

Una revisión del estado del arte de la medida de la nanodureza usando el Microscopio de Fuerza Atómica¹

A review of the state of the art when measuring the nanohardness using the Atomic Force Microscope

D. F. Arias, D. Pérez y J.M. González

Recibido Junio 30 de 2015 – Aceptado Septiembre 23 de 2015

Resumen— En la nanociencia y en la nanotecnología, una de las herramientas más poderosas es el microscopio de fuerza atómica (AFM siglas en inglés). Instrumento que sirve para caracterizar los materiales a nivel superficial. Dentro de esas características está evaluar la dureza a escala manometría (nanodureza), utilizando el método de nanoindentación en el modo de espectroscopia. En materiales como las películas delgadas en los que sus espesores son del orden de decenas de nanómetros de espesor, el equipo adecuado para medir la dureza es el AFM. En este artículo se pretende realizar una primera aproximación a algunos modelos usados para evaluar la dureza usando el AFM a partir del modelo elástico.

Palabras clave—nanodureza, microscopio de fuerza atómica, modelo de Oliver Pharr, espectroscopia de fuerzas.

Abstract— in nanotechnology, one of the powerful tools is the atomic force microscope (AFM). Instrument used to characterize materials superficially. Nanoscale hardness (nanohardness) using nanoindentation method spectroscopy mode is considered when evaluating these characteristics. The suitable equipment to measure the hardness in materials such as thin films, with thicknesses on the order of tens of nanometers is the AFM. In this article, the authors propose a first approach to some models used to evaluate the hardness, using the AFM, based on the elastic model.

Key words— nanohadness, atomic force microscopy, Oliver Pharr model, spectroscopy of forces.

I. INTRODUCCIÓN

En una conferencia impartida en 1959, uno de los grandes físicos del siglo pasado, Richard Feynman, predijo que “hay mucho espacio en la parte inferior” (el título original de la conferencia fue “There’s plenty of room at the bottom”) y auguraba una gran cantidad de nuevos descubrimientos si se pudiera fabricar materiales de dimensiones atómicas o moleculares. Esta predicción se ha cumplido en su totalidad en estos últimos 20 años, y gracias a esos descubrimientos es que una de las áreas de la investigación que ha tenido una gigantesca importancia es la Nanotecnología. Dentro de esta área se encuentra la ciencia de las películas delgadas, materiales que se depositan en superficies a las que se les quiere mejorar su desempeño desde el punto de vista mecánico, tribológico, magnético, óptico, electrónico entre otros. Debido a la baja dimensionalidad

¹Producto derivado del proyecto de investigación “Estudio Comparativo de medidas de nanodureza usando las técnicas de AFM y nanodurómetro para diferentes diseños de películas delgadas”. Presentado por el Grupo de Investigación GEMA, de la Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería, avalado por el centro de innovación e investigación de la Universidad Católica de Pereira.

D. F. Arias, docente de la Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería de la universidad Católica de Pereira, Pereira (Colombia); email: diego.arias@ucp.edu.co.

D. Pérez, joven investigador COLCIENCIAS, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira (Colombia); email: dperez@utp.edu.co

J.M. González, Líder de la línea de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque SENA-Nodo Cali, Cali (Colombia); email: juanmgonzalez@gmail.com

(espesores menores a 1 μm) de estos materiales su física es diferente a su correspondiente en bloque. Cuando se va estudiar el desempeño mecánico de las películas delgadas uno de los instrumentos adecuados es el microscopio de fuerza atómica (AFM) en su modo de espectroscopia. Dentro del estudio mecánico de los recubrimientos está la determinación de la dureza. Ya que para evaluar la dureza, se necesita que las cargas sean del orden de nanonewton (nN), asegurando que las lecturas correspondan a la película y no al sustrato.

La idea de la nanoindentación surge de la necesidad de medir las propiedades mecánicas de volúmenes muy pequeños de materiales. En principio, si la punta es muy aguda, el volumen del material que se prueba se puede hacer arbitrariamente pequeño. Sin embargo, en este caso, es muy difícil determinar el área de indentación. La dureza de hecho es definida como la relación entre la máxima carga aplicada (P_{max}) y el área proyectada de la impresión de indentación (A_p). Para evaluar esta área, varios métodos de detección de profundidad de indentación (DSI) han sido desarrollados [1-3], los cuales permiten, de manera indirecta, medir el A_p y evaluar la dureza sin la imagen de la huella de la indentación. La mayoría de los estudios recientes concernientes a la nanodureza de materiales son basados en el análisis de curvas desplazamiento-carga usando el método de Oliver y Pharr (O-P) [2-5].

