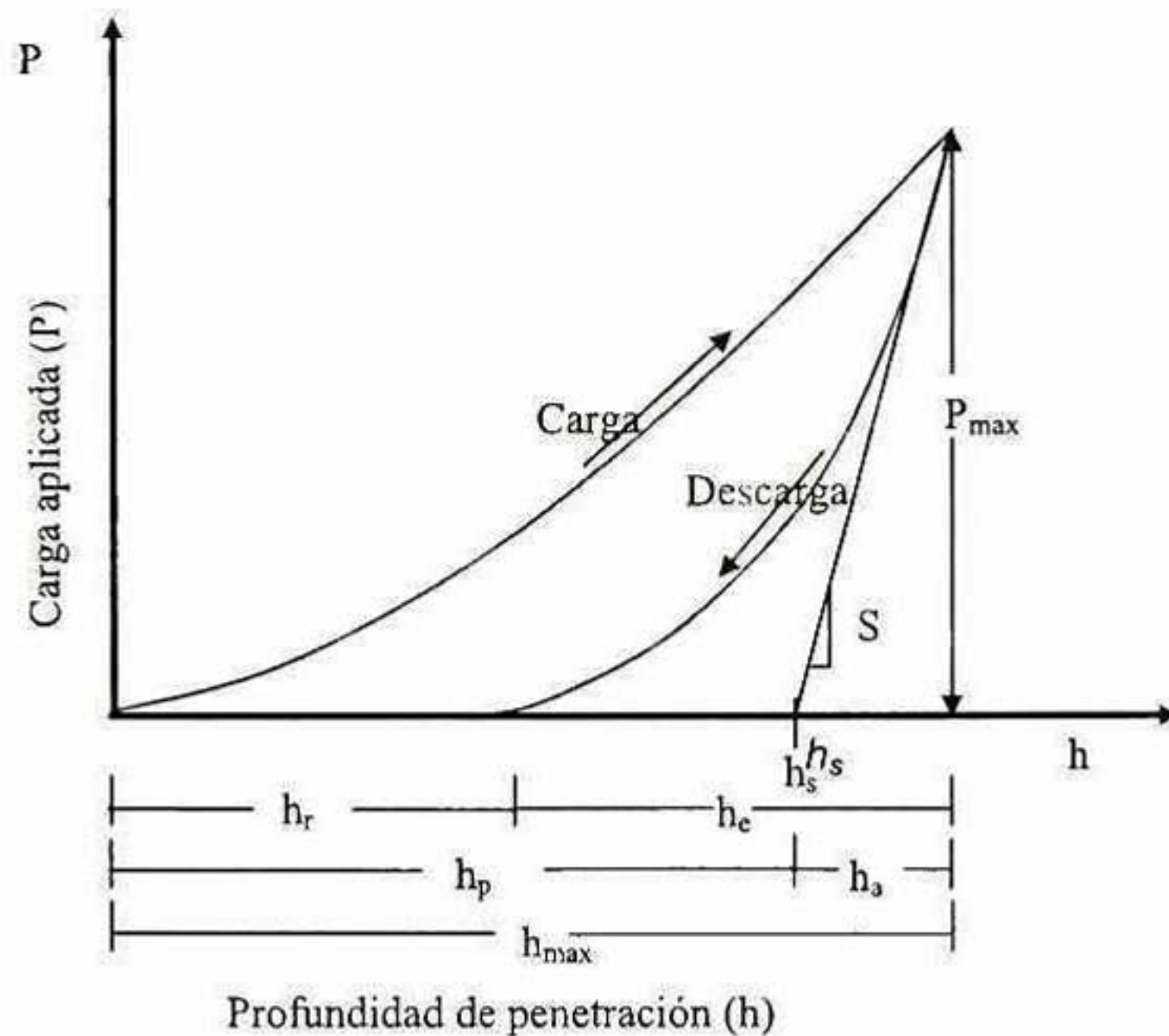


Figura 9. Curva carga vs desplazamiento típica en nanoindentación.

Otro punto fundamental en el estudio de las propiedades mecánicas por nanoindentación fue la definición del módulo elástico reducido, E_r , el cual incluye el efecto de indentadores no rígidos en el comportamiento de la curva P vs h , por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (1)$$

donde E y ν son el módulo elástico o de Young y la razón de Poisson, respectivamente, para la muestra, E_i y ν_i son los valores correspondientes para el material con el que está fabricado el indentador [23]. Los primeros experimentos para obtener datos de P vs h que pudieron ser utilizados para extraer el módulo elástico, fueron hechos por Bulychev y colaboradores [19], utilizando un equipo de microdureza. Analizando los datos de acuerdo a la ecuación (2):

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_i} \quad (2)$$

donde S , es la rigidez de contacto entre el indentador y la muestra, es decir, la pendiente de la porción superior de los datos de descarga (Figura 9), y A_c , es el

área proyectada del contacto elástico que puede obtenerse por distintos métodos, algunos de los cuales serán explicados posteriormente. La ecuación (2) tiene su origen en la teoría de contacto elástico, y fue originalmente derivada para un indentador cónico. Bulychev y colaboradores [19], demostraron que la ecuación (2) podría ser aplicada para indentadores esféricos y cilíndricos. Subsecuentemente, Pharr y colaboradores [20] encontraron que la ecuación (2) aplica para cualquier indentador que pueda ser descrito como un cuerpo de geometría que varíe homogéneamente con la profundidad.

A finales de los 1980's Doerner y Nix [22], presentaron un método para determinar la dureza y el módulo elástico a partir del análisis de los datos de la curva P vs h utilizando la ecuación(2). Conociendo el área de contacto, A_c , la dureza, H , la cual es equivalente a la presión promedio bajo el indentador, puede ser calculada a partir de:

$$H = \frac{P_{max}}{A_i} \quad (3)$$

donde P_{max} es la carga máxima aplicada por el indentador. Sin embargo el planteamiento anterior no toma en cuenta la recuperación elástica de los materiales. Oliver y Pharr [21] han desarrollado un procedimiento que explica la recuperación elástica expandiendo las suposiciones desarrolladas por Doerner y Nix [22], sin suponer que el indentador tiene una geometría plana. El método expresa la relación de los datos P vs h , que funciona para materiales puramente elásticos, de la forma más general como se presenta a continuación:

$$P = B'(h - h_f)^m \quad (4)$$

donde el desplazamiento total es ahora modificado por la profundidad de la huella de la indentación, siendo h_f el desplazamiento final después de completar la descarga, como se muestra esquemáticamente en la Figura 9. Una desventaja del análisis propuesto por Oliver y Pharr es que la relación sugerida de ley de potencias no toma en cuenta ninguna plasticidad residual presente en un material elasto-plástico. Su procedimiento de análisis inicia escribiendo la ecuación:

$$E_r = \frac{1 \sqrt{\pi} S}{\beta 2 \sqrt{A_i}} \quad (5)$$

la cual relaciona el módulo reducido, E_r , con el área proyectada A_c , y la rigidez de contacto, S . Entonces la curva de descarga es ajustada a la relación de ley de potencias de la ecuación (4), donde m y h_f son parámetros del ajuste determinados empíricamente. La rigidez de descarga es obtenida por diferenciación de la relación de la curva P vs h justo en la profundidad máxima, $h=h_{max}$, llegando a:

$$S = \frac{dP}{dh} (h = h_{max}) = mB'(h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (6)$$

La profundidad durante el recorrido a partir del contacto entre el indentador y la muestra, es llamada profundidad de contacto, h_c , también es estimada a partir de los datos de la curva $P-h$ a través de:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (7)$$

la ecuación (7) depende de la geometría del indentador, siendo $\varepsilon=0.72$ para un indentador cónico, $\varepsilon=0.75$ para la punta Berkovich y $\varepsilon=1$ para un indentador plano. En la Figura 10 se representa la sección transversal de la huella producida en un material elastoplástico, en donde se observan los perfiles de la superficie de la muestra en el momento en que se aplica la carga y justo después de que se retira, aquí se esquematizan las profundidades que se obtienen de la curva P vs h de la Figura 9 [23].

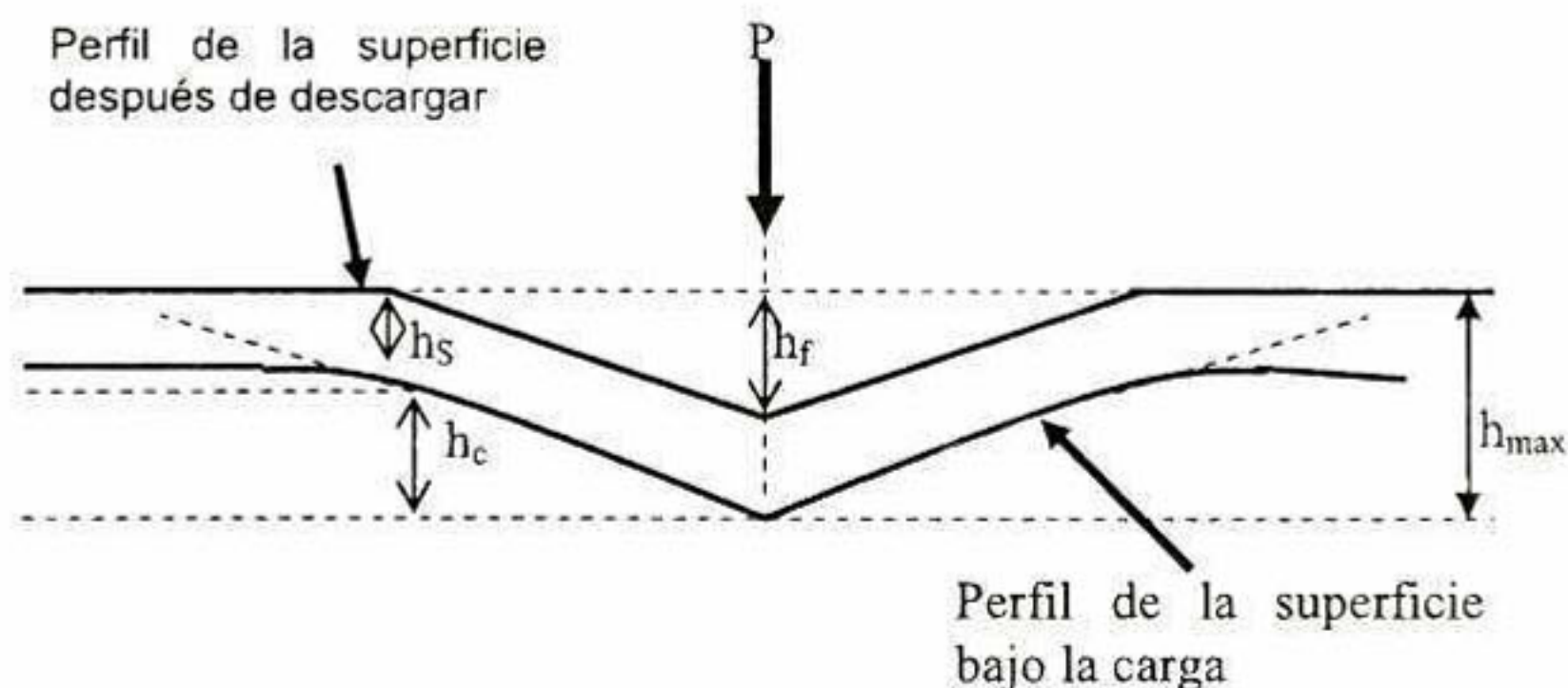


Figura 10. Sección transversal de una huella hecha en un material elástico-plástico [23].

3.5.2. Contacto elástico por teoría de Hertz

Los esfuerzos y deformaciones producidos por el contacto entre dos sólidos elásticos son de particular interés para los ensayos de indentación. El escenario más estudiado es el contacto entre una esfera rígida y una superficie plana, como se muestra en la Figura 11, donde el radio de contacto es a , la profundidad de penetración total es h_{max} , h_a es la altura de penetración libre de contacto con la muestra, y h_c es la profundidad de penetración en contacto.

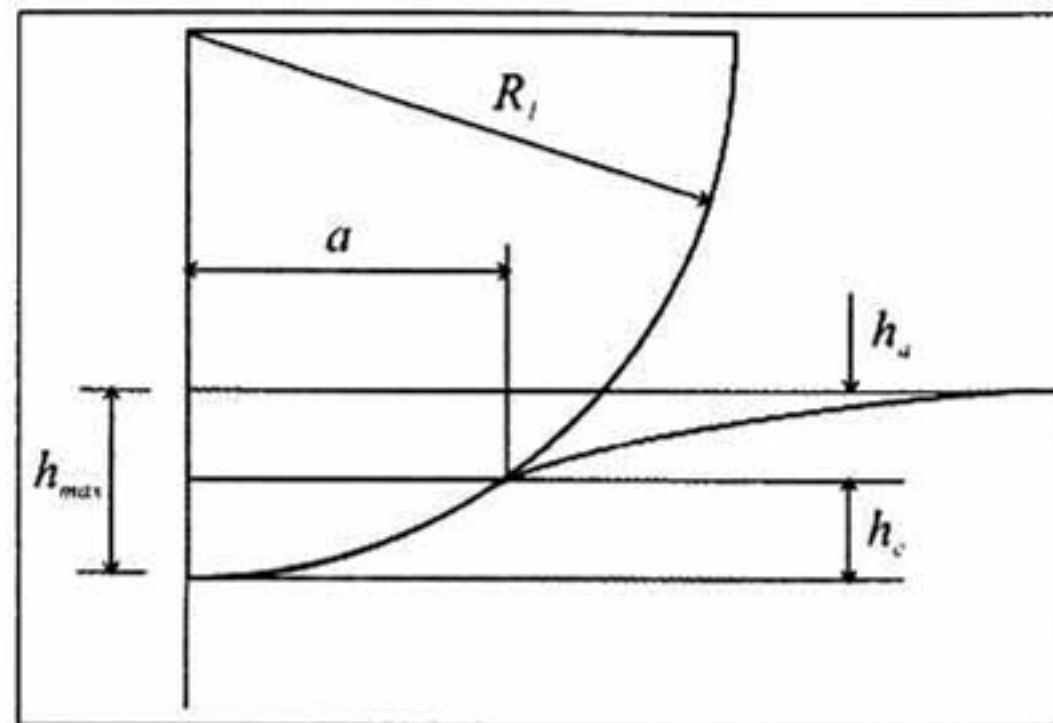


Figura 11. Esquema de contacto entre un indentador rígido y una muestra plana [23].

Hertz encontró que el radio de contacto, a , está relacionado con la carga aplicada, P , el radio del indentador, R , y el módulo elástico del material, E , como:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E_r} \quad (8)$$

Si ambos cuerpos en contacto tiene una curvatura, entonces R en la siguiente ecuación es el radio relativo, donde el radio del indentador es siempre considerado como positivo:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (9)$$

Sin embargo, si el radio de la curvatura de la muestra es considerando como infinito, es decir $R_2 \rightarrow \infty$, entonces el radio del indentador será igual al radio relativo.

En el contacto elástico según el modelo propuesto por Hertz, la deflexión h de la superficie libre original en los alrededores del indentador está definido como:

$$h = \frac{1}{E_r} \frac{3}{2} \frac{P}{4a} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \leq a \quad (10)$$

Donde r es la distancia radial medida a partir del eje de simetría. Puede ser derivado de la anterior ecuación, que la profundidad del círculo en contacto debajo de la muestra libre de contacto es la mitad del desplazamiento total elástico. Lo cual implica que la distancia desde la superficie libre de contacto a la profundidad del radio del círculo en contacto a la carga máxima es igual a:

$$h_a = h = \frac{h_{max}}{2} \quad (11)$$

La distancia de la mutua aproximación entre los puntos del indentador y de la muestra, puede ser entonces calculada como:

$$\delta' = \left(\frac{3}{4E_r} \right)^2 \frac{P^2}{R} \quad (12)$$

Sustituyendo la ecuación (11) en la (8), la distancia de aproximación mutua puede ser expresada como:

$$\delta' = \frac{a^2}{R} \quad (13)$$

Si al contacto con la muestra le es asignado un módulo E_r , entonces el desplazamiento δ' durante la penetración del indentador se considera como el desplazamiento total, entonces la ecuación (12) se puede expresar en términos de h_{max} como:

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h_{max}^{3/2} \quad (14)$$

donde la ecuación (14) nos permite reproducir la curva $P-h$ obtenida experimentalmente de forma analítica [23].

3.6. Microscopía de fuerza por piezorespuesta (PFM)

En la actualidad existen diversos métodos de identificación de dominios, dentro de los cuales cabe destacar la espectroscopia de dispersión Raman, el análisis de curvas de histéresis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) sin embargo estos métodos no entregan una completa identificación de dominios y se encuentran limitaciones en los métodos. Por otro lado la técnica de Microscopía de fuerza por

piezorespuesta (PFM) nos permite una completa y confiable identificación de la orientación de los vectores de polarización presentes en el material debido a que, contrariamente a los métodos mencionados anteriormente, este método permite además distinguir dominios ferroeléctricos antiparalelos con resolución de unos pocos nanómetros cuestión que no es posible con otros métodos. Con este método se tiene la posibilidad de entender los fenómenos ferroeléctricos a través de la observación directa de los vectores de polarización y de los fenómenos ferroeléctricos-ferroelásticos al observar cómo se redireccionan estos por efectos eléctricos y mecánicos.

3.6.1. PFM en sistema nanoscope IV dimension 3100

El sistema de nanoindentación Nanoscope IV Dimension 3100 es una poderosa herramienta para el análisis de las propiedades mecánicas de pequeños volúmenes de material, por ejemplo en recubrimientos delgados. Una de las ventajas del equipo es que tiene acoplado el sistema de nanoindentación (Nanoscope IV) a un microscopio de fuerza atómica (AFM, Dimensión 3100) de forma que se utiliza la misma sonda para tomar imágenes y para hacer indentaciones, con una punta hecha de diamante con una geometría de pirámide de base triangular. El microscopio de fuerza atómica Dimension 3100, produce imágenes en tres dimensiones con alta resolución. Funciona barriendo con una punta afilada la superficie de la muestra. La punta es parte de un cantilever flexible ensamblado sobre uno de los extremos de un tubo piezoeléctrico cilíndrico montado cerca de la parte superior del microscopio. Aplicando voltajes en los electrodos X y Y del tubo piezoeléctrico, éste se expande y se contrae horizontalmente para producir un rastreo preciso sobre la superficie de la muestra a través de una dirección de barrido rápida y una lenta en X y Y, respectivamente. Un voltaje aplicado al electrodo Z del tubo del piezo, calculado en función de un sistema de retroalimentación, controla la altura vertical de la punta con el fin de mantener el sistema de medición a condiciones constantes, ya sea de fuerza o de amplitud de oscilación del cantilever. Un motor de pasos acoplado a un tornillo sin fin transporta el movimiento directamente a la muestra. Un sistema de retroalimentación separado controla la altura del microscopio y la punta en relación con la superficie de la muestra

[5]. Además de tomar imágenes puede determinar la morfología de superficies y tiene las siguientes características: resolución en el plano XY de 0 a 1-3nm, resolución en el eje Z de 0.01nm, el ambiente de operación en el que se encuentre la muestra puede ser aire, líquido, gas ó vacío, no se requiere de preparaciones especiales de la muestra, el daño a la muestra es mínimo (en el orden de 10^{-9} nN), y la magnificación es de 10^9 [6].

El método de microscopía de fuerza por piezorespuesta (PFM) con el AFM consiste en la obtención de imágenes de la distribución tridimensional a escala micro y nanométrica de dominios en la superficie de una muestra ferroeléctrica [7]. Esto se lleva a cabo debido al efecto piezoeléctrico inverso del material el cual es activado cuando se aplica, durante el barrido, un voltaje en corriente alterna entre la aguja conductora y la muestra, tal y como se lleva a la práctica en escala macroscópica. Al aplicar de dicho voltaje se inducen vibraciones mecánicas adicionales al material, cuya intensidad representa la condición local del vector de polarización en la superficie del material. Dichas vibraciones, de origen "piezoeléctrico" son grabadas junto con la información topográfica, las cuales sin embargo, se pueden separar y amplificar posteriormente utilizando técnicas de filtrado con un amplificador "lock-in" [8].

El arreglo experimental usado en el AFM para las mediciones de respuesta piezoeléctrica se muestra en la Figura 13, en ella se observa que: se aplica un voltaje externo en corriente alterna U_{1t} entre la aguja conductora del AFM y la muestra ferroeléctrica (la cual fue previamente preparada con un electrodo en la parte inferior), se inducen vibraciones en la superficie de la muestra de origen piezoeléctrico. Esta señal piezoeléctrica, cuya magnitud y ángulo de salida describen la condición del vector de polarización, en cada punto de la superficie de la muestra como se observa en la Figura 12. Las ecuaciones fundamentales que describen la deformación de la estructura a causa de efecto del campo eléctrico se obtiene utilizando la matriz de constantes piezoeléctricas y multiplicado por el campo eléctrico de acuerdo a su dirección [9], obteniéndose:

$$\begin{matrix} \text{Matriz de constantes} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{matrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{31} \\ 0 & 0 & d_{33} \\ 0 & d_{15} & 0 \\ d_{15} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{31}E_3 \\ d_{31}E_3 \\ d_{33}E_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\therefore \varepsilon_3 = d_{33}E_3 \quad \text{y} \quad \varepsilon_1 = d_{13}E_3$$

(15)

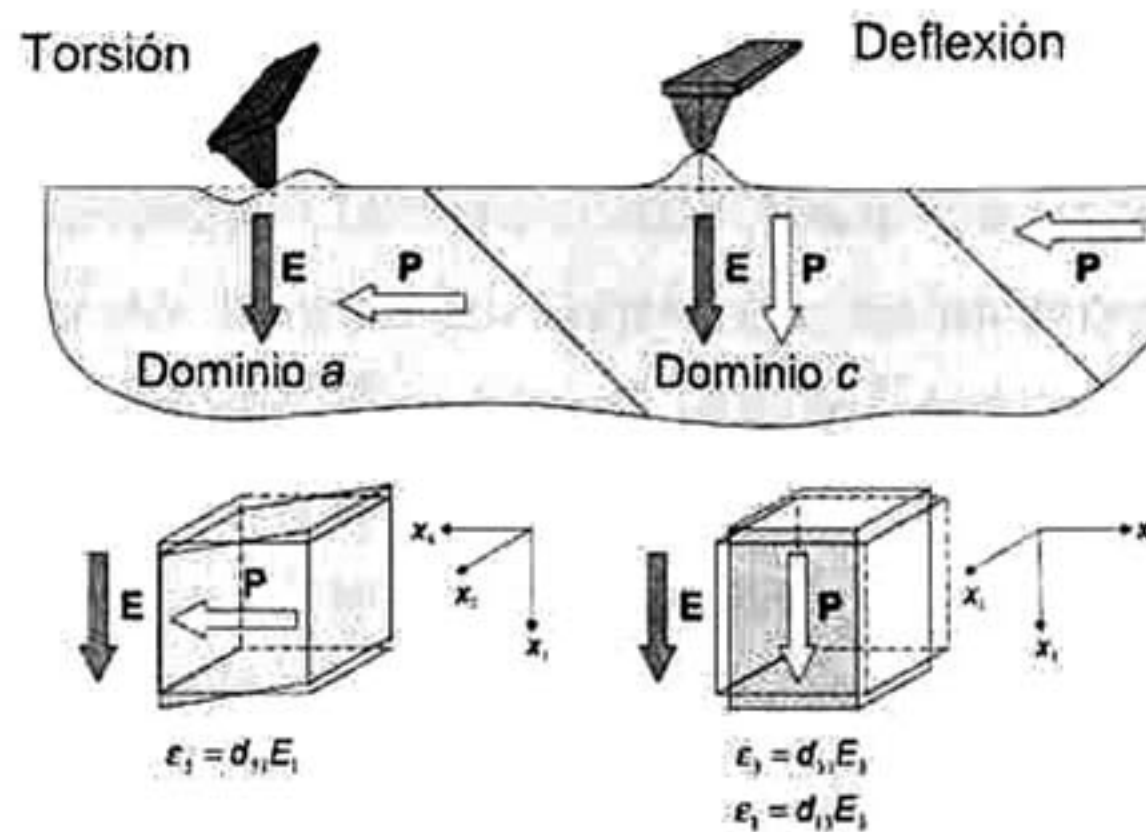


Figura 12. Deformación de la estructura a causa del efecto del campo eléctrico en los dominios tipo a y c,[8].

Posteriormente se separa de la información topográfica, mediante técnicas convencionales de filtrado de señales "lock-in" [8] lo cual se muestra la Figura 13. Una de las ventajas del método es que se puede aplicar a sistemas reales, en donde el vector de polarización no necesariamente está alineado perpendicular o paralelamente a la superficie de la muestra. Es decir puede tomar cualquier ángulo de inclinación entre la normal a la superficie y el vector de polarización ferroeléctrico. Así mismo se asume que la superficie de la muestra se encuentra siempre electrostáticamente cargada, y el efecto piezoeléctrico inverso es el efecto dominante que provoca la obtención de

contrastes piezoeléctricos, en muchos casos diferentes de la topografía como se muestra en la Figura 13 [8].

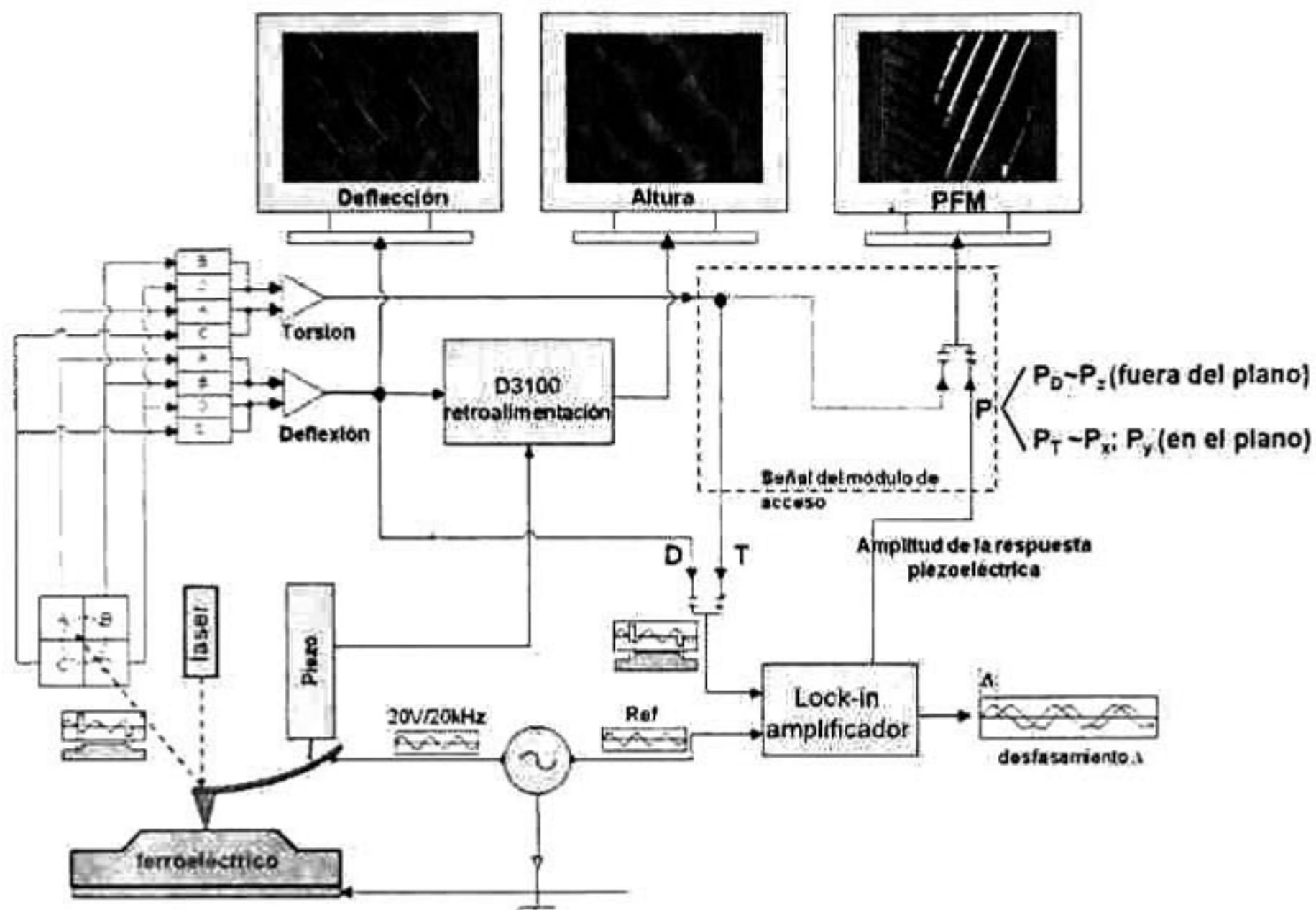


Figura 13. Diagrama de bloques representando el método de barrido de fuerzas piezoeléctricas [8].

3.7. Antecedentes de propiedades mecánicas por nanoindentación y estudios de redireccionamiento de dominios por PFM en titanato de bario

El estudio de las propiedades mecánicas por nanoindentación en dominios de titanato de bario es una de las metodologías más estudiadas en los últimos años, debido a los fenómenos presentes durante los ensayos de nanoindentación. El redireccionamiento de dominios se presenta cuando el material es sometido a esfuerzos, ya sean eléctricos o mecánicos, es decir, el ordenamiento de dominios se ve claramente afectado cuando el material es sometido, en el caso eléctrico, a un campo eléctrico o, en el caso mecánico, a esfuerzos uniaxiales. En la Figura 2 se puede observar cómo, teóricamente, ocurre el cambio en la orientación de dominios bajo los esfuerzos eléctricos y/o mecánicos [23].

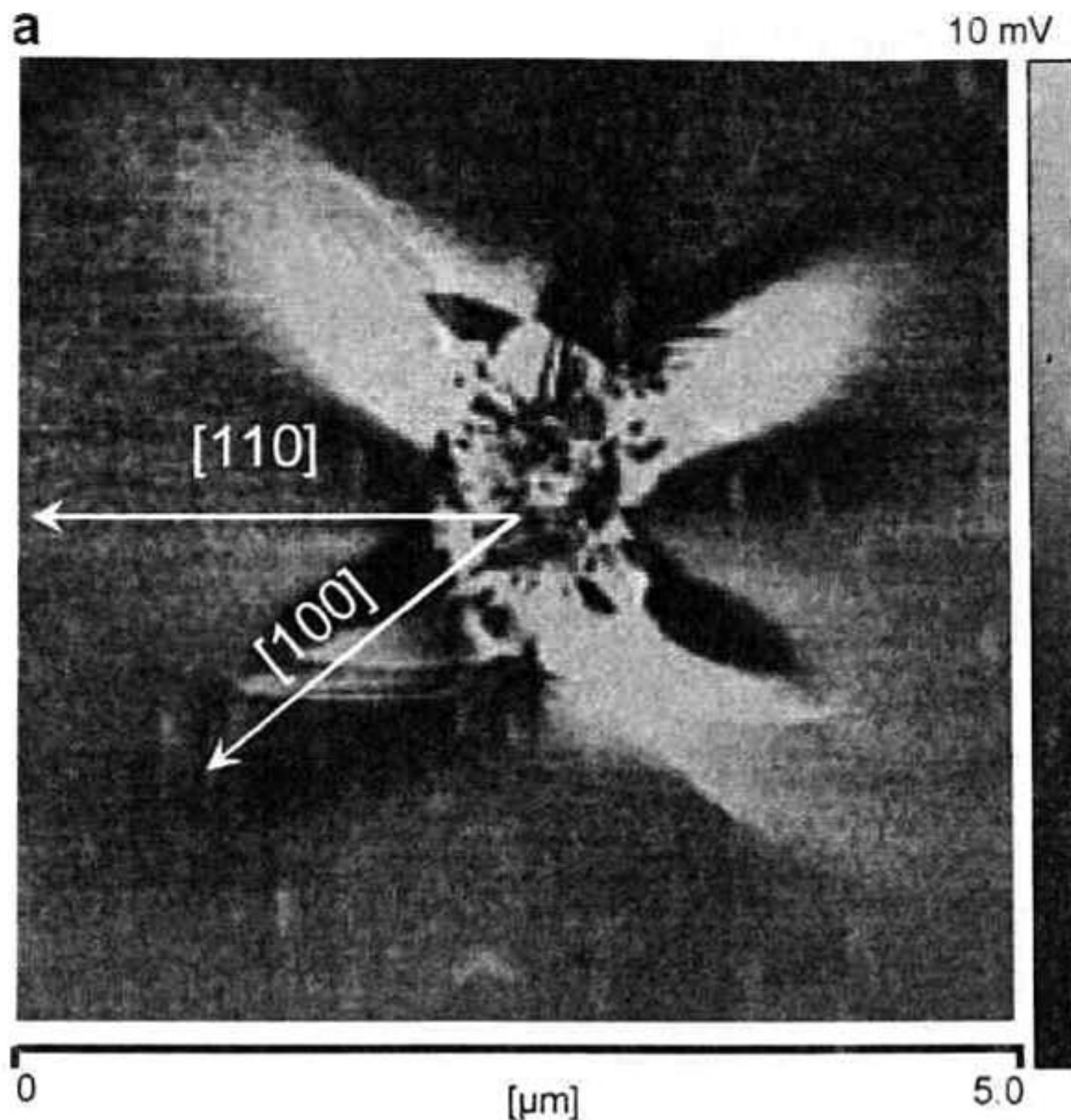


Figura 14. Micrografía por PFM de un ensayo de nanoindentación realizado sobre BaTiO_3 (001) [31].

El comportamiento plástico en los materiales ferroeléctricos frente a esfuerzos es comúnmente asociado al proceso de redireccionamiento de dominios, esto debido a que el sistema tiende a buscar su estado de mínima energía. En estudios recientes se han observado fenómenos de dislocación alrededor de nanoindentaciones en BaTiO_3 las cuales fueron previstas debido a la presencia del fenómeno de extrapenetración (*pop in*) [31]. Así también Liu et al. [31] estudiaron por PFM las nanoindentaciones en monocristales de titanato de bario orientados en la dirección (001), observando un arreglo en forma de "X" alrededor de las huellas de indentación compuestas por dominios ferroeléctricos alternativos [31]. Estos fenómenos de *pop in* son observados frecuentemente en monocristales con profundidad de penetración en escala

nanométrica, y son atribuidos a fenómenos de plasticidad asociados a las dislocaciones que se presentan en el material [35].

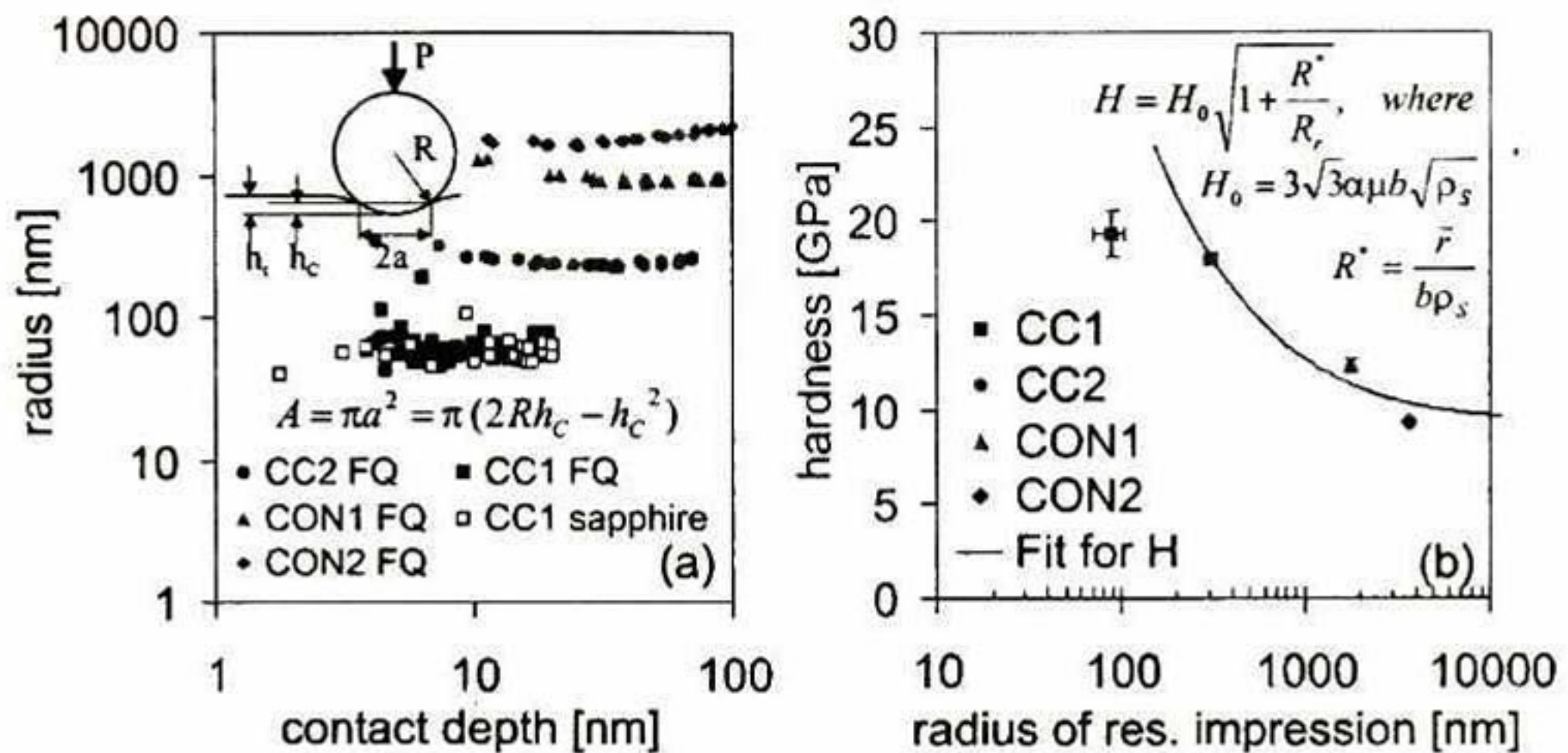


Figura 15. a) Radio de indentador vs penetración de contacto calibrado con sílice fundida y zafiro, b) efecto del tamaño de indentación en $BaTiO_3$ [29].

Scholz *et al.* [29] realizaron estudios de nanoindentación en titanato de bario variando el radio de indentadores esféricos sobre muestras monocristalinas, en el cual se realiza un análisis dentro del límite elástico del material [29], el material estudiado fue un grano en la dirección $\{001\}$ (ver Figura 15). Se reveló que el módulo de elasticidad del titanato de bario permanece constante sin importar el radio del indentador siendo el valor de este de 257 GPa. Sin embargo, la dureza del material si es afectada por el radio del indentador incrementando desde 9 GPa hasta 19 GPa disminuyendo el radio del indentador de 1.9 μm hasta 61 nm [29]. Estos resultados fueron interpretados usando el método desarrollado por Nix y Gao [33], el cual está basado en el concepto de que las dislocaciones son necesarias geoméricamente, cuya densidad es proporcional al inverso de la profundidad de penetración.

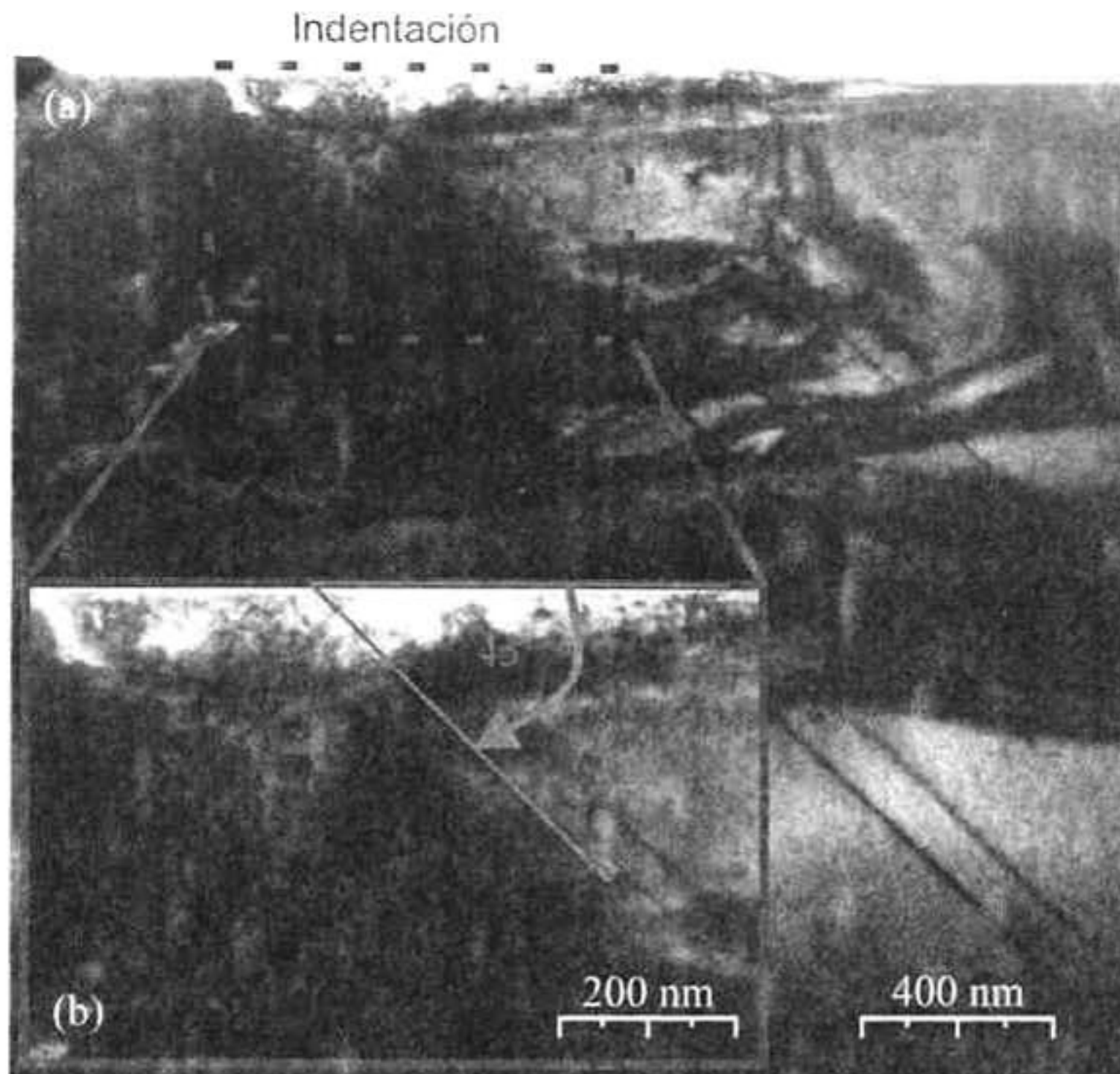


Figura 16. a) Contraste de imagen por TEM de una indentación realizada a 11mN en el cristal de BaTiO₃ orientado en la dirección {001}, b) el ángulo que se forma entre la superficie de la muestra y los planos de deformación es aproximadamente 45° [32].

