

**CARACTERIZACIÓN MECÁNICA A ESCALA PICOMÉTRICA DE  
YBa<sub>1,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> MONOCRISTALINO MEDIANTE LA TÉCNICA DE AUTOFLUJO**

**J. J. Roa<sup>1</sup>, F. T. Dias<sup>2</sup>, V. N. Vieira<sup>2</sup>, G. Oncins<sup>3</sup>, J. Diaz<sup>3</sup>, J. Schaf<sup>4</sup>, X. G. Capdevila<sup>1</sup>, M. Segarra<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franquès, 1, 08028 Barcelona, España.  
E-mail: [joan josep\\_roa@ub.edu](mailto:joan josep_roa@ub.edu)

<sup>2</sup> Instituto de Física e Matemática, Departamento de Física, Universidade Federal de Pelotas, Caixa Postal 354-CEP 96010-900 Pelotas-RS-Brasil.  
E-mail: [fabio.dias@ufpel.edu.br](mailto:fabio.dias@ufpel.edu.br)

<sup>3</sup> Edificio Modular del Parc Científic de Barcelona, C/ Baldiri i Reixac, 10-12, 08028 Barcelona, España.  
E-mail: [goncins@ub.edu](mailto:goncins@ub.edu)

<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Caixa Postal 15051-CEP 91501-970 Porto Alegre-RS-Brasil.  
E-mail: [schaf@if.ufrgs.br](mailto:schaf@if.ufrgs.br)

## RESUMEN

Se implementa un método para indentar superficies rígidas a niveles nanométricos utilizando un microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscopy-AFM*), empleando el modo de espectroscopia de fuerzas (*Force Spectroscopy-FS*), el cual nos permite generar un movimiento vertical de la punta sin producir fuerzas laterales. Uno de los factores más críticos durante este estudio ha sido caracterizar la máxima fuerza aplicada por el AFM la cual no produce deformación remanente, esto se ha obtenido a partir del factor de sensibilidad de la palanca del AFM, así como de la correcta determinación del radio de curvatura ( $r$ ) de la punta antes y después de la indentación. A partir de las curvas de fuerza-penetración ( $F$  vs.  $h_e$ ) obtenidas a 200 nN de carga aplicada, y utilizando un modelo de contacto Hertziano, se ha podido determinar el módulo de Young ( $E$ ) del material cuando se encuentra sometido a un campo de deformación totalmente elástico.

## ABSTRACT

An implementation of the method for surface indentation based on Atomic Force Microscopy (*AFM*), is presented in this work. The implementation was done using the Force Spectroscopy (*FS*) mode, which allows vertical movement of the AFM tip indenter without lateral forces. Determination of the sensitivity factor of the AFM cantilever was necessary to accurately quantify the maximum applied force which does not produce plastic deformation, as well as a correct tip apex radius ( $r$ ) determination before and after the indentation process. Young's modulus ( $E$ ) was calculated from Force versus separation curves ( $F$  vs.  $h_e$ ) obtained at 200 nN of applied load by means of Hertz contact model when no plastic deformation was produced to the sample.

**PALABRAS CLAVE:** YBa<sub>1,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (YBaSrCuO), Picoindentación, módulo de Young.

## 1. INTRODUCCIÓN

Recientemente, el microscopio de fuerzas atómicas (AFM) [1,2] se ha convertido en un instrumento muy versátil, ya que permite realizar imágenes topográficas de un amplio rango de materiales (desde materiales biológicos hasta materiales cerámicos) y cuantificar diferentes propiedades mecánicas, tales como el módulo de Young del material ( $E$ ), coeficientes de fricción ( $\mu$ ),

entre otras [3-6]. La técnica de indentación empleando un AFM se conoce como espectroscopia de fuerzas (*Force Spectroscopy, FS*) [7-10].