En el ensayo de indentación, la dureza y el módulo elástico dependen fuertemente del área de contacto del material-indentador en el momento de carga. Sin embargo, muchos de los comportamientos elástico-plásticos, tales como recuperación elástica durante la descarga y perfiles de apilamiento o hundimiento durante la indentación afectan la determinación de la dureza y el módulo elástico. Por lo tanto, el AFM es un método importante para suministrar un conocimiento exacto de la impresión de la indentación especialmente si se presentan deformaciones plásticas, que llevan a errores en la determinación del área de contacto [6].

El experimento de nanoindentación se lleva a cabo mediante el empleo de un indentador que ejerce presión sobre la superficie del material de estudio. Los datos experimentales de desplazamiento contra carga aplicada son almacenados a través de un actuador y un sensor. Puesto que las propiedades mecánicas del material constituyente del indentador son conocidas, la dureza de indentación y el módulo reducido del material de estudio pueden ser obtenidos a partir del comportamiento de descarga y la teoría de mecánica de contacto. La mecánica de contacto fue la primera que originó la investigación del comportamiento de contacto entre dos cuerpos distintos por Boussinesq [7] y Herz [8, 9]. Sneddon [10] desarrolló una teoría para predecir el comportamiento de contacto para cualquier golpe con un sólido de revolución de una función suave. Él descubrió que la relación entre desplazamiento y carga se puede predecir a través de una función de ley de potencias y ha sido usada en el cálculo del módulo reducido en el ensayo de nanoindentación.

Debido a que la huella residual del ensayo de indentación es bastante pequeña, el área proyectada es difícil de ser observada directamente a través de un microscopio óptico. Como solución a esta limitación, O-P [2] propuso la función de área para describir aproximadamente la relación entre el área proyectada y la profundidad de contacto.

El mérito de la nanoindentación es la capacidad de medir las propiedades mecánicas de películas delgadas comparadas con los ensayos de indentación tradicional. La organización internacional de estándares (ISO, siglas en inglés) [11-13] publicó la guía para el ensayo de indentación. Se recomendó que el total del desplazamiento deber ser diez veces menor que el espesor de la película delgada para evitar la influencia del sustrato en los resultados del ensayo. Por otra parte cuando el desplazamiento total se vuelve superficial, el área proyectada calculada desde la función de área de O-P se incrementará o fluctuará. Sin embargo, este fenómeno no existe en la práctica [14].

El método de nanoindentación usando AFM es bien conocido para la evaluación de propiedades desde películas delgadas, polímeros y tejidos orgánicos [15-17]. En los últimos años se han hecho esfuerzos para medir cuantitativamente la dureza de las películas delgadas usando nanoindentación por medio del AFM [18-25]. Desafortunadamente, muchos de estos reportes presentan incertidumbres debido a la falta de calibración de sus componentes fundamentales, los valores de la medida de la dureza no son uniformes de acuerdo a la profundidad de indentación y están lejos de los valores reales [26]. Entre las incertidumbres, dos factores son principalmente considerados como parámetros de compensación para la dureza cuantitativa evaluado por la nanoindentación con AFM. Uno es que la función teórica de la geometría de la punta, representando la relación entre el área proyectada de contacto y la profundidad de indentación, es diferente con la geometría real de la punta. Una punta cúbica es usada en la nanoindentación con AFM. El área proyectada de contacto es generalmente obtenida por el cálculo de la geometría teórica de la punta como una función de la profundidad de indentación,

$$A_p = 2.6h_c^2 \quad (1)$$

Donde A_p es el área proyectada de contacto de la punta y h_c es la profundidad de indentación. Esta función teórica es adecuada únicamente para formas cúbicas ideales porque las formas reales de las puntas son diferentes del modelo ideal. Generalmente se usan puntas cúbicas con radios de unas pocas decenas de nanómetros en el ápice. Esta forma redondeada del ápice de la punta induce a errores a profundidades de indentación por debajo de 100 nm. El otro es la no uniformidad de los ejes perpendiculares de carga que surge de la deflexión del cantiléver durante la indentación. Esta no uniformidad en los ejes de carga en la muestra, hace formas asimétricas en la superficie de la misma. Una forma de la superficie deformada es otro factor de error comparado con el área de contacto proyectada calculada [26].