Este concepto fue extendido a indentadores esféricos por Swadener *et al.* [34] y mostraron un buen ajuste con los valores de dureza medidos por Scholz *et al.* [29]. En el mencionado estudio se asume que la deformación en el BaTiO₃ está basada en la presencia de dislocaciones en el material. Sin embargo la mejor aproximación de la deformación del material está asociada al redireccionamiento de dominios [29]. Scholz *et al.* [32] realizaron el estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del corte transversal de una muestra indentada de BaTiO₃.

En la Figura 16 se muestra el corte transversal de la indentación realizada a 11mN en el cristal orientado en la dirección {001}, en ella se observan los planos de deformación que se crean al interior del material debido a la indentación en la superficie. Las dislocaciones están alineadas en las direcciones $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ y se mantienen más allá de la zona de deformación [32]. Scholz *et al.* [32] muestran que las dislocaciones se presentan tanto en la superficie del material como en el interior de éste, ver Figura 17. Sin embargo,

resaltan el hecho que a cargas bajas de indentación se muestran un menor número dislocaciones que a altas cargas. Así también revelan que no existe redireccionamiento de dominios [32].

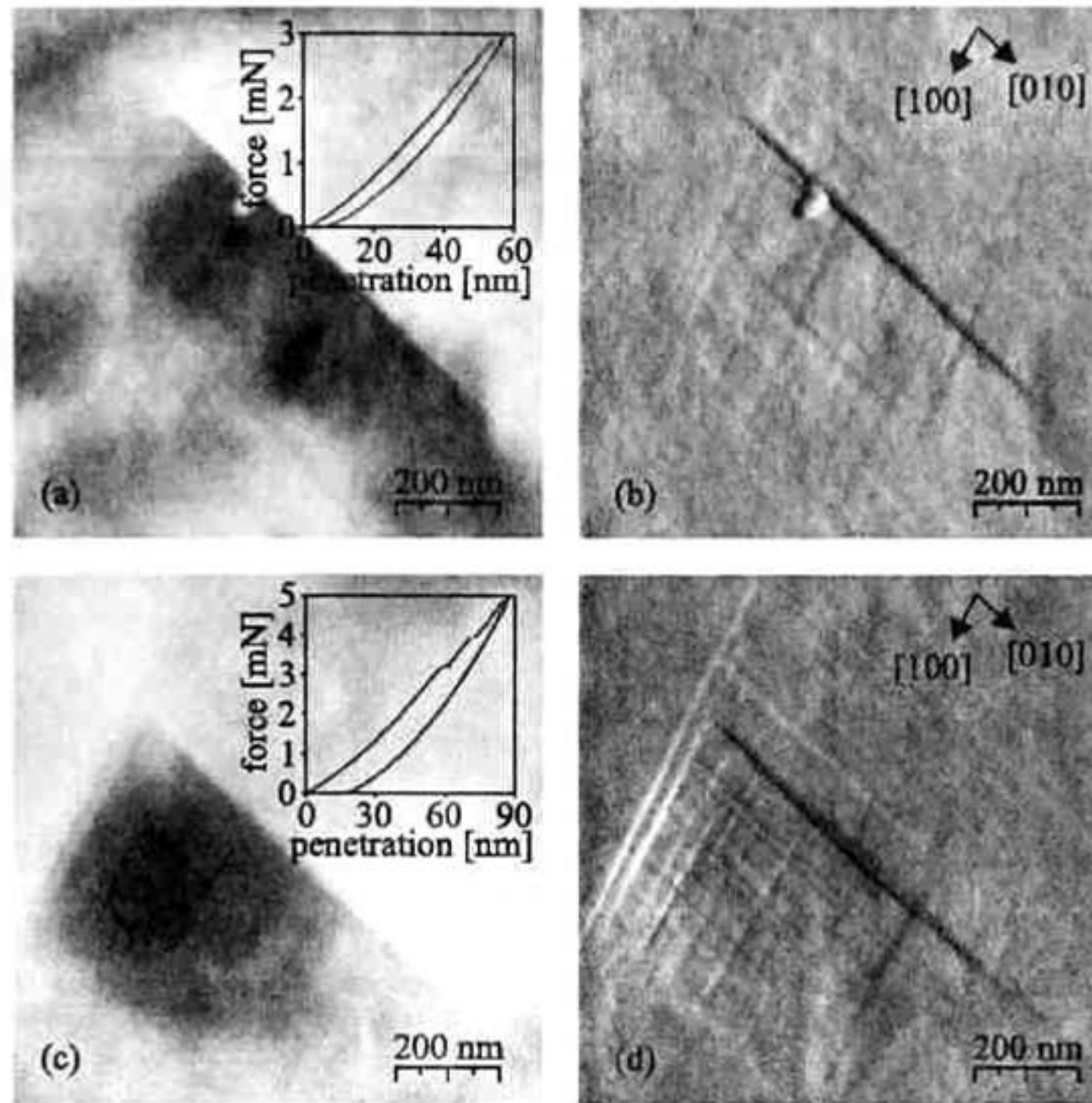


Figura 17. Micrografías de AFM de topografía y deflexión de indentaciones a 3 mN, a) y b), y 5 mN, c) y d) [32].

Young-Bae Park *et al.* [28] realizaron mapeos de módulo de elasticidad con punta Berkovich sobre configuración de dominios 90°-ac con ancho de dominio de 2 a 10 μm , calculando así el módulo de elasticidad promedio para dominios individuales a y c. Obteniendo para dominios a un módulo de elasticidad de 154.16 ± 1.92 GPa y para dominios c $E = 139.59 \pm 2.55$ GPa. La dureza mostró para dominios a un valor de 13.94 ± 0.76 GPa y para dominios c $H = 13.02 \pm 0.5$ GPa. Por otro lado Gaillard *et al.* [30] realizaron el estudio del módulo de elasticidad, para el cual reportan $E = 175$ GPa y $H = 10$ GPa para el BaTiO_3 en la dirección $\{100\}$ y $E = 190$ GPa $H = 12$ GPa en la dirección $\{110\}$. Mostraron que se forman líneas de dislocación alrededor de la huella residual de la indentación, estas líneas de dislocación que se forman durante la indentación se encuentran en la dirección de los planos $\{110\}$ (Figura 18), los cuales

corresponden a la misma dirección de los planos que cruzan a las paredes de dominios de la superficie del material. También se muestra que a una carga de 22mN se observa que el redireccionamiento de dominios afecta no solo al dominio en donde se realizó la indentación si no también dominios vecinos, ver Figura 19 [30].

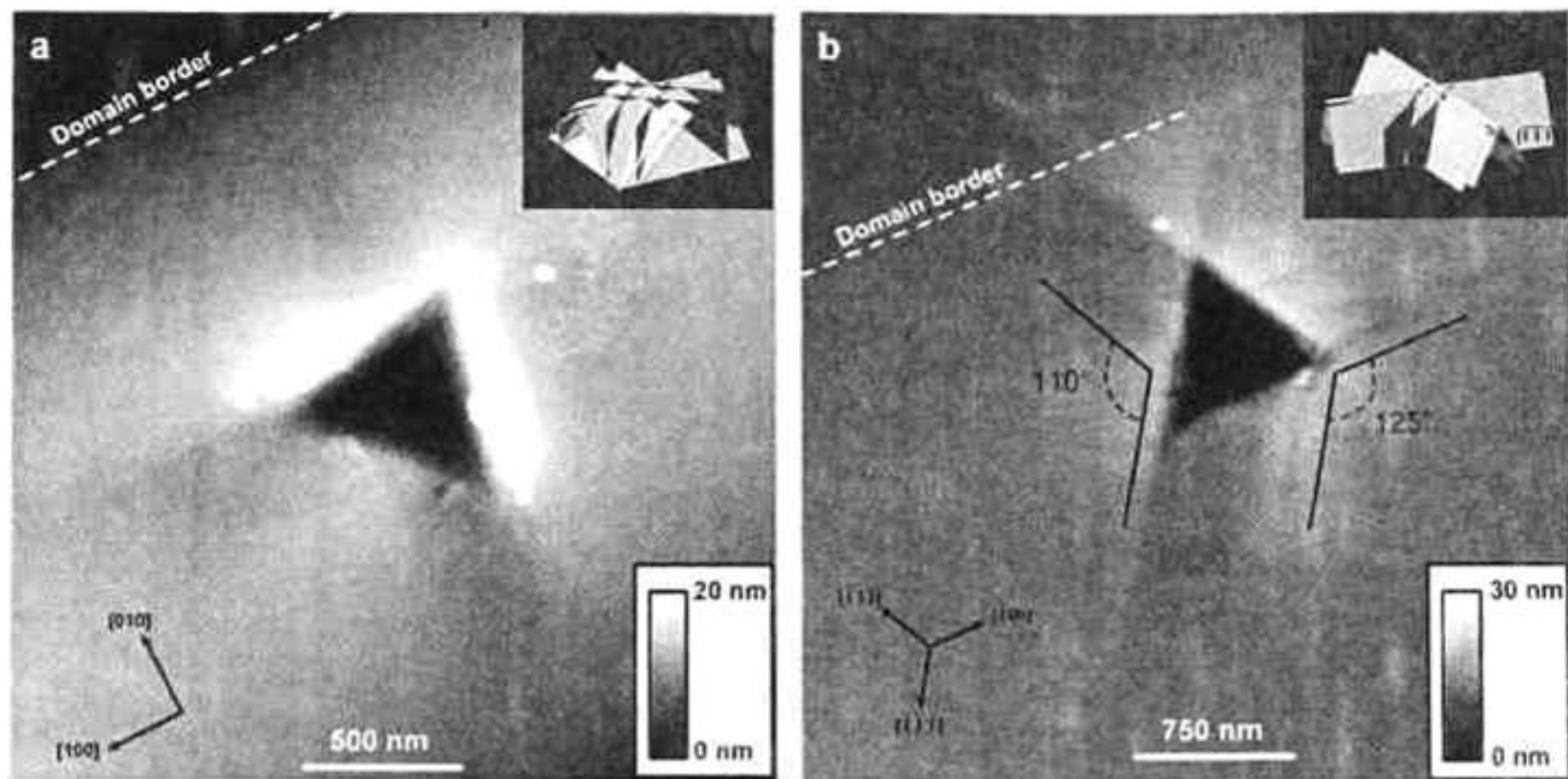


Figura 18. Micrografía de topografía por AFM de una indentación realizada a 3.5 mN y 5.2 mN para la orientación (001) a) y (110) b) respectivamente [30].

Scholz *et al.* [37], mostraron que durante el ensayo de indentación, al superar el límite elástico del material, se puede observar en las curvas carga vs desplazamiento que ocurre un "pop in" el cual es asociado a un esfuerzo no reversible en el material, es decir, se deja huella residual en el material; el segundo evento "pop in" presente en las curvas es asociado al inicio de la fractura del material.

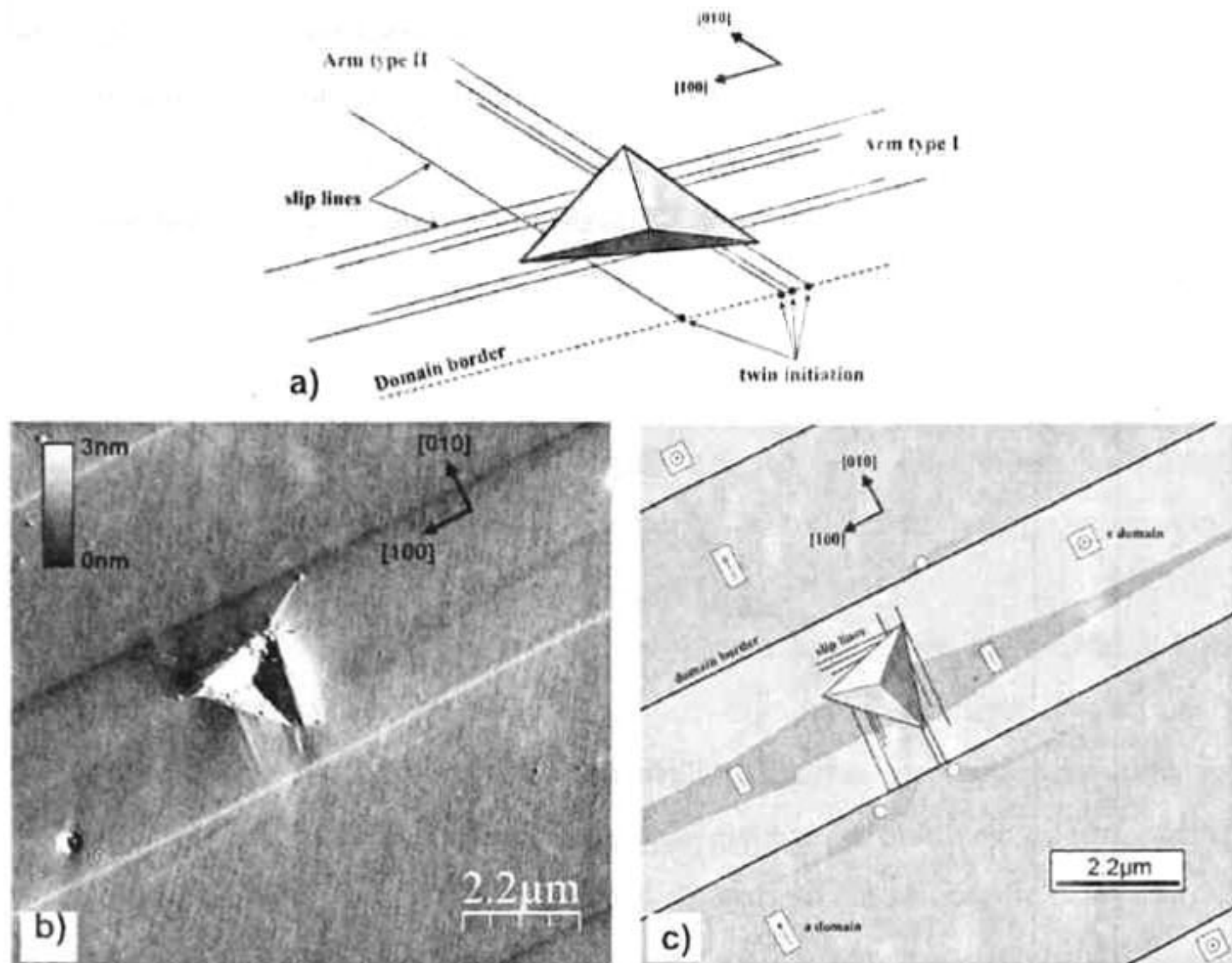


Figura 19. Dibujo esquemático de la deformación observada alrededor de una huella de indentación, b) micrografía de AFM de una nanoindentación realizada a 22mN en la superficie (001) del BaTiO₃, c) esquema de la orientación de dominios obtenida de b) [30].

3.8. Teoría de plasticidad aplicada para la simulación MEF

3.8.1. Ley constitutiva aplicada en la simulación MEF de la nanoindentación con comportamiento ferroelástico

El esfuerzo inducido debido al fenómeno de redireccionamiento, es un cambio permanente de las deformaciones, tal como el comportamiento del cambio martensítico, o como es el caso de la respuesta con deformación ferroeléctrica, teniendo ambas características similares. Por lo tanto, el comportamiento descrito por el trabajo de Baither [39], puede describir sistemas de ferroelasticidad tal como se describen los comportamientos de las aleaciones con memoria de forma por curvas esfuerzo-deformación. Tal modelado requiere de la selección de un criterio de cedencia y una ley de endurecimiento, entonces el criterio von Mises/Hill [40] y de endurecimiento por deformación se utilizaron aquí como se esquematiza en la siguiente figura. Las muestras se

asumieron como materiales elastoplásticos multilineales con características de endurecimiento [23]. El comportamiento mecánico de los materiales fue definido con cuatro parámetros: módulo de Young, E , relación de Poisson, ν , esfuerzo coercitivo de indentación, σ_{ci} , esfuerzo de cedencia, σ_y , y esfuerzo de endurecimiento para la definición del módulo tangente, σ_T [23].

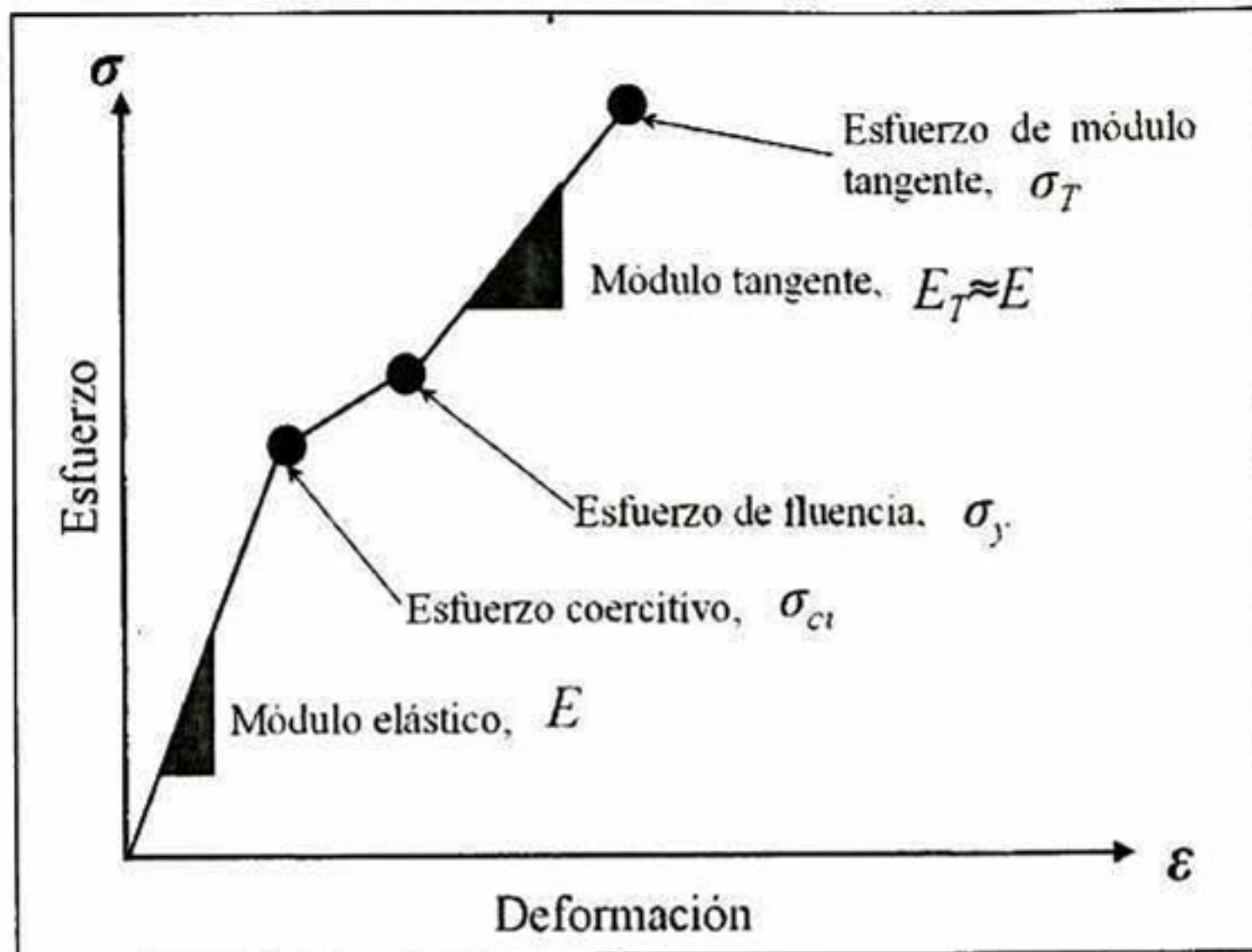


Figura 20. Modelo de cedencia y de endurecimiento por deformación, elastoplástico multilineal [23].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Pulido de Cristales de BaTiO₃

El cristal que fue utilizado para el desarrollo de este trabajo de tesis fue crecido por el método de crecimiento exagerado de grano descrito anteriormente [25]. Para revelar la configuración de dominios del cerámico se realiza el pulido mecano-químico sobre la superficie de éste. Es necesario recalcar que, ya que el titanato de bario es un material poroso, se usó un pulido fino de la superficie para poder obtener un material funcional sin destruir la configuración de dominios.

El pulido de los cristales de BaTiO₃ se realiza con paños de pulido y líquido Mastermet II de la compañía Buehler (non-crystalzing coloidal silica polishing suspensions). La metodología para el pulido del cristal es la que se describe a continuación: se realizan movimientos alternados de ida y vuelta sobre la horizontal aplicando presión ligera con el brazo, se rota el cristal 90° y se repite el movimiento descrito anteriormente. Los trazos sobre la horizontal recorren aproximadamente 5 cm y se realizan para cada rotación por un tiempo aproximado de un minuto. Se realizan imágenes con microscopía óptica para corroborar que se han revelado los dominios ferroeléctricos en la superficie del BaTiO₃ para su posterior identificación.

4.2. Identificación de Dominios en la superficie del BaTiO₃ por microscopía óptica

Gracias al pulido mecanoquímico realizado sobre el monocristal de titanato de bario, es posible revelar la estructura de dominios contenida en la superficie de éste. Esto es debido al ataque preferencial de la superficie con las nanopartículas de sílice coloidal de la suspensión de Mastermet II. En el proceso de pulido las nanopartículas de sílice tienen grupos funcionales activos que "atacan" la superficie. De tal manera que las terminales positivas de los dominios "out of plane" se verán atacados más rápidamente que las terminales negativas de estos dominios. En el caso de los dominios "in plane" la ausencia de cargas en la superficie no revela un ataque preferencial (Figura 21). Todo lo anterior da como resultado una superficie en cuya topografía se observan

zonas altas y bajas orientadas paralelamente. Para la observación del cristal se usó el microscopio óptico Olympus BX60 a diferentes aumentos.

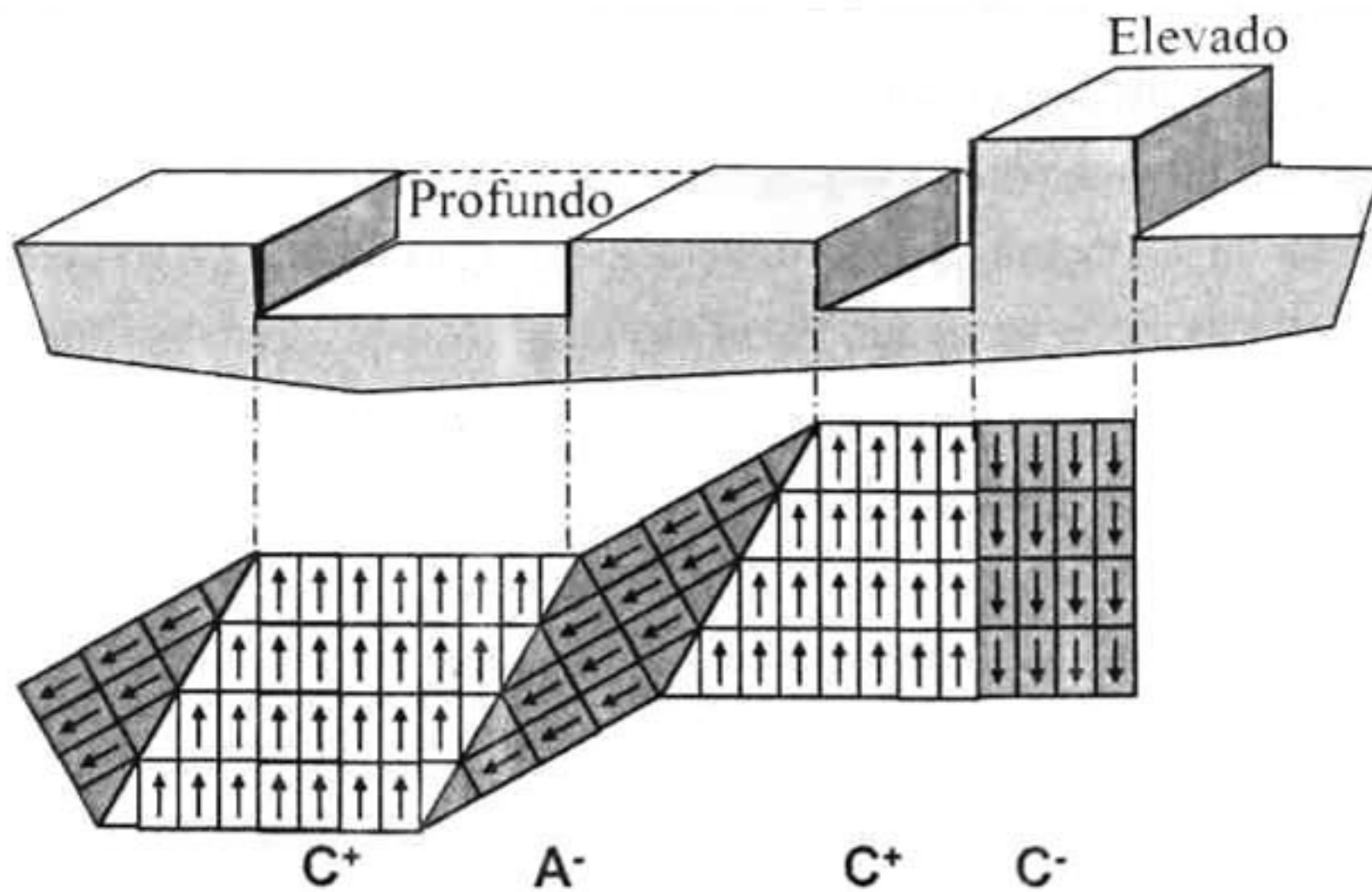


Figura 21. Perfil de ataque mecanoquímico en la superficie de Dominios [1].

4.3. Identificación de Dominios Ferroeléctricos

Para realizar una completa caracterización de la superficie de dominios presente en el cerámico de BaTiO₃, es necesario realizar un estudio de la configuración de dominios por microscopía de fuerza por piezorespuesta. Con esta técnica es posible la confiable identificación de la orientación del vector de polarización en los dominios. La metodología llevada a cabo para la identificación de dominios fue tema de estudio de la tesis de maestría de Nancy Cervantes [12], en donde se describen las reglas fundamentales para la identificación de dominios.

4.3.1. Análisis estereográfico

Consiste en la identificación de líneas principales posterior al ataque químico en la superficie del cerámico ferroeléctrico. Dicho análisis permite la determinación de la orientación de los cristales a estudiar a partir de la identificación de las relaciones de ángulos que presentan los límites de dominios revelados en la superficie por ataque mecanoquímico.

El análisis o reconstrucción de estructuras de dominios de superficies de cerámicos ferroeléctricos, por ejemplo en el titanato de bario, se realiza trazando líneas perpendiculares a las paredes de dominio en las micrografías de microscopía óptica o de fuerza atómica. La repetición de planos de estructuras cuyos ángulos son de 45° y 90° , como los presentados en la Figura 4 da como resultado la formación de las estructuras de hueso de pescado, tal y como se pueden identificar experimentalmente. Entonces, con ayuda del esquema de la Figura 22 es posible identificar regiones de dominios y paredes de dominio que interceptan la superficie a 90° y 180° . Este caso sólo se cumple cuando la superficie está orientada en uno de los planos de la familia $\{001\}$.

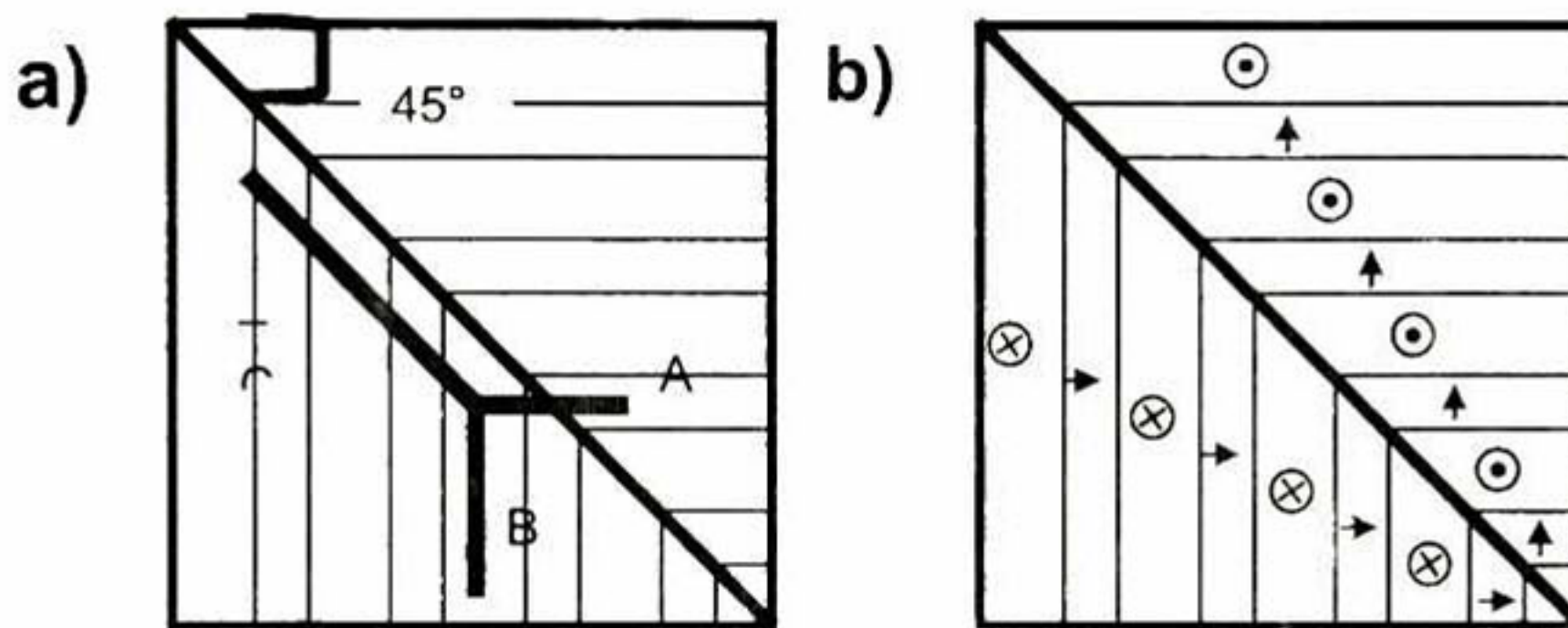


Figura 22. a) Identificación de los planos de la familia (001) . b) dirección de polarización para un arreglo típico de dominios [12].

Análisis estereográfico complementario.

En caso de conocer la posible familia de planos a la que pertenece el material, se realiza un análisis estereográfico más completo. Este se realiza llevando a cabo los siguientes pasos:

- a) Definir dos sistemas de coordenadas ortogonales.

El primer sistema corresponde al plano de la superficie de la muestra $S = (e_x, e_y, e_z)$, este se define como el plano $[001]$. El Segundo sistema es el de coordenadas cristalográficas $S' = (e'_x, e'_y, e'_z)$. El objetivo es el encontrar el sistema cristalográfico (e'_x, e'_y, e'_z) , expresado en el plano de la superficie de la muestra.

- *b. Transformación del plano de la superficie de la muestra a un sistema cristalográfico.*

Esto se logra con la utilización de una matriz de rotación definida como $R_{ij} = (\theta, \psi, \varphi)$, donde (θ, ψ, φ) son conocidos como ángulos de Euler. Cada coordenada n'_j de un vector en el sistema de coordenadas cristalográficas se transformara en el sistema del plano de la superficie de acuerdo con $n_j = R_{ij}n'_j$. En el sistema cristalográfico las paredes de dominio de 90° están orientadas a lo largo de los planos de la familia $\{110\}$, de acuerdo con la propuesta por Arlt y Sasko [24].

- *c. Cálculo de los ángulos de Euler.*

Se utiliza una imagen de la superficie de la muestra, la cual deberá contener por lo menos 3 diferentes direcciones de paredes de dominios, y de acuerdo con el método de Arlt y Sasko [24] se podrán identificar los planos A, B, Y C. De acuerdo con la teoría de Arlt y Sasko, en el titanato de bario, al identificar por análisis estereográfico la configuración espacial de dominios ferroeléctricos, las estructuras formadas con líneas rectas son paredes de dominio de 90° . Estas paredes corresponden a alguno de los planos de la familia $\{110\}$, definiéndose los planos A, B y C con sus recíprocos, que son: $A = (01\bar{1})$, $\bar{A} = (011)$, $B = (10\bar{1})$, $\bar{B} = (101)$, $C = (1\bar{1}0)$, $\bar{C} = (110)$. A partir de los ángulos de Euler (θ, ψ, φ) , es posible calcular los vectores unitarios del sistema cristalográfico que corresponde a la superficie de la muestra [13].

4.3.2. Identificación de los tipos de dominio

Esta identificación de dominios ferroeléctricos es de dos tipos, el tipo a los cuales son dominios con polarización paralela al plano del cristal, y el tipo c que son los dominios con polarización perpendicular al plano del cristal [14], como se observa en la Figura 5.

4.3.3. Identificación del ángulo entre dominios a y c

La estructura del BaTiO_3 es considerada cuasi-cúbica por la relación existente de los parámetros de red c/a de la estructura tetragonal a temperatura ambiente que es aproximadamente de $c/a = 1.01$. Esta diferencia se

manifiesta experimentalmente en la superficie del material donde coincide un límite de dominio de 90° -ac, con una inclinación de un ángulo de 0.6° . En la Figura 23, se muestra una representación esquemática de la manifestación de este ángulo [12].

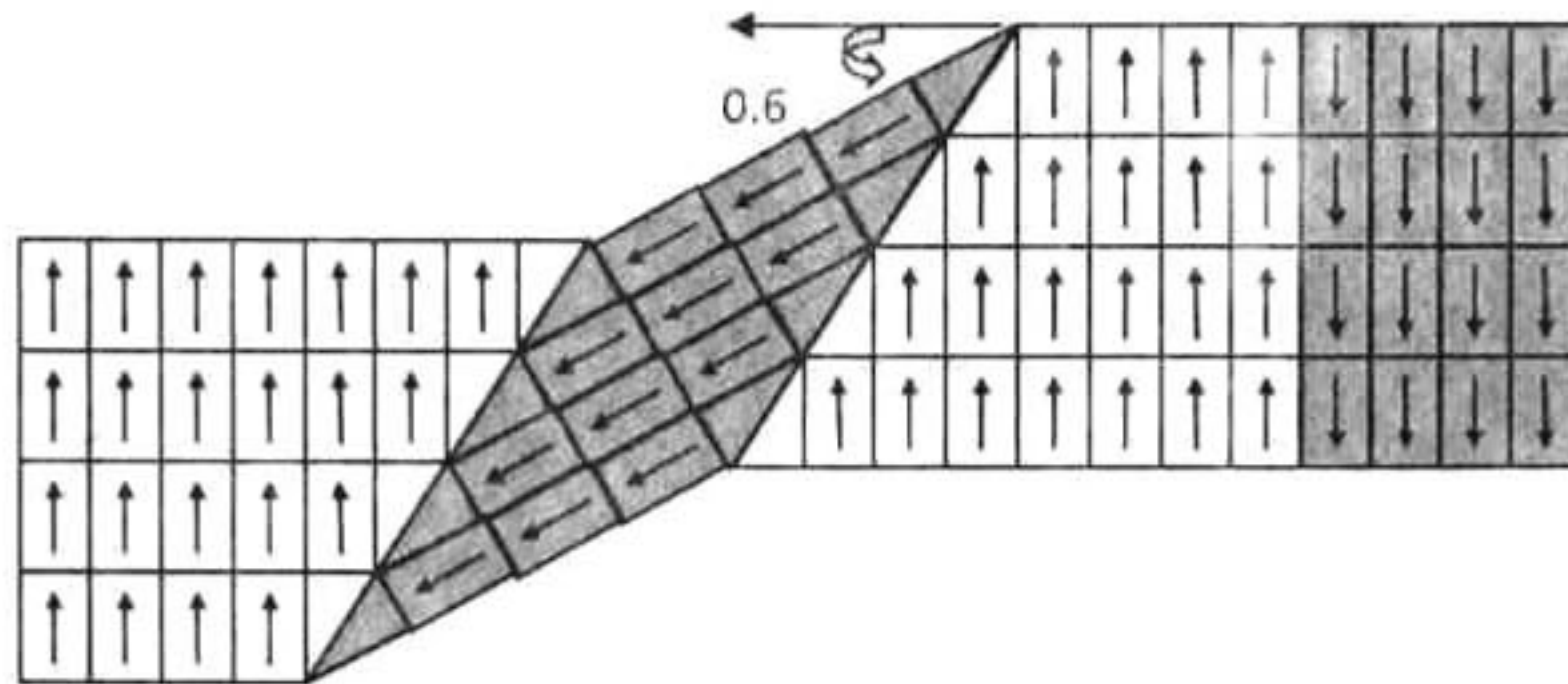


Figura 23. Dislocación en el límite 90° -ac del dominio. Donde el ángulo entre las superficies de los dominios es 0.6 [12].

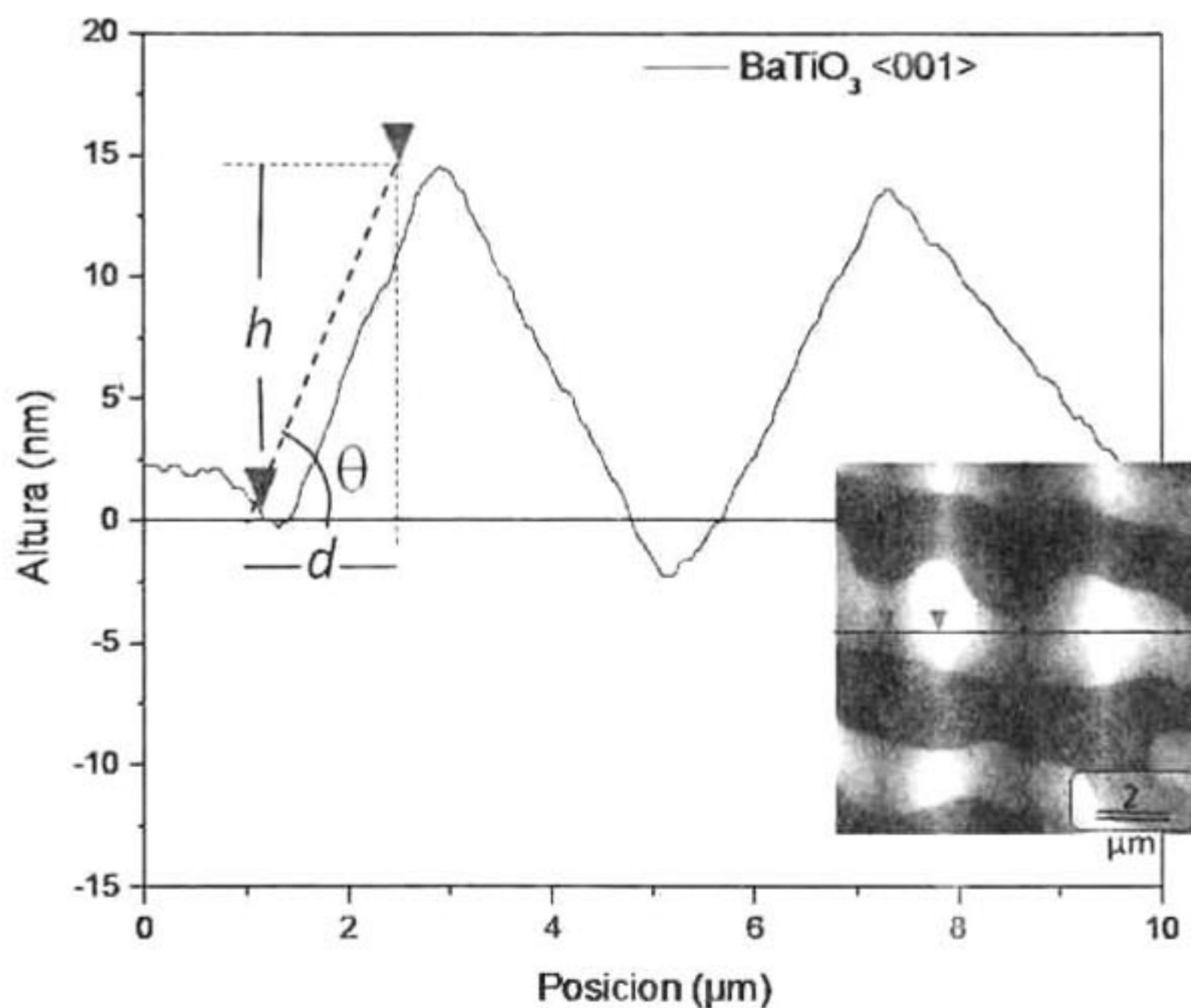


Figura 24. Perfil de topografía en el cual se indican la altura y ancho medio [12].

A través de la imagen de topografía en AFM se puede obtener el perfil de topografía del material, a partir del cual se calcula el ángulo entre dominios, midiendo la altura y el ancho medio del perfil, como se muestra en la Figura 24, con la siguiente expresión [15]:

$$\theta = \arctan \frac{h}{d} \quad (16)$$

El cual debe corresponde a $\theta=0.6^\circ$ para dominios 90° -ac.

4.3.4. Determinación de la orientación del vector de polarización por PFM

La determinación de la orientación del vector de polarización de los dominios ferroeléctricos “*in plane*” (determinación de P_x o P_y) revelados en las imágenes de PFM se logra utilizando las consideraciones siguientes:

a. Los vectores de polarización “*in plane*” son siempre perpendiculares a la paredes de dominio tipo A o B. Considerando que el contraste que se obtiene de las imágenes de torsión corresponde a dominios “*in plane*”, es necesario obtener dos imágenes de torsión con una rotación física de la muestra en 90° para determinar sin ambigüedad la dirección de los vectores de polarización [12].

b. Un método alternativo es el de analizar los contrastes de las imágenes de torsión y deflexión en una representación vectorial tridimensional, tal y como se ilustra en la siguiente figura. Al mantener constante la dirección de barrido del cantilever del AFM, se pueden asociar los contrastes que se obtienen de la señal de piezorespuesta con las proyecciones de los vectores de polarización que se obtienen por la deformación del cantilever en el modo de torsión. Por ejemplo, si consideramos un vector P_1 (verde) orientado en el siguiente sistema de coordenadas ortogonales, considerando que la dirección P_z es perpendicular al plano, se tendría un contraste claro en la imagen P_x de la respuesta piezoeléctrica y un contraste oscuro en una imagen de la misma señal de torsión pero obtenida de la muestra en la misma zona rotada físicamente 90° [12].