La FS consiste en adquirir una curva de fuerza en función del movimiento del piezoeléctrico ( $\Delta z$ ) que aproxima la punta a la muestra y permite su análisis en un punto determinado. Las principales ventajas que presenta esta técnica son;

- i) inmediatamente antes y después de la adquisición de la curva, se puede obtener una imagen de alta resolución pudiendo observar la huella residual producida, y
- ii) la carga aplicada puede ser del orden de los nN ( $10^{-9}$  N) o pN ( $10^{-12}$  N). Por consiguiente se puede determinar de forma correcta el  $E$  del material, ya que se pueden obtener curvas totalmente elásticas sin producir deformaciones permanentes en el material.

En este trabajo se presenta el estudio del  $E$  de una muestra de óxido superconductor dopada con estroncio ( $\text{YBa}_{1,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{YBaSrCuO}$ ) utilizando un microscopio de AFM convencional que puede operar en modo FS. Esta metodología se conoce como picoindentación. La determinación del  $E$ , se ha realizado a temperatura ambiente cuando la muestra de estudio se encontraba sometida a una fuerza uniaxial de 200 nN (*fuerzas tangenciales igual a cero*). Finalmente, a partir de las curvas fuerza-penetración elástica ( $F-h_e$ ), se ha determinado el valor del  $E$  a partir de las ecuaciones de Hertz.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El principal problema que presentan las técnicas de caracterización mecánica a nano- y picoescala, es la correcta determinación del punto de contacto indentador-muestra para el material de estudio [5]. En la actualidad, el punto de contacto puede ser determinado a partir de la aplicación de diferentes modelos;

- a) el modelo de Hertz [4],
- b) el modelo de Jonson, Kendall y Roberts (JKR) [6] y
- c) el modelo de Derjaguin, Müller y Toporov (DMT) [7].

El modelo más utilizado es el Hertziano, desarrollado en 1881 por el físico alemán Heinrich Hertz y presentado en un trabajo basado en el mecanismo de contacto de sólidos elásticos titulado “*On the contact of elastic solids*” [4]. Este modelo se basa en diferentes expresiones las cuales nos determinan el valor del punto de contacto,  $a$ , para dos esferas de radio  $R_1$  y  $R_2$ . Debido a que el extremo de la punta de AFM presenta unas dimensiones tan pequeñas (del orden de los nm), la cual puede ser modelada como una esfera de radio,  $R$ .

El modelo de Hertz presenta varias consideraciones tales como;

- a) las dos esferas se encuentran prácticamente juntas,
- b) no se deforman plásticamente y
- c) las interacciones indentador-muestra tales como fuerzas de Van de Waals, fuerzas hidrofílicas, etc; son menospreciables.

No obstante, el modelo Hertziano no tiene en cuenta otros efectos debidos principalmente a la geometría ni a la deformación inelástica que pueden ser importantes para los procesos de nanoindentación; de hecho la teoría de Hertz es reemplazada por un análisis de la indentación de medio elástico tal como fue desarrollado por Sneddon [9], el cual encontró relaciones directas entre la profundidad de penetración elástica,  $h_e$ , y la fuerza aplicada,  $F$ , para diferentes geometrías de indentador, obtenidas a partir de la siguiente expresión;

$$F = \frac{\zeta \cdot E}{(1-\nu^2)} \cdot h^m \tag{1}$$

dónde  $\zeta$  es una constante que depende de la geometría de contacto,  $E$  es el módulo de Young del material indentado,  $\nu$  es el coeficiente de Poisson del material indentado y  $m$  es un exponente de la ley de potencias determinado a partir del ajuste de la curva  $F-h_e$ . Para el comportamiento característico de un cilindro plano,  $m = 1$ , para un paraboloides de revolución  $m = 1,5$  y para un cono  $m = 2$  [10].

Mediante las ecuaciones de Hertz, la expresión 1 para un indentador esférico se puede describir como;

$$F = \left( \frac{3}{4} E_{eff} \sqrt{R} \right) h_e^{3/2} \tag{2}$$

dónde  $R$  es el radio de curvatura de la punta de indentación y  $E_{eff}$  es el módulo de Young efectivo o reducido, el cual se calcula a través de la siguiente expresión;

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \tag{3}$$

dónde  $E$  es el módulo de Young. El subíndice  $i$  hace referencia al modulo de Young y al coeficiente de Poisson del indentador,  $\text{SiO}_2$ ; 76 GPa [11] y 0,17 [12] respectivamente.