La nanoindentación usando el AFM [27, 28], permite medir directamente el área proyectada de la huella de indentación, logrando suministrar características interesantes como imagen correcta de la indentación después de la aplicación de la carga. Es posible reconocer la morfología exacta de la impresión de la indentación con alta resolución a nanoscala, midiendo el valor actual del área A_p . Esta aproximación permite considerar la presencia de apilamiento de material, el cual es el principal tema para la nanoindentación a nanoescala [29, 30], que es usualmente despreciada en el modelo de Oliver y Pharr y lleva a una sobreestimación en el valor de la dureza [4, 31, 32].

II. NANOINDENTACIÓN

El concepto del ensayo de nanoindentación es utilizar un indentador, cuyas propiedades mecánicas son bien conocidas, para presionar en la superficie del material a analizar. La alta sensibilidad del actuador y el sensor son usados simultáneamente para almacenar los datos experimentales de desplazamiento contra carga aplicada durante el recorrido de carga y descarga. De acuerdo a la distinta respuesta del comportamiento de carga y descarga, la dureza y el módulo reducido pueden ser estimados para diferentes materiales. En la Fig. 1 se muestra esquemáticamente la carga versus desplazamiento de un ciclo completo de carga y descarga.

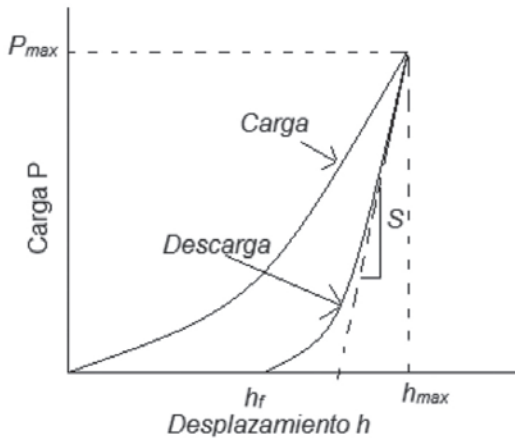


Fig. 1 Curva típica de Carga – Desplazamiento en un ciclo de nanoindentación.

Los métodos más utilizados para el análisis de datos de indentación son basados en un problema de indentación de punta rígida en un espacio semi-elástico. Sneddon [10] estableció un procedimiento analítico, mostrando que para cualquier indentador de geometría asimétrica, la relación entre la carga aplicada P y el desplazamiento elástico h puede ser expresado como

$$P = \alpha h^m \quad (2)$$

Donde m es 1, 1.5 y 2 para una punta cilíndrica, un paraboloides y un cono respectivamente y α es una constante. Los primeros experimentos en los cuales la carga de indentación y la profundidad fueron continuamente medidos, fueron realizados por Tabor y Stillwell [33, 34].

De acuerdo a la teoría de contacto elástico [35], el módulo elástico de un material indentado por un indentador cónico podría ser calculado desde la rigidez de la descarga S y el área proyectada de contacto A a través de la ecuación

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta E_r \sqrt{A} \quad (3)$$

Con $\beta = 1$. La rigidez finita del indentador es tomada en cuenta para la definición del módulo reducido E_r de acuerdo a

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (4)$$

Donde E y ν son el modulo elástico y la relación de Poisson del material respectivamente, E_i y ν_i son los mismos parámetros para el indentador. La forma de indentador más usado para la nanoindentación es de tipo Berkovich, el cual es una pirámide de tres caras con un ángulo total incluido de 142.3°.

Medidas realizadas por Oliver y Pharr [2] en un amplio rango de materiales muestra que el comportamiento inicial de la descarga para indentadores Berkovich es casi nunca lineal y es más adecuado describirlo por una relación de ley de potencias

$$P = \alpha (h - h_f)^m \quad (5)$$

Donde h_f es la profundidad final después de completar la descarga, α y m son constantes. El exponente m puede variar de material a material en un rango de 1.25 a 1.51. La rigidez S se obtiene de la derivada de la relación carga-desplazamiento evaluada en la profundidad de indentación máxima $h = h_{max}$

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

Con el fin de calcular el área de contacto proyectada, la geometría del indentador necesita ser conocida a través de una función de área $A(h)$, que relaciona el área de la sección transversal del indentador a la distancia del extremo h . Un indentador Berkovich ideal tiene una función de área cuadrada de $A(h) = 24.5 h^2$.