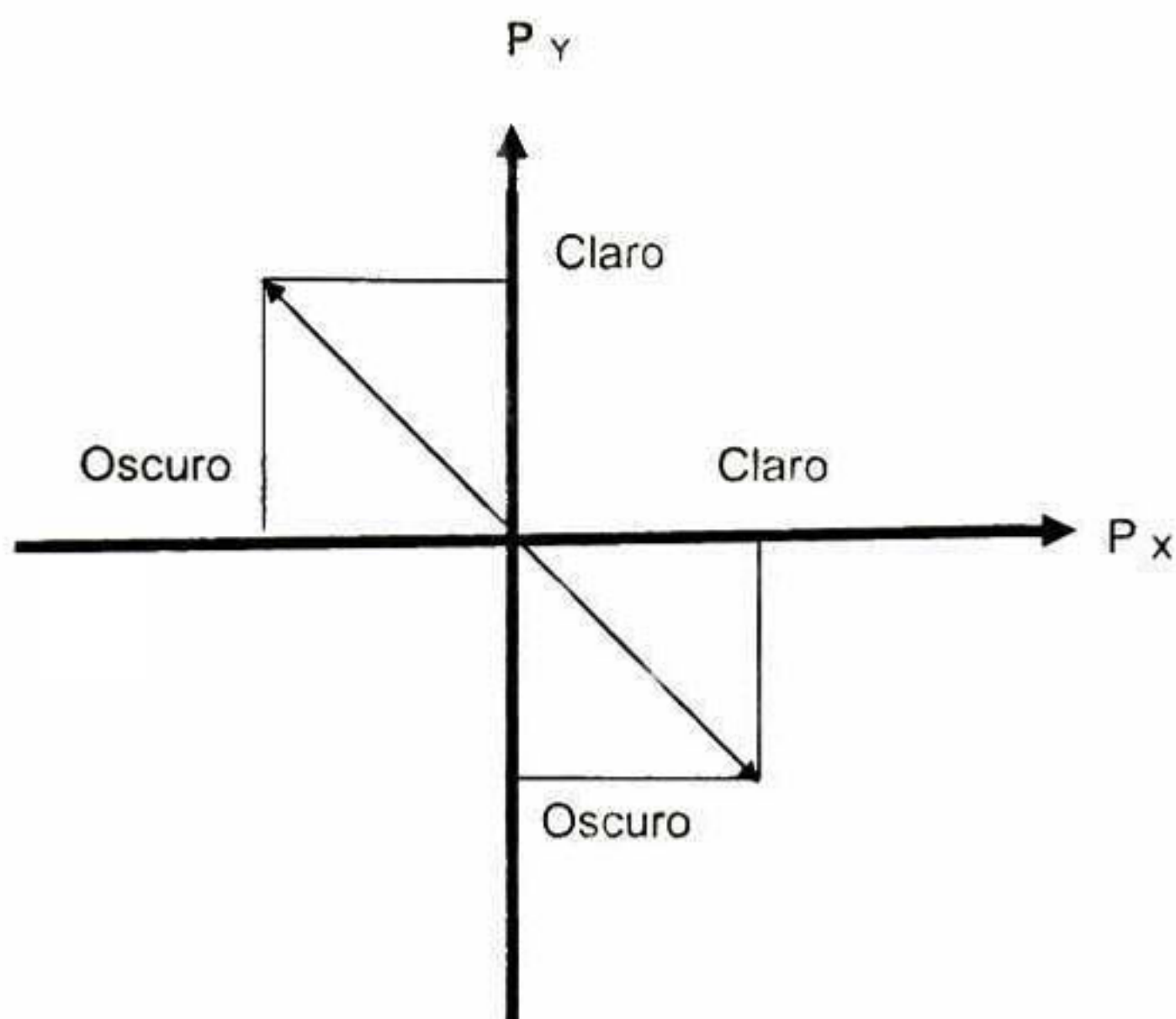


Figura 25. Esquema de asociación de contrastes de vectores de polarización obtenidos por PFM con el sentido de los mismos vectores [12].

4.3.5. Comportamiento del cantilever de PFM frente a dominios “out of plane” e “in plane”

La piezorespuesta utiliza el funcionamiento básico del AFM sobre la reproducción de la topografía, en donde se separan las señales de deflexión y de torsión en el detector óptico (fotodiodo de cuatro cuadrantes) a razón de la deformación del cantilever en contacto con una superficie rugosa [27].

a. En dominios “out of plane” la piezorespuesta involucra la deflexión del cantilever cuando la punta se encuentra en un punto de la superficie en donde el vector de polarización es normal a ésta. La razón de la deformación del cantilever en deflexión está basada en el análisis de deformación de la superficie considerando la matriz de constantes piezoeléctricas que describen el efecto piezoeléctrico inverso de acuerdo a la Figura 12 [27]. La orientación del vector de polarización, \mathbf{P} , perpendicular a la superficie de la muestra, paralelo al vector \mathbf{E} causa la expansión o contracción local de la superficie por el efecto piezoeléctrico inverso a la frecuencia del voltaje alterno aplicado a la punta, lo cual se traduce en la deflexión del cantilever.

b. En dominios “in plane” los componentes de polarización paralelos a la superficie de la muestra (paralelo a x y y), provocan deformación en torsión del

cantilever. En este caso la deformación en torsión del cantilever, se basa también en la deformación de la superficie en modo cortante, considerando la matriz de constantes piezoeléctricas que describen el efecto piezoeléctrico inverso. En función de la orientación del vector de polarización, \mathbf{P} , en la superficie de la muestra, perpendicular al vector \mathbf{E} , la interacción entre la punta y la muestra resulta en torsión del cantilever.

4.4. Nanoindentación en un monocristal de BaTiO_3

4.4.1. Calibración del Nanoindentador

Pruebas de nanoindentación en el sistema Ubi-1 Nanomechanical Test Instrument Hysitron®, fueron realizadas con un indentador tipo esferocónico (CON3) de diamante, usando ciclos de indentación de carga bajo un modo de "Control de Carga" que mantiene continuos ambos ciclos de carga y descarga, durando un experimento un tiempo total de 20 segundos. Mediante la determinación correcta de la geometría del nanoindentador, centrándose principalmente en el radio de punta, además de la complianza y la función de área, fue calibrando el sistema de nanoindentación Hysitron, con el material de referencia de sílice fundida. La función de área se determinó con indentaciones en el rango de profundidades de penetración de 0-99 nm, donde las constantes del polinomio resultaron con los siguientes valores:

$C_0=3.1416$, $C_1=1.1998 \times 10^5$, $C_2=-2.9949 \times 10^6$, $C_3=8.5509 \times 10^6$, $C_4=5.9549 \times 10^6$ y $C_5=-1.2790 \times 10^7$ (h_{ci} en nm).

Se determinó un valor de $R=2800 \pm 11 \text{ nm}$ para el radio de la punta esferocónica, mediante el ajuste no lineal de veinticinco indentaciones realizadas entre las cargas máximas de $P_{max}=10000 \mu\text{N}$ a $P_{max}=100 \mu\text{N}$. En trabajos anteriores se realizaron micrografías del indentador esferocónico obtenidas mediante AFM en modo de contacto, como lo muestra la siguiente figura, en donde a) y b) son vistas isométrica y superior, respectivamente, junto con el análisis de la sección transversal de la punta. Las imágenes obtenidas, con un tamaño de escaneo de $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$, muestran la evolución del radio de curvatura del indentador hasta llegar a la parte con geometría cónica [23].

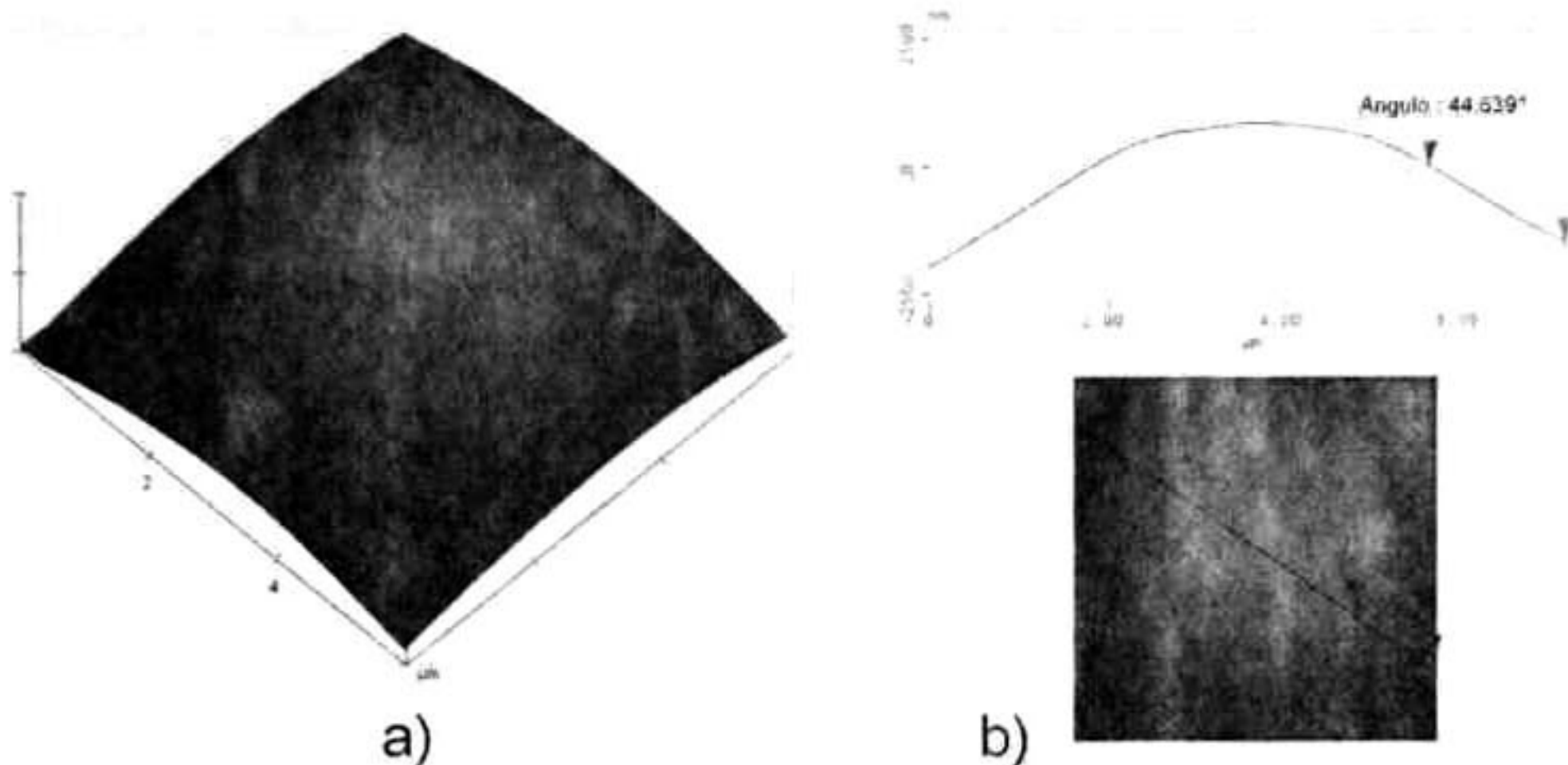


Figura 26. Micrografías por AFM de las vistas (a) isométrica y (b) superior de la punta esferocónica, y el análisis de sección transversal [23].

4.4.2. Análisis de datos de nanoindentación en BaTiO₃

Para estudiar el comportamiento del titanato de bario bajo un estado de esfuerzos, se realizaron ensayos de nanoindentación sobre la superficie del cristal. Se busco una zona de dominios 90°-ac con el objetivo de estudiar la interacción de ambos dominios y el indentador. Las indentaciones fueron realizadas a 6 μm y 5 μm de separación en un arreglo matricial de 5x5.

Estos ensayos fueron realizados a cargas desde 6000 μN hasta 8000 μN de manera tal que fue posible identificar la carga en la que ocurre el fenómeno de extrapenetración (“pop-in”) el cual es reflejo de que se ha llegado al límite elástico del material. A partir de este punto se realizan los cálculos correspondientes del módulo de elasticidad con la teoría de Hertz para indentadores esféricos.

Primeramente se realiza la transformación de curvas P vs h a P_m vs a/R para determinar el ajuste adecuado. Usando los valores de carga, dados por el nanoindentador, hasta el punto anterior en donde sucede la extra penetración, se calcula el radio de contacto del indentador dado por la teoría de Hertz:

$$a^3 = \frac{3PR}{4E_r} \quad (17)$$

Donde E^* es el módulo de elasticidad reducido dado por la ecuación (1). Usando datos experimentales del valor del radio del indentador y el cálculo de

la profundidad de penetración se puede obtener también el radio de contacto del indentador a partir de la ecuación:

$$a = \sqrt{2Rh_p - h_p^2} \quad (18)$$

Por otro lado se calcula la presión media de contacto (P_m) a partir de la carga del indentador P dividida entre el área de contacto $A = \pi a^2$:

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (19)$$

Resolviendo las ecuaciones (17) y (19) obtenemos:

$$P_m = \left(\frac{4E^*}{3\pi}\right) \frac{a}{R} \quad (20)$$

Conocida también como relación de Meyer's [16]. A partir de la representación gráfica de la curva σ vs ϵ , se puede determinar la presión media de contacto por debajo de la cual nos encontramos en un campo de deformación elástico y por encima en un campo de deformación plástico.

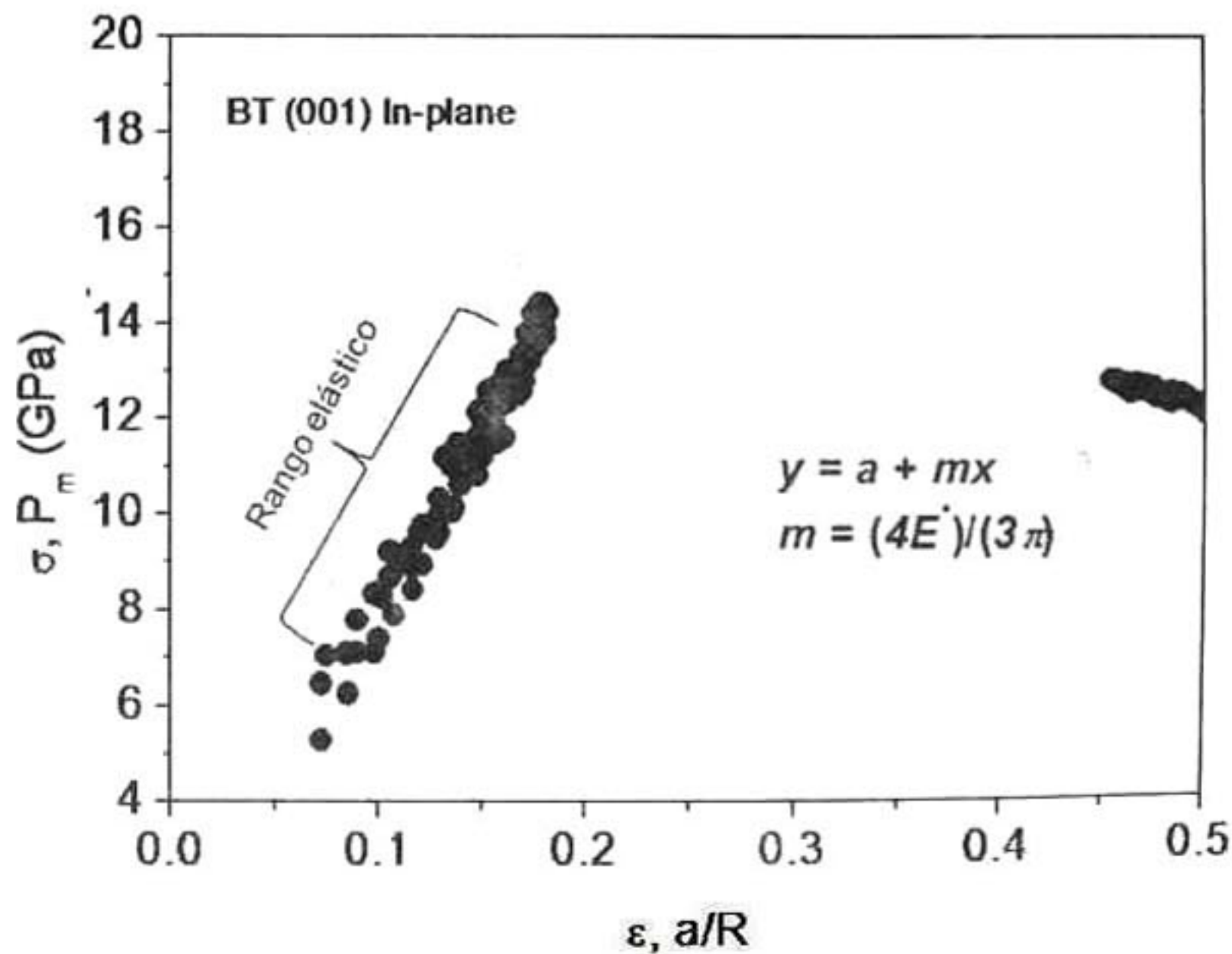


Figura 27. Comportamiento típico de la curva P_m vs a/R en el cual se muestra la zona elástica del material.

Se realizara un nuevo grafico el cual se espera que presente el comportamiento mostrado en la Figura 27, al cual se le aplicara un ajuste lineal para el rango del comportamiento elástico. Usando la pendiente y la ecuación (20) se calcula el módulo elástico reducido, el cual será sustituido en la ecuación (1) [17]. Donde la presión media de contacto P_m se refiere a menudo como "esfuerzo de indentación (σ)" y la cantidad a/R como "deformación de indentación (ϵ)".

De acuerdo con Tabor [18], la deformación se puede determinar en los ensayos de indentación mediante las gráficas de P_m vs a/R con la siguiente expresión:

$$\epsilon = 0.2 \frac{a}{R} \quad (21)$$

Una vez relacionadas las teorías anteriores, es posible determinar los esfuerzos relacionados con las presiones de contacto, P_m , para los materiales ensayados en el proceso de nanoindentación mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{3\pi}{4} \frac{E}{E^*} 0.2P_m \quad (22)$$

De la cual se calculará σ_y , mejor conocido como el punto de cedencia elastoplástico, el cual puede ser identificado por un ajuste lineal del régimen elástico. La inflexión en la curva P_m - a/R es entonces considerada como el punto de cedencia, y fue confirmado con la aparición de las huellas residuales en la superficie de la muestra, representando el comienzo de la plasticidad.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de una muestra monocristalina de titanato de bario fabricada por el método de crecimiento exagerado de grano. La muestra fue escogida a partir del análisis estereográfico de dominios revelados por ataque químico que presente una orientación en alguno de los planos de la familia $\{001\}$. Además se presentan los resultados obtenidos por microscopía de fuerza por piezorespuesta (PFM) y nanoindentación, las cuales son técnicas complementarias en el estudio de dominios ferroeléctricos. Para ello se comienza con la identificación de la orientación cristalina del material y del tipo de dominios que se encuentran presentes en la superficie. Posteriormente se realizan ensayos de nanoindentación sobre dominios tipo *c*, dominios tipo *a* y la pared de dominios que separa a estos, con el fin de estudiar el comportamiento elastoplástico del material así como el estudio y caracterización del redireccionamiento de dominios bajo la influencia del campo de esfuerzos alrededor de la huella de indentación por PFM.

5.1. Identificación del arreglo de dominios 90°-ac en un monocristal de BaTiO₃

5.1.1. Identificación por microscopía óptica

El pulido mecanoquímico revela la configuración de dominios en la superficie, debido a la interacción entre la sílice coloidal y la polarización local presente en diferentes zonas de la superficie del material [12]. La razón de pulido es mayor en dominios cuyos vectores de polarización se encuentran orientados perpendicular a la superficie con sentido "entrante" $(0,0,-P_z)$. El caso contrario ocurre con dominios out-of-plane "salientes" $(0, 0, P_z)$. En el caso de dominios paralelos al plano no se presenta ningún tipo de interacción química que redunde en diferentes razones de pulido por el carácter neutral de los dominios $(P_x, 0, 0)$ o $(0, P_y, 0)$. Es bien sabido que los dominios y paredes de dominios en un cristal con estructura tipo perovskita se forman en una configuración que involucra a las paredes de dominios alineadas en las familias de planos $\{110\}$ para alcanzar el estado de mínima energía. Varios límites de dominios

organizados en un arreglo tridimensional se han representado esquemáticamente en el cubo de Arlt y Sasko [24], ver Figura 28. En la Figura 29 se observa la superficie del cristal posterior al pulido mecano-químico realizado con paños de pulido y líquido Mastermet II (Sílice Coloidal).

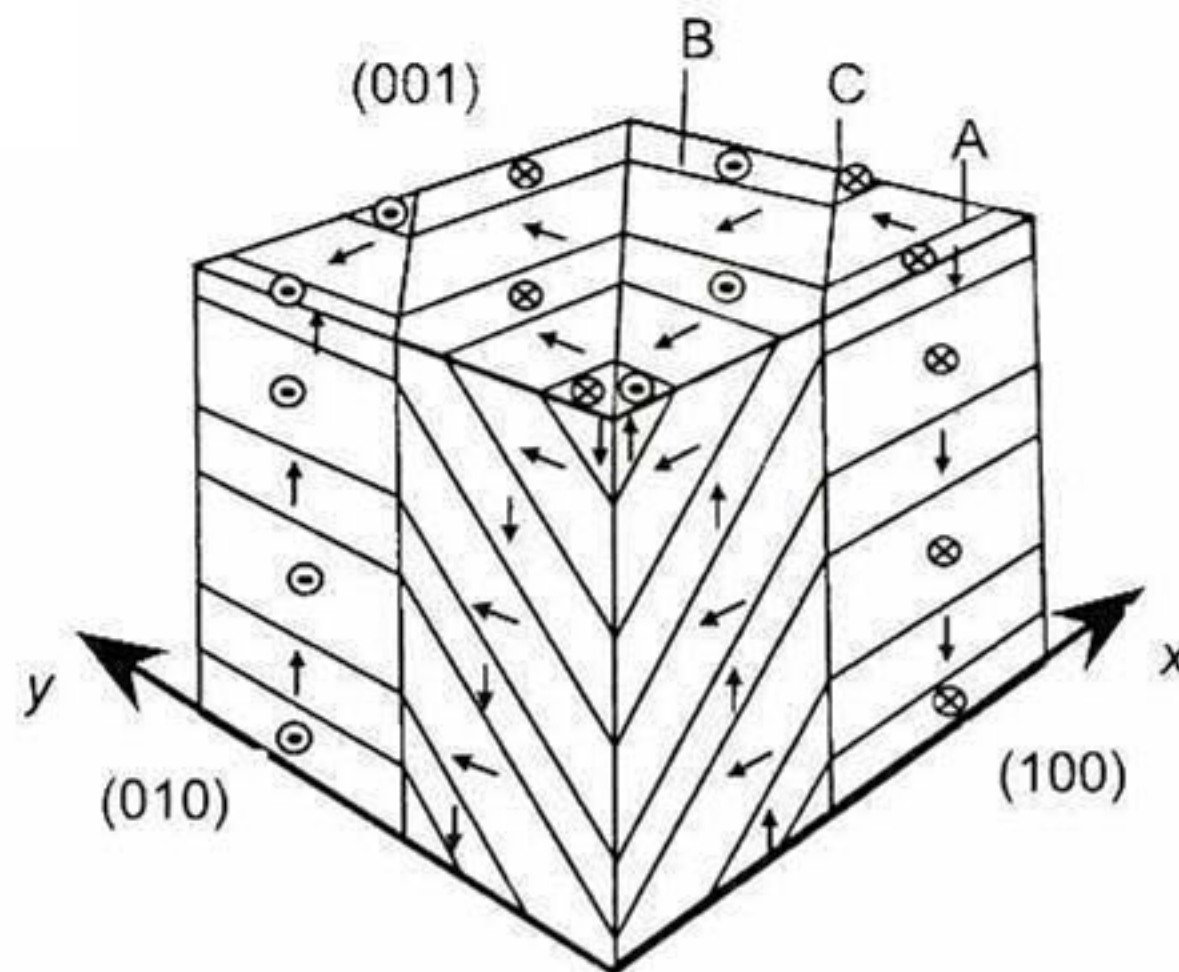


Figura 28. Configuración espacial de dominios {100} donde se indica la zona de estudio [24].

Parte del análisis de superficies de dominios y paredes de dominios en cristales ferroeléctricos, como es el caso que nos ocupa, es el de reconstrucción del arreglo de dominios, el cual inicia con la identificación de la información que se obtiene por microscopía óptica. Una vez identificados los detalles topográficos que se observan en las imágenes de microscopía óptica (Figura 29), se procede a realizar un análisis estereográfico de las líneas paralelas que se observan en la superficie, de acuerdo al procedimiento reportado por Arlt y Sasko [24]. En la Figura 29 se puede observar una superficie con líneas paralelas reveladas por sus diferencias en topografía (zona 1). Este tipo de topografía típicamente se asocia con arreglos de dominios 90° -ac. A la izquierda de la micrografía (zona 2) se encuentra una superficie prácticamente sin detalles topográficos. De acuerdo a la literatura, una superficie plana con estas características corresponde a arreglos de dominios en el plano [12].

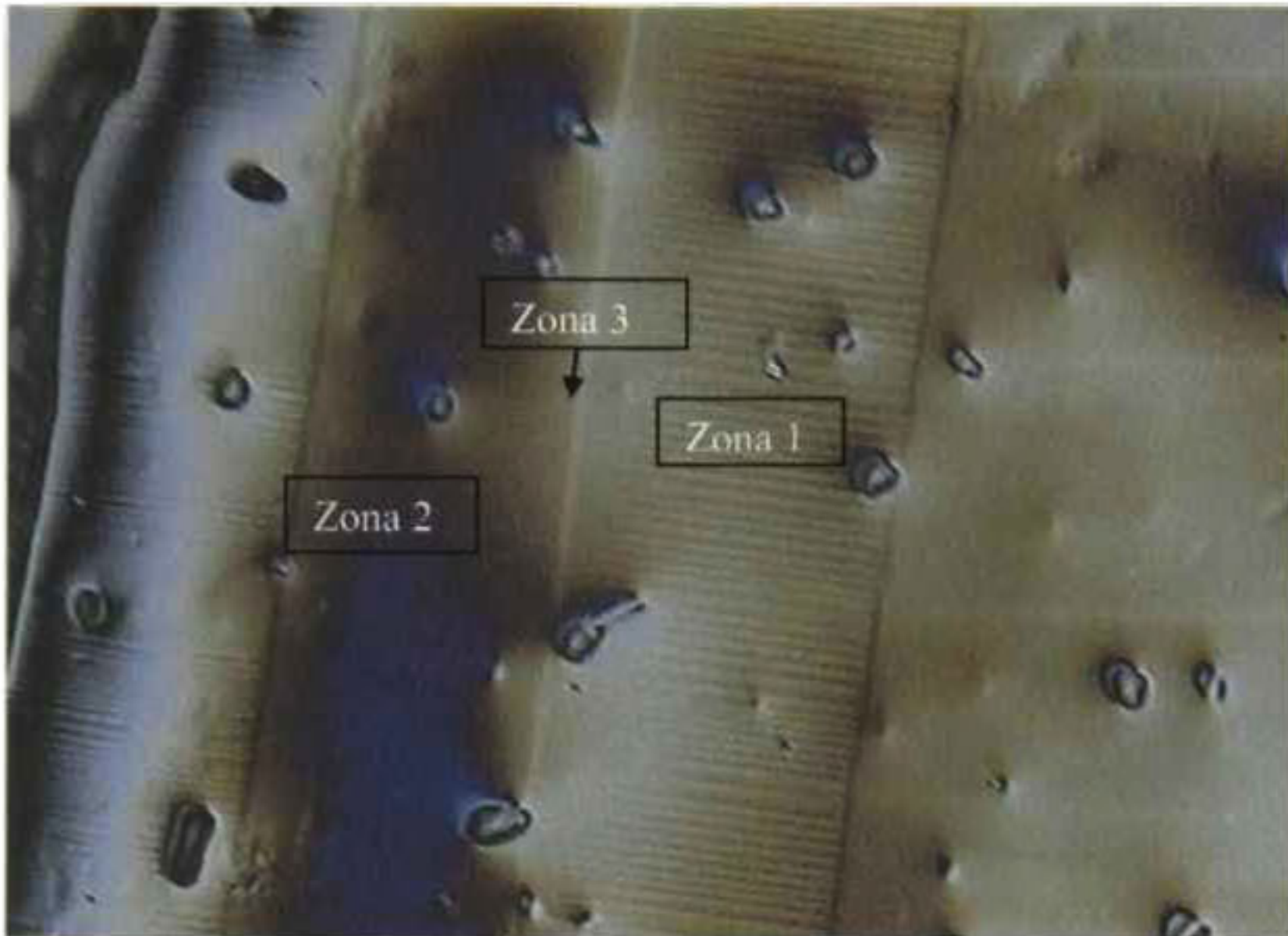


Figura 29. Imagen obtenida por microscopía óptica a un aumento de 100x, en la que se muestra la distribución de dominios revelada en la superficie de BaTiO₃ posterior al pulido mecanoquímico.

Las paredes de dominio presentes en el material corresponden a las líneas paralelas dibujadas sobre las zonas 1 y 2 (identificadas en la Figura 30), las cuales van de acuerdo al arreglo tridimensional esperado del cubo de Artt y Sasko (ver Figura 28). El plano cristalográfico que une ambas zonas de dominios se identifica como un plano C, cuyos índices de Miller son $[1\bar{1}0]$. La zona 1 se conforma por planos tipo A= $[01\bar{1}]$, la cual se caracteriza porque en la superficie se identifican dominios 90°-ac. En la zona 2 no se observan diferencias topográficas, lo cual de acuerdo al pulido mecanoquímico corresponde a zonas con dominios en el plano. Siguiendo el arreglo tridimensional dado por Artt [24], en la zona 2 se encuentra presente la configuración de dominios 90°-aa, dentro de los cuales se presentan los planos $B = [10\bar{1}]$.

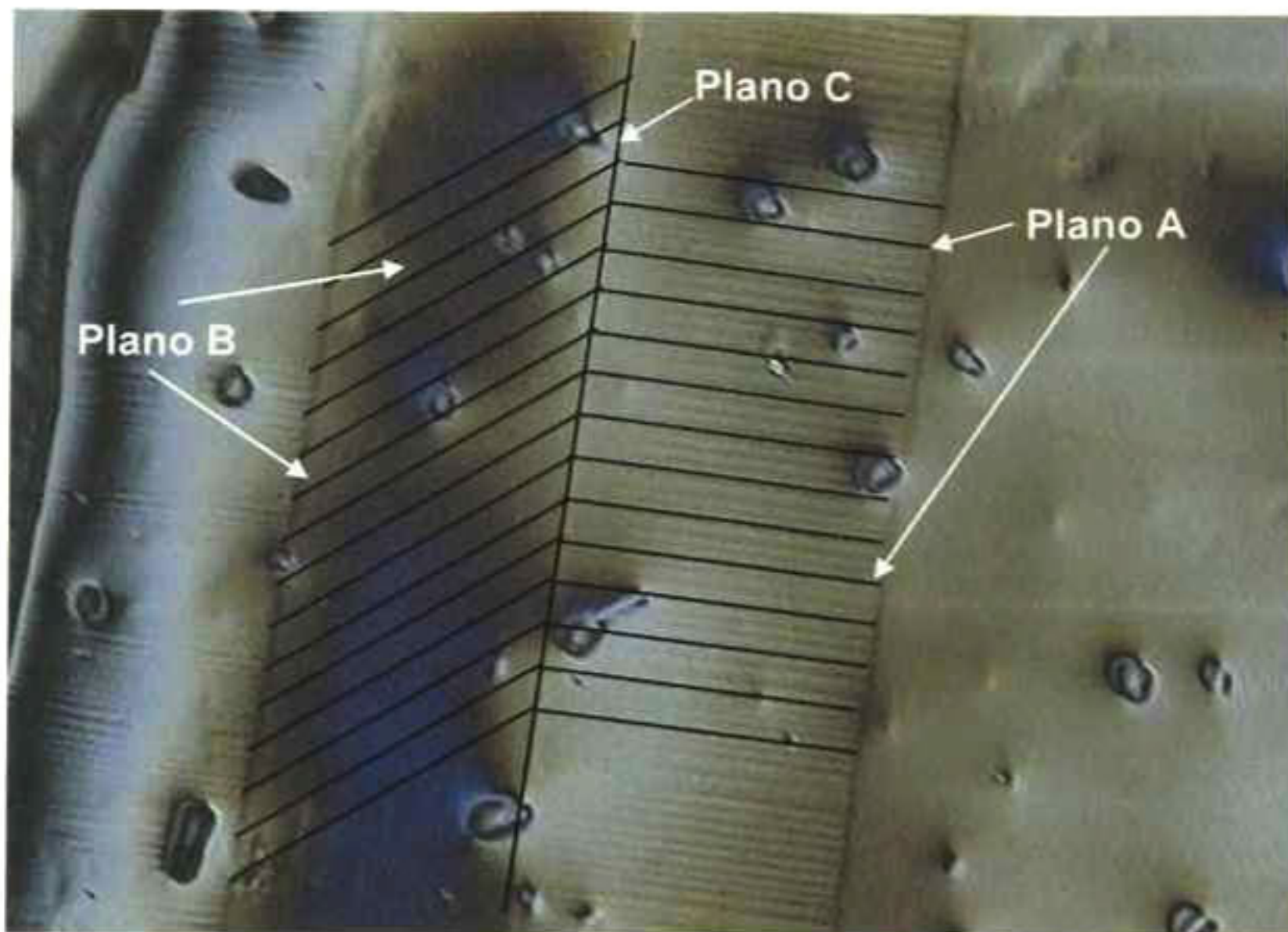


Figura 30. Análisis de proyección estereográfica de las paredes de dominio presentes en el monocristal de $BaTiO_3$.

Con la información obtenida de la imagen de microscopía óptica y con la configuración de dominios dada por Artt y colaboradores [24], es posible identificar que el cristal que es objeto de nuestro estudio está orientado en alguno de los planos de la familia $\{001\}$ (ver Figura 28). A continuación, se realiza el estudio de la orientación de dominios por PFM, en donde se analiza la zona de unión (zona 3) entre los dominios 90°-ac y 90°-aa mostrada en la Figura 29.

5.1.2. Información obtenida por imágenes de topografía en AFM

En la Figura 31 se muestra la topografía por AFM de la zona 3, identificada en la imagen del monocristal obtenida por microscopía óptica (Figura 29). En esa micrografía se observa en su parte superior una superficie con zonas altas (contraste claro) y zonas bajas (contraste oscuro) la cual es característica de una zona de dominios 90°-ac . En la parte inferior de la figura se observa área lisa la cual corresponde a una zona de dominios 90°-aa (Figura 31). Esta estructura topográfica puede ser confirmada al realizar el análisis de perfil de topografía, procedimiento que se describe a continuación.

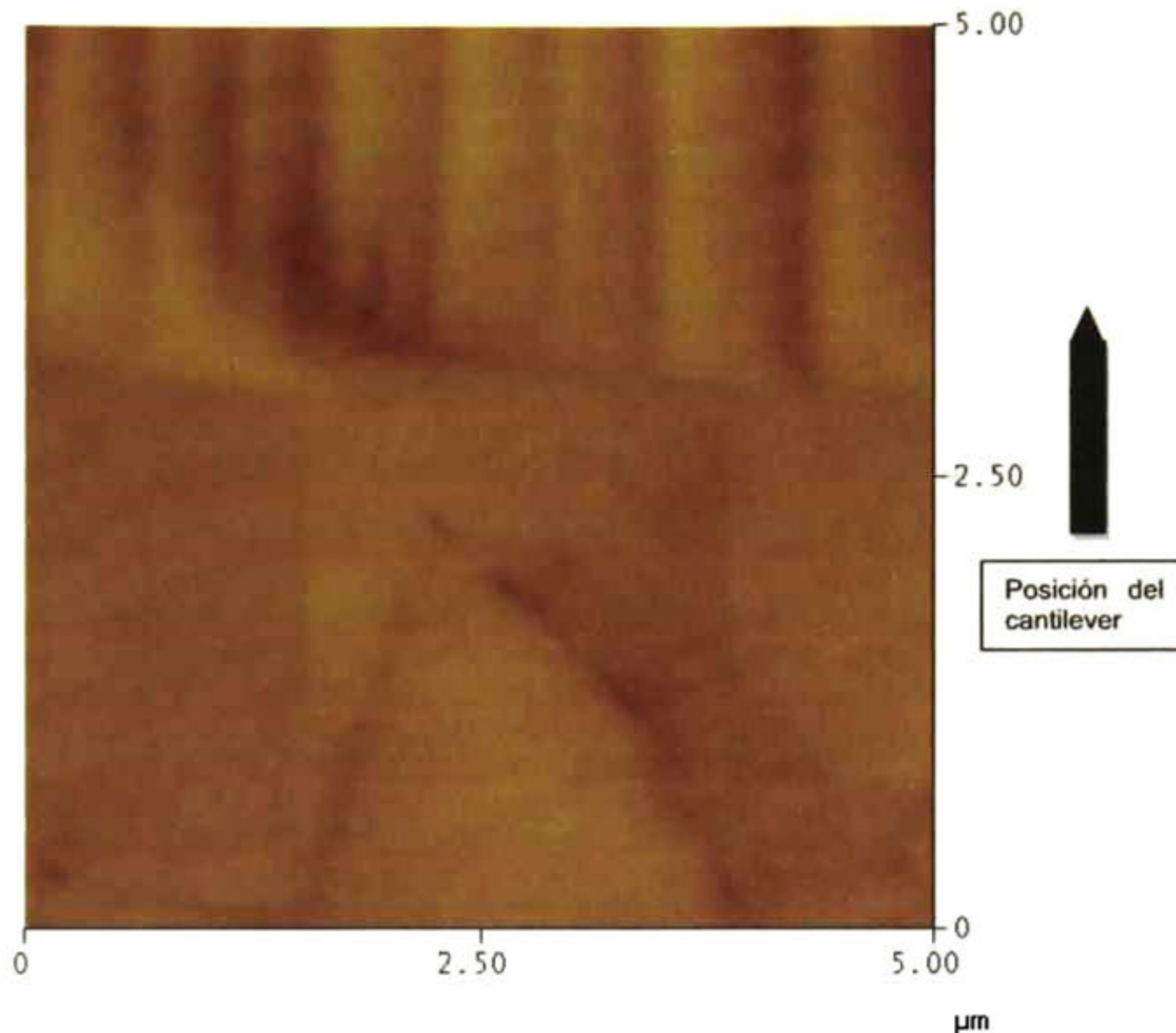


Figura 31. Micrografía de topografía obtenida por AFM en modo de contacto de la muestra de BaTiO₃, en la cual se observan zonas de dominios 90°-ac (parte superior de la imagen) y 90°-aa (parte inferior de la imagen).

En la Figura 32 a) se tiene una vista 3D de la superficie, en la Figura 32 b) y c) se muestran los perfiles de topografía de las zonas superior e inferior, respectivamente. En esas imágenes se confirma que la parte superior posee un perfil de dominios altos y bajos, cuya diferencia en topografía es de 1 nanómetro, la región inferior es un área lisa. En la zona lisa, la rugosidad del material no es mayor a 0.257 nanómetros. Por lo tanto, el AFM nos permite identificar detalles topográficos en base, no sólo a sus diferencias en altura, sino también por su periodicidad, aún cuando las diferencias topográficas sean de unos cuantos nanómetros.

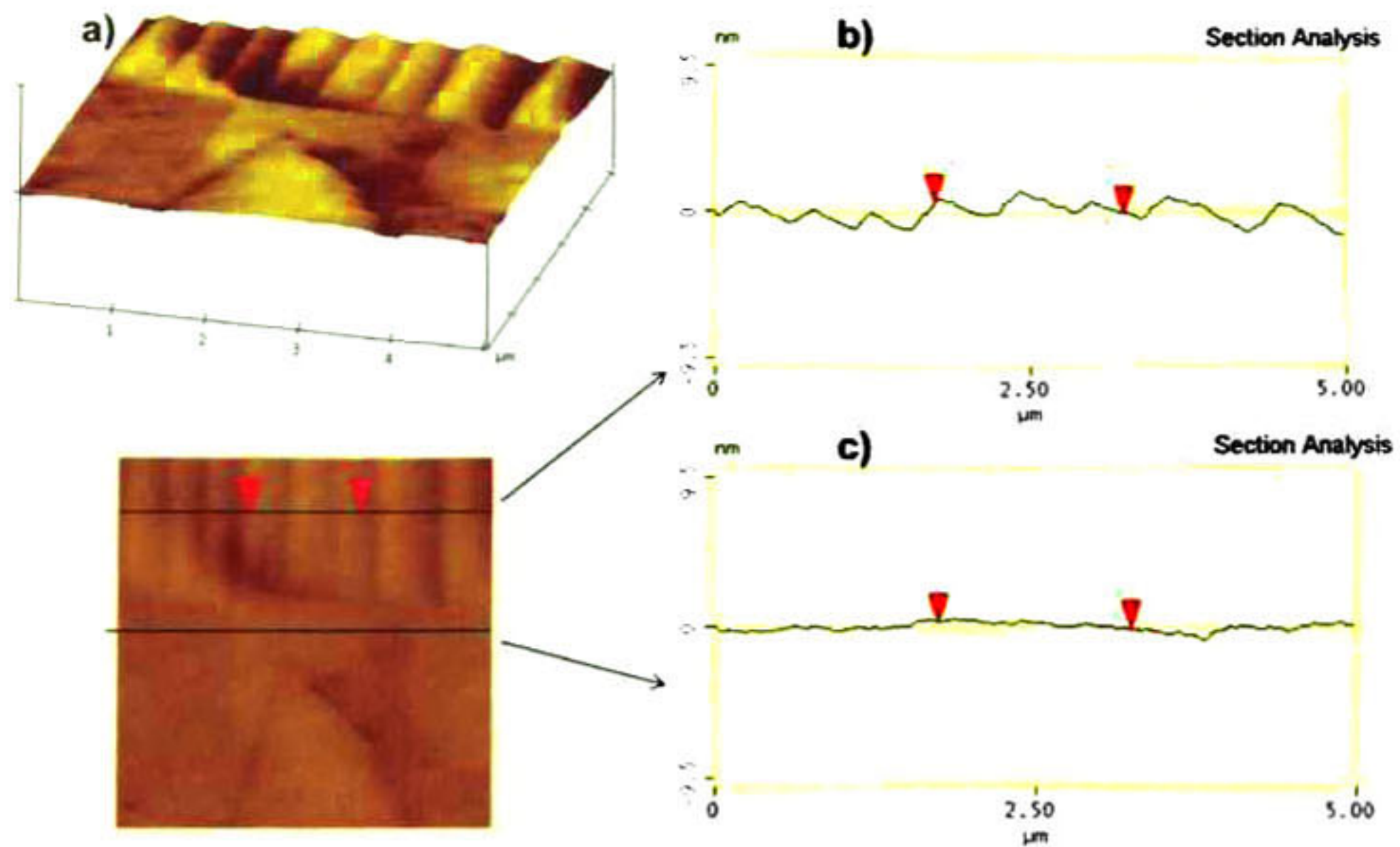


Figura 32. Perfiles de topografía de la Figura 31.