### 2.2. Curva $F-h_e$

Utilizando un AFM en modo FS, se pueden obtener las curvas de fuerza en función de la profundidad de penetración elástica, se puede diferenciar una etapa de acercamiento (*carga*) y una etapa de alejamiento (*descarga*) entre la punta y la muestra de estudio (ver figura 1).

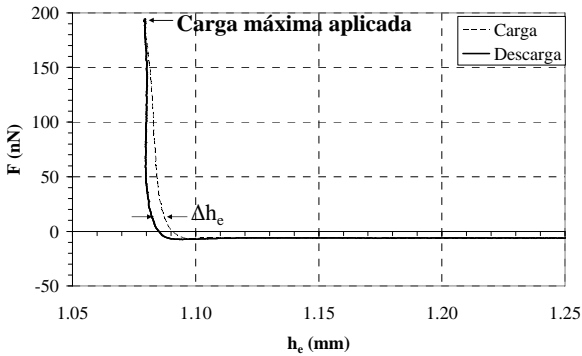


Figura 1. Curva  $F-h_e$ .

En la figura 1, se puede observar la curva de carga, la curva de descarga, la carga máxima aplicada, así como la profundidad de penetración elástica máxima,  $\Delta h_e$ ; este valor corresponde a la diferencia de profundidad de penetración entre la curva de carga y la de descarga.

Durante la curva de carga, se produce un régimen atractivo en el momento en que la punta y la muestra se encuentran a distancias del orden de los nanómetros; este fenómeno se conoce como *jump to contact* (figura 2) y es producido básicamente durante el proceso de carga debido mayormente a las fuerzas atractivas de Van de Waals y a interacciones hidrofílicas derivadas de la formación de un menisco acuoso entre las dos superficies [10].

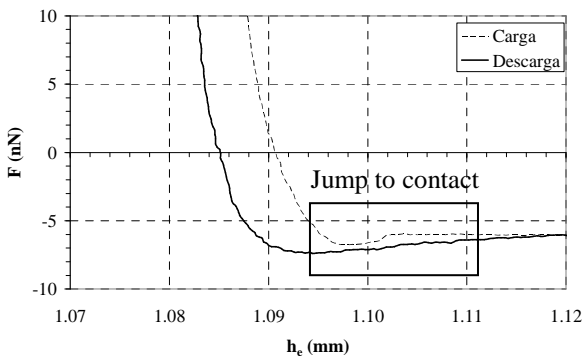


Figura 2. *Jump to contact* producido durante el proceso de contacto indentador-muestra.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Procesado de las muestras

Los monocristales de YBCO dopados con Sr ( $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7,8}$ ,  $YBaSrCuO$ ) han sido obtenidos a partir de la técnica de autoflujo [8]. El material de estudio ha sido obtenido a partir de la mezcla de los siguientes precursores;  $Y_2O_3$ ,  $Ba_2CO_3$ ,  $SrCO_3$  y  $CuO$  utilizando una proporción de cada uno de los cationes que constituyen el material de estudio de 1:3,5:0,5:10 de Y, Ba, Sr y Cu respectivamente. Cada uno de estos cationes se ha ido depositando en la parte superior de un monocristal de  $ZrO_2$  el cual se encontraba inclinado con

un ángulo de  $15^\circ$ . El tratamiento térmico empleado para generar monocristales de YBCO dopados con Sr, se divide en dos etapas; la primera de ellas, donde se realiza el proceso de crecimiento de las muestras (estructura tetragonal, no superconductor), y en segundo lugar, una etapa de oxigenación que nos permite realizar la transformación cristalina de tetragonal a ortorrómbica.