En la Fig. 2 se muestra una sección transversal de una superficie indentada bajo carga y después de ser removida la carga, ilustrando que la recuperación elástica únicamente toma lugar en la dirección de la profundidad de la carga aplicada y el radio de impresión a se mantiene constante. El total del desplazamiento h en cualquier tiempo durante el ciclo de indentación puede ser escrito como $h = hc + hs$, donde hc es la profundidad a lo largo del cual el contacto es realizado (profundidad de contacto) y hs es el desplazamiento de la superficie en el perímetro de contacto. Usando la expresión de Sneddon [10] para el perfil de la superficie fuera del área de contacto, Oliver y Pharr [2] obtuvieron la siguiente expresión para la profundidad de contacto hc

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

Donde ε es un parámetro que depende de la geometría del indentador, siendo 0.75 para un indentador Berkovich. Una vez que la profundidad de contacto se conoce, el área de contacto $A(h_c)$ puede ser evaluada y obtener el módulo de Young y la rigidez con las ecu. (4) y ecu. (6) respectivamente. Oliver y Pharr propusieron la siguiente función de área para describir el área proyectada del indentador

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/6} \quad (8)$$

Donde los coeficientes son constantes de ajuste, las cuales son determinadas de una serie de indentaciones a varias profundidades de una muestra de cuarzo fundido.

El primer término de esta ecuación describe la relación entre la profundidad de contacto y el área proyectada para el indentador perfecto.

Además, la dureza H , definida como la presión media del material bajo carga, puede ser determinada usando

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad (9)$$

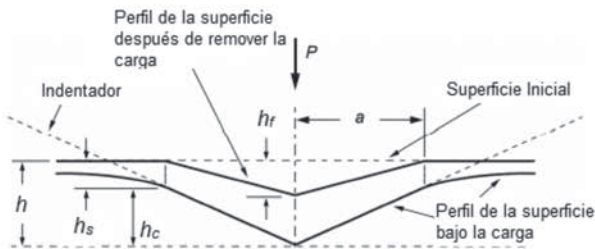


Fig. 2. Sección transversal del perfil de la superficie durante y después de la indentación, muestra una interpretación gráfica del perfil de contacto [36].

III. DIFERENTES CORRECCIONES AL MODELO DE OLIVER Y PHARR

A. Modificación de la función de área

Debido a la profundidad de contacto, la cual es extremadamente pequeña en el ensayo de nanoindentación, la geometría del indentador no es perfecta como consecuencia de la redondez de la punta del indentador. Otra consideración que hay que tener presente en el uso de la ecuación (8), la magnitud del área proyectada es dominante para el primero y segundo término bajo la profundidad de contacto. Sin embargo, en el área proyectada será dominante por los términos con órdenes menores a la unidad bajo profundidad de contacto superficial. Este resultado en el área proyectada comienza a incrementarlo o fluctuar mientras

que la profundidad de contacto es superficial. Lo cual no es razonable en la práctica. En consecuencia la función de área de la ecuación (8) no es apropiada para describir el área proyectada bajo profundidad de contacto superficial. En el trabajo de Chao y otros[14] se buscó integrar el AFM con un sistema de nanoindentación para evitar la limitación de la función de área propuesta por Oliver y Pharr. Los resultados muestran que el área proyectada obtenida desde el AFM es significativamente diferente que el de la aproximación de Oliver y Pharr, incrementándose esta última de forma dramática, especialmente cuando la profundidad de contacto se aproxima a cero. En la Fig. 3 se muestra como el área proyectada obtenida por AFM es similar que el de una geometría perfecta.

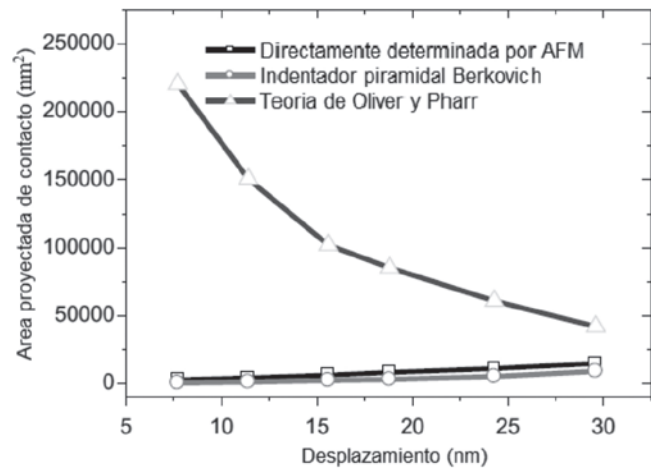


Fig. 3 Comparación del área proyectada de diferentes aproximaciones [14].