5.1.3. Identificación de dominios por PFM en modo de torsión

Es bien sabido que en el modo de torsión se detecta preferencialmente dominios cuyo vector de polarización es en el plano "*in plane*" y que a su vez se encuentren orientados perpendicularmente a la dirección del cantiléver. La deformación del cantiléver obedece a la relación $\varepsilon_5 = 2\varepsilon_{31} = d_{15}E_1$ que guarda la deformación del cantiléver (en este caso en torsión) con respecto al campo eléctrico aplicado [27]. Este fenómeno experimental se ha explicado con el esquema de la figura (Figura 33) [8].

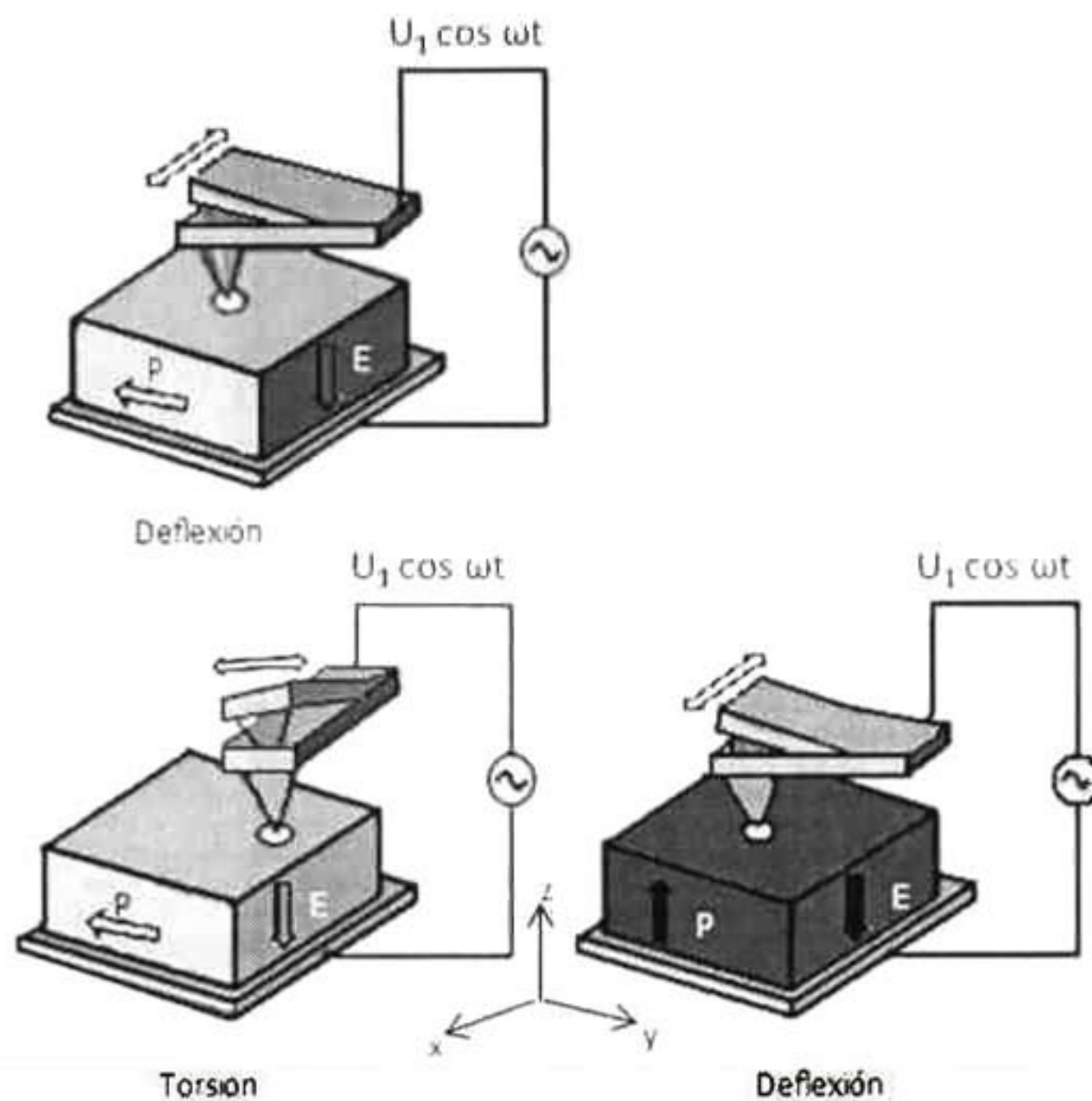


Figura 33. Deformación de la estructura a causa del efecto piezoeléctrico directo en los dominios tipo a y c,[8].

En la Figura 34 se muestra la imagen de torsión en PFM de la misma superficie mostrada en la Figura 31. En esa micrografía se observan tres tipos de contraste en el material, el contraste claro y el oscuro (Zona 1) así como un contraste neutro (Zona 2). Debido a que la reacción del cantilever en la zona 2 refleja un tono neutro, se identificó que ésta representa dominios que no responden al modo de torsión, como es ejemplificado en la Figura 33. Por el contrario la zona 1, la cual presenta las tonalidades más oscura y claras, es asociada a una zona de dominios que reaccionan al modo de torsión, identificados como dominios "in plane" perpendiculares a la dirección del cantilever.

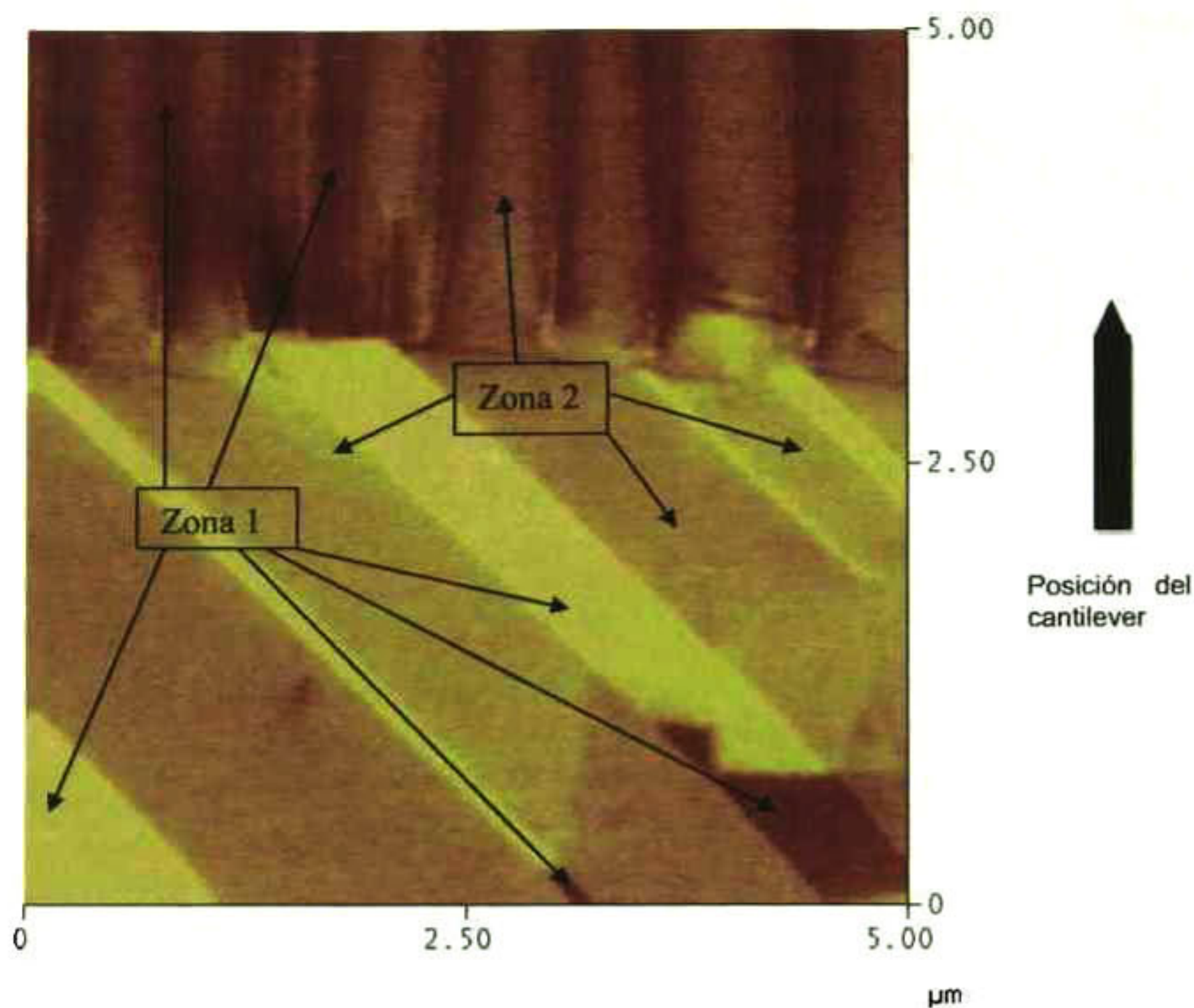


Figura 34. Micrografía de amplitud PFM en modo de torsión de la muestra de $BaTiO_3$, en la cual se ha identificado a la zona 1 para su estudio.

Para corroborar la intensidad de colores de la Figura 34 se describe el perfil de intensidad de la Figura 35. En la cual se hace la comparación de dos puntos identificados con marcadores rojos. El primer marcador se encuentra ubicado en una zona con tonalidad media y el segundo corresponde a una tonalidad oscura correspondiente a una menor intensidad de la señal de torsión. Las zonas de mayor intensidad mostradas en el perfil corresponden a zonas con la tonalidad más clara en la Figura 34. La diferencia en la intensidad de la señal de torsión reflejó la preferencia de la técnica a reaccionar ante cierto tipo de dominios. Es decir, las zonas muy claras y las oscuras indican que si hay reacción del cantilever ante los dominios presentes en esas zonas. Sin embargo, las tonalidades neutras, reflejan que el cantilever no tuvo reacción alguna con los dominios presentes.

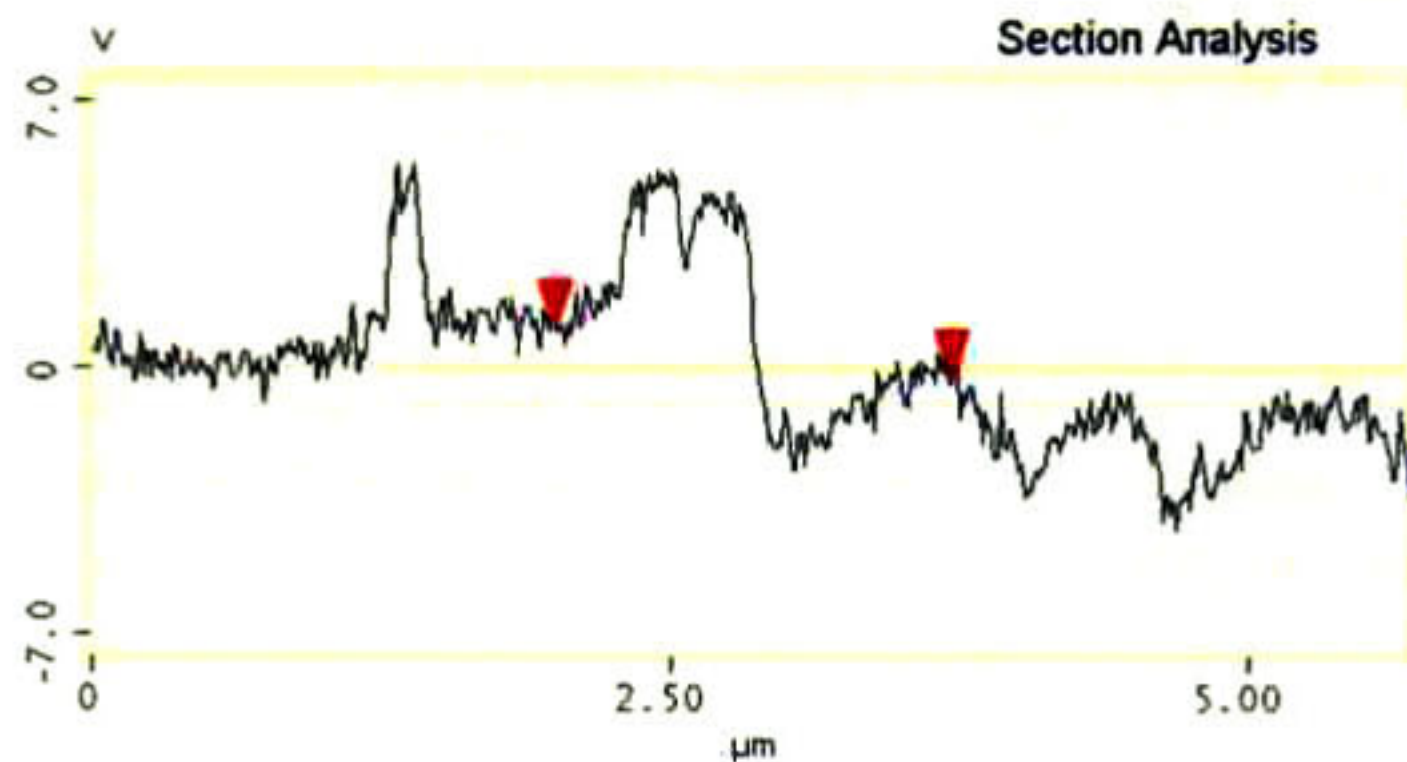
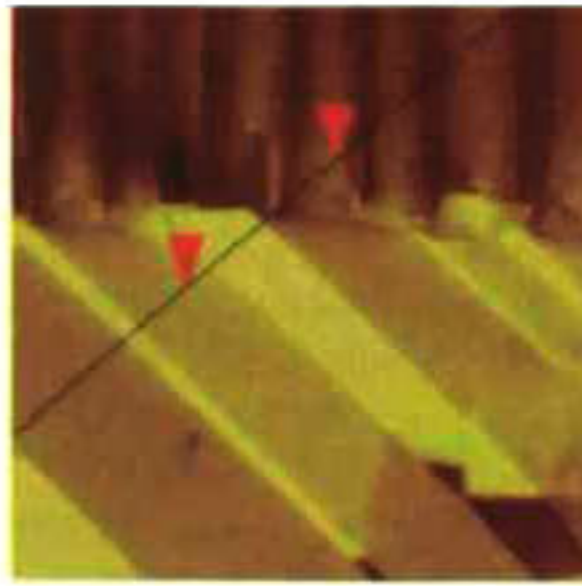


Figura 35. Perfil de amplitud PFM de torsión de la Figura 34.

La mejor manera de entender el mecanismo de “reacción” del cantiléver es apoyándonos en una representación vectorial de la relación entre los vectores de polarización y la dirección longitudinal del cantiléver. En la Figura 36 se muestra la representación “ideal” en tres dimensiones de los vectores de polarización respecto a la posición del cantilever. En esta figura, se muestran los vectores de polarización que son detectados en el modo de torsión y que tonalidad de color le corresponde. Para la parte inferior de la Figura 34, las zonas claras son asociadas a dominios “*in plane*” con vectores que se dirigen de izquierda a derecha (denotados como A^+ con coordenadas $(P_x, 0, 0)$), y las zonas oscuras corresponden a vectores “*in plane*” que están orientados de derecha a izquierda (denotados como A^- con coordenadas $(-P_x, 0, 0)$) (Figura 36). Para la zona superior de la Figura 34 se observa un tono medio y zonas más oscuras. Los tonos oscuros corresponden a la misma orientación de dominios de las zonas oscuras de la parte inferior, es decir, son vectores “*in plane*” que están orientados de derecha a izquierda (A^-). El tono medio corresponde a vectores que no muestran efecto piezoelectrico con la punta del cantilever, es decir, vectores de polarización “*out of plane*” (Figura 36).

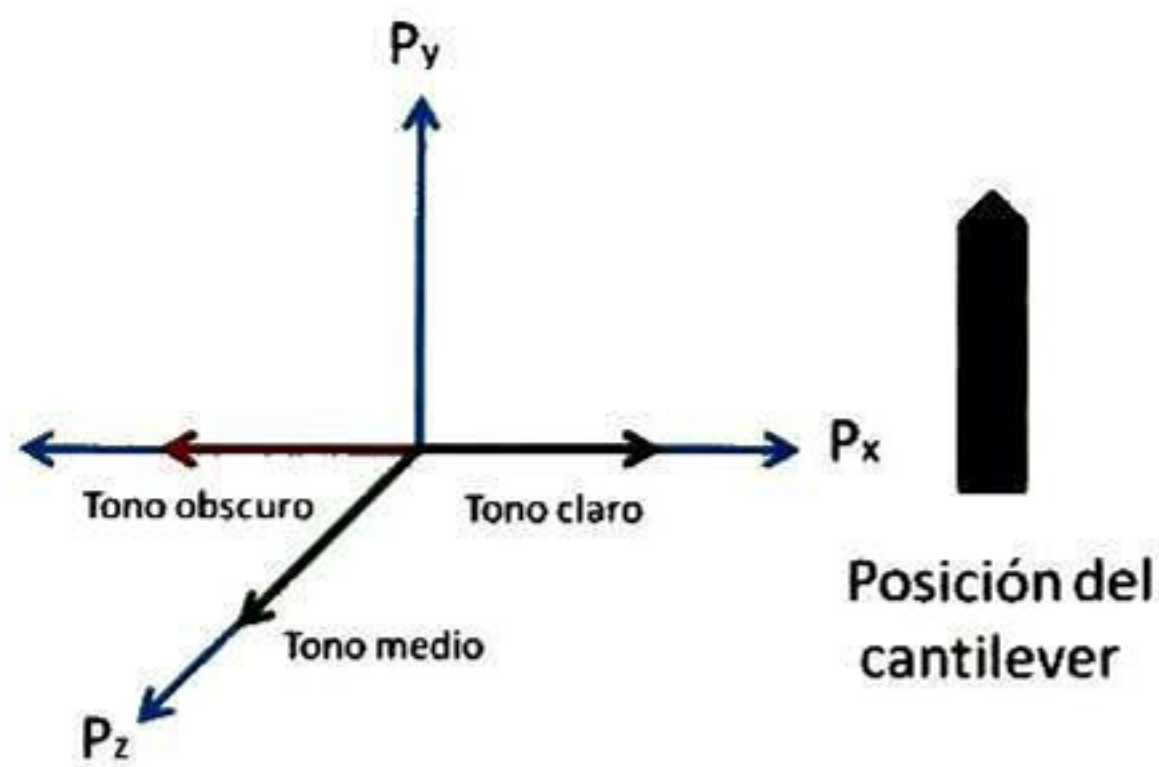


Figura 36. Orientación de los vectores de polarización para la Figura 34, donde el tono claro y oscuro corresponden a vectores "in plane" y el tono medio indica la presencia de vectores "out of plane"[12].

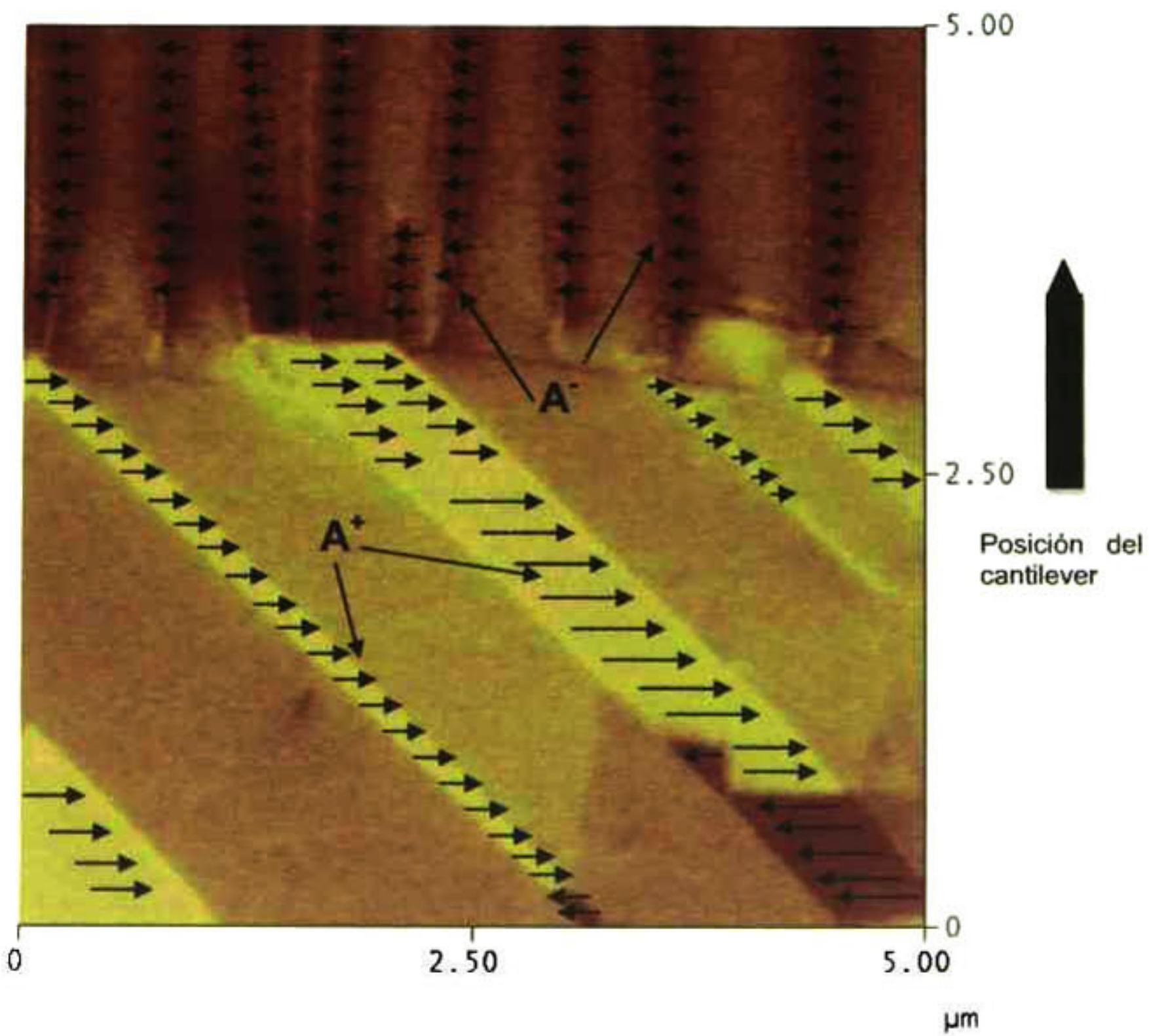


Figura 37. Micrografía de amplitud PFM en modo de torsión en donde se ejemplifica la orientación de dominios identificada en la superficie del monocristal de $BaTiO_3$.

Usando la información obtenida, en la Figura 37 se muestra la reconstrucción completa de dominios obtenida en modo de torsión en PFM.

5.1.4. Identificación de dominios por PFM en modo de deflexión

Al observar la Figura 38 podemos notar que la combinación de contrastes es claramente diferente a la mostrada en el modo de torsión. Esto se debe a que en el modo deflexión la interacción entre el campo eléctrico del cantiléver y los vectores de polarización "out of plane" produce deformaciones del cantiléver en deflexión pura (ver Figura 33). Es decir, considerando un dominio c con vector de polarización perpendicular a la superficie $((0, 0, P_z)$ o $(0, 0, -P_z))$, un campo eléctrico paralelo al vector de polarización, $E_{33} > 0$, causa una expansión en el cristal en la dirección x_{33} ($\epsilon_3 = d_{33}E_{33}$) y una contracción en la dirección y ($\epsilon_1 = \epsilon_2 = d_{31}E_3$) [27].

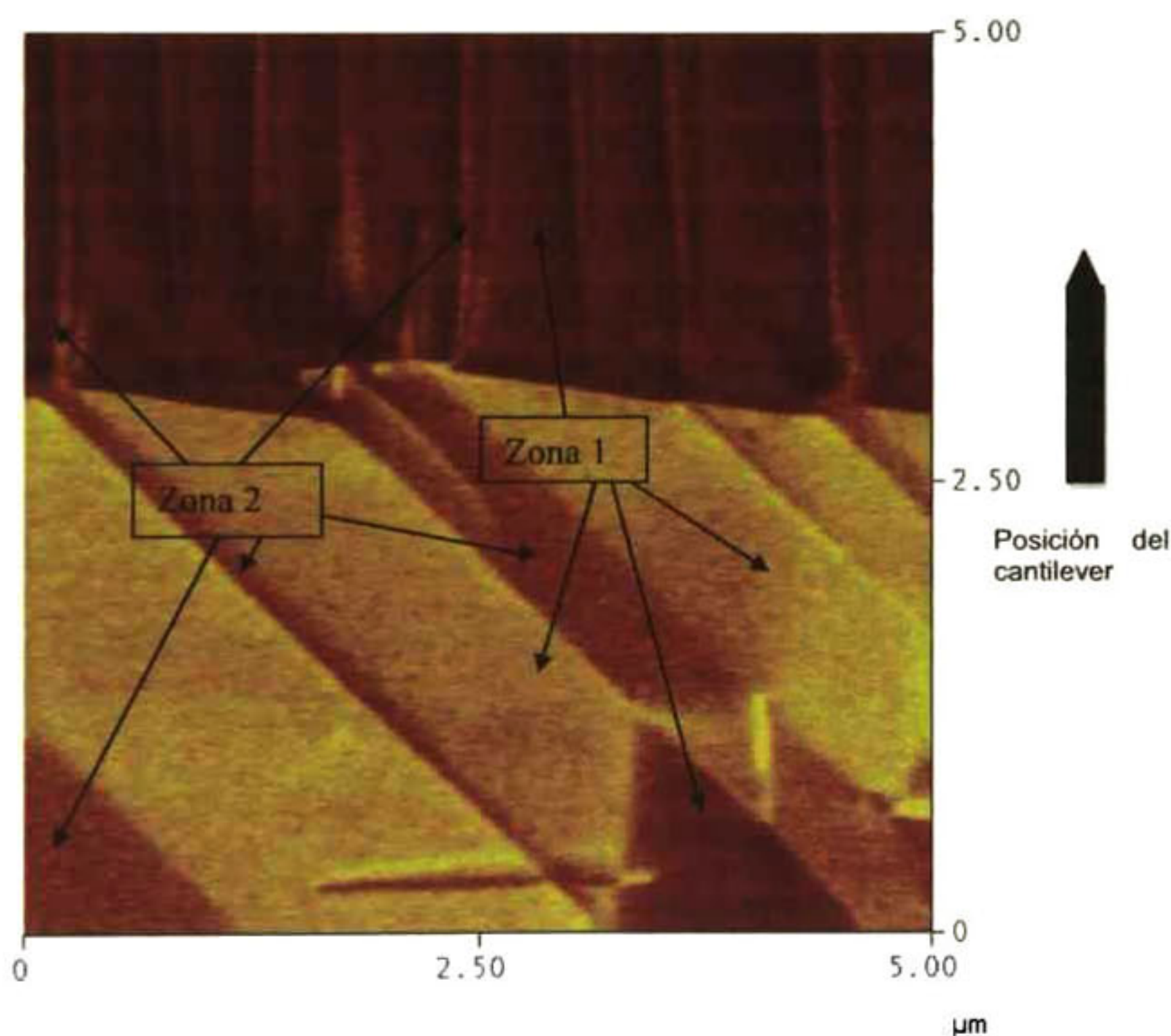


Figura 38. Micrografía de amplitud PFM en modo de deflexión de la muestra de BaTiO₃, en la cual se ha identificado a la zona 1 para su estudio.

La zona relevante para la identificación de dominios es la marcada como 2, en la cual se identifican dos contrastes principalmente. Esta misma zona es la que se identificó por microscopía óptica (ver Figura 29 y Figura 30), con lo que es posible asociar el contraste oscuro de la parte superior como dominios tipo “*out of plane*” cuyo vector de polarización es entrante a la superficie del material (denotado como C^- con coordenadas $(0, 0, -P_z)$). De igual manera, con el conocimiento previo de que la parte inferior de la imagen corresponde a dominios puramente “*in plane*”, se identifica que los contrastes claros corresponden a vectores de polarización orientados de abajo hacia arriba (denotados como A^+_{\perp} con coordenadas $(0, P_y, 0)$) y los contrastes oscuros como vectores de polarización en el plano orientados de arriba hacia abajo (denotados como A^-_{\perp} con coordenadas $(0, -P_y, 0)$). La intensidad de colores descrita, es refutada con el análisis del perfil de intensidad de la imagen presentado en la Figura 39. En donde se aprecia la diferencia en intensidades de una zona clara y una zona oscura, a pesar de que la diferencia entre estas es de apenas 1 V. Es decir, la deformación del cantilever, por influencia de la respuesta piezoeléctrica, es de solo 2 pm en z [27]. Esta distancia se obtiene de la relación que existe entre la sensibilidad del amplificador con la sensibilidad del AFM, como se muestra en la Figura 40. Sin embargo, la respuesta piezoeléctrica es amplificada a través de un amplificador lock-in convirtiendo la deformación en z en una diferencia de voltaje mostrada por la ecuación (23):

$$z = z_{dc} + A(\omega, V_{ac}, V_{dc})\cos(\omega t + \varphi) \quad (23)$$

Esta ecuación es conocida como la función correlación, la cual es obtenida de la electrónica que rige al amplificador lock-in. Es decir, a pesar de que la reacción de las celdas unitarias al cantilever es del orden de pm, el amplificador lock-in permite filtrar la señal y revelar la superficie de dominios.

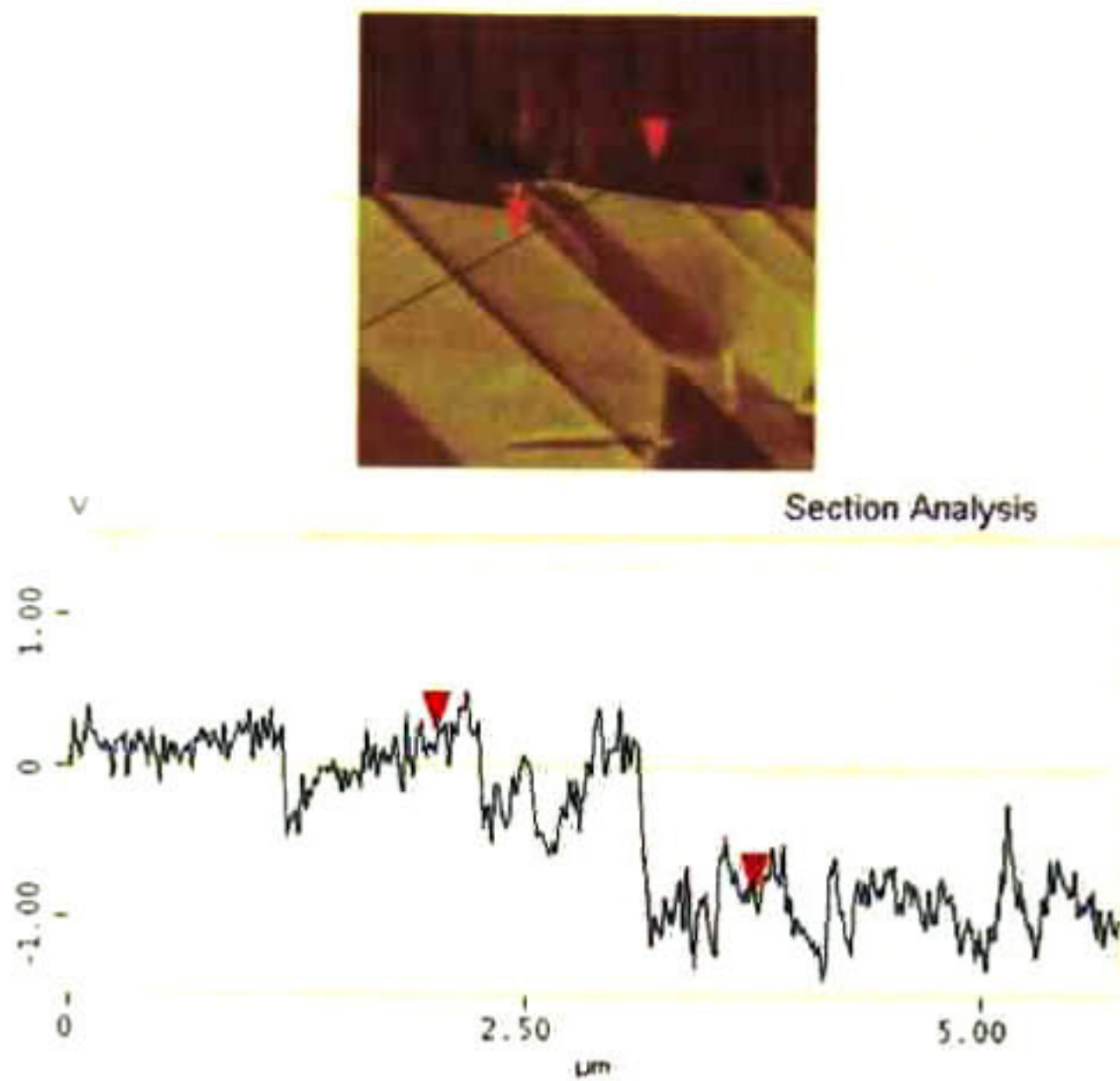


Figura 39. Perfil de amplitud PFM de deflexión de la Figura 38.

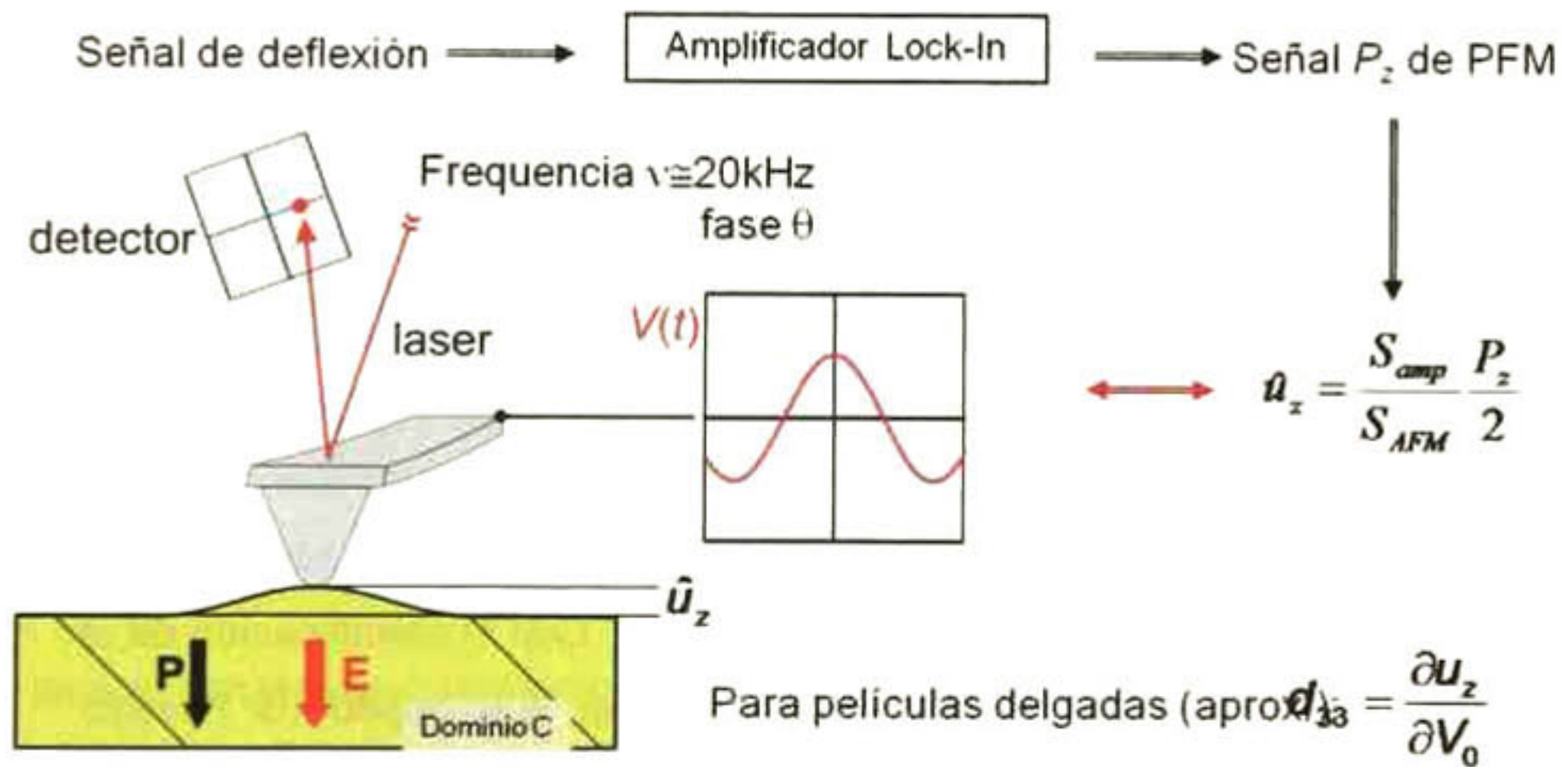


Figura 40. Esquema del desplazamiento en la superficie de un dominio c por PFM [27]

La representación completa de los dominios identificados en el modo de deflexión se muestra en la Figura 41. En esa misma figura se incluyen los vectores de polarización identificados a través del análisis de la señal de torsión.

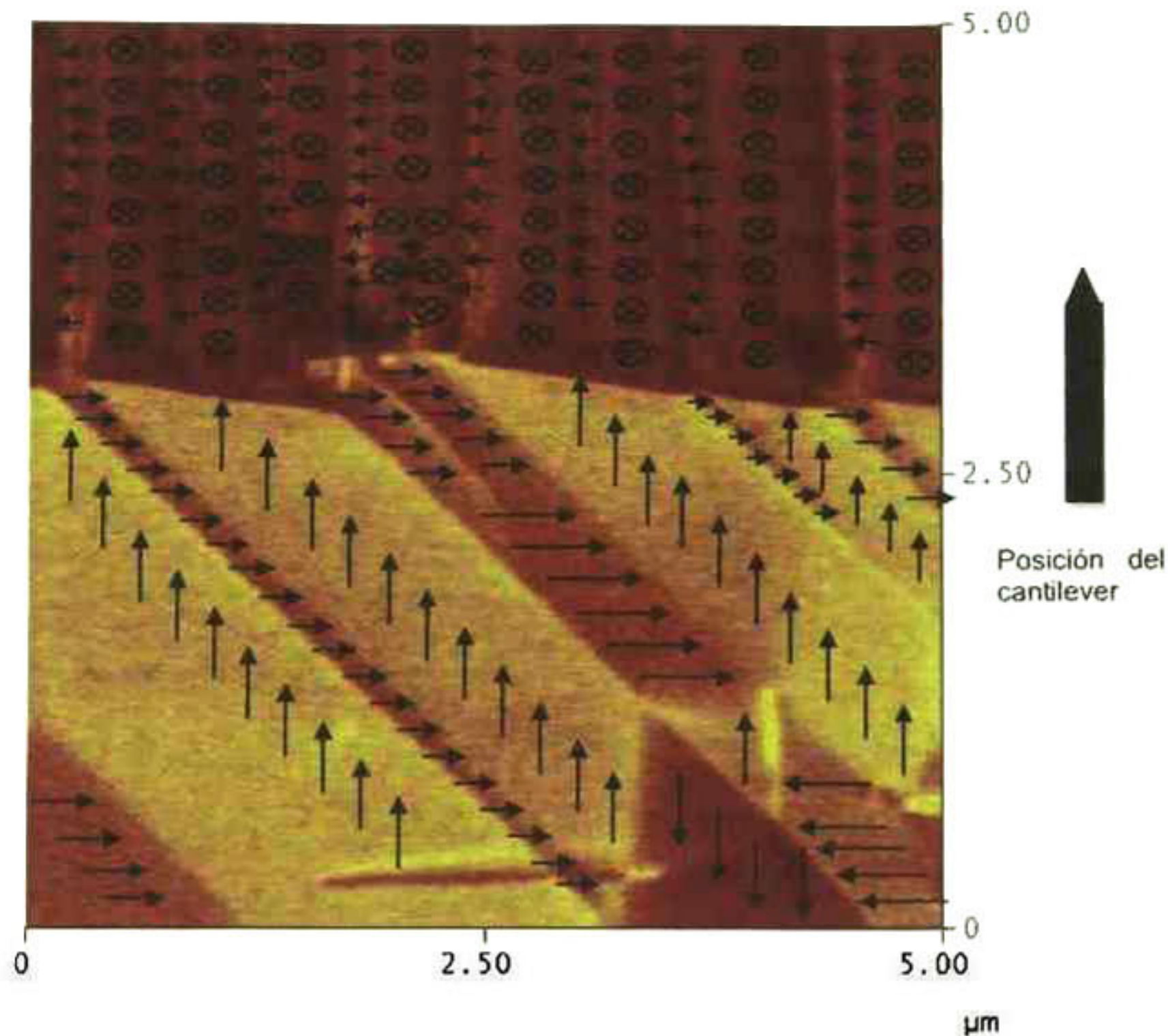


Figura 41. Micrografía de amplitud PFM de deflexión en el que se ilustra la orientación de los vectores de polarización identificados.

En la Figura 41 se observa que la distribución de dominios cumple con la condición de que el arreglo de los vectores de polarización busca la configuración de mínima energía o carga neta cero. La orientación de los vectores de polarización sigue el ordenamiento conocido como “*head to tail*” el cual garantiza que la carga neta en el cristal es cero. Con la identificación de la orientación de dominios se concluye que el cristal que objeto de nuestro estudio se encuentra orientado en la dirección (100). A continuación se presenta el análisis exclusivo de la zona de dominios 90°-ac que se escogió para el estudio de redireccionamiento de dominios por nanoindentación usando un indentador de geometría esférica.

5.1.5. Análisis de la zona de dominios 90°-ac a estudiar por AFM y PFM en modo de topografía, torsión y deflexión

A continuación, se presenta el análisis de las tres imágenes (topografía y piezorespuesta en torsión y deflexión) que se obtienen de AFM y PFM, de la zona de dominios 90°-ac del monocristal de BaTiO₃ en estudio. Esta zona se escogió por su sencillez en la configuración de dominios. El análisis de la reconstrucción de dominios descrito en la sección anterior se aplica perfectamente a esta serie de imágenes. Al realizar imágenes de torsión y deflexión de una zona de dominios de 90°-ac se identifican los mismos contrastes descritos anteriormente. Es decir, en la imagen Figura 42 b) se tiene la imagen de deflexión en la cual se identifica que el contraste más claro corresponde a dominios "out of plane" (C⁻). En la Figura 42 c) se muestra la señal de torsión, la cual detecta dominios "in plane" perpendiculares al cantilever como un contraste claro (A⁻). La identificación completa de la dirección de los vectores de polarización presentes en la zona de estudio se muestra en la Figura 42 a).