A continuación, se puede observar de manera detallada el proceso de crecimiento del monocristal;

- calentamiento en atmósfera de aire desde temperatura ambiente hasta  $1020^\circ C$  a una velocidad de calentamiento de  $250^\circ C/h$ ,
- isoterma a  $1020^\circ C$  durante 1 h,
- enfriamiento uniforme hasta  $980^\circ C$  durante 48h (*velocidad de enfriamiento de  $0,8^\circ C/h$* ),
- enfriamiento lento del horno hasta los  $700^\circ C$  de manera paulatina, y
- enfriamiento rápido (*velocidad de enfriamiento del horno*) hasta temperatura ambiente.

Finalmente, la muestra con estructura tetragonal se ha introducido en el interior de un horno donde se ha realizado el proceso de oxigenación. Éste consiste en hacer pasar un flujo constante de oxígeno de alta pureza a  $450^\circ C$  durante 10 días. Una vez transcurrido este período de tiempo, la muestra se enfría hasta temperatura ambiente y se observa mediante difracción de rayos X (DRX), así se determina la orientación cristalina del material obtenido para corroborar que el material es el esperado.

#### 3.2. Detalle experimental, AFM

Se han evaluado muestras de  $2\text{ mm} \times 0,2\text{ mm}$  de YBCO dopadas con Sr obtenidas a partir de la técnica de autoflujo (*ver apartado 3.1*). Estas muestras han sido preparadas metalográficamente con el objetivo de tener una superficie plano paralela (*evitando tener la contribución de fuerzas laterales y cerciorándonos de tener únicamente componente vertical*) y poder realizar ensayos de picoindentación con un AFM.

El sistema AFM utilizado para realizar este estudio es un instrumento multitarea MFP 3D (Asylum Research, Santa Barbara, CA), y las sondas comerciales de Si escogidas son palancas rectangulares con una constante de muelle nominal de  $42\text{ nN/nm}$  (ACT-W, AppNano, Santa Clara, CA).

Antes y después de realizar las curvas de fuerza se caracteriza el radio de curvatura de la punta de indentación a partir de un patrón de óxido de níquel, NiO (presenta una estructura facetada con un altura máxima de 20 nm). Posteriormente, se realiza la reconstrucción de la punta mediante el programa "*Scanning Probe Image Processor, SPIP 3D*" y se obtiene el radio de curvatura de la punta de AFM.

Se han realizado matrices de cuarenta curvas de fuerza con un indentador puntiagudo de SiO<sub>2</sub> aplicando una carga constante de 200 nN. A partir de las curvas de carga, el radio de indentación y las ecuaciones de Hertz se ha determinado el *E* de diferentes muestras de YBCO dopadas con Sr.

#### 4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

La figura 3, nos muestra el difractograma del material de estudio. Éste, no presenta ninguna fase secundaria después del proceso de crecimiento y oxigenación.

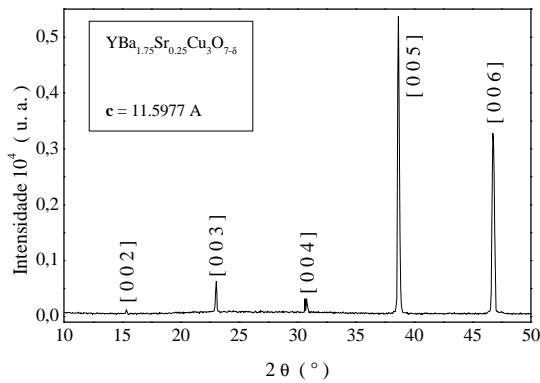


Figura 3. Difractograma de rayos X.

El espectro obtenido para la muestra de estudio concuerda con los resultados reportados en la bibliografía [13-15].

Posteriormente, la muestra ha sido observada mediante luz polarizada, permitiéndonos visualizar los diferentes planos de maclas presentes en esta muestra, ver figura 4.