B. Corrección para materiales blandos

Uno de los principales problemas de la técnica de nanoindentación es que las propiedades mecánicas son calculadas a partir de la curva de descarga usando la teoría de Oliver y Pharr [5]. Este modelo toma en cuenta deformaciones elásticas, pero desprecia otros fenómenos tales como la adhesión, deformaciones plásticas. Por lo tanto, el modelo de Oliver y Pharr es principalmente correcto para materiales rígidos pero varios errores ocurren en el caso de materiales conformados como los polímeros. Los problemas concernientes a la adhesión, deformaciones plásticas, son menos severos usando el AFM, puesto que las curvas de carga y no las curvas de descarga, son usadas para determinar las propiedades mecánicas. Usualmente, para pequeñas fuerzas inmediatamente después del contacto (a lo largo de la curva de carga), la interacción entre la punta y el polímero no se ve afectado por la adhesión ni la deformación plástica; únicamente la deformación elástica está presente y teorías elásticas, por ejemplo la teoría de Herz [8] puede ser usada.

La mayoría de los AFMs, además de tener los modos de imagen tales como el modo de contacto y el intermitente, también tiene el modo de fuerza, capaz de medir curvas fuerza-distancia [37, 38]. Para generar la curva fuerza-

distancia, el cantiléver se mueve hacia la muestra por un piezo-transductor. Después del contacto, la muestra es indentada y el cantiléver se retira. El movimiento del piezo y la deflexión del cantiléver son medidas. De acuerdo a las dos direcciones del movimiento del cantiléver, la curva distancia-fuerza es dividida en una parte de aproximación y la otra de retirada.

La primera parte de la curva de aproximación es una línea horizontal, llamada línea cero. En este momento de la medida, la distancia entre la punta y la superficie es grande y no mide ninguna deflexión porque las fuerzas que actúan entre la punta y la superficie son muy débiles. Una discontinuidad, se da un salto para el contacto, ocurre a una distancia, donde el gradiente de la fuerza atractiva comienza a ser más fuerte que la constante elástica del cantiléver, lo que resulta en un salto de la punta sobre la superficie de la muestra. La línea recta después de este chasquido es la línea de contacto. Si la rigidez del cantiléver excede al de la muestra, la punta actuará como un indentador y causa una deformación. En este caso, la información referente a las propiedades mecánicas de la muestra se puede determinar. La deformación D puede ser estimada como la diferencia entre el desplazamiento del piezo Z y la deflexión del cantiléver δ :

$$D = Z - \delta \quad (10)$$

Como la deflexión del cantiléver es siempre muy pequeña, el cantiléver puede ser considerado como un resorte ideal. La ley de Hooke puede ser usada para describir el cantiléver, permitiendo el cálculo de la fuerza aplicada F con la siguiente fórmula:

$$F = -k_c \delta \quad (11)$$

Donde k_c es la constante de resorte del cantiléver. Cuando la deformación y la fuerza son conocidas, las propiedades mecánicas pueden ser calculadas con la ayuda de la teoría elástica continua. La selección de la teoría depende de las propiedades físicas y de la geometría del sistema punta-muestra. El factor crucial es la relación entre la fuerza de adhesión y la fuerza aplicada [39, 40]. Por lo tanto, la teoría de Herz [8] puede ser usada para calcular el módulo de Young. La punta se asume como una esfera o paraboloides indentando un plano. La correspondiente fórmula de Herz es:

$$D = \left(\frac{F}{\sqrt{RE^*}} \right)^{2/3} \quad (12)$$

Donde D es la deformación, F la fuerza, R el radio de la punta y E^* el módulo de Young reducido. El exponente depende únicamente de la forma de la punta y la muestra, cuyo valor es $2/3$ únicamente para el caso de un indentador esférico o parabólico sobre una superficie plana, E^* está dado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_t^2}{E_t} \right) \quad (13)$$

Donde E y ν son el módulo de Young y la relación de Poisson de la muestra y E_t y ν_t son el módulo de Young y la relación de Poisson de la punta del cantiléver. El modulo es calculado por ajuste de la curva deformación-fuerza con la ecuación de Herz. Con este procedimiento, en el trabajo propuesto por Griepentrog y otros [41], se logró determinar el módulo de Young con las curvas de fuerza-distancia para dos tipos de polímeros, determinando el radio de la punta del AFM necesario para una mayor precisión en los resultados.