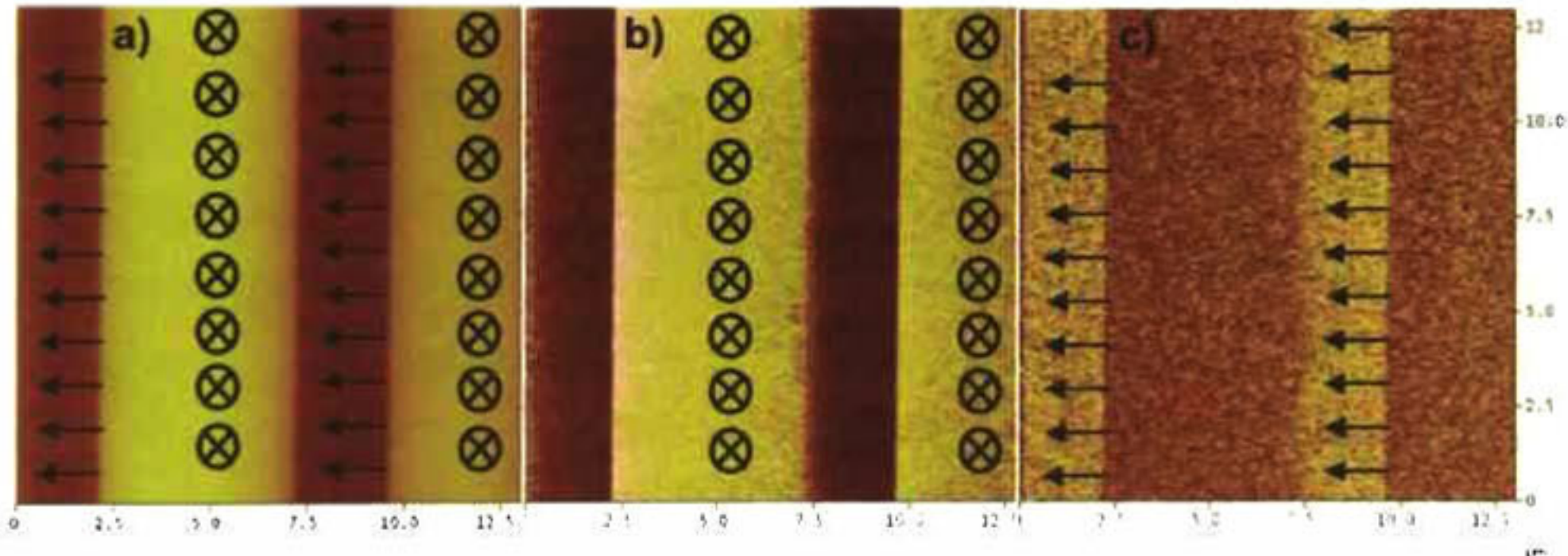


Figura 42. Micrografías de la superficie de BaTiO₃ en una zona de dominios de 90°-ac, en donde se han identificado la orientación de los vectores de polarización; a) Imagen de topografía, b) amplitud PFM de deflexión, c) amplitud PFM de torsión.

La imagen de topografía permite identificar posibles influencias sobre la señal piezoeléctrica. Como se discutió anteriormente, la zona de dominios de 90°-ac se caracteriza por estar formada por una superficie con zonas paralelas altas y bajas ordenadas alternadamente. Lo anterior se confirmó observando la Figura 43 a) y c) en donde es posible apreciar zonas altas y bajas correspondientes a

dominios "out of plane" e "in plane", respectivamente, lo cual tiene concordancia con lo identificado previamente por microscopia óptica. Así también, se refuerza que los dominios "out of plane", cuyo vector de polarización está dirigido hacia el interior del material $(0, 0, -P_z)$, se verán atacados en menor cantidad por la sílice coloidal en el proceso de pulido que los dominios "out of plane", cuyo vector de polarización está dirigido hacia el exterior de la superficie del material $(0, 0, P_z)$, los dominios "in plane" no revelan un ataque preferencial.

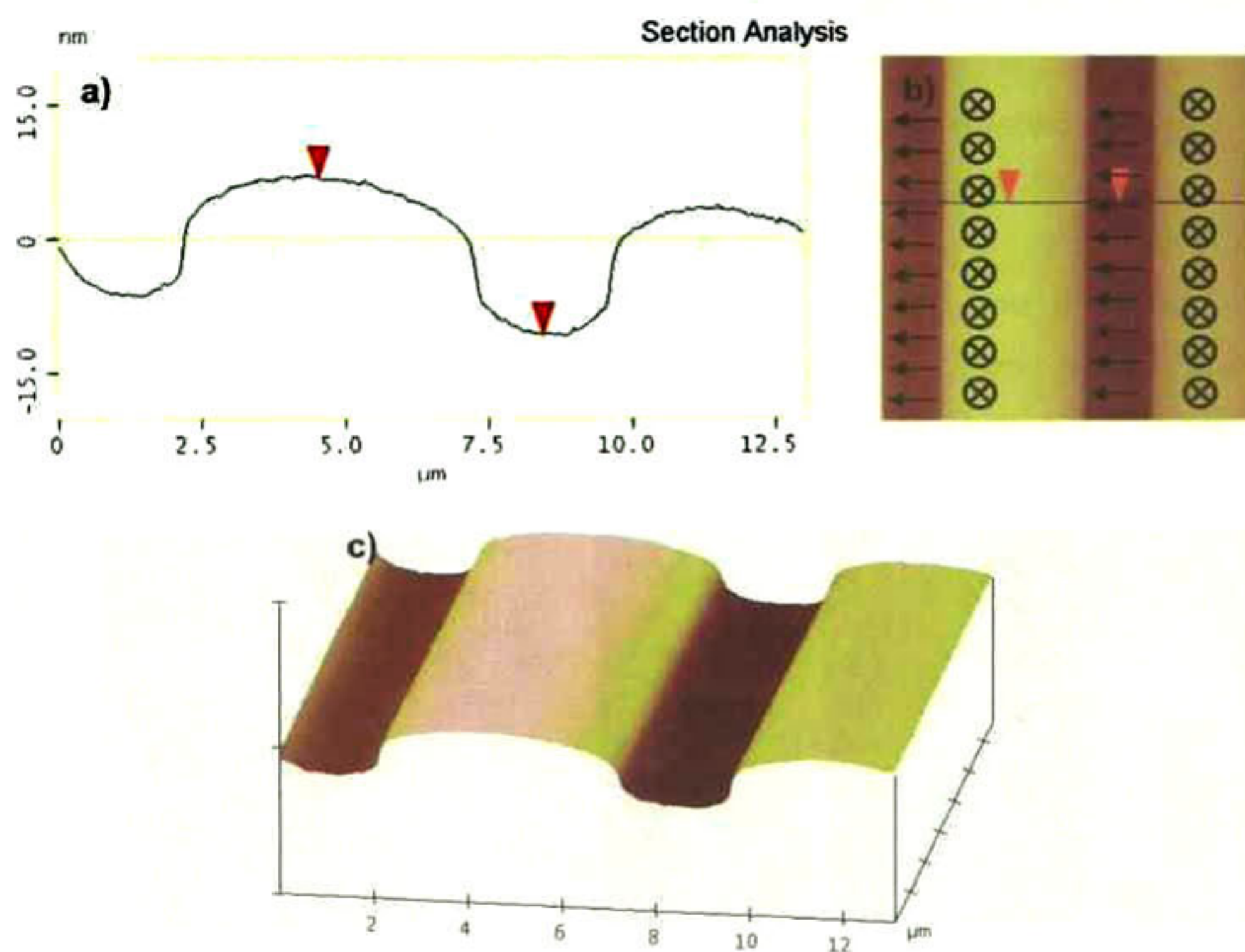


Figura 43. a) Perfil de la línea seleccionada de la micrografía de topografía obtenida por PFM que se muestra en b), c) imagen en 3D de la micrografía de topografía.

Como se describió anteriormente, sobre este tipo de zonas se llevaron a cabo múltiples experimentos de nanoindentación, mismos que se presentan y discuten a continuación.

5.2. Nanoindentación sobre configuración de dominios 90°-ac en monocristal de BaTiO₃

En esta sección se presentan los resultados del estudio del comportamiento elástico y de redireccionamiento en el monocristal de BaTiO₃ orientado en la dirección (100) obtenidos por medio de ensayos controlados de nanoindentación sobre dominios 90°-ac a distintas cargas aplicadas. Los resultados se muestran a continuación.

5.2.1. Comportamiento del módulo de elasticidad a carga constante

Los experimentos se llevaron a cabo de acuerdo al método experimental descrito anteriormente, En la Figura 44 se observan las huellas de nanoindentación de una matriz de 4x4 a una carga de 8mN realizada sobre una configuración de dominios 90°-ac obtenida por PFM. La separación entre cada indentación fue de 5µm esto con el fin de evitar interacción entre los volúmenes de deformación y esfuerzos asociados a cada indentación. Se recalca que la zona de estudio fue identificada como una zona de dominios de 90°-ac. Eso significa que la interacción de los vectores de polarización en función de la profundidad de penetración sigue un ángulo de 45° en su pared entre ambos dominios. En la micrografía de la Figura 44 se observa que, aún cuando la carga aplicada al material es la misma para todos los ensayos de nanoindentación, solo en algunas regiones se observa deformación plástica permanente. Para explicar este fenómeno, se realizó un estudio comparativo de 3 indentaciones representativas al comportamiento en función de su posición con respecto a la pared de dominio ac. Las indentaciones que se escogieron corresponden a las marcadas como 3, 4 y 11 en la Figura 44. Este grupo de indentaciones se encuentran todas en la superficie de un dominio tipo C⁻.

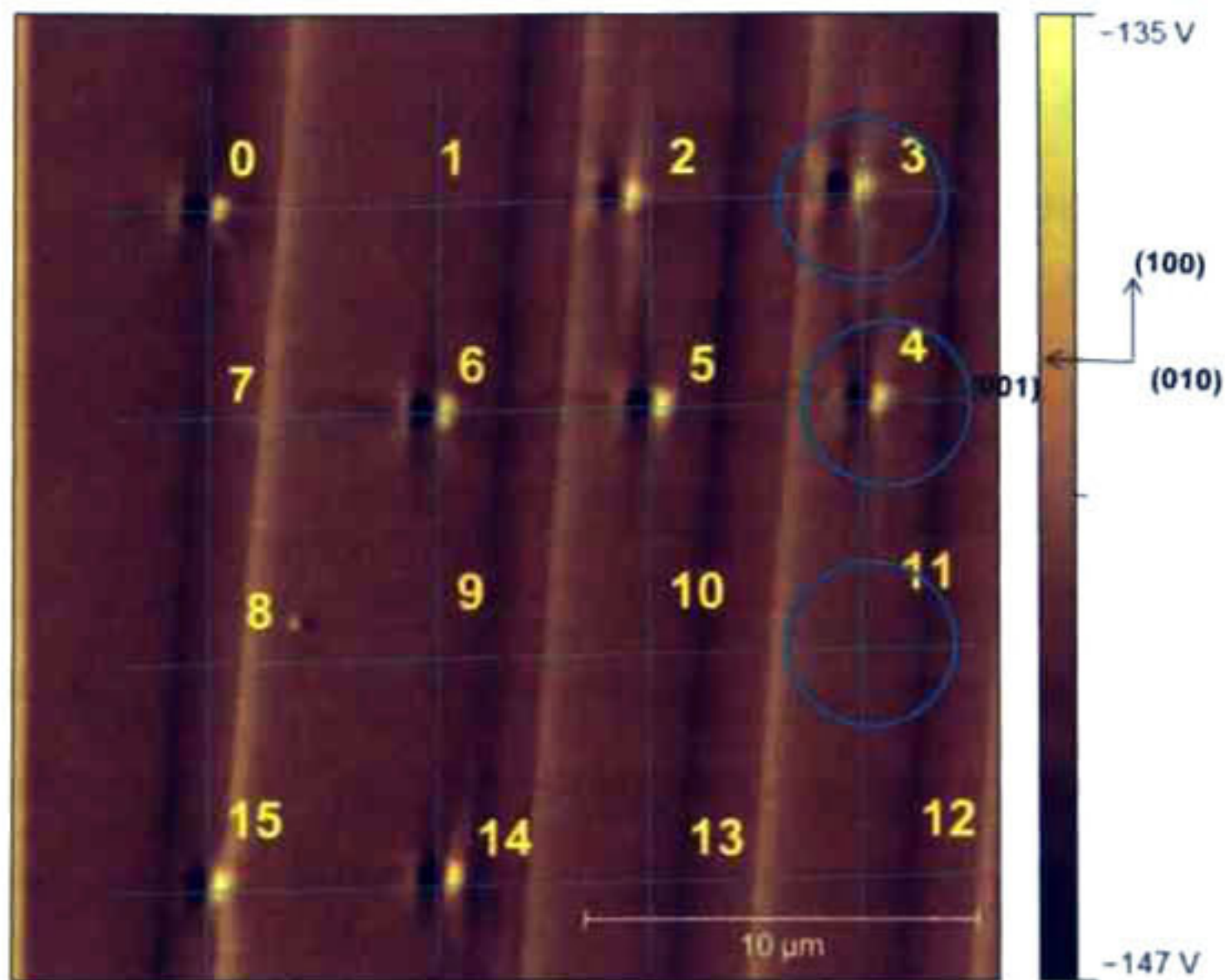


Figura 44. Micrografía de topografía en AFM de una zona de dominios 90°-ac en la cual se observa la matriz de indentación de 4x4 realizada a 8 mN con separación de 5μm.

El análisis del historial de deformación elástica y plástica obliga a analizar las curvas carga vs profundidad de penetración (P vs h) de indentación experimentales. En la Figura 45 y Figura 46 se pueden observar las curvas P vs h que describen los ensayos de nanoindentación 3 y 11. La particularidad de dichas curvas es que guardan una distancia específica con respecto a la pared de 90°-ac. Es decir la indentación 3 se encuentra a 0.71 μm de la pared 90°-ac y la indentación 11 a 2.18 μm.

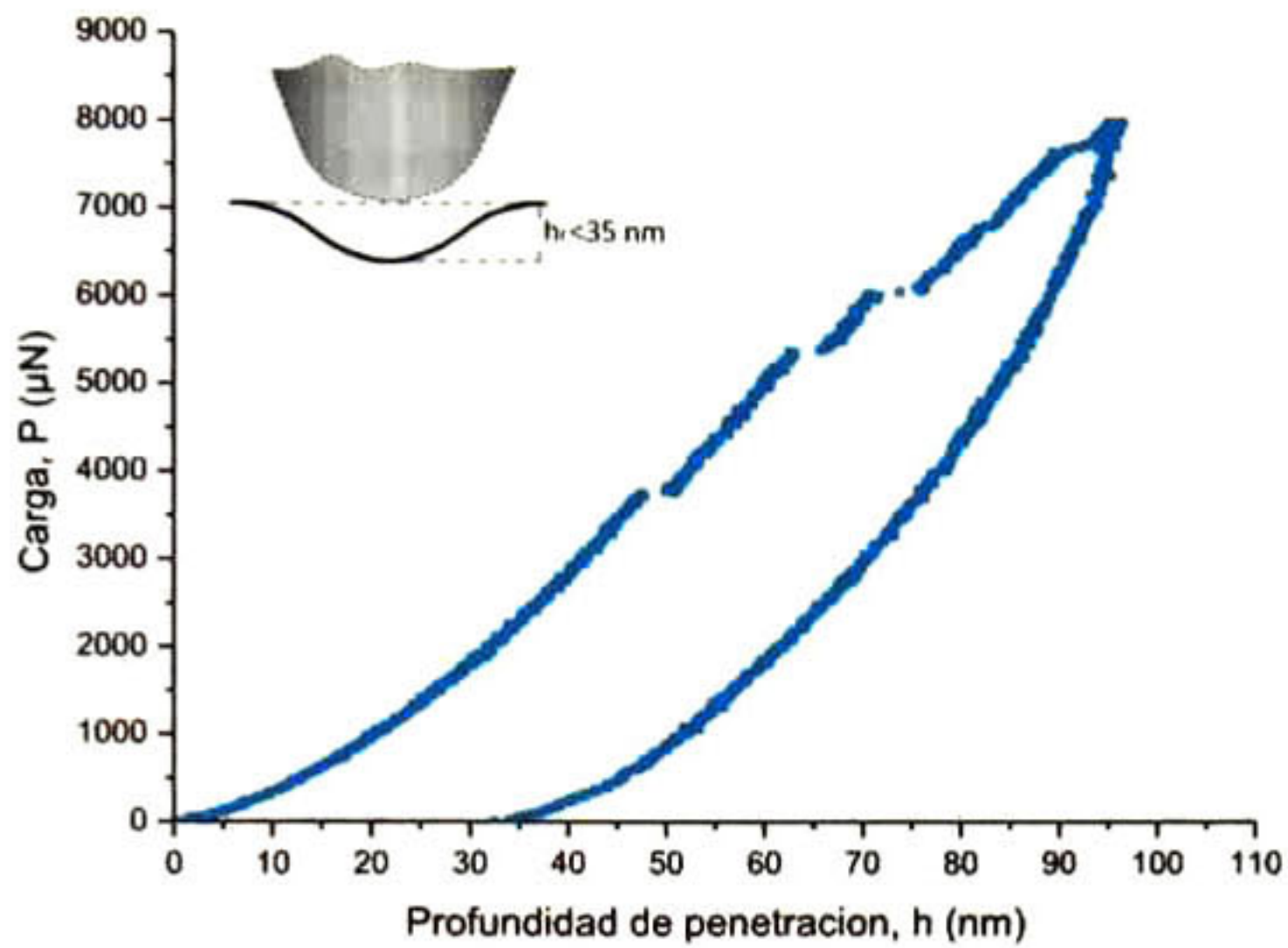


Figura 45. Evolución del comportamiento elástico al elastoplástico durante el ensayo de indentación número 3 (ubicada a $0.71 \mu\text{m}$ de la pared 90°-ac) mostrada en la Figura 44.

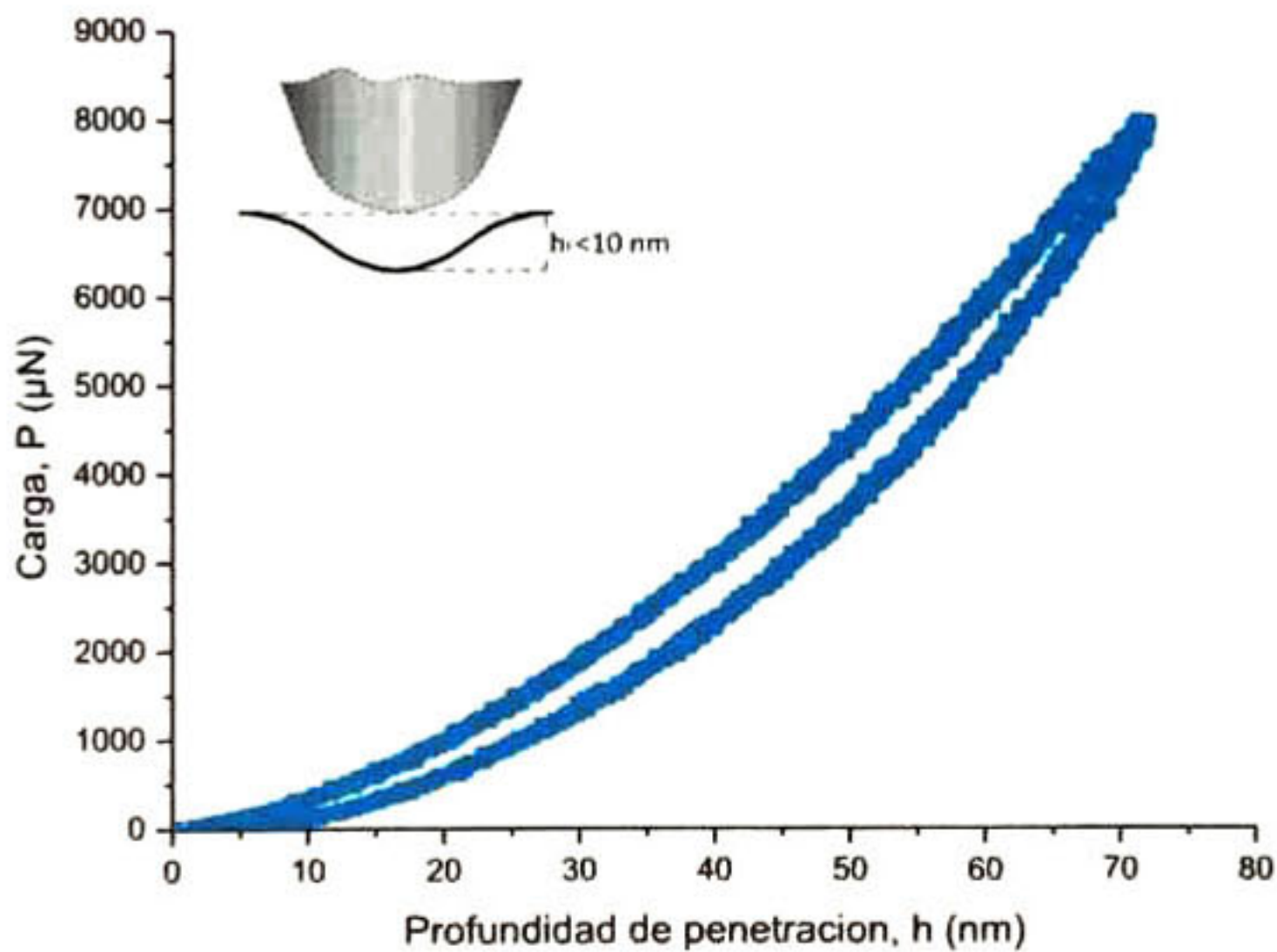


Figura 46. Curva P vs h de la indentación número 11 ($2.18 \mu\text{m}$ de la pared 90°-ac) mostrada en la Figura 44, en el cual se observa que al no dejar huella residual la curva representa un comportamiento puramente elástico.

En estas gráficas se observa que para la indentación más cercana a la pared *ac* (indentación 3) se presenta una mayor deformación plástica (observable a partir de la profundidad de penetración residual) relativa a la indentación más alejada de la pared *ac* (indentación 11). Además, la curva *P vs h* cercana a 90°-*ac* muestra varios fenómenos de extrapenetración conocidos en la literatura como “pop in” (extrapenetración del indentador a carga constante). En la gráfica *P vs h* de la Figura 46, que corresponde a la indentación 11, presentó poca o prácticamente nula deformación permanente en el material ($h_r < 10$ nm). Además, en esta curva no se presentan fenómenos de extrapenetración, lo cual revela que el comportamiento del material en la posición de dicha indentación y bajo la carga máxima aplicada corresponde a un comportamiento muy cercano al régimen elástico. Del análisis de cada uno de los ensayos de nanoindentación sobre la muestra de BaTiO₃ que se muestran en la Figura 44, se obtuvo el módulo de elasticidad de cada punto de la matriz con la metodología descrita en la sección 4.4.2. Los resultados se graficaron en función de la posición de la indentación respecto a la pared de dominio *ca*.

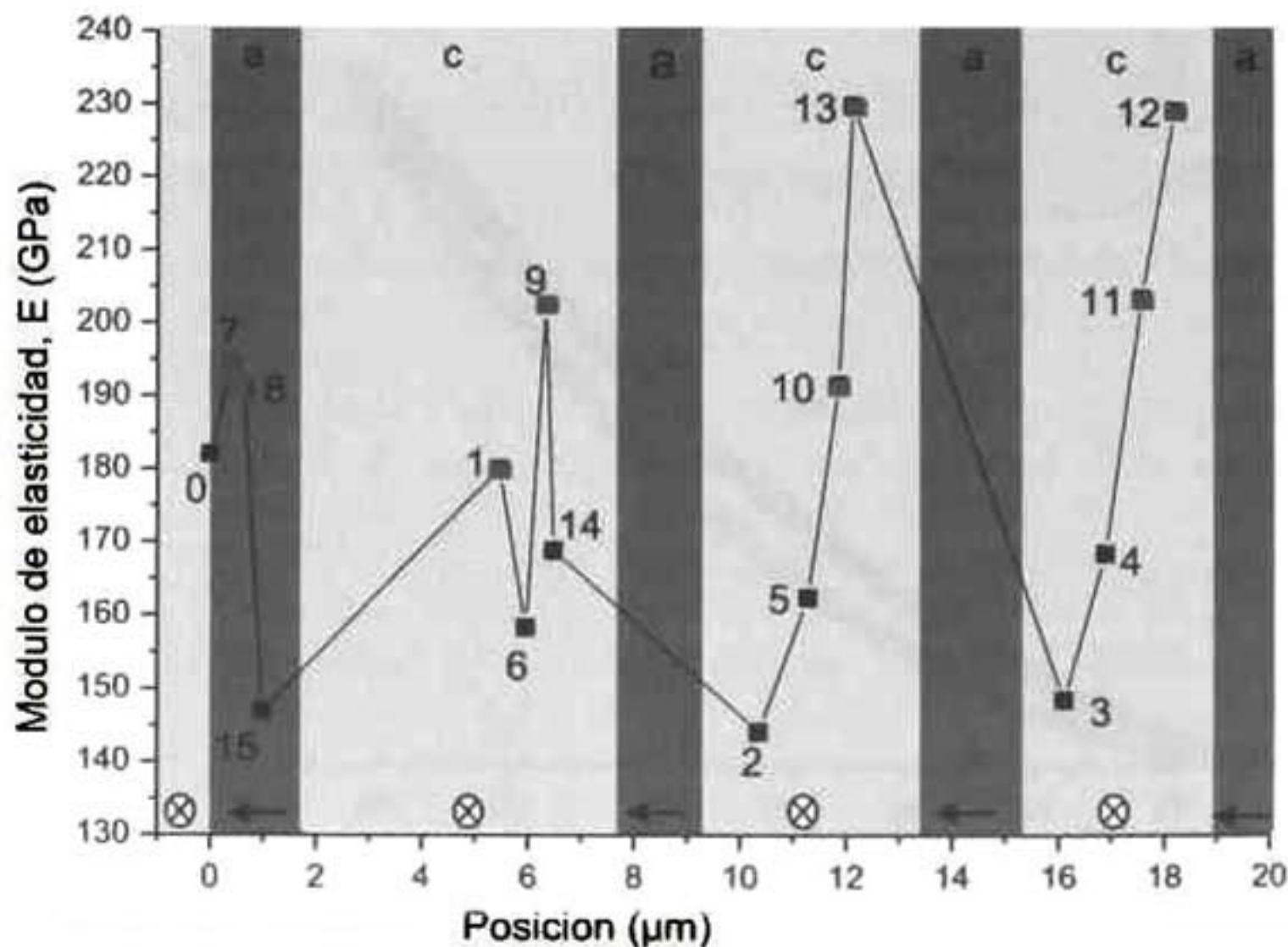


Figura 47. Comportamiento del módulo de elasticidad para una zona de dominios 90°-*ac*, con ensayos de nanoindentación de carga de 8mN, donde las zonas azules indican indentaciones que no dejaron huella residual.

A partir del análisis de la Figura 47 se observa que el valor del módulo de elasticidad (E) tiene un gradiente aún cuando las medidas son sobre un mismo dominio, dependiendo de la posición de la indentación respecto al tipo de pared dominio más cercana. Ese efecto se nota más claramente en dominios tipo c , porque son más anchos y por lo tanto los puntos experimentales son más abundantes. A través de dominios tipo a se puede observar una tendencia inversa en el gradiente. Es decir, en la Figura 47 se observa particularmente un comportamiento oscilatorio dependiendo de la cercanía de la indentación con la pared de domino. Para indentaciones realizadas sobre dominios c el módulo de elasticidad muestra valores alrededor de 145 GPa. Por otro lado, para indentaciones realizadas cercanas a la pared de dominios ca el módulo de elasticidad muestra un aumento a valores alrededor de 230 GPa.

De igual manera se observa para indentaciones realizadas sobre dominios tipo a las indentaciones realizadas en la zona más próxima la pared de dominio ca presentan $E=194.147$ GPa (indentación 7) y éste disminuye cuando la indentación está más cercana a la pared de dominio ac ($E=146.951$ GPa, indentación 15), observándose un gradiente a través de la configuración de dominios. Este resultado difiere respecto a los reportes previos en la literatura, ya que se asocia un módulo de elasticidad único para cada tipo de dominio. No hay reportes sobre gradientes de módulos de elasticidad asociados a dominios y paredes de dominios en arreglos de 90° - ac . Por ejemplo, Young-Bae Park *et al.* [28] realizaron ensayos de nanoindentación con punta Berkovich sobre dominios de 2 a 10 μm de ancho, calculando así el módulo de elasticidad para dominios individuales a y c . En sus resultados reportaron que para dominios a se asocia un módulo de elasticidad de 154.16 ± 1.92 GPa y para dominios c 139.59 ± 2.55 GPa. Sin embargo como se puede observar en la Figura 48, Young-Bae Park *et al.* no realizó el cálculo del módulo de elasticidad para dominios individuales por nanoindentación convencional, sino que realizaron el promedio de los datos obtenidos por “*modulus mapping*” realizada sobre una zona de dominios 90° - ac (ver Figura 48). De los resultados de mapeos de módulo de elasticidad reportados por Park *et.al.* se puede notar un gradiente similar al mostrado en el presente trabajo, del cual sin embargo no se hace ningún tipo de discusión.

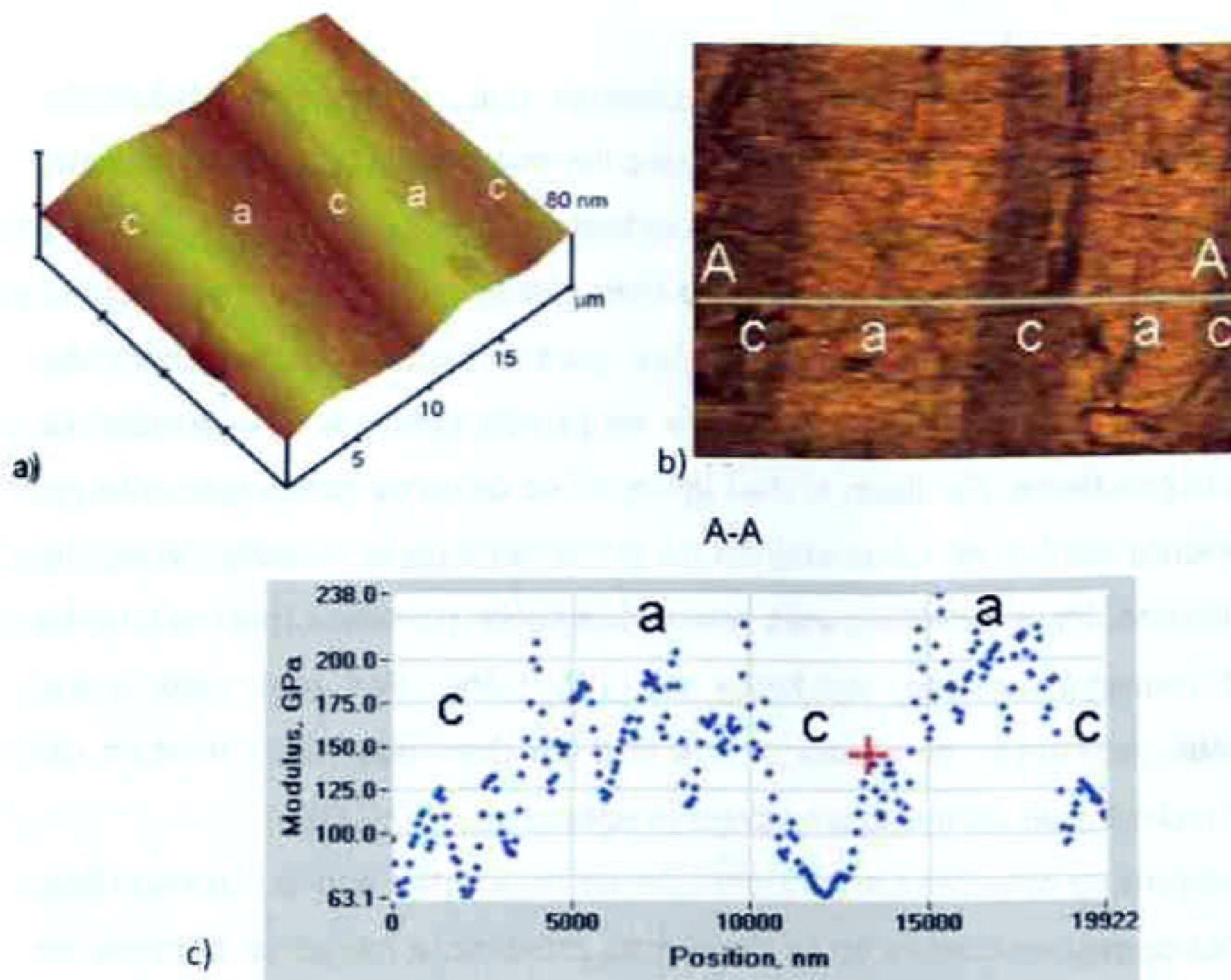


Figura 48. Mapeo de módulo de elasticidad en $BaTiO_3$, mostrando una modulada diferencia en dominios a y c, a) topografía en 3D de dominio a y c, b) zona de estudio, c) variación del módulo a lo largo de la línea A-A [28].

De igual forma Scholz *et al.* [29][28], estudiaron el módulo de elasticidad y dureza mediante el análisis de las grietas en la fractura del material, en la cual reportan un modulo de elasticidad general para un monocristal de $BaTiO_3$ orientado en dirección $\{001\}$ de 257 ± 13 GPa. Por otro lado, Gaillard *et al.* [30], realizaron el estudio del módulo de elasticidad, para el cual reportan $E = 175$ GPa para un cristal de $BaTiO_3$ $\{001\}$ y 190 GPa para la orientación $\{110\}$. Las referencias mencionadas reportan un módulo de elasticidad para el $BaTiO_3$ dentro del rango que se ha presentado en la presente tesis, sin embargo no realizan un estudio detallado del comportamiento de "gradiente" asociado a tipos de dominios o paredes de dominios.

En el presente trabajo la variación del módulo de elasticidad no representa una respuesta trivial por que puede deberse a las deformaciones en el volumen del material y a la compensación de carga de polarización presente, tanto en la superficie del material como en el interior de este. Para ilustrar un poco este

razonamiento, en la Figura 49 y Figura 50 se presentan representaciones esquemáticas de la posición de las indentaciones con respecto a la configuración de dominios analizado. Por ejemplo, la indentación número 3, desde la superficie se aprecia que la indentación se colocó sobre un dominio tipo c^- . Sin embargo en la representación del corte transversal del cristal, el volumen de deformación dado por la indentación interactúa tanto con la zona de dominios tipo c^- como con un volumen considerable de dominios tipo a . La interacción de la deformación en el volumen del material, causada por nanoindentación, se puede decir que es con ambos dominios y se ve reflejada en la variación del módulo de elasticidad.

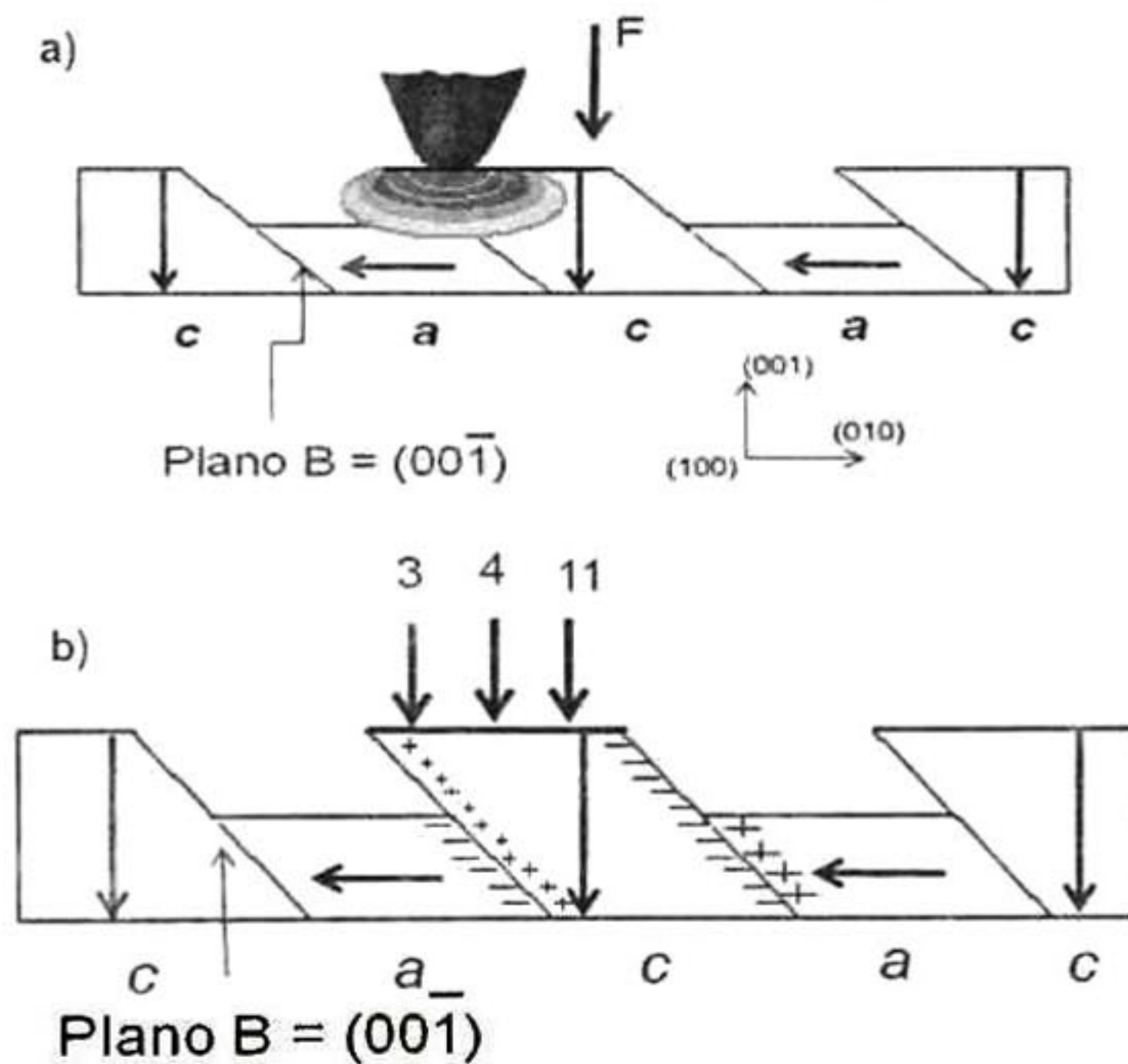


Figura 49. Vista transversal del $BaTiO_3$, a) representación del volumen de deformación de la indentación número 3, b) representación de la posición de las indentaciones 3, 4 y 11.

Particularmente para indentaciones sobre dominios c , a medida que las indentaciones se alejan de la pared de dominios ac la interacción con dominios puramente c va en aumento, dando como resultado un incremento en el módulo de elasticidad.

De igual forma, se observa que para indentaciones sobre dominios a , las indentaciones cercanas a la pared ca el volumen de deformación dado por la indentación interactúa tanto con la zona de dominios tipo a como con un volumen considerable de dominios tipo c^- . Esta contribución mayor de volumen de dominios tipo c^- se ve reflejado en el aumento del módulo de elasticidad.

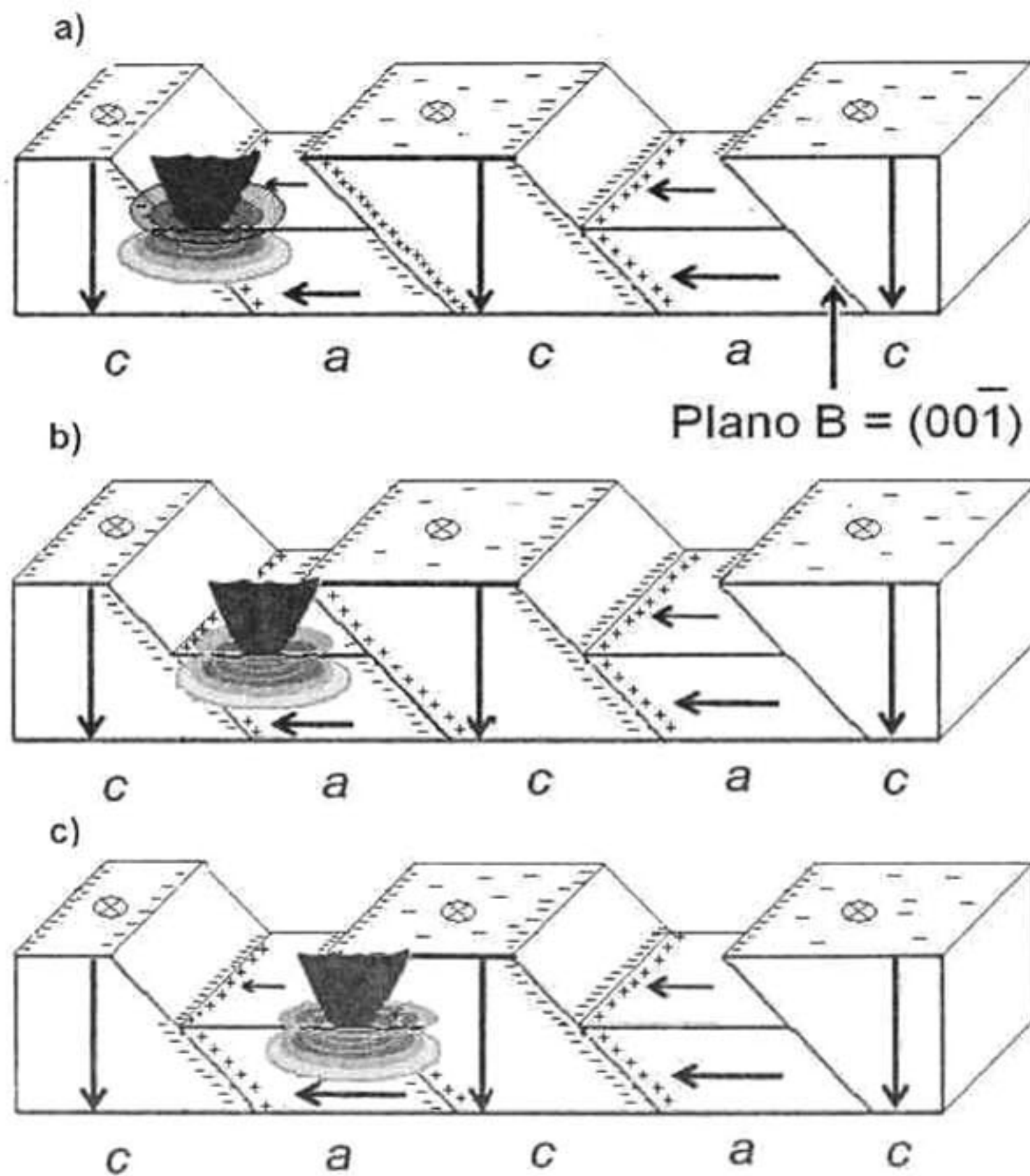


Figura 50. Perfil del volumen de deformación de las indentaciones a) 7, b) 8 y c) 15.