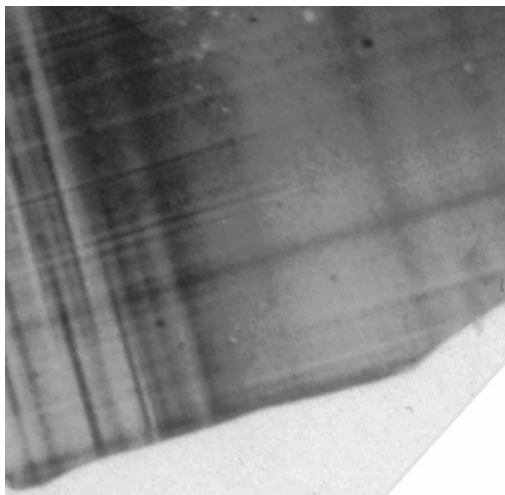


Figura 4. Micrografía de la superficie del monocristal obtenida por microscopía de luz polarizada.

Finalmente, para corroborar que el proceso de oxigenación es el adecuado, se ha calculado la evolución de la magnetización (*H*) como una función de

la temperatura (*T*) para un campo aplicado de 10 O<sub>e</sub> perpendicular al eje *c* (*H* // *c*), ver figura 5.

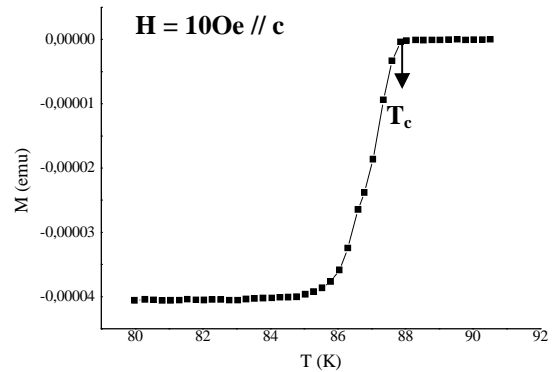


Figura 5. Representación gráfica de la magnetización (*H*) respecto la temperatura (*T*).

Tal y como se puede apreciar en la figura 5, las muestras de YBCO dopadas con Sr presentan una *T<sub>c</sub>* alrededor de los 88K. Estos resultados concuerdan con los valores encontrados en la bibliografía [13-15].

La figura 6, nos muestra las diferentes reconstrucciones de la punta de Si utilizada para realizar las medidas de AFM a partir del software informático SPIP.

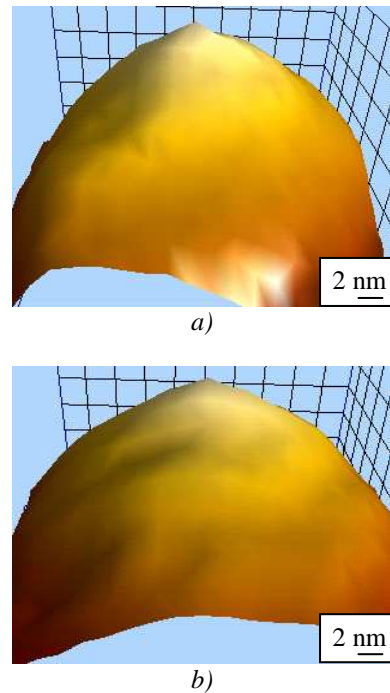


Figura 6. Reconstrucción de la punta de indentación a partir del patrón de NiO, a) antes ensayar y b) después del ensayo.

La imagen 6, nos muestra que durante el proceso de indentación, el extremo de la punta de SiO<sub>2</sub> no se deforma y mantiene su integridad estructural. A partir de diferentes algoritmos de cálculo inherentes en el SPIP, se ha determinado el radio de curvatura tanto inicial

como final del indentador; presentando un valor constante de 10 nm.

La figura 7, nos muestra una imagen de fase de AFM de la región de estudio con las posiciones exactas donde se han realizado las picoindentaciones aplicando una carga uniaxial de 200 nN. Ésta nos muestra una elevada porosidad debida principalmente a la presencia de Sr.