C. Determinación de la forma y el radio de curvatura de la punta de AFM.

En algunos trabajos se ha estudiado el efecto de las características de la punta en la medida de la dureza. En uno de ellos [19], se estudió el efecto de la forma y el radio de curvatura de la punta en la medida de la dureza en la nanoindentación por AFM. Se realizó el estudio con diferentes formas de puntas de indentadores con el fin de cuantificar como la medida de la dureza es afectada por dos parámetros importantes: i) el ángulo de la punta [42] y ii) el radio de curvatura de la punta del indentador. Un modelo de elementos finitos fue usado también para comprender mejor el proceso de indentación. En paralelo a una aproximación teórica basada en la teoría de nanoindentación [43], ha sido optimizado para un indentador desgastado. Todas estas aproximaciones llevaron a deducir una relación teórica en la cual enlaza la medida de la dureza con la forma del indentador y el radio de curvatura de la punta.

D. Calibración de la fuerza aplicada del cantiléver del AFM.

La nanoindentación por AFM requiere un proceso de calibración complejo de la fuerza para el cual el conocimiento de cantidades tales como constante del resorte del cantiléver, el factor de sensibilidad del fotodetector y la geometría de la punta, los cuales son necesarios para transformar los datos de las curvas de nanoindentación fuerza – distancia [44]. En la figura 4 se muestra una representación simplificada del proceso de indentación con una punta piramidal montado en un cantiléver para AFM. La fuerza aplicada F es controlada a través del cambio en el voltaje del fotodetector Vpd debido a la deflexión del cantiléver Zc alineado verticalmente con la fuerza, como se muestra en la figura, tal que

$$F = k * Zc \quad (14)$$

Donde k representa la constante del resorte normal del cantiléver. La correspondiente profundidad de penetración es obtenida por

$$h = Zp - Zpo - Zc \quad (15)$$

Donde h es la profundidad de penetración con respecto al punto de contacto inicial, el cual incluye deformación elástica y deformación plástica, y Zp es la posición del piezo-escaner durante el desplazamiento hacia arriba desde el punto de contacto a Zpo . El factor de sensibilidad S consiste en

$$S = \frac{\Delta Vpd}{\Delta Zc} \quad (16)$$

el cual es obtenido por la presión de la punta que ejerce sobre un material duro de referencia como el diamante [45], mientras que se almacena la respuesta (Z_p , V_{pd}), y asumiendo que la penetración de la punta durante la calibración es despreciable con respecto a Z_c , la ecu. (15) se transforma para este caso en

$$h \approx 0 \rightarrow Z_c \approx Z_p - Z_{p0} \quad (17)$$

Las dos principales fuentes de incertidumbre en el protocolo estándar para medida de dureza en sustratos duros usando nanoindentación por AFM son las siguientes: i) Determinación de la constantes k de la ec. (14). Un amplio número de estudios han sido direccionados para resolver este inconveniente, han sugerido diferentes técnicas, generando más o menos incertidumbre en el cálculo de este parámetro [46, 47]. ii) Incertidumbre sistemático en la determinación del factor de sensibilidad S , debido a dos razones, la primera involucra la no linealidad de la relación del voltaje del fotodetector – deflexión, el cual puede surgir al momento de generar amplias deflexiones del cantiléver [48, 49], y la segunda, la suposición de indentación cero en la muestra de referencia lo cual puede no ser correcto para cantiléver con $k > 20$ N/m, aún si la interacción punta-superficie involucra puramente deformación elástica durante la calibración [24].

Sin embargo, diferentes métodos han sido propuestos para determinar el área proyectada de contacto en la medida de dureza por AFM, el cual varía de escanear directamente huella indentada [50-52], al tomar en cuenta el área de la sección transversal [50, 53].