Debido a que al realizar el estudio de diversas matrices de indentación a la misma carga (8mN), se observó un comportamiento similar al ya descrito. Se procedió a realizar la normalización de las posiciones para observar si el comportamiento mostrado se repetía en todas las ocasiones. Sin embargo, la

normalización de la posición de la indentación entre cero y uno arrojó como resultado una dispersión de puntos sin ninguna tendencia, ver Figura 51.

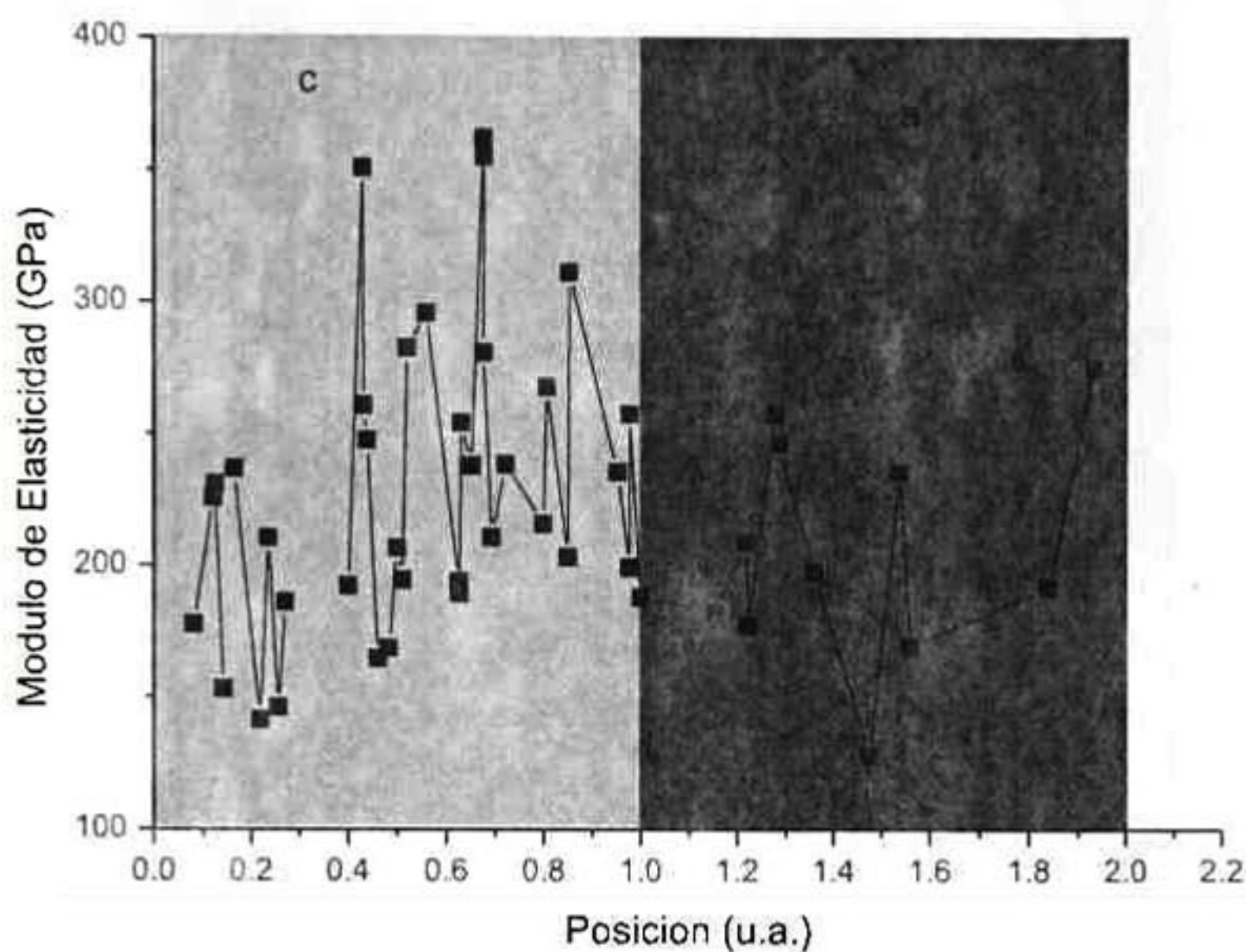


Figura 51. Normalización de diversos ensayos de nanoindentación realizados sobre la configuración de dominios 90°-ac.

Tomando como antecedente la Figura 47, se formuló la hipótesis de que el ancho de dominio tiene una influencia directa con el resultado de la medida del módulo de elasticidad. Esto debido a que el volumen de deformación de cada indentación altera, en algunos casos, ambos dominios en distintas proporciones volumétricas. Es por ello que, para observar el comportamiento del módulo de elasticidad para dominios individuales, se realizó una serie de indentaciones sobre dominios específicos tipo c y a.

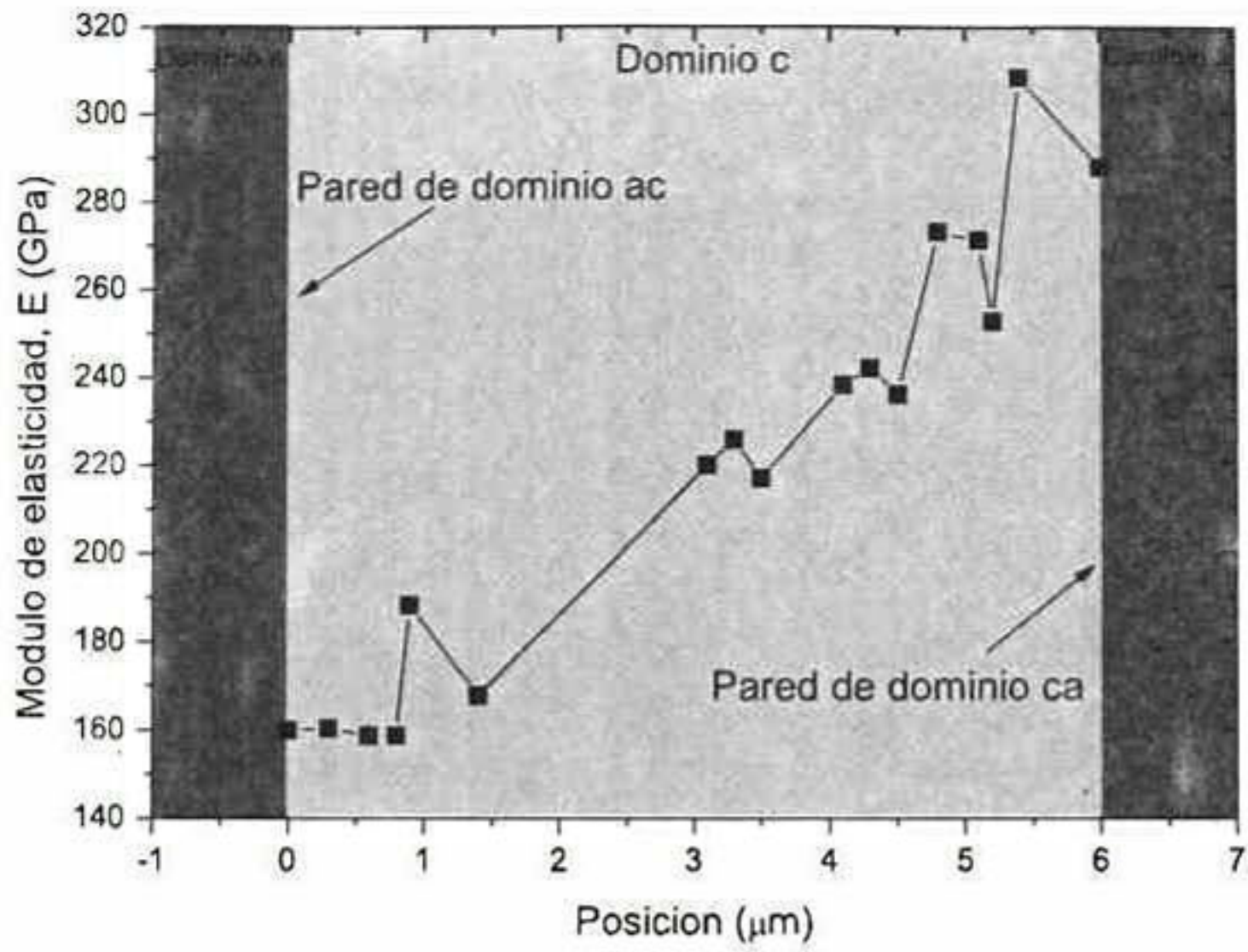


Figura 52. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio c de $6\mu\text{m}$ de ancho.

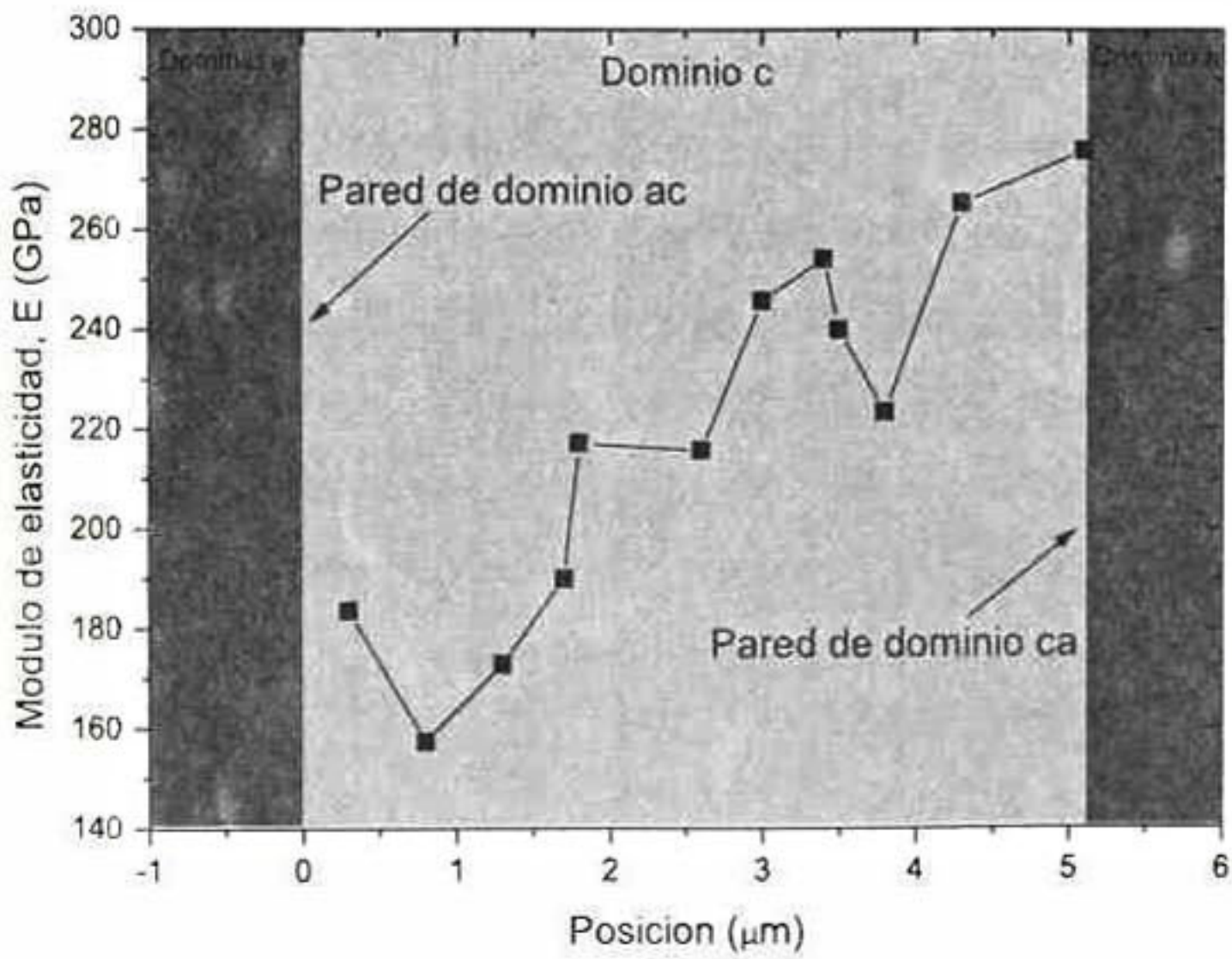


Figura 53. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio c de $5.1\mu\text{m}$ de ancho.

En la Figura 52 se muestran los ensayos de indentación realizados sobre un dominio *c* de 6 μm de ancho. En esta figura se muestra que en el punto 0.0 se tiene una pared de dominio *ac* y en el punto 6.0 está presente una pared *ca*. Cuando la indentación es más cercana a la pared *ca* el valor del módulo de elasticidad a través del dominio *c* es mayor. Este comportamiento también es observado al realizar el análisis de ensayos de indentación sobre dominios *c* de 5.1 μm y 3.6 μm de ancho, Figura 53 y Figura 54, respectivamente.

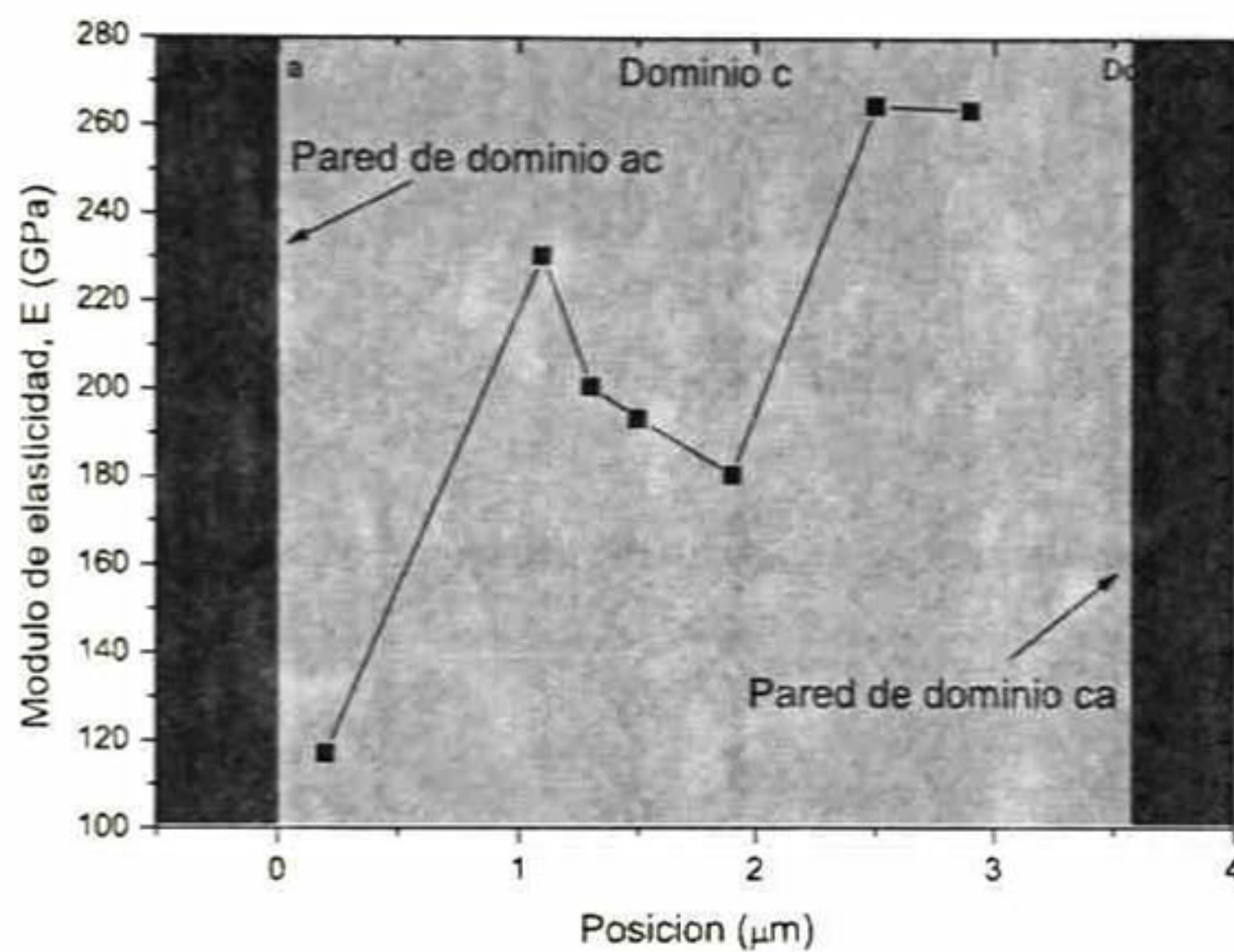


Figura 54. Comportamiento del módulo de elasticidad dentro de un dominio *c* de 3.6 μm de ancho.

A realizar ensayos de nanoindentación sobre dominios *a* de 2.5 μm y 2.4 μm (Figura 55 y Figura 56) se observó que el módulo de elasticidad posee un valor mayor cuando el ensayo es cercano a la pared de dominio *ca* y este valor disminuye conforme se acerca a la pared de dominio *ac*.

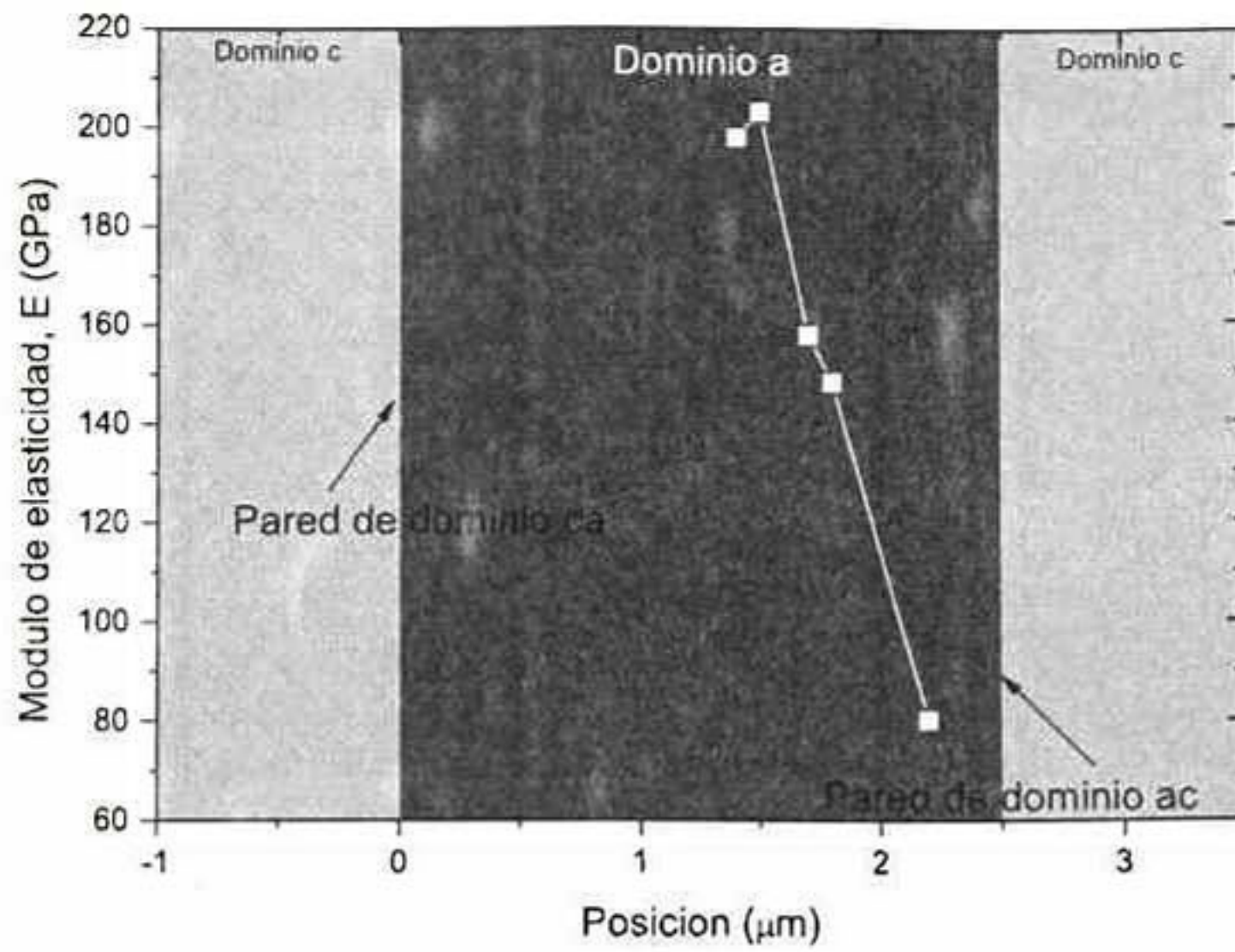


Figura 55. Comportamento do módulo de elasticidade dentro de um domínio a de 2.5 μm de ancho.

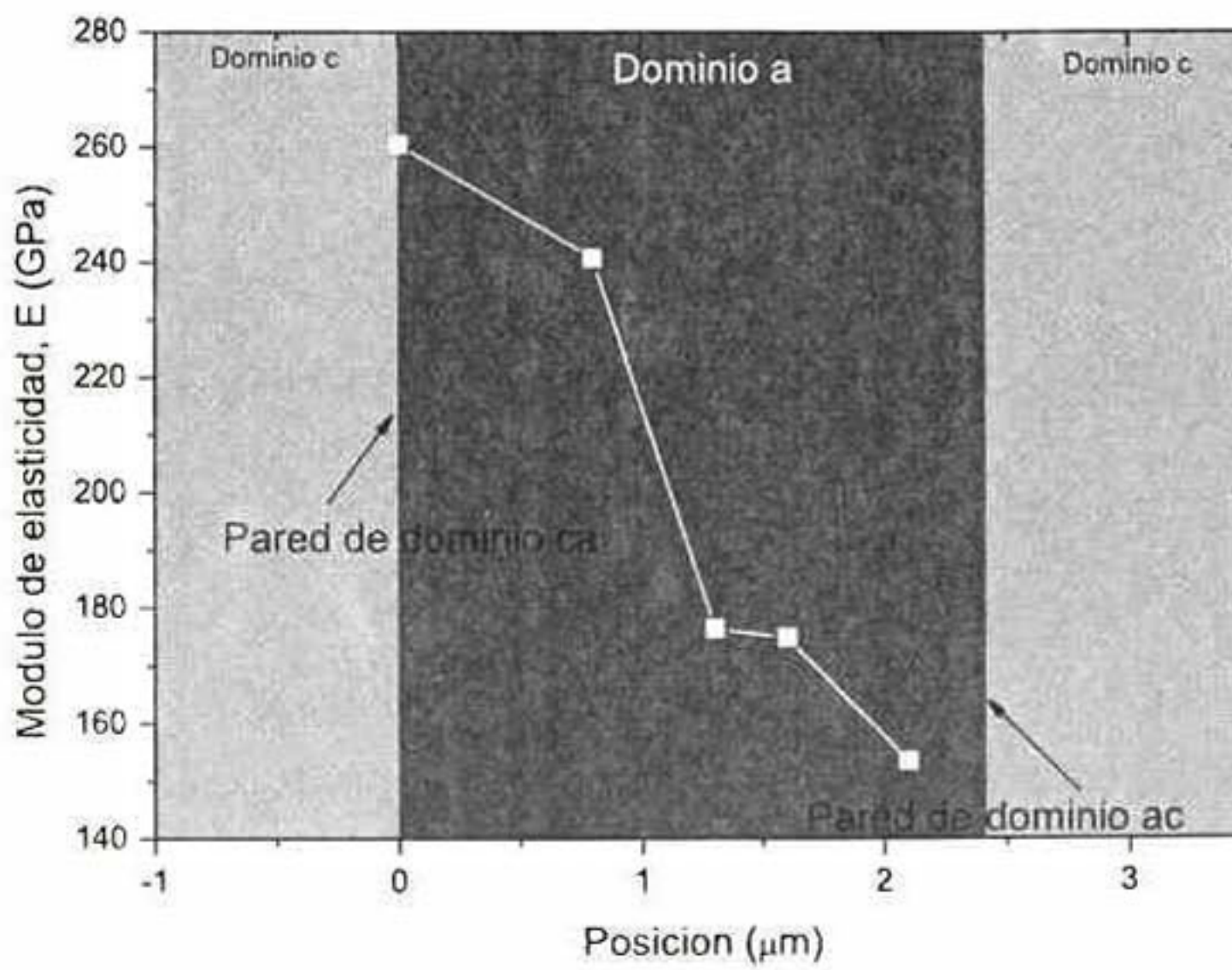


Figura 56. Comportamento do módulo de elasticidade dentro de um domínio a de 2.4 μm de ancho.

De las Figura 52 a Figura 56 se observa que si el ensayo fue realizado alrededor de la pared de dominio ac el módulo de elasticidad muestra valores entre 160 y 180 GPa. Cuando el ensayo es realizado alrededor de la pared de dominio ca, el valor de E se encuentra alrededor de 260 a 290 GPa. Este comportamiento es asociado a que, por debajo de la superficie, las paredes de dominio no siguen una dirección perpendicular a esta, si no que tienen una inclinación de 45° respecto a la horizontal. Lo cual implica que el volumen de deformación de la indentación interactúa con ambos tipos de dominios. Esto se ve reflejado en la variación del módulo de elasticidad respecto a la proporción volumétrica de dominios a y c presentes.

5.2.2. Comportamiento de la dureza a carga constante

A continuación se muestran los valores de la dureza medidos sobre un dominio c⁻ de 6 μm de ancho.

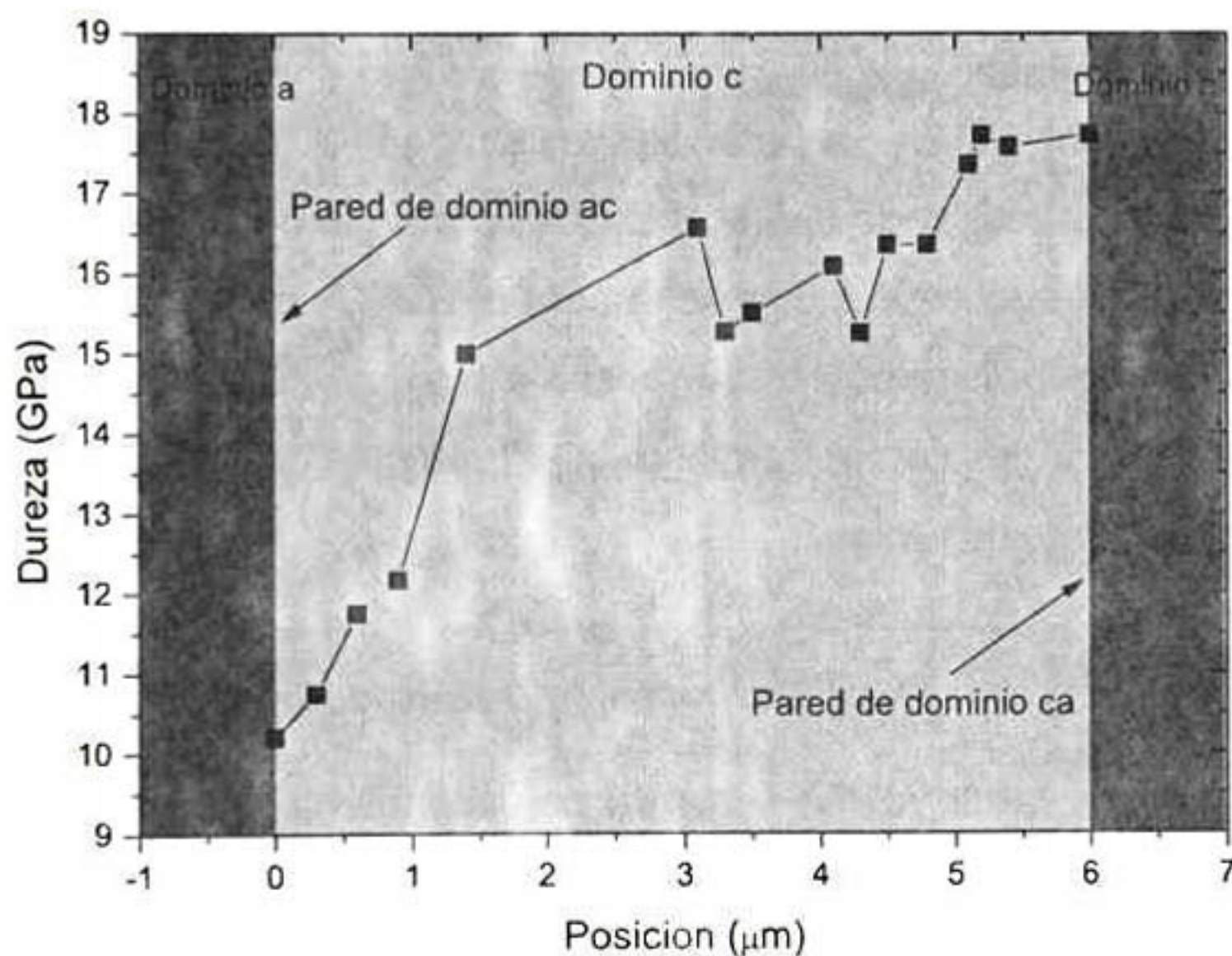


Figura 57. Comportamiento de la dureza medida sobre un dominio c⁻ de 6 μm de ancho.

En la Figura 57 es posible apreciar que, al igual que el módulo de elasticidad, la dureza muestra un gradiente a medida que se acerca a la pared de dominio 90°-ca. El valor mínimo de dureza se presentó en un ensayo de

nanoindentación realizado sobre la pared *ac*, mostrando un valor de 10.20 GPa. En el ensayo de nanoindentación realizado sobre la pared de dominio *ca* la dureza mostró un valor de 17.73 GPa. Repitiéndose así, el gradiente observado en el módulo de elasticidad. Este resultado difiere respecto a los reportes previos en la literatura, ya que se asocia una dureza única para cada tipo de dominio. No hay reportes sobre gradientes de dureza asociados a dominios y paredes de dominios en arreglos de 90°-*ac*. Por ejemplo, Young-Bae Park *et al.* [28] reportan durezas para dominios individuales *a* y *c* de 13.94±0.76 GPa y 13.02±0.5 GPa. Sin embargo, como se menciono anteriormente, Young-Bae Park *et al.* no realizó el cálculo de dureza para dominios individuales por nanoindentación convencional, sino que realizaron el promedio de los datos obtenidos por “*modulus mapping*” realizada sobre una zona de dominios 90°-*ac* (ver Figura 48). De igual forma Scholz *et al* [29], estudiaron el módulo de elasticidad y dureza mediante el análisis de las grietas en la fractura del material, en la cual reportan durezas de 19.4±0.4 GPa para dominios *a* y 19.7±0.3 GPa en dominios *c*. Por otro lado, Gaillard *et al.* [30], realizaron el estudio de la dureza, para el cual reportan H= 10 GPa para un cristal de BaTiO₃ {001} y 12 GPa para la orientación {110}. EL análisis realizado en las referencias, muestran una diferencia mínima en la dureza de dominios *a* y *c*. La dureza reportada en la bibliografía para el BaTiO₃ se encuentran dentro del rango que se ha presentado en la presente tesis, sin embargo no realizan un estudio detallado del comportamiento de “gradiente” asociado a tipos de dominios o paredes de dominios.

5.2.3. Estudio de curvas Esfuerzo vs Deformación (P_m vs a/R)

La transformación de la curva P vs h a su correspondiente P_m vs a/R permitió identificar entre otras cosas, si el ensayo fue realizado dentro del límite elástico del material o superó estos límites. En la Figura 58 se muestran las curvas P_m vs a/R para tres indentaciones realizadas sobre un dominio *C*. Los puntos negros corresponden a la indentación número 11, la cual, como se puede observar en la Figura 44, no dejó huella residual y se realizó a 2.28 μm de la pared *ac*. Esa indentación en particular muestra un comportamiento completamente lineal, es decir que la indentación presentó exclusivamente

deformación elástica. Sin embargo, las curvas roja y azul, correspondientes a las indentaciones 3 y 4 (realizadas a 0.89μ y 1.59μ de la pared *ac*, respectivamente) muestran un comportamiento lineal hasta valores de P_m igual a 8.31 GPa y 7.71 GPa respectivamente. Posterior a estos puntos, se encuentra la transición elasto-plástica, identificada como una extra-penetración a carga constante, definida anteriormente como un "pop-in". Para valores superiores al límite elástico, se presentan las condiciones de deformación plástica permanente en el material. La deformación plástica permanente, predicha por el análisis de las curvas P_m vs a/R , corresponde con el análisis por PFM de la matriz de indentación (Figura 44), en la cual se aprecia que las indentaciones 3 y 4 son las que presentan deformación plástica permanente y la indentación 11 no presenta huella residual.

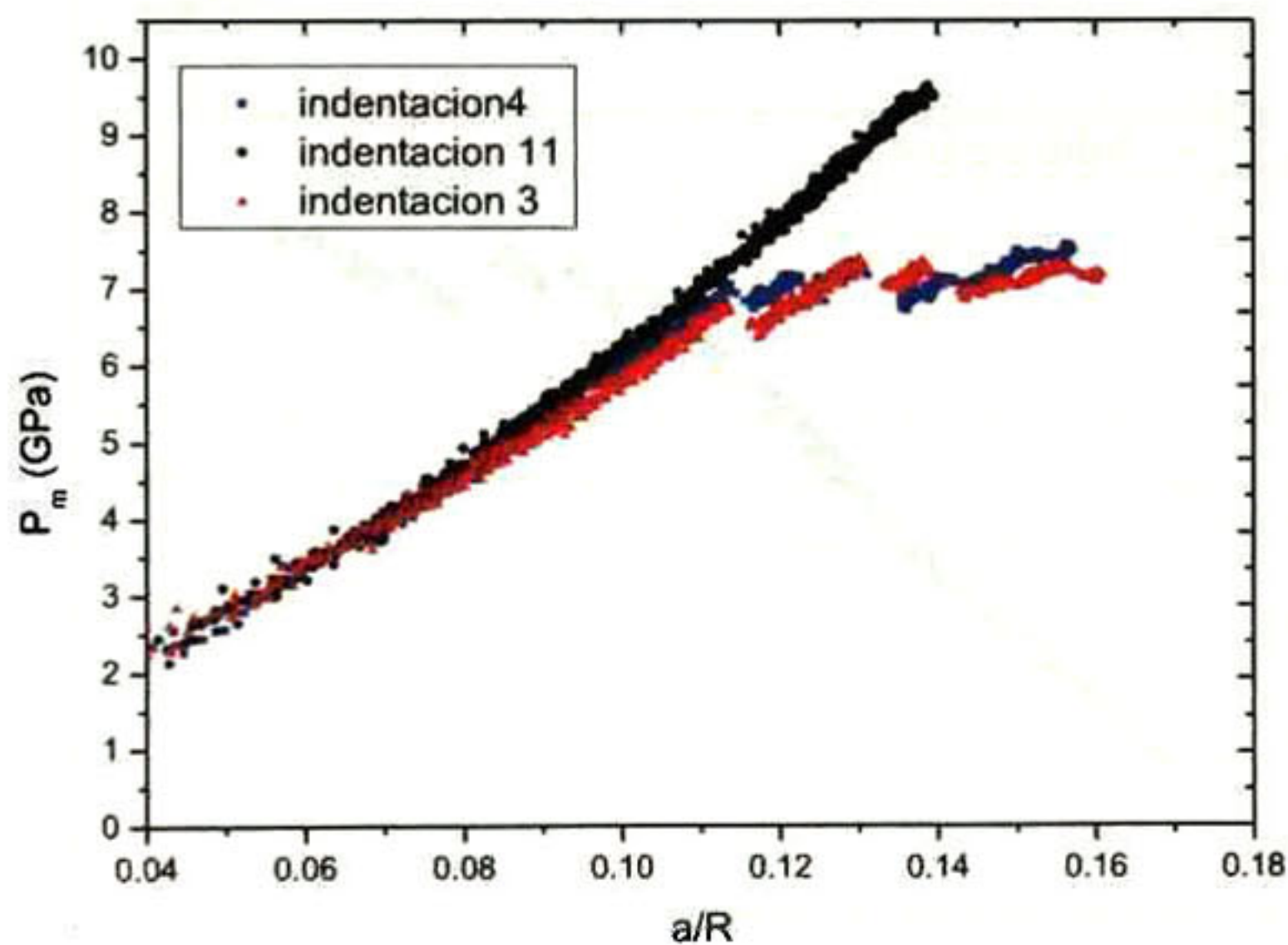


Figura 58. Curvas esfuerzo (P_m) vs deformación (a/R) de indentación para las indentaciones 4, 3 y 11 (realizadas a $1.59 \mu\text{m}$, $0.89 \mu\text{m}$ y $2.28 \mu\text{m}$, respectivamente, de la pared *ac*).

De la transformación de curvas es posible calcular el esfuerzo al cual el material abandonará el régimen elástico para comportarse plásticamente. Para el dominio C de $6 \mu\text{m}$ de ancho, se calculó que sobre la pared *ac* el esfuerzo de

cedencia tiene un valor de 6.34 GPa. Sobre la pared ca el esfuerzo de cedencia muestra un valor de 8.85 GPa. La variación del esfuerzo de cedencia con la posición del indentador se ve relacionada con la impresión plástica permanente del ensayo de indentación, es decir, para la posición que presentó menor esfuerzo de cedencia, la curva carga vs desplazamiento muestra fenómenos de extrapenetración (como la mostrada en la Figura 45) y por lo tanto deformación plástica permanente. El ensayo que mostró el mayor esfuerzo de cedencia, muestra una P vs h con comportamiento elástico (Figura 46), la cual no dejó huella residual.

Sin embargo, al realizar un análisis más detallado de cada curva P_m vs a/R se observó que no todas presentan un comportamiento totalmente lineal en la región elástica. Observaremos de cerca las tres curvas de la Figura 58. Para la indentación hecha a $1.59 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac el ajuste óptimo si corresponde a una función lineal (ver Figura 59).

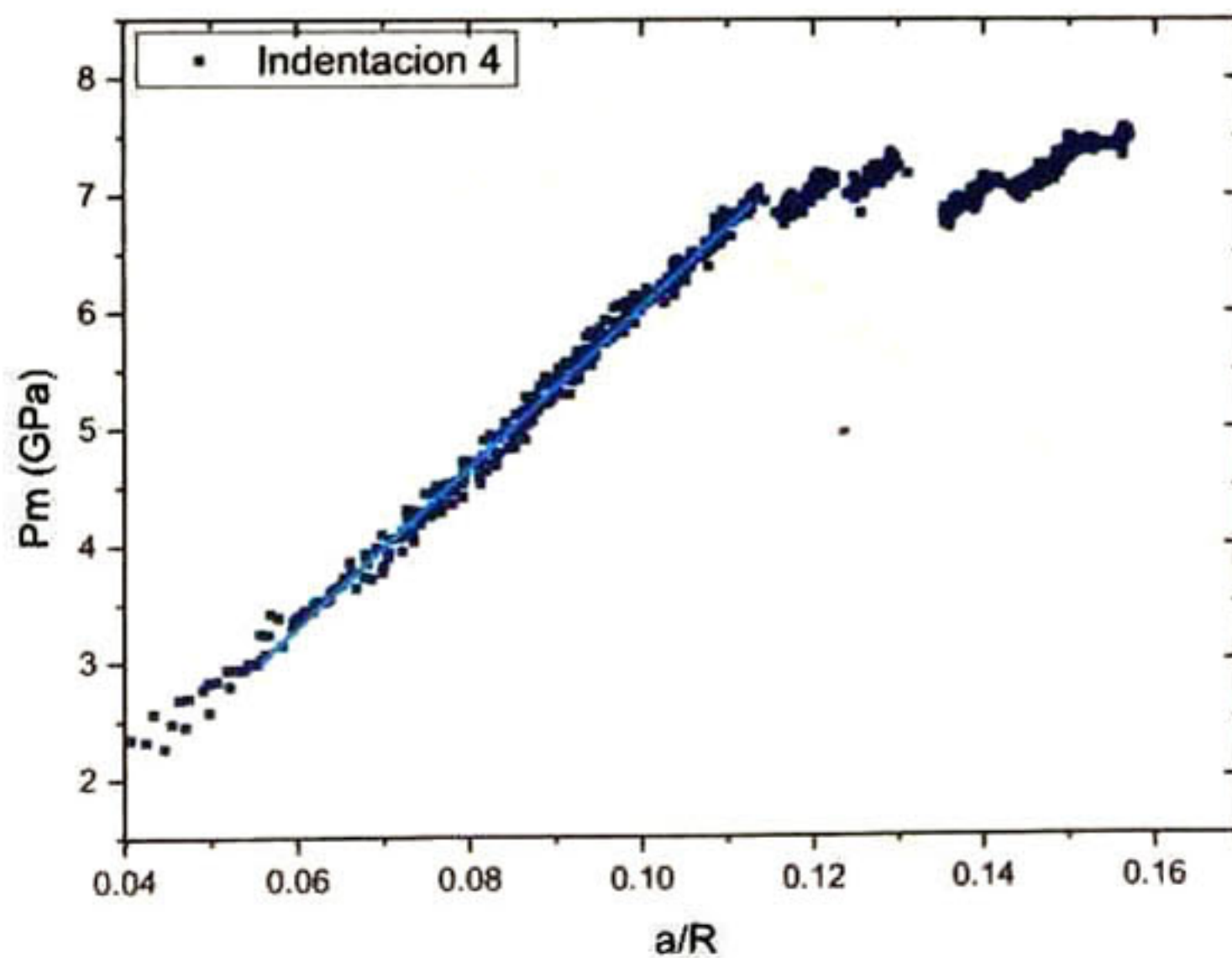


Figura 59. Curva P_m vs a/R para la indentación realizada a $1.59 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac, en donde la línea azul claro muestra el ajuste lineal realizado a los puntos experimentales obtenidos dentro de la zona de deformación elástica.