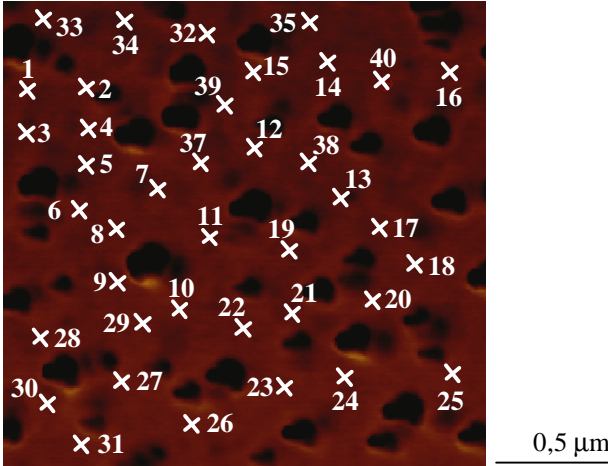


Figura 7. Imagen de fase de AFM de las distintas indentaciones realizadas a 200 nN.

Una vez realizado los diferentes ensayos, se ha realizado la representación gráfica de la fuerza aplicada durante el proceso de carga en función de la profundidad de penetración elástica considerando un comportamiento Hertziano, ver figura 8. En ella, se puede apreciar que todas las curvas presentan la misma pendiente. Las curvas individuales han sido equiespaciadas en el eje X para una mejor visualización de las mismas.

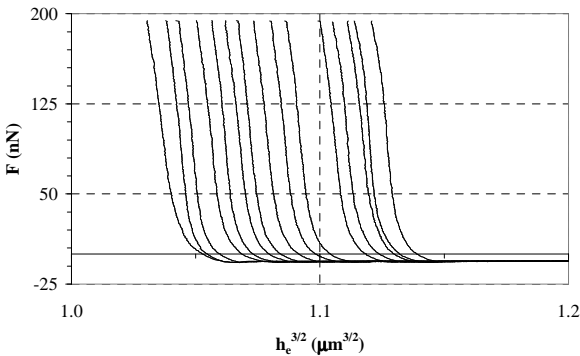


Figura 8. Evolución de la  $F$  vs.  $h_e^{3/2}$ .

A partir del tramo lineal de fuerzas ( $50 \text{ nN} \leq F \leq 200 \text{ nN}$ ) y con la ecuación 2, se puede determinar el  $E_{eff}$  del material. Una vez determinado el  $E_{eff}$  considerando un comportamiento Hertziano, y utilizando la expresión 3, se ha encontrado que las muestras de YBCO dopadas con Sr presentan un  $E = 106 \pm 4 \text{ GPa}$ . Para poder corroborar que nos encontrábamos en un régimen de deformación prácticamente elástico se ha calculado el  $\Delta h_e$  para las curvas de  $F-h_e$  del YBCO dopado con Sr,

obteniendo un valor de  $7,1 \pm 0,8 \text{ nm}$ . En trabajos previos [16], se ha encontrado que la transición elasto-plástica para materiales de YBCO se encuentra para valores de deformación plástica alrededor de los 150 nm de profundidad de penetración, por consiguiente el  $E$  para materiales de YBCO dopados con Sr se encuentra en un régimen de deformación totalmente elástico.

5. CONCLUSIONES

Durante los últimos años, la técnica de picoindentación o indentación utilizando espectroscopia de fuerzas ha sido ampliamente utilizada para caracterizar muestras blandas, mayormente biológicas. Mediante el presente trabajo se ha puesto a punto un equipo de AFM para poder hallar el módulo de Young de materiales cerámicos de YBCO dopados con Sr.

A partir del patrón de NiO, se ha podido corroborar que durante los ensayos de picoindentación, el indentador de SiO<sub>2</sub> no se deforma plásticamente, ya que el radio inicial y final, presenta el mismo radio de curvatura.

Se ha podido corroborar que para cargas tan pequeñas, las curvas de  $F-h_e$  son totalmente reproducibles.