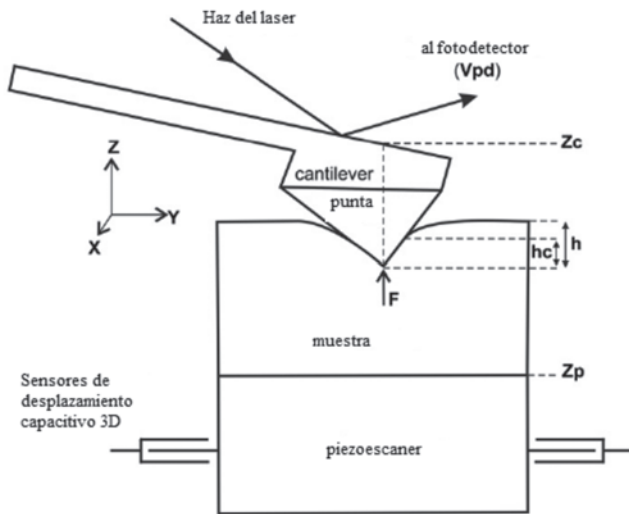


Fig. 4 Representación simplificada de la nanoindentación por AFM con punta de diamante cúbico montado en un cantiléver [24].

En el trabajo propuesto por Sansoz y Gang [24], plantean una metodología para evaluar la fuerza aplicada usando una punta de diamante montada sobre un cantiléver de zafiro con un valor alto de la constante del resorte. Los autores mencionan que lo novedoso de esta aproximación

es tomar en cuenta la deformación punta-superficie durante la calibración y la morfología actual de la punta. Usan la simulación por elementos finitos para determinar la constante de resorte del cantiléver y para comparar el área proyectada con la obtenida con el modelo.

En el trabajo realizado por Calabri y otros [19] se estudió el efecto de la forma y radio de curvatura de la punta en la medida de la dureza usando el AFM para la nanoindentación. Un proceso de deconvolución geométrica ha sido utilizado con el fin de corregir el error sistemático en relación con el efecto del radio de curvatura de la punta.

III. CONCLUSIONES

En el artículo se muestran algunos modelos para evaluar la dureza en superficies y películas delgadas, presentando algunas aproximaciones y consideraciones que se deben tener en cuenta al momento de realizar el ensayo de dureza usando el AFM. La mayoría de los trabajos referenciados, consideran de importancia significativa el conocimiento preciso de la forma y características geométricas del cantiléver, al momento de obtener resultados cuantitativos de dureza y módulo de Young. En los diferentes modelos se tienen contribuciones tanto elásticas como plásticas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Católica de Pereira por su apoyo en esta investigación a través de la convocatoria 014. Al Tecnoparque SENA nodo Pereira en la línea de Biotecnología y Nanotecnología por permitir el uso del AFM.

REFERENCIAS

- [1] M. F. Doerner and W. D. Nix, "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments," *Journal of Materials Research*, vol. 1, pp. 601-609, 1986.
- [2] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 1564-1583, 1992.
- [3] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of Materials Research*, vol. 19, pp. 3-20, 2004.
- [4] G. M. Pharr, "Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 253, pp. 151-159, 9/30/ 1998.
- [5] 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," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 613-617, 1992.
- [6] I. Jauberteau, M. Nadal, and J. L. Jauberteau, "Atomic force microscopy investigations on nanoindentation impressions of some metals: effect of piling-up on hardness measurements," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 5956-5961, 2008/09/01 2008.
- [7] J. Boussinesq, "Application des Potentials 'a l'equilibre et du Mouvement des Solides 'elastiques," *Gauthier-Villars, Paris*, vol. 45, p. 108, 1885.
- [8] H. Hertz, "Translated and reprinted in English in "Hertz's Miscellaneous Papers";" *J. Reine Angew. Math*, vol. 92, p. 156, 1881.
- [9] H. Hertz, "Verhandlungen des Vereins zur Bef'orderung des Gewerbe Fleisses," *Translated and reprinted in English in "Hertz's*