En la Figura 60, se observa el comportamiento de la indentación realizada a $2.28 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac, en la cual no se observó huella residual en el

material. En ella se observa que al realizar el ajuste lineal realizado sobre toda la región elástica no se ajusta de una manera ideal. Sin embargo, se realizó un ajuste lineal sobre los puntos inferiores de la curva, los cuales sí se ajustan a la idealidad de una línea recta.

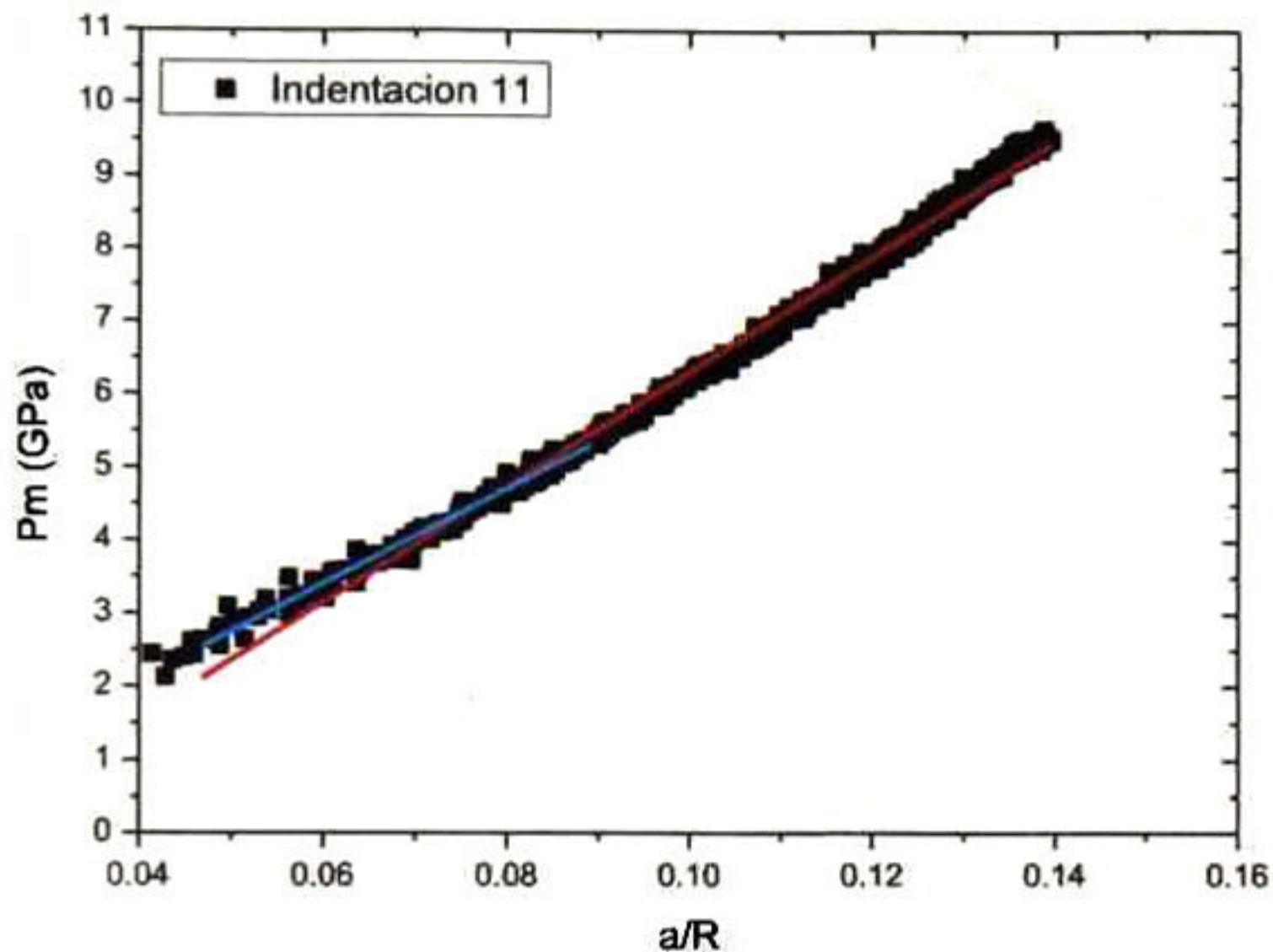


Figura 60. Curva P_m vs a/R para la indentación realizada a $2.28 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac, en donde la línea roja muestra el ajuste lineal para todo el rango de deformación elástica y la línea azul clara muestra el ajuste lineal realizado los primeros puntos obtenidos dentro de la zona de deformación elástica para los cuales el ajuste es perfecto.

En la Figura 61 se observa la curva P_m vs a/R para la indentación realizada a $0.89 \mu\text{m}$ de la pared 90° -ac, en la cual se observa que en la región elástica el ajuste lineal no se ajusta a los datos experimentales. Sin embargo, se realizó un ajuste lineal de los puntos iniciales en la cual sí existe correspondencia entre el ajuste y los puntos experimentales.

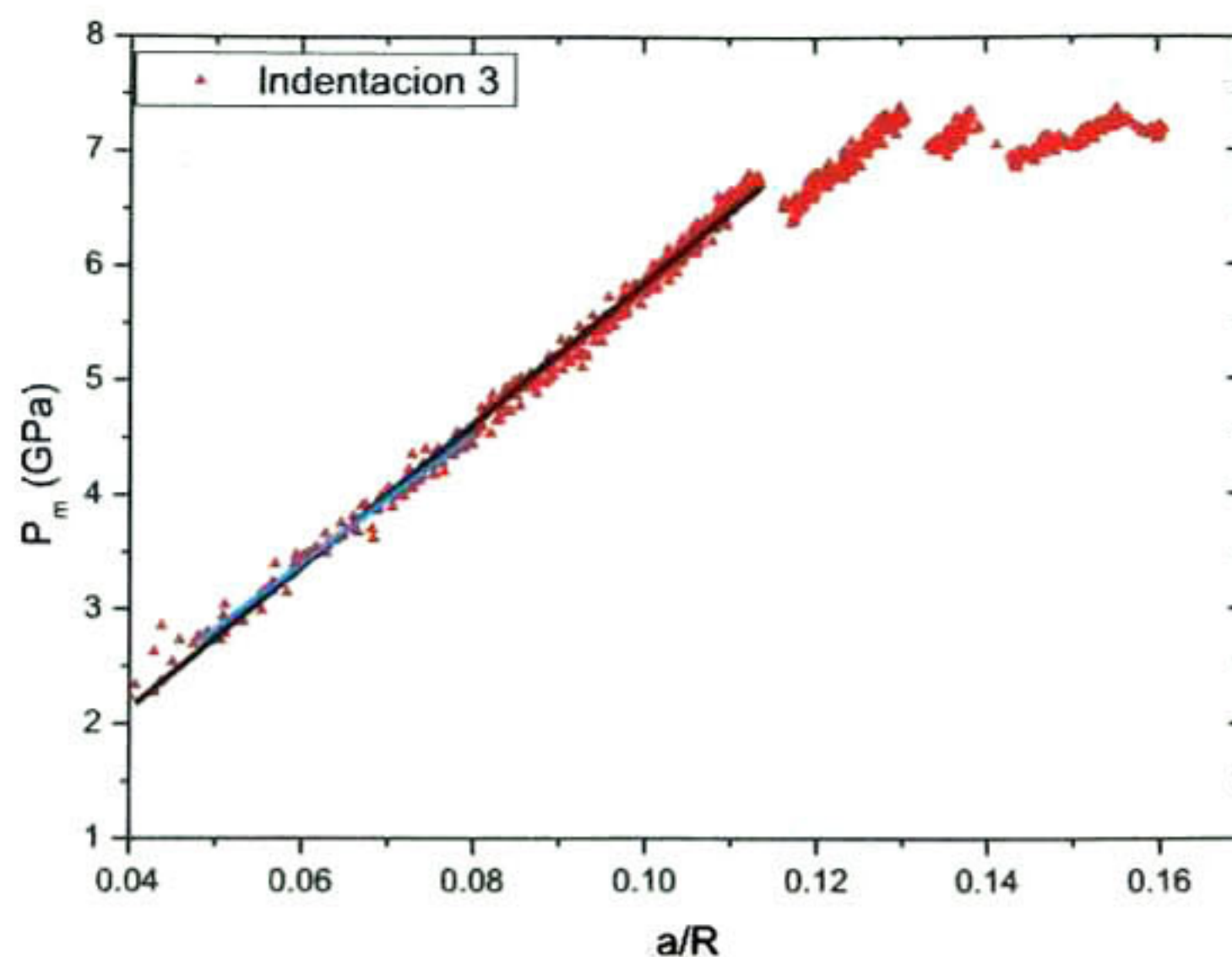


Figura 61. Curva P_m vs a/R para la indentación realizada a $0.89 \mu\text{m}$ de la pared 90°-ac , en donde la línea negra muestra el ajuste lineal para todo el rango de deformación elástica y la línea azul claro muestra el ajuste lineal realizado los primeros puntos obtenidos dentro del a zona de deformación elástica para los cuales el ajuste es perfecto.

La variación en el ajuste lineal de los resultados experimentales, puede ser atribuida al aumento de la rigidez en la configuración de dominios. Al realizar un análisis más detallado de las pendientes y módulos de elasticidad obtenidos de los ajustes lineales, se confirma que estos no se ajustan perfectamente (ver Figura 62). Sin embargo al realizar el ajuste solo para los puntos experimentales que se aproximan mas a un comportamiento lineal, el cambio en el cálculo del módulo de elasticidad, respecto al obtenido en el primer ajuste, revela que al no realizar un correcto ajuste el módulo de elasticidad se encuentra sobre estimado debido a las deformaciones volumétricas que presenta el material durante los ensayos de nanoindentación. Así también, se observa que el ensayo más cercano a la pared 90°-ac (indentación 3 a $0.89 \mu\text{m}$ de la pared 90°-ac) es el que muestra los menores valores de modulo de elasticidad y pendiente. Al alejarnos de la pared de dominio 90°-ac el ajuste lineal muestra una pendiente mayor y un aumento en los valores de módulo de elasticidad.

Indentación	R^2	Pendiente	E^* (Hertz)	E^* (O&P)
11, 90°-ca	0.9903	77.05	181.54	194.03
11 <50%	0.9809	66.6	156.92	194.03
4,	0.9926	68.7	161.85	164.79
3, 90°-ac	0.9916	61.3	144.46	141.58
3<50%	0.9817	56.53	----	141.58

Figura 62. Tabla comparativa de los valores de error, pendiente, módulo de elasticidad calculado y módulo de elasticidad dado por el equipo, para los ajustes lineales de las indentaciones 3, 4 y 11.

El cambio en el comportamiento elástico del material indica que existe un aumento en la rigidez del mismo conforme el ensayo de indentación se aproxima a la pared de dominio 90°-ca.

Al observar el aumento de rigidez sobre la pared 90°-ca se realizó el análisis de la distribución de cargas en la superficie del material, ver Figura 63, en donde es posible apreciar que en la pared de dominios ca existe una carga neta cero, pero alrededor de la pared de dominio ac se tiene un exceso de carga negativa.

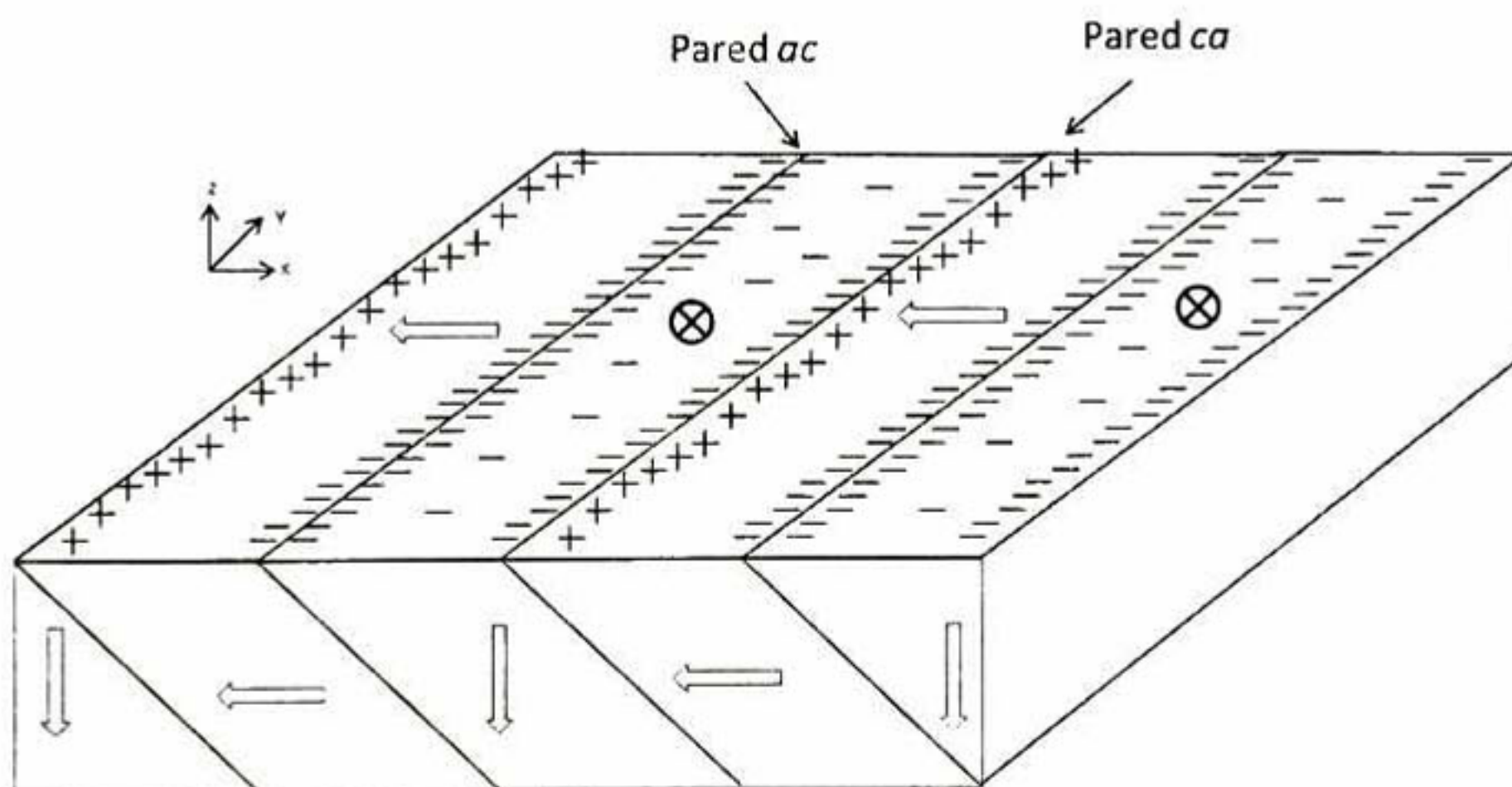


Figura 63. Esquema de distribución de cargas presentes en la superficie del material debido al vector de polarización de los dominios.

Al no poseer una distribución de carga neta cero, la pared 90°-ac es más inestable frente a un esfuerzo aplicado sobre ella. En esta última los ensayos de nanoindentación muestran una disminución en la rigidez del material y un

valor de esfuerzo de cedencia de 6.34 GPa. Por lo que las indentaciones que se encuentran cercanas a la pared 90°-ca se encuentran con una mayor resistencia del material evitando la deformación plástica permanente. Por otro lado, la estabilidad de la pared 90-ca se revela en un aumento de la rigidez y el esfuerzo de cedencia muestra valores de 8.85 GPa, dando lugar a deformación plástica permanente.

5.3. Caracterización de huellas de nanoindentación por PFM.

Para un completo estudio de los fenómenos de ferroelasticidad y de redireccionamiento presentes en la superficie del material cuando es sometido a ensayos de nanoindentación, es necesario analizar la zona de dominios con PFM. Esta técnica permitió identificar el ordenamiento de dominios presentes en el material, antes y después de los ensayos de indentación.

En la Figura 64 se observa la imagen adquirida por torsión en PFM de una indentación realizada sobre un dominio C^- (vector de polarización orientado hacia el interior de la superficie del material) a una carga de 8mN. El módulo de elasticidad calculado para este ensayo fue de 168.48 GPa. Este ensayo de nanoindentación fue elegido debido a que se encuentra muy cercano a la pared de dominios ac y permitió observar el comportamiento de ambos dominios, así como de la pared de dominio ac . En la Figura 64 se observa que el ensayo de nanoindentación presenta deformación plástica permanente sobre el dominio C^- , así como una aparente deformación en forma de cruz alrededor de éste. Esta deformación fue identificada como un redireccionamiento de dominio. Es decir, alrededor de la huella de indentación el ordenamiento de dominio revela un cambio en la dirección de polarización dejando una huella permanente de arreglo de dominios ordenados en la dirección C^+ . Dicho reordenamiento no está limitado a la zona de dominios C^- y se extiende más allá de la pared de dominio ac .

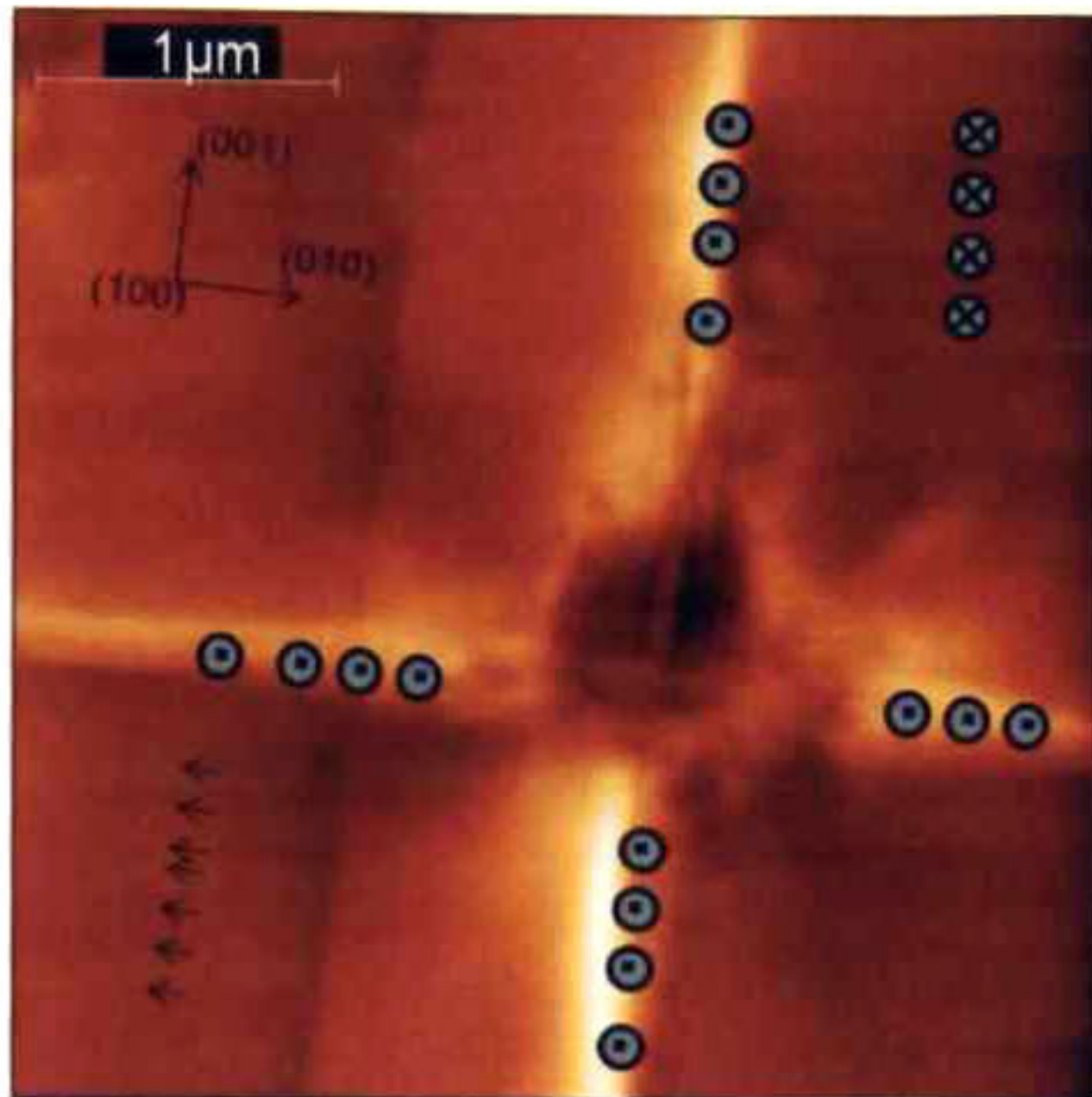


Figura 64. Micrografía de amplitud PFM de una nanoindentación sobre dominio tipo c- realizada a 8mN.

En la Figura 65 se observa una micrografía con mayor magnificación respecto de la imagen mostrada anteriormente en la cual se observó a detalle los fenómenos presentes que ocurren dentro de la huella de nanoindentación. En el centro de la indentación se observa la formación de líneas de deslizamiento cuya presencia ha sido reportada anteriormente por Scholz *et al.* [32]. De la literatura se tiene conocimiento de que las líneas se propagan a través del material en la dirección $(10\bar{1})$. De acuerdo a la orientación cristalina dada por Artt [24] las líneas de deslizamiento corresponden a los planos A cuya dirección es también $(10\bar{1})$.

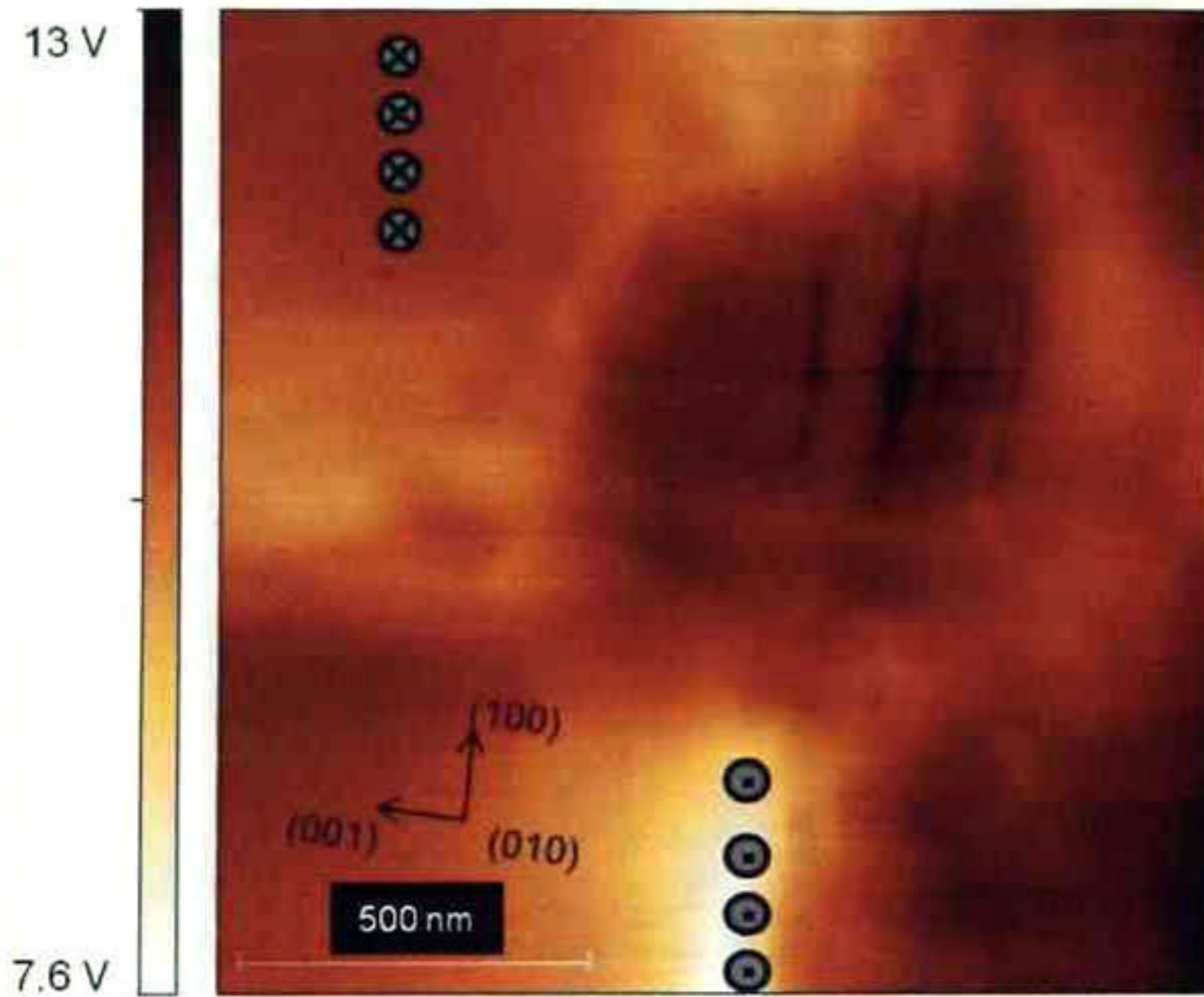


Figura 65. Zoom de micrografía mostrada en la Figura 64.

Así también, en la Figura 66 se logra apreciar el esfuerzo al cual está sometido el material frente a la deformación permanente y el redireccionamiento de dominios, mostrándose líneas de deformación del material alrededor de la zona de indentación.

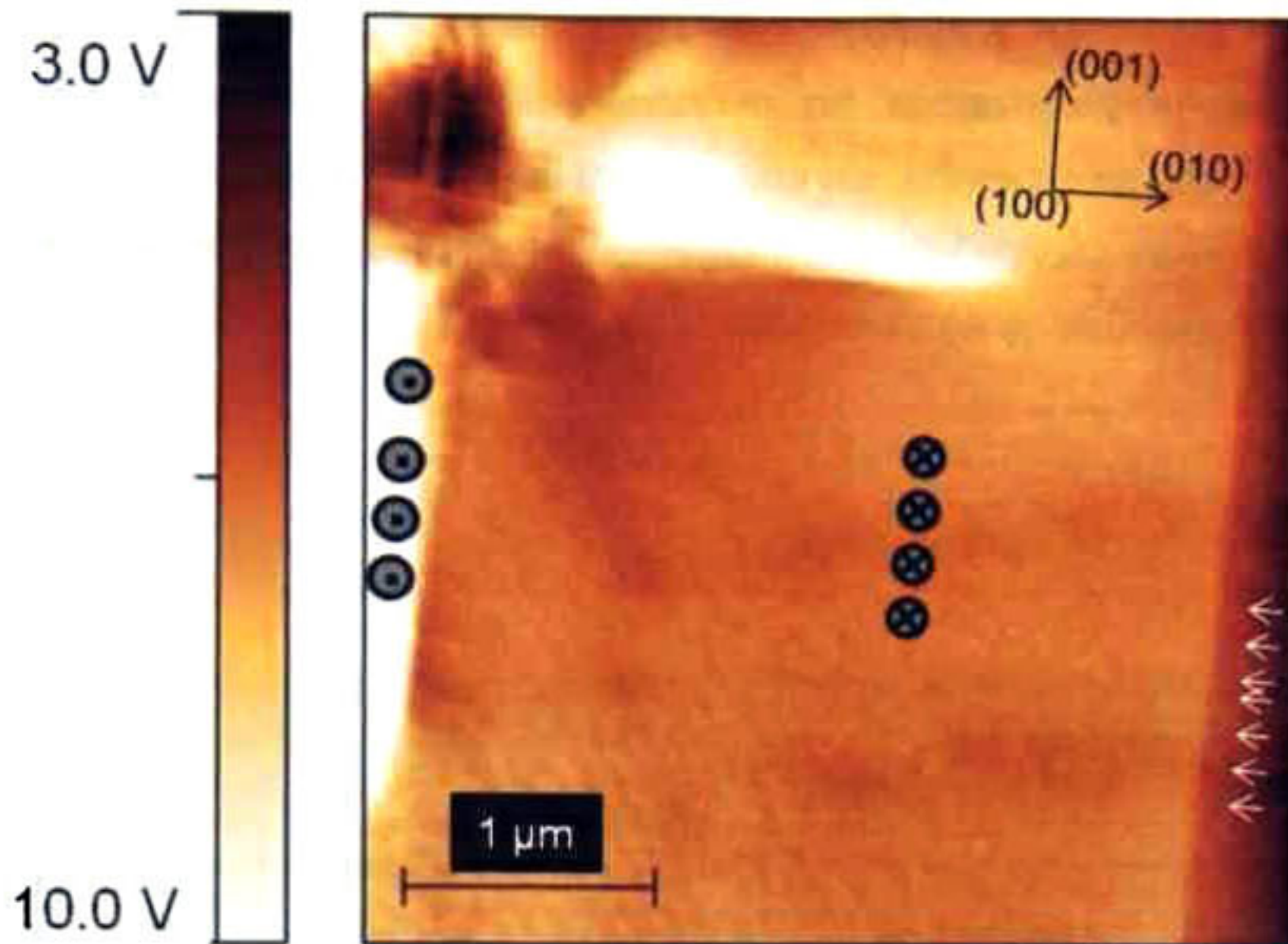


Figura 66. Zoom de micrografía mostrada en la Figura 64.

El redireccionamiento de dominios en una zona específica de la configuración de los mismos puede ser explicado debido a que la distribución de cargas en la pared *ac* posee menor estabilidad que la distribución de cargas presente en la pared *ca* (Figura 49 b)). Esto se debe a que sobre la pared *ac* existe un exceso de carga negativa, lo cual ocasiona que la pared sea más vulnerable a deformaciones generando así huellas residuales en el material y un módulo de elasticidad menor. En la pared *ca*, la cual posee carga neta cero, el módulo de elasticidad muestra un valor mayor evitando deformaciones permanentes en el material.

5.4. Estudio del titanato de bario usando dinámica molecular (MD) y teoría funcional de la densidad (DFT)

Con el objetivo de estudiar el comportamiento de paredes de dominios de 90° -*ac* en el BaTiO_3 desde primeros principios, se comenzó por realizar la simulación con dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) de la posición de los átomos en la configuración de la celda unidad del BaTiO_3 . La simulación

permitted calculating the orientation of the polarization present for systems for domains of 56.75 nm and 90.80 nm wide. In Figure 67 a) it can be observed that the polarization does not show exactly the orientation of 90° domains as expected, but in Figure 68 b) that corresponds to a domain width of 90.80 nm, it begins to show the expected behavior of 90° domains.

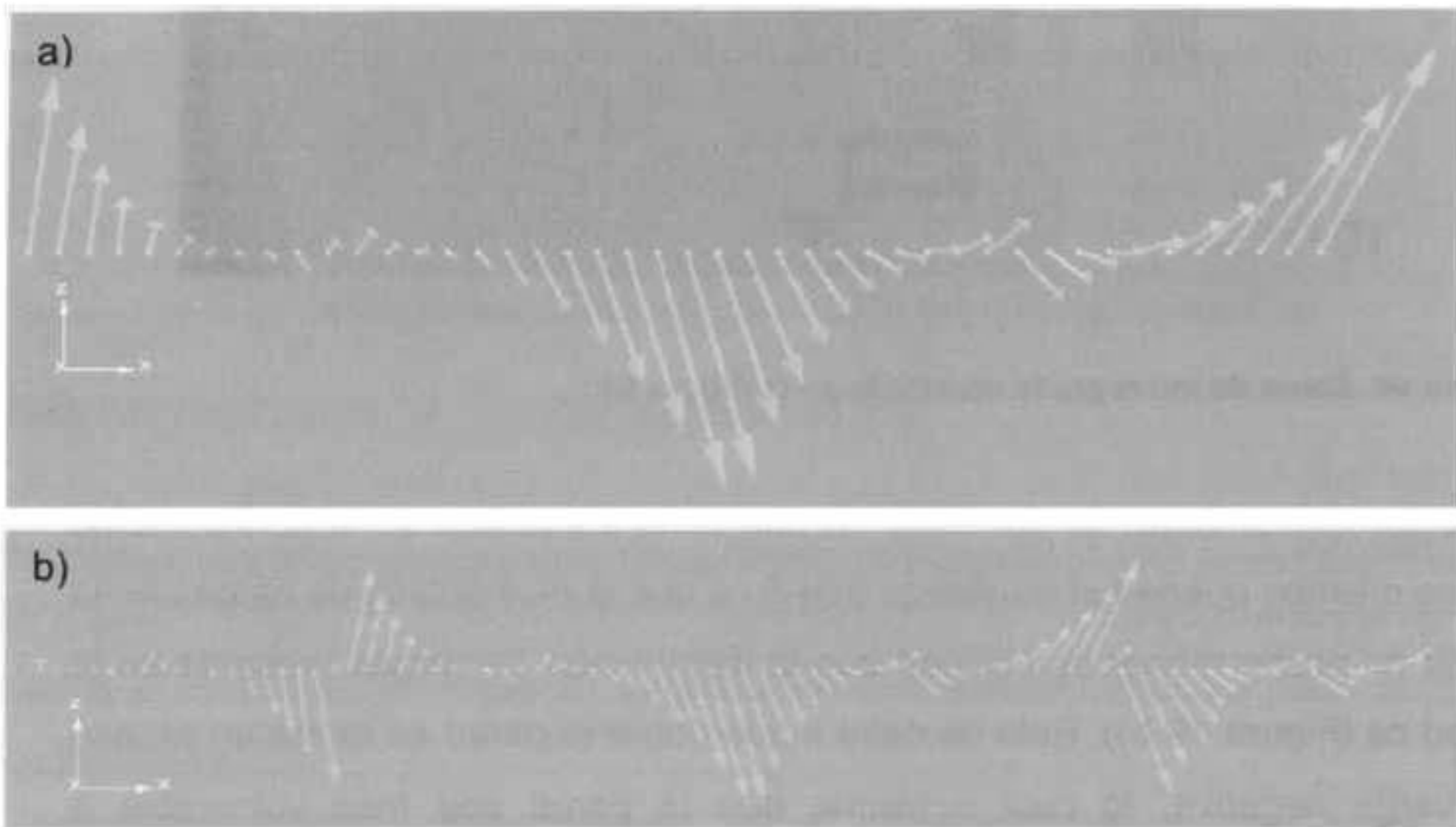


Figura 67. Esquemas de la orientación de polarización obtenida por MD, a) de ancho de dominio de 56.75 nm, b) de ancho de dominio de 90.80 nm.

Using the VASP code for BaTiO₃, the optimal parameters were found with which the ferroelastic behavior of the material can be simulated using phase field. This was done by varying some parameters of the code. The first parameter that was varied was the energy "cut-off" of the system until a stable energy behavior was found, which was for 700 eV. The next parameter to stabilize was the position of the atoms in the reciprocal space with respect to the energy, the equilibrium position was at (8, 8, 8). Using this optimization of the VASP code for BaTiO₃, the parameter was varied

desplazamiento del Ti en la fase tetragonal del BaTiO₃ con la siguiente ecuación:

$$\text{Posición del Ti} = 0.5 + n \frac{\Delta T i_{\text{equilibrio}}}{4} \quad (24)$$

Con esta variación de la posición del átomo de Ti se obtuvo la Figura 68, en la cual se muestra la energía Vs n, donde n es el movimiento del Ti respecto a su posición de equilibrio.

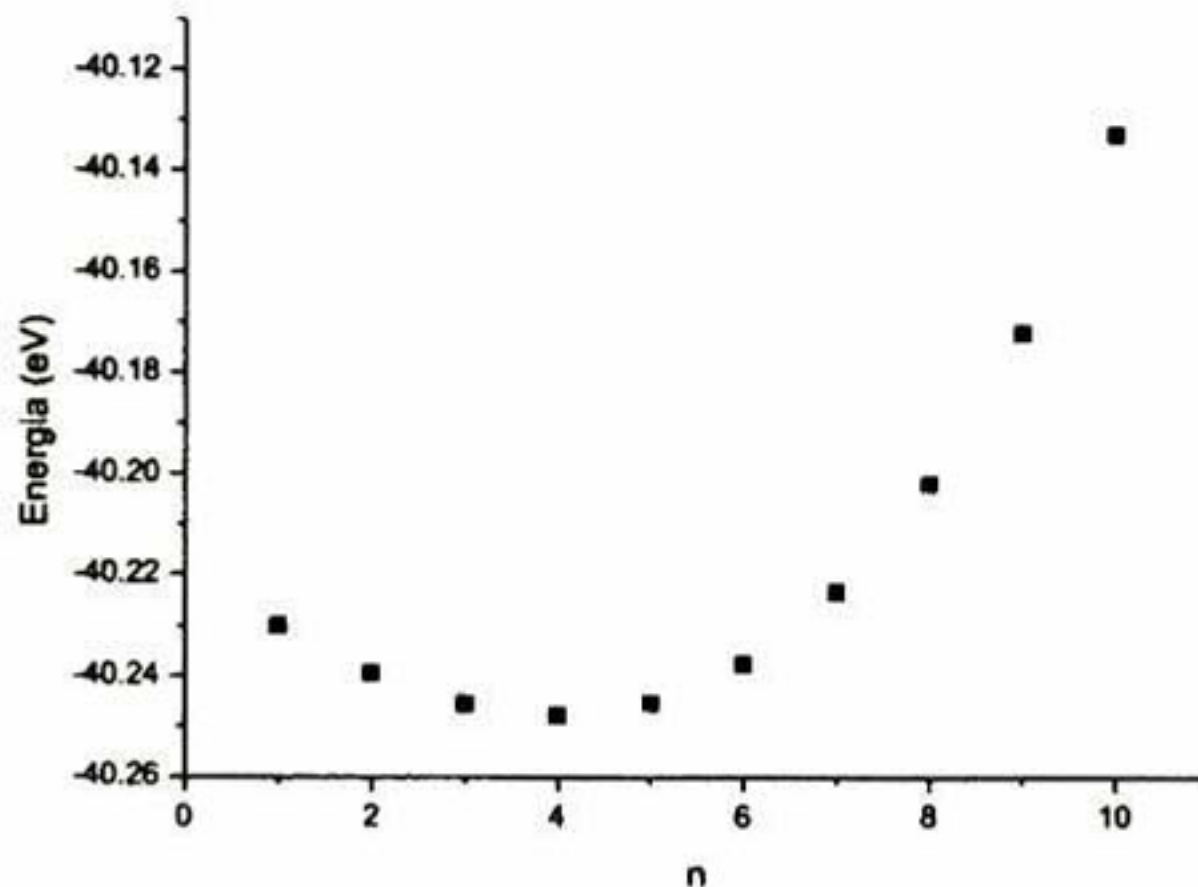


Figura 68. Desplazamiento del ion Ti.

En el Figura 69 se muestra el comportamiento de la energía del sistema respecto a la variación del volumen de la celda. Se realizó un ajuste de esta curva a la ecuación de estado Birch-Murnaghan

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}$$

En donde V₀ es el volumen de la celda cubica y V es el volumen de la celda que se obtuvo al variar la posición de ion Ti, con la cual obtenemos las propiedades mecánicas del cristal en bulto de BaTiO₃.

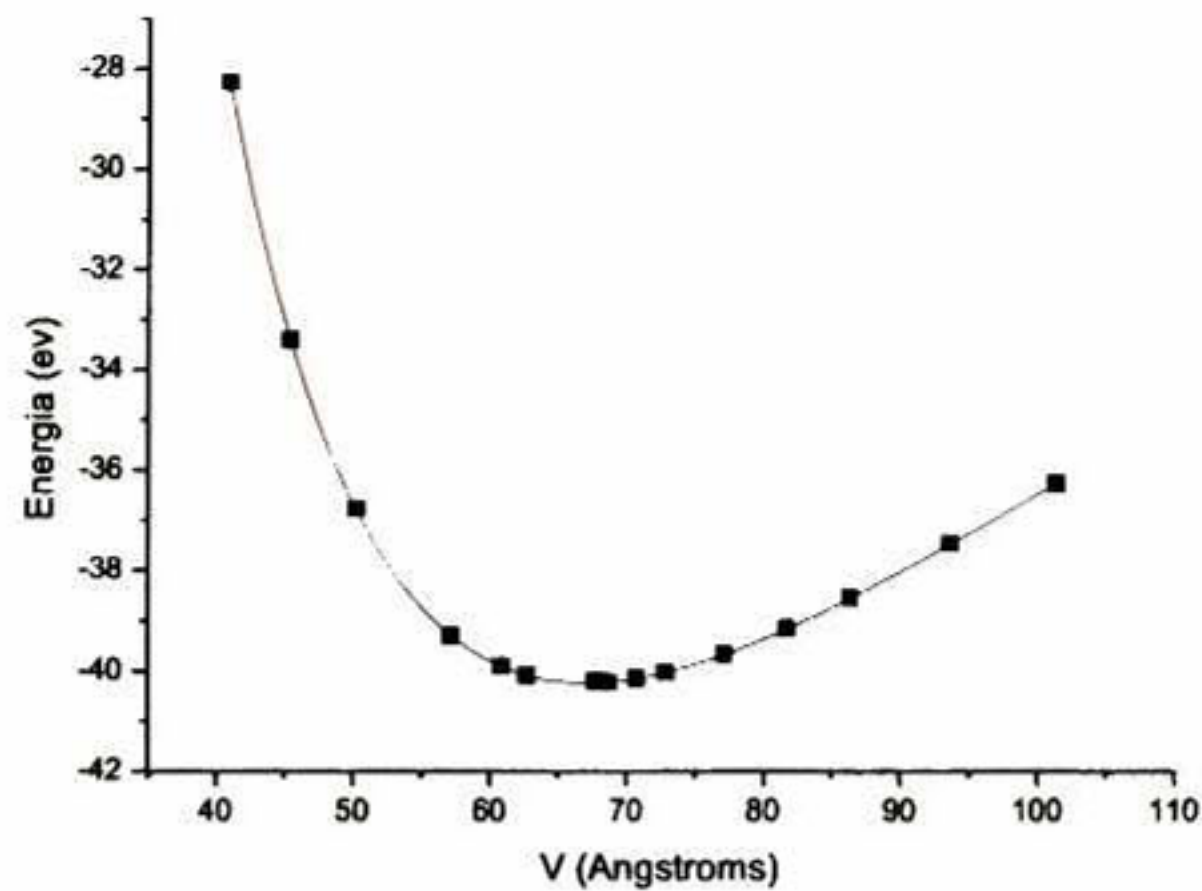


Figura 69. Comportamiento de la energía respecto a la variación del volumen de la celda unitaria del BaTiO₃. La línea roja es el ajuste a la ecuación de estado Birch-Murnagham.

Con el ajuste de la Figura 69 fue posible el cálculo de algunas propiedades del material, como son: energía: 40.23814 eV, volumen de la celda: 67.14275 Å³, módulo de elasticidad para el cristal en bulto (tetragonal): 152 GPa.