El módulo de Young para el material de estudio se ha determinado a partir de las curvas  $F-h_e$  y las ecuaciones de Hertz, dando un valor de  $106 \pm 4 \text{ GPa}$  produciendo un campo de deformación elástica de unos  $7,1 \pm 0,8 \text{ nm}$  enter la curva de carga y la de descarga.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el presente trabajo a la Xarxa de Referència en Materials Avançats per a l'Energia (XARMAE, Generalitat de Catalunya) por el soporte económico.

J. J. Roa quiere agradecer al “comissionat per la Universitat i la Investigació del Desenvolupament d'innovació Universitari i d'Empresa de la Generalitat de Catalunya i el Fons Social Europeu”.

REFERENCIAS

[1] Muller, K. A., Takashige, M. and Bednorz, J. G., *Flux trapping superconductive glass state in barium-containing lanthanum copper oxide (La<sub>2</sub>Cu)<sub>4-y</sub>·Ba*, Phys. Rev. Lett., 58 (11) pp. 1143-1146 (1987).

[2] Fischer Cripps, A. C., “Nanoindentation (Mechanical engineering series)”, ISBN 0-387-22045-3, Springer, New York, 2004.

[3] Carpick, R. W., *The Study of Contact, Adhesion and Friction at the Atomic Scale by Atomic Force Microscopy*, PhD. Thesis, 81 pag., Materials

Sciences Division Center for Advanced Materials, Ernest Orlando Lawrence Berkeley National Laboratory, California, 1997.

- [4] Hertz, H., *On the contact of elastic solids*, Journal Reine Angew. Math. 92, 156 (1881).
- [5] Mazzucco, D., and Spector, M., *Contact area as a critical determination in the tribology of metal-on-polyethylene total joint arthroplasty*, Journal of Tribology-Transactions of the Asme, 128, pp. 113-121 (2006).
- [6] Johnson, K. L., Kendall, K. and Roberts, A. D., *Surface Energy and Contact of Elastic Solids*, Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences, 324, 301 (1971).
- [7] Derjaguin, B. V., Muller, V. M. and Toporov, Y. P., *Effect of Contact Deformations on Adhesion of Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, 53 (1975) pp. 314-326.
- [8] Vieira, V. N. and Schaf, J., *Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamic in  $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$  single crystals. Bose-glass and vortex-glass features*. Phys. Rev. B 65 144531 (2002).
- [9] Sneddon, I. N., *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, ISSN 0020-7225, 3(1), 47-57 (1965).
- [10] Franco, M. A., *Nanoindentation based on force spectroscopy with an atomic force microscope*. Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165, 4 (8), 85-98(2008).
- [11] Namazu, T. and Isono, Y., *Quasi-static bending test of nano-scale  $SiO_2$  wire at intermediate temperatures using AFM-based technique*. Sensors and Actuators A 104 78-85 (2003).
- [12] Oliver, W. C. and Pharr, G. M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J. Mater. Res., Vol. 7, No. 6, (1992).
- [13] Golben, J. and Vlasse, M., *Study of bulk single crystal yttrium barium strontium copper oxide ( $YBa_{2-x}SrCu_3O_{7-\delta}$ ) superconducting materials*. Superconductor Science and Technology, 5, pp. 231 (1991).
- [14] Licci, F., Gauzzi, A., Marezio, M., Radaelli, G. P., Masini, R. and Chaillout-Bougerol, C., *Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in  $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_w$  at varying w*. Phys. Rev. B 58 15208 (1998).
- [15] Kakihana, M., Eriksson, S. G., Börjesson, L., Johansson, L. G., Ström, C. and Käll, M., *Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in yttrium barium copper oxide ( $YBa_2Cu_3O_7$ )*, Phys. Rev. B 47, 5359 (1993).
- [16] Roa, J. J., Jiménez-Piqué, E., Capdevila, X. G., and Segarra, M., *Nanoindentation with spherical tips of single crystals of YBCO textured by Bridgman technique: determination of indentation stress-strain curves*, J. Mater. Research (2009) Submitted.