- Miscellaneous Papers*” (Macmillan & Co, London, 1896) Ch. 6., vol. 61, p. 410, 1882.
- [10] I. N. Sneddon, “The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile,” *International Journal of Engineering Science*, vol. 3, pp. 47-57, 5// 1965.
- [11] I. 14577-1, “Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters “ in *Part 1: Test Method*, ed, 2002.
- [12] I. 14577-2, “Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters,” in *Part 2: Verification and Calibration of Testing Machines*, ed, 2002.
- [13] I. 14577-3, “Metallic Materials-Instrumented Indentation Test for Hardness and Materials Parameters,” in *Part 3: Calibration of Reference Blocks*, ed, 2002.
- [14] L.-P. CHAO, J.-S. HSU, and Y.-D. LAU, “Measurement Of Nanomechanical Properties Of Thin Films By Integrating Nanoindentation System And Atomic Force Microscope,” *International Journal of Nanoscience*, vol. 06, pp. 57-64, 2007.
- [15] M. Finke, J. A. Hughes, D. M. Parker, and K. D. Jandt, “Mechanical properties of in situ demineralised human enamel measured by AFM nanoindentation,” *Surface Science*, vol. 491, pp. 456-467, 10// 2001.
- [16] T. Kocourek, M. Růžek, M. Landa, M. Jelinek, J. Mikšovský, and J. Kopeček, “Evaluation of elastic properties of DLC layers using resonant ultrasound spectroscopy and AFM nanoindentation,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, Supplement 2, pp. S67-S70, 7/25/ 2011.
- [17] P. Milovanovic, J. Potocnik, D. Djonic, S. Nikolic, V. Zivkovic, M. Djuric, *et al.*, “Age-related deterioration in trabecular bone mechanical properties at material level: Nanoindentation study of the femoral neck in women by using AFM,” *Experimental Gerontology*, vol. 47, pp. 154-159, 2// 2012.
- [18] E. A-Hassan, W. F. Heinz, M. D. Antonik, N. P. D’Costa, S. Nageswaran, C.-A. Schoenenberger, *et al.*, “Relative Microelastic Mapping of Living Cells by Atomic Force Microscopy,” *Biophysical Journal*, vol. 74, pp. 1564-1578, 1998.
- [19] L. Calabri, N. Pugno, C. Menozzi, and S. Valeri, “AFM nanoindentation: tip shape and tip radius of curvature effect on the hardness measurement,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, p. 474208, 2008.
- [20] B. Du, J. Zhang, Q. Zhang, D. Yang, T. He, and O. K. C. Tsui, “Nanostructure and Mechanical Measurement of Highly Oriented Lamellae of Melt-Drawn HDPE by Scanning Probe Microscopy,” *Macromolecules*, vol. 33, pp. 7521-7528, 2000/10/01 2000.
- [21] M. Mareanukroh, R. K. Eby, R. J. Scavuzzo, G. R. Hamed, and J. Preuschen, “Use of Atomic Force Microscope as a Nanoindenter to Characterize Elastomers,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 73, pp. 912-925, 2000.
- [22] Z. Shan and S. K. Sitaraman, “Elastic-plastic characterization of thin films using nanoindentation technique,” *Thin Solid Films*, vol. 437, pp. 176-181, 8/1/ 2003.
- [23] E. Tomasetti, R. Legras, and B. Nysten, “Quantitative approach towards the measurement of polypropylene/(ethylene-propylene) copolymer blends surface elastic properties by AFM,” *Nanotechnology*, vol. 9, p. 305, 1998.
- [24] F. Sansoz and T. Gang, “A force-matching method for quantitative hardness measurements by atomic force microscopy with diamond-tipped sapphire cantilevers,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, pp. 11-19, 12// 2010.
- [25] C. A. Clifford and M. P. Seah, “Quantification issues in the identification of nanoscale regions of homopolymers using modulus measurement via AFM nanoindentation,” *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 1915-1933, 12/15/ 2005.
- [26] J. Lee, C. Y. Kim, M. Joo, and K. Park, “Uncertainty compensation methods for quantitative hardness measurement of materials using atomic force microscope nanoindentation technique,” *Thin Solid Films*, vol. 546, pp. 448-452, 11/1/ 2013.
- [27] B. Bhushan and V. N. Koinkar, “Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 64, pp. 1653-1655, 1994.
- [28] J. R. Withers and D. E. Aston, “Nanomechanical measurements with AFM in the elastic limit,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 120, pp. 57-67, 6/30/ 2006.
- [29] D. Beegan, S. Chowdhury, and M. T. Laugier, “Work of indentation methods for determining copper film hardness,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 192, pp. 57-63, 3/1/ 2005.
- [30] K. Miyake, S. Fujisawa, A. Korenaga, T. Ishida, and S. Sasaki, “The Effect of Pile-Up and Contact Area on Hardness Test by Nanoindentation,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 43, p. 4602, 2004.
- [31] W. J. Poole, M. F. Ashby, and N. A. Fleck, “Micro-hardness of annealed and work-hardened copper polycrystals,” *