Los cuales se aproximan satisfactoriamente a los encontrados experimentalmente. Con los cálculos realizados y los códigos optimizados para el BaTiO₃ se sentaron las bases para el desarrollo de un código en phase field y DFT para simular el comportamiento ferroelástico que se observa experimentalmente en el BaTiO₃ al aplicar un esfuerzo sobre la superficie de dominios.

5.5. Estudio de los fenómenos ferroelásticos presentes en BaTiO₃ sometido a nanoindentación esferocónica por el método de elementos finitos (MEF)

De acuerdo a las propiedades mecánicas obtenidas para cada indentación y tomando los resultados experimentales reportados en este trabajo, el Dr. David Torres Torres simuló por MEF los esfuerzos y el volumen de deformación asociados a los ensayos de nanoindentación realizados sobre el cerámico BaTiO₃ correspondientes a la matriz de indentación mostrada en la Figura 44. A través de la aplicación del modelo denominado modelo esferocónica 3D [23]

el cual simula la geometría real del indentador esférico, mostrado en la Figura 70, se obtuvo el modelo del comportamiento del nanoindentador con la superficie y volumen del material en función del módulo elástico medido experimentalmente en cada ensayo (ver Figura 71).

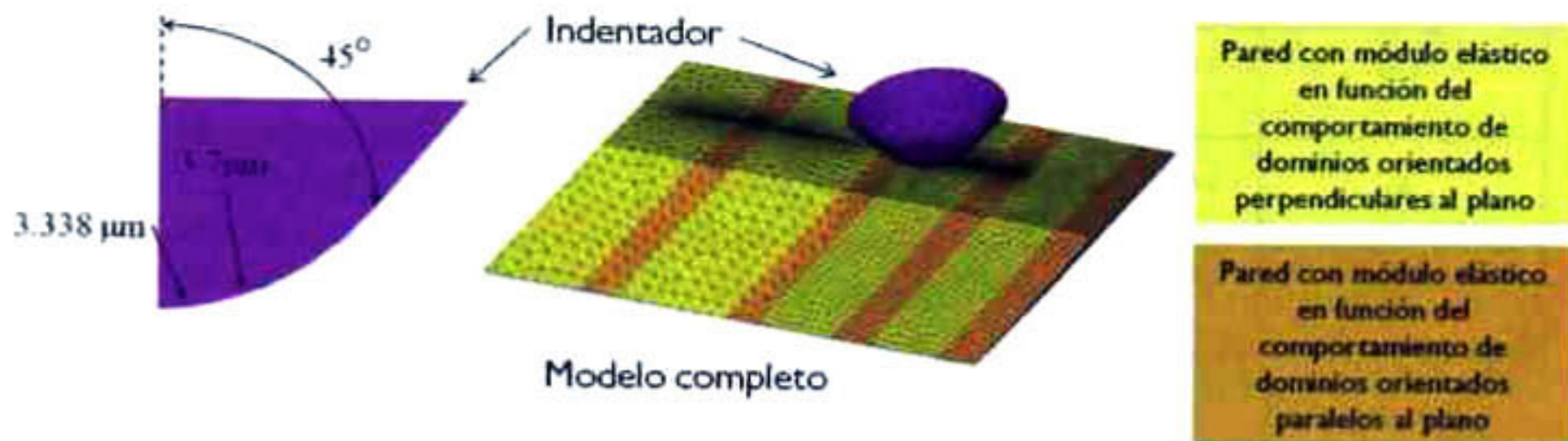


Figura 70. Modelo de contacto de la punta esferocónica con la superficie del BaTiO₃ en función del módulo de elasticidad medido experimentalmente.

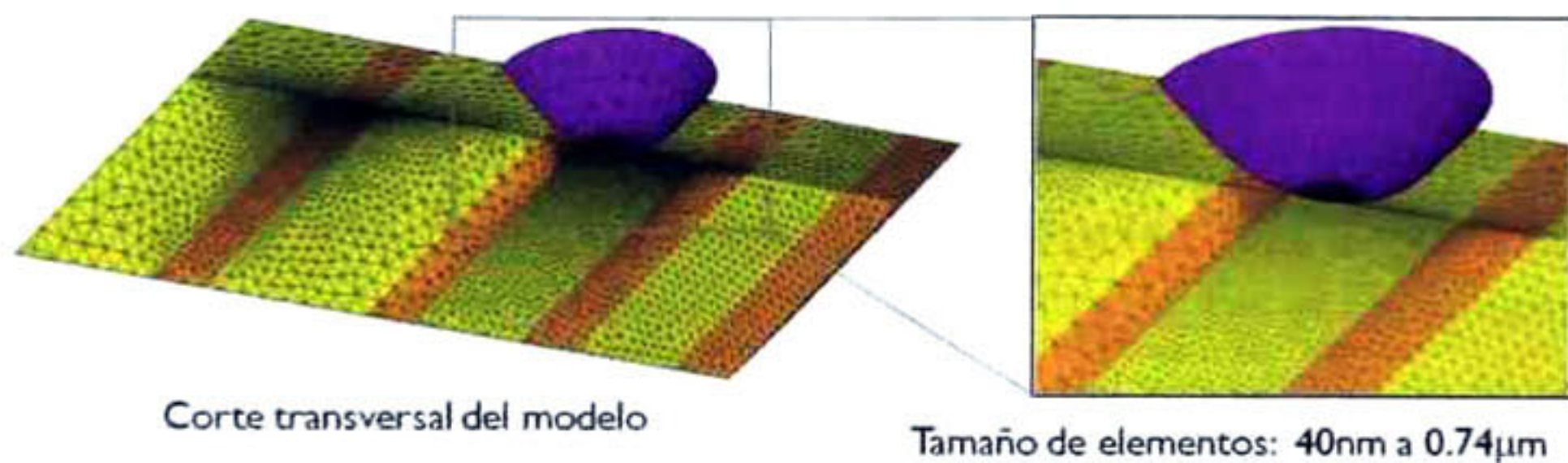


Figura 71. Corte transversal del modelo de contacto de la punta esferocónica con la superficie del BaTiO₃ en función del módulo de elasticidad medido experimentalmente.

Para la simulación del modelo, se definieron las propiedades elastoplásticas que se reportan experimentalmente, las cuales son mostradas en la Figura 72. Se realizó la simulación por MEF de 4 ensayos de nanoindentación y los datos de la simulación se compararon con los obtenidos en la nanoindentación experimental.

Indentación	Módulo Elástico (GPa)		MEF		
	Exp.	MEF	Esfuerzo coercitivo (GPa)	Esfuerzo de fluencia (GPa)	Esfuerzo de endurecimiento (GPa)
7	201.831	205	3.42	3.762	500
15	151.076	151	3.42	3.762	4
2	144.698	145	3.42	3.762	6
13	167.862	168	3.42	3.762	290

Figura 72. Comparación de propiedades elastoplásticas obtenidas experimentalmente y por MEF.

La indentación #7 y #15 se realizaron sobre un dominio *a*, posicionadas a 0.39 μm y 0.98 μm respectivamente de la pared *ca*. Por otro lado, las indentaciones #2 y #13 se realizaron sobre un dominio *c*, a 1.03 μm y 2.84 μm de la pared *ac*. En la Figura 73 se muestra los gráficos comparativos de las curvas carga vs desplazamiento obtenidas experimentalmente y por MEF. En la cual se observa que el método de elementos finitos reproduce las curvas obtenidas experimentalmente solo en el límite elástico del material. Al analizar las Figura 73 b) y c), se observa que la simulación por MEF no reproduce los fenómenos de extrapenetración que se producen durante la nanoindentación.

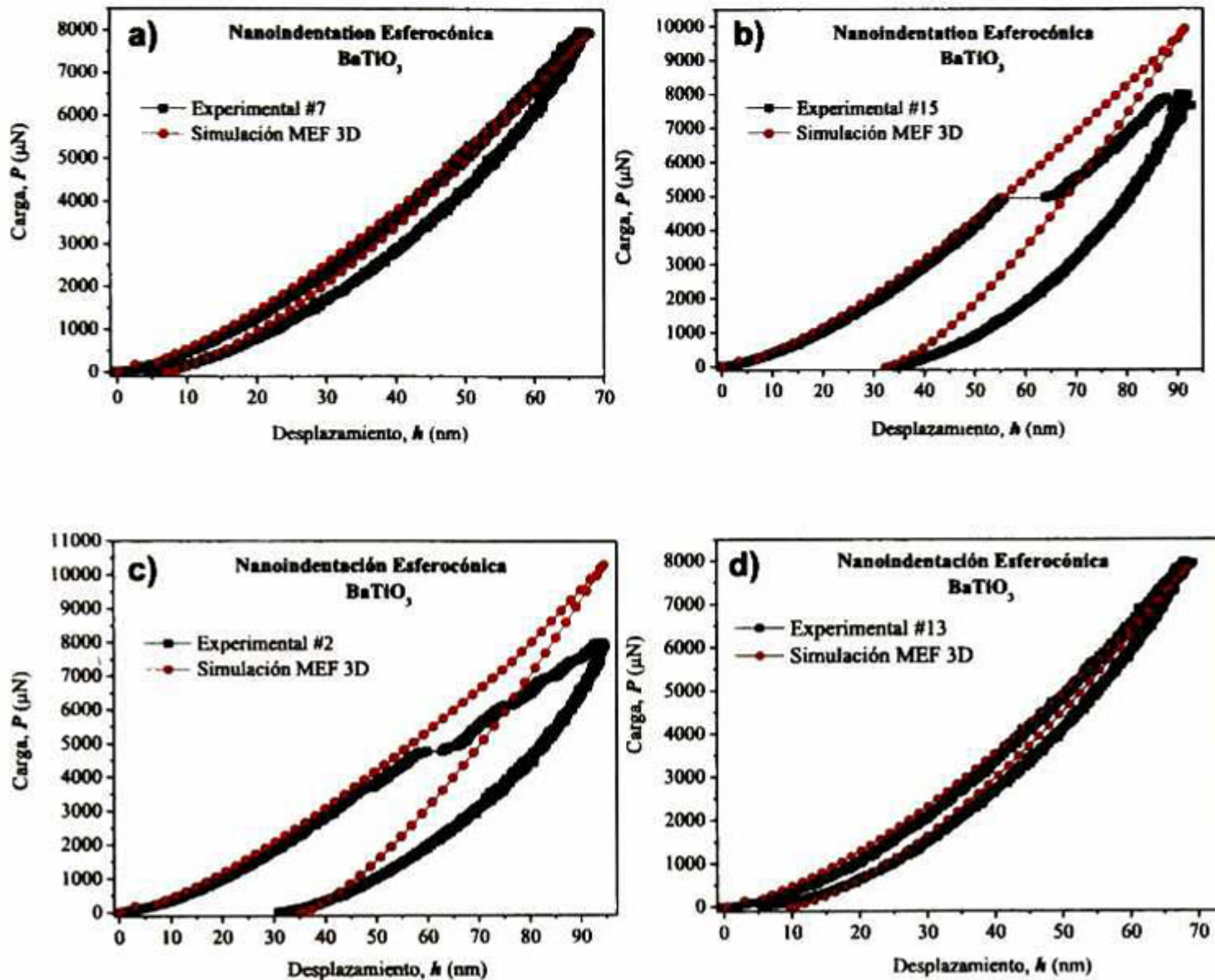


Figura 73. Comparación de los gráficos de carga desplazamiento obtenidos experimentalmente y por MEF; a) y b) indentaciones #7 y #15, respectivamente, realizadas sobre un dominio a; c) y d) indentaciones #2 y #13, respectivamente, realizadas sobre un dominio c.

La simulación por MEF de la indentación #7 se muestra en la Figura 74. En la Figura 74 a) se muestra el modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación y en la Figura 74 b) y c) se muestran los esfuerzos von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas, sobre un corte transversal del modelo. Las claves de colores representan las magnitudes de los esfuerzos en Pascales, y de los desplazamientos verticales en metros. De igual manera, en la Figura 75, Figura 76, Figura 77 son mostradas las simulaciones por MEF de las indentaciones #15, #2 y #13, respectivamente.

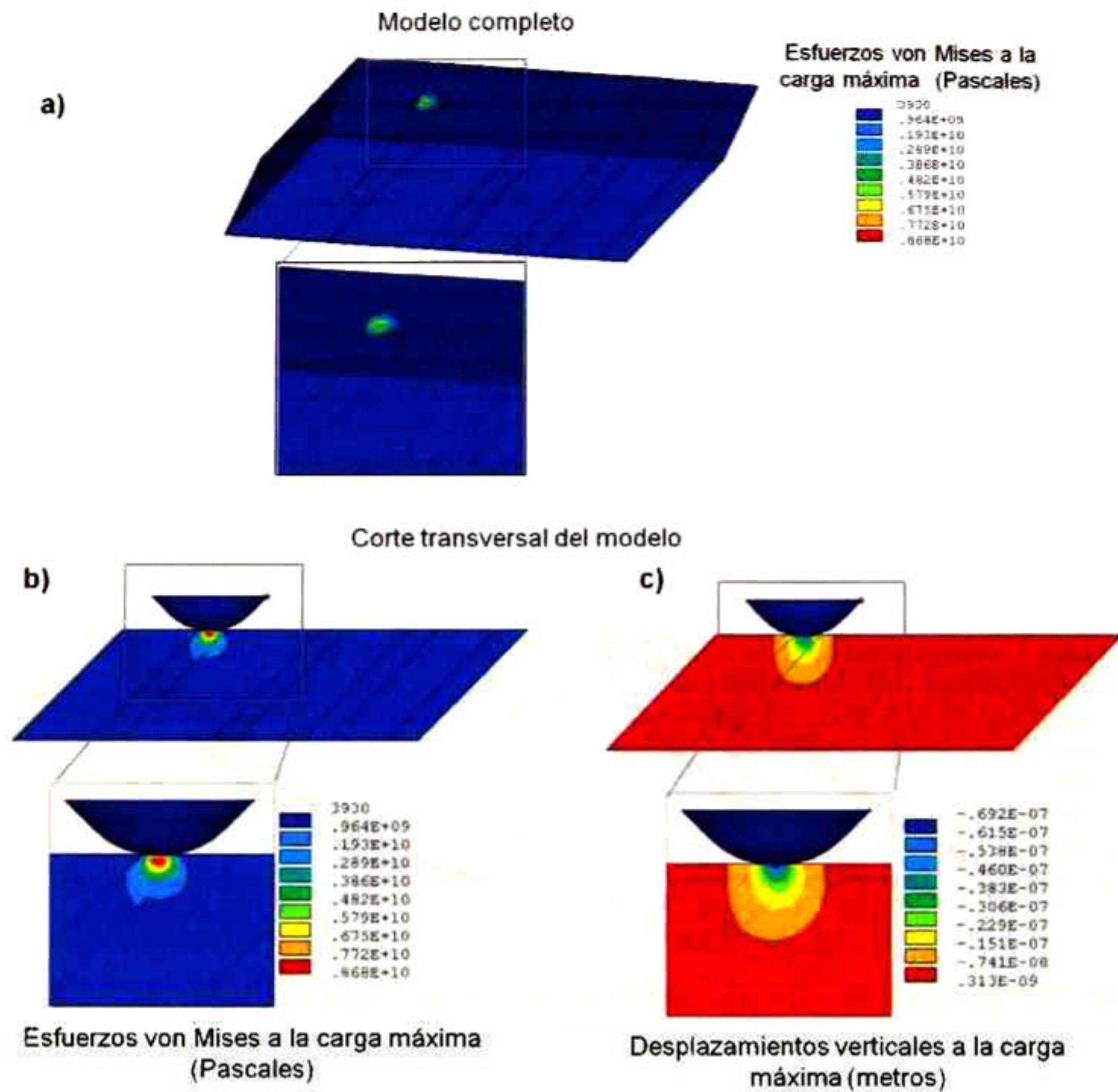


Figura 74. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #7, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.

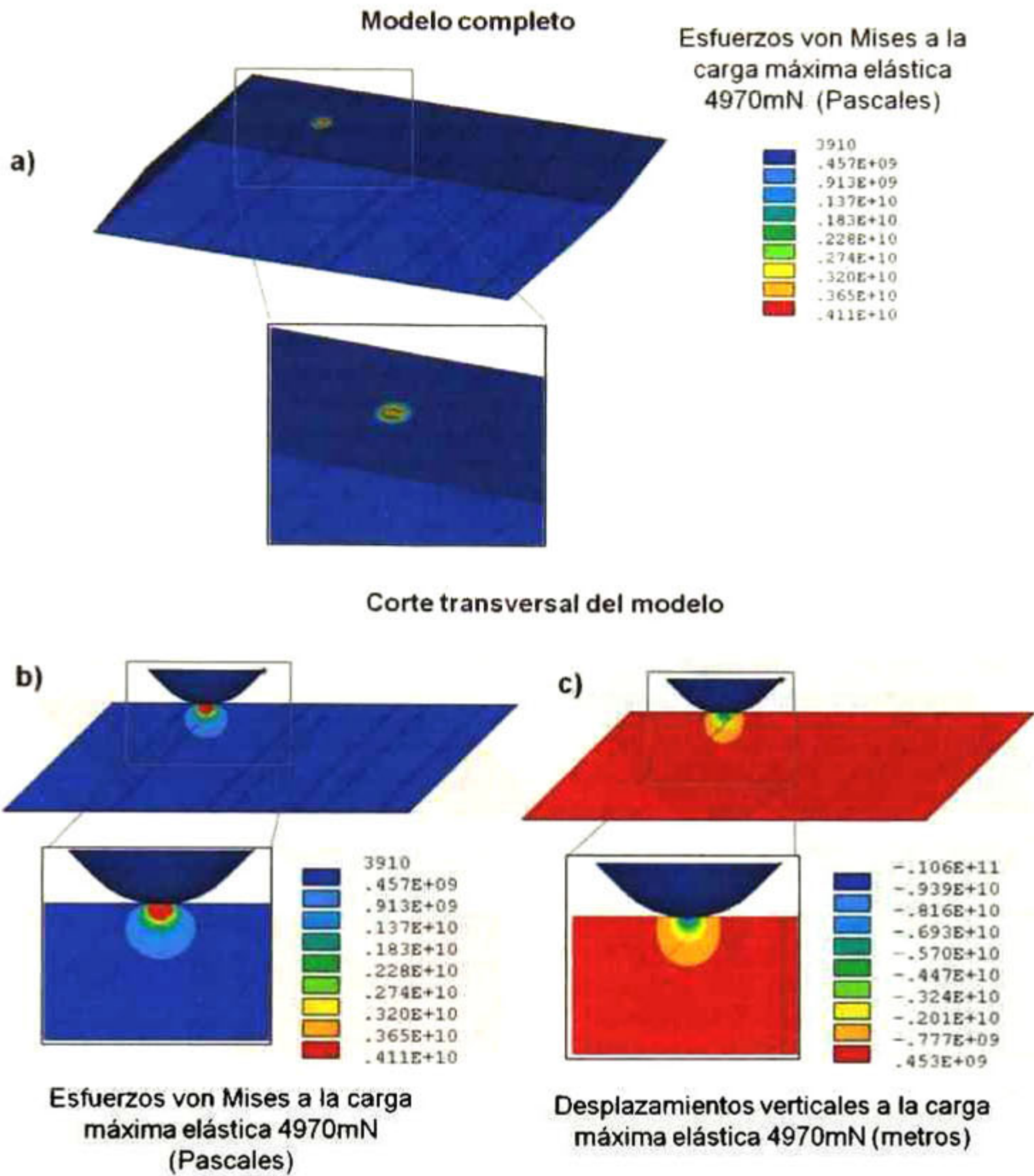


Figura 75. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #15, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.

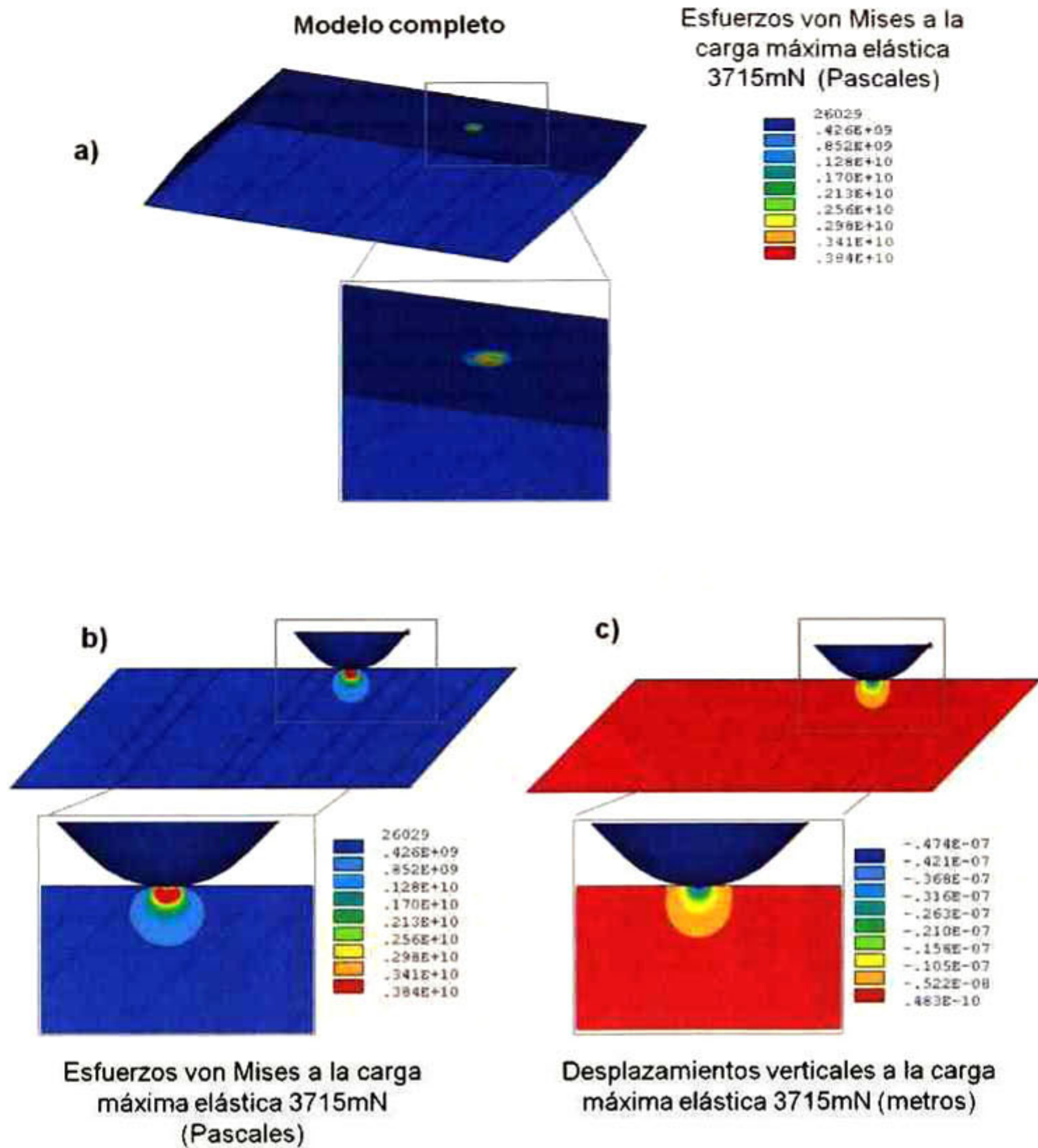


Figura 76. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #2, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.

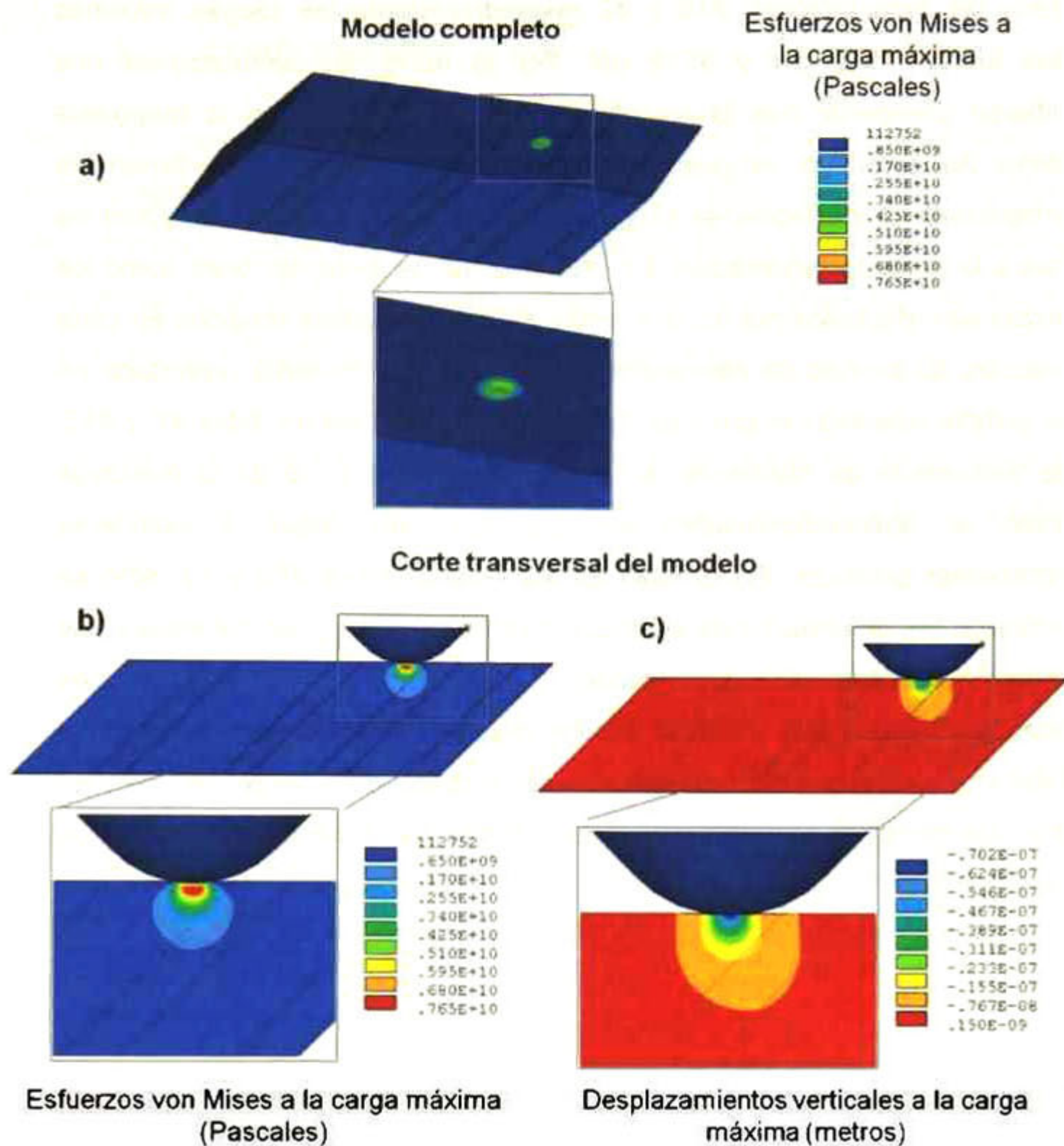


Figura 77. a) Modelo completo de la zona en donde se encuentra la indentación #13, b) y c) muestran los esfuerzos Von Mises y desplazamientos verticales en la dirección y cuando son aplicadas las cargas máximas.

En los resultados de las simulaciones, se observan las interacciones de los esfuerzos y deformaciones generadas en las nanoindentaciones a las cargas máximas en las que el material presenta comportamiento elástico. Es decir, en la Figura 74 y Figura 77, se realiza la simulación a la carga máxima de 8mN para las indentaciones #7 y #13 respectivamente, las cuales no presentan fenómenos de extrapenetración. Para las simulaciones de la Figura 75 y Figura

76, para las indentaciones #15 y #2 respectivamente, las cargas máximas usadas fueron 4970 μN y 3715 μN . Por lo tanto, las simulaciones nos permitieron demostrar que la anisotropía que se presenta en la respuesta mecánica del cerámico, se puede asociar al comportamiento que tienen las deformaciones al interaccionar con el material y las paredes de dominios vecinas a la zona de indentación. En donde tanto las deformaciones como los esfuerzos son afectados por los diferentes módulos elásticos medidos en cada indentación. El modelo de elementos finitos propuesto permitió reproducir en forma satisfactoria todo el proceso de indentación para las medidas #7 y #13, donde fenómenos de histéresis se presentaron en la parte de la descarga asociado al redireccionamiento de dominios, sin llegar a obtenerse deformaciones plásticas. En el caso de las indentaciones #15 y #2, solo se reprodujeron las deformaciones elásticas durante la carga y las deformaciones plásticas residuales en la descarga; debido a que las múltiples extrapenetraciones ("pop in") que ambas medidas presentaron, asociado a cambios en la estructura del material durante el proceso de carga, no permiten realizar una completa simulación con las actuales herramientas de elementos finitos.

6. CONCLUSIONES

Dentro de los esfuerzos realizados en este trabajo de tesis, encaminados al entendimiento del comportamiento mecánico en ensayos de nanoindentación de dominios y paredes de dominios en configuraciones 90° -*ac* en un sistema lo más apegado al ideal (orientación (100), geometría esférica del indentador de diamante), se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se realizó la identificación de zonas de dominios 90° -*ac* en base a la combinación de técnicas de microscopía que incluye: óptica, topografía por AFM y por piezorespuesta en PFM.
- Se realizaron ensayos de nanoindentación que involucran redireccionamiento de dominios en zonas de dominios 90° -*ac*, identificado a partir de curvas esfuerzo vs deformación de indentación mediante un fenómeno de extrapenetración con el incremento en la profundidad de penetración. El parámetro más importante que se monitoreó es el módulo de elasticidad medido dentro de los mismos dominios.
- Se encontró un gradiente en el módulo de elasticidad en función de la posición que guarda la nanoindentación respecto a la pared de dominio. Además, el tipo de pared de dominio, sea de 90° -*ac* o de 90° -*ca*, definen el carácter del gradiente de propiedades mecánicas. Esta conclusión difiere de algunos reportes en la literatura que indican que los dominios presentan módulos de elasticidad para dominios *a* de 154.16 ± 1.92 GPa y para dominios *c* de 139.59 ± 2.55 GPa [28], de 257 GPa [29] para el cristal en bulto.
- Se encontró un gradiente similar al del módulo de elasticidad en el comportamiento de la dureza, asociado a la posición del ensayo de nanoindentación. En la literatura no se reportan gradientes en la dureza sino que se reportan durezas para cada dominio. Scholz *et al.* [28] reportan durezas de 19.4 ± 0.4 GPa para dominios *a* y 19.7 ± 0.3 GPa en

dominios *c*. Por otro lado, Gaillard *et al.* [30] reporta $H = 10$ GPa para un cristal de BaTiO_3 {001} y 12 GPa para la orientación {110}. Y Young-Bae Park *et al.* [28] reportan durezas para dominios individuales *a* y *c* de 13.94 ± 0.76 GPa y 13.02 ± 0.5 GPa.

- El máximo en propiedades mecánicas en la superficie de dominios se obtiene de la interacción del volumen de deformación asociado a la indentación respecto a paredes de dominios 90° -*ca*, y el valor mínimo se obtiene sobre paredes de dominios 90° -*ac*.
- Si el ensayo fue realizado sobre la pared de dominio *ac*, el módulo de elasticidad muestra el valor de 160 GPa y la dureza es de 10.20 GPa. Cuando el ensayo es realizado sobre la pared de dominio *ca*, el valor de *E* se encuentra en 290 GPa y la dureza es de 17.73 GPa.
- El mecanismo propuesto de redireccionamiento de dominios por nanoindentación está directamente relacionado con la configuración de cargas de polarización presentes en la superficie del material. De acuerdo a la configuración espacial de dominios y paredes de dominios, la carga del material en la pared de dominio *ac* no está en equilibrio en la superficie, lo que puede servir como condición para un proceso de nucleación de dominios redireccionados, similar al que se presenta en sistemas de redireccionamiento de dominios ferroeléctricos bajo esfuerzos de compresión, reportados en la literatura [2].
- Con ayuda del método de elementos finitos se mostró que, los módulos elásticos que se obtuvieron con los análisis de las curvas P_m -*a/R*, son la combinación de las propiedades elásticas de las paredes con dominios tipo *a* y tipo *c* deformadas, ya que incluso durante las deformaciones elásticas, las deformaciones generadas contienen tanto deformaciones y esfuerzos en las paredes de dominios tipo *a* como de tipo *c*. Tal y como se muestran en los resultados de las simulaciones de las indentaciones

#15 y #2 (Figura 75 y Figura 76, respectivamente), donde sólo se analizan los campos de esfuerzos y deformaciones máximos elásticos.

- El modelo de elementos finitos puede simular tanto el fenómeno de histéresis asociado a la ferroelasticidad generada, como la compleja interacción de los esfuerzos en las paredes involucradas en las deformaciones durante el completo proceso de indentación, pero se ve limitado cuando el ensayo no se realiza dentro de los límites elásticos del material.
- Se sentaron las primeras bases necesarias para continuar con un estudio detallado del comportamiento de dominios en titanato de bario por métodos teóricos.

7. PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO

- Desarrollo de un modelo que asocie los datos experimentales del módulo de elasticidad y dureza con el volumen de deformación de los dominios *a* y *c*.
- Simulación por métodos teóricos del comportamiento ferroelástico de dominios ferroeléctricos en BaTiO₃.
- Realizar experimentación a través de configuración de dominios 90°-aa, 180°-aa, 180°-ac, enfocada al entendimiento del gradiente encontrado en el modulo de elasticidad y dureza.
- Realizar pruebas de Focused Ion Beam (FIB) para observar por SEM la zona transversal de los ensayos de indentación.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Jona and Shirane, "Ferroelectric Crystals", Dover Publications, (1993).
- [2] C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke and A. G. Evans 2007, "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia", *Proc. R. Soc. A* 463, pág. 1393, (2007).
- [3] A. Hurtado Macías, Tesis doctoral, "Caracterización de las propiedades estructurales, ferroeléctricas y ferroelásticas de cerámicos ferroeléctricos ABO_3 ", Cinvestav Unidad Querétaro, México, (2008).
- [4] Y. Gaillard, A. Hurtado Macías, J. Muñoz-Saldaña, M. Anglada, and G. Trápaga, "Nanoindentation of $BaTiO_3$: dislocation nucleation and mechanical twinning", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, pág. 1, (2009).
- [5] "Nanoindentation and Nanoscratching with SPMs For Nanoscope Version 4.32 Software", Digital Instruments, Veeco Metrology Group, (2000)
- [6] "Nanoscope III", version 5.12r3. Digital Instruments, a Division of Veeco Instruments, Inc., (2001).
- [7] 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 , pág. 233, (1999).
- [8] 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 $BaTiO_3$ ", *Ciencia UANL* 3, pág. 389 (2000).
- [9] K. Uchino, "Ferroelectric Devices", Marcel Dekker, Inc., (2000).

- [10] H. Hertz, *J. Reine Angew. Math.* 92, 156 Translated and reprinted in English in *Hertz's Miscellaneous Papers* (Macmillan, London, 1896), Ch. 5, (1881).
- [11] H. Hertz, *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses* 61, 410 Translated and reprinted in English in "*Hertz's Miscellaneous Papers*", edited by P. Lenard (Macmillan, London, United Kingdom, 1896), Ch. 6, (1881).
- [12] N. Cervantes Sánchez, Tesis de Maestría, "Caracterización de dominios ferroeléctricos en monocristales de Titanato de bario por medio de Microscopia de Fuerza Piezoeléctrica (PFM)", Cinvestav Unidad Querétaro, México, (2007).
- [13] L. M. Eng., H.-J. Guntherodt, G. A. Schneider, U. Kopke, and J. Muñoz Saldaña, "Nanoscale reconstruction of surface crystallography from three-dimensional polarization distribution in ferroelectric barium–titanate ceramics", *Appl. Phys. Lett.* 74, pág. 233, (1999).
- [14] "Scanning Tunneling Microscopy", Editado por J. A. Stroscio y W. J. Kaiser. Academic Press Inc., San Diego (1993).
- [15] J. Muñoz Saldaña, Tesis Doctoral, "Untersucgung der ferroelastischen und ferroelektrischen eingenschaften von barium-titanat (BaTiO_3)- und blei-zirkonat-titanat (PZT)-Keramiken mit dem rasterkraft- mikroskop (AFM)"
- [16] A. C Fischer-Cripps., "The Hertzian contact surface", *J. Mat. Sci.* 34, pág. 129, (1999).
- [17] A. C. Fischer-Cripps, "Nanoindentation" (Mechanical engineering series), Second edition, Springer.
- [18] N. A. Stillwell, and D. Tabor, "Elastic recovery of conical indentations" *Proc. Phys. Soc. London* 78, pág. 169-179, (1961).

- [19] S. I. Bulychev, V. P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov, A. P. Thernovskii and G. D. Shnyrev, "Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram", *Zavod. Lab.* 41, pág. 1137, (1975).
- [20] G. M. Pharr, W. C. Oliver and F. R. Brotzen, "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation", *J. Mater. Res.* 7, pág. 613, (1992).
- [21] W. C. Oliver, and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.* 7, pág. 1564, (1992).
- [22] M. Doerner and W. Nix, "A method for interpreting the data depth-sensing indentation instruments", *J. Mater. Res.* 1, pág. 601, (1986).
- [23] D. Torres Torres, Tesis Doctoral, "Análisis del comportamiento mecánico por nanoindentación en materiales ferroelásticos y su simulación por elementos finitos", Cinvestav Unidad Querétaro, México. (2010).
- [24] G. Arlt y P. Sasko, "Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics", *J. Appl. Phys.* 51, (1980).
- [25] J. Muñoz Saldaña, B. Mullier and G. A. Schneider, "Preparation of BaTiO₃ Single Crystals by Using the Modified SiO₂-Exaggerated Grain Growth Method", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, pág. 681, (2002).
- [26] D. Y. Kim, Y. S. Yoo, M. K. Kang, J. H. Han and H. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ single crystals by using the exaggerated grain growth method", *J. Eur. Ceram. Soc.* 17, pág. 1725, (1997).
- [27] F. Felten, G. A. Schneider, J. Muñoz Saldaña, S. V. Kalinin, "Modeling and measurement of surface displacement of BaTiO₃ bulk material in piezoresponse force microscopy (PFM)", *J. Appl. Phys.* 96, pág. 563, (2004).

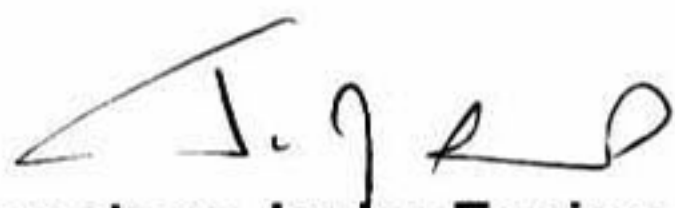
- [28] P. Young-Bae, M. J. Dicken, Zhi-Hui Xu, Xiaodong Li., "Nanoindentation of the *a* and *c* Domains in a Tetragonal BaTiO₃ Single Crystal", *J. Appl. Phys.* 102, (2007).
- [29] T. Scholz, J. Muñoz Saldaña, M. V. Swain, G. A. Scheider, "Indentation size effect in barium titanate with spherical tipped nanoindenters", *Appl. Phys. Lett.* 88, (2006).
- [30] Y. Gaillard, A. Hurtado Macías, J. Muñoz Saldaña, M. Anglada, G. Trápaga, "Nanoindentation of BaTiO₃: dislocation, nucleation and mechanical twinning", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, pág. 8, (2009).
- [31] D. Liu, M. Chelf, K. W. White, "Indentation plasticity of barium titanate single crystals: Dislocation influence on ferroelectric domain walls", *Acta Mat.* 54, pág. 4525, (2006).
- [32] T. Scholz, K. K. McLaughlin, F. Giuliani, W. J. Cleeg, F. J. Espinoza-Beltrán, G. A. Schneider, "Nanoindentation initiated dislocations in barium titanate (BaTiO₃)", *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007).
- [33] W. D. Nix, H. J. Gao, "Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity", *J. Mech. Phys. Sol.* 46, pág. 411, (1998).
- [34] J. G. Swadener, E. P. George, G. M. Pharr, "The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes", *J. Mech. Phys. Sol.* 50, pág. 681, (2002).
- [35] G. A. Schneider, T. Scholz, J. Muñoz-Saldaña, and M. V. Swain, "Domain rearrangement during nanoindentation in single-crystalline barium titanate measured by atomic force microscopy and piezoresponse force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 86, (2005).

- [36] G. A. Schneider, T. Scholz, F. J. Espinoza-Beltran, "Rosette screw arms created by ac-domain structures and dislocations in barium titanate during nanoindentation", *Appl. Phys. Lett.* 92, (2008).
- [37] T. Scholz, G. A. Schneider, J. Muñoz-Saldaña, and M. V. Swain, "Fracture toughness from submicron derived indentation cracks", *Appl. Phys. Lett.* 84, (2004).
- [38] E. Fatuzzo and W. J. Merz, "Ferroelectricity", North-Holland Publishing Componay-Amsterdam, (1967).
- [39] D. Baither, M. Bartsch, B. Baufeld, A. Tikhonovsky, A. Foitzik, M. Rühle and U. Messerschmidt "Ferroelastic and plastic deformation of t'-zirconia single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.* 84, pág. 1755, (2001).
- [40] R. Hill, "The mathematical theory of plasticity", *Clarendon Press*, Oxford, (1950).
- [41] S. Wada, T. Susuki, M. Osada, M. Kakihana, T. Noma, "Change of barium titanate single cristal around Curie temperatura", *Jpa. J. Appl. Phys.* 37, pág. 5385, (1998).
- [42] G. Pezzotti, M. Higashino, K. Tsuji, _W. Zhu, "Non-destructive three-dimensional Raman analysis of domain orientation in barium titanate single-crystal", *J. Eur. Ceram. Soc* 30, pág. 199,(2009).
- [43] S. Kalinin, A. Gruverman, "Scanning probe microscopy: electrical and electromechanical phenomena at the nanoscale." *Springer* , (2007).

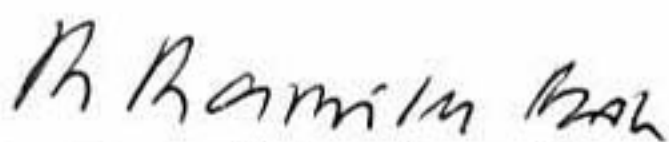
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DE LA C. CAROLINA JANANI DILIEGROS GODINES TITULADA: "ESTUDIO DE FENÓMENOS DE FERROELASTICIDAD EN SISTEMAS DE DOMINIOS $90^{\circ}a-c$ EN MONOCRISTALES DE $BaTiO_3$ ", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 15 DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL AÑO 2010.



Dr. Juan Muñoz Saldaña



Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán



Dr. Rafael Ramírez Bon



Dr. José Martín Yáñez Limón



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0010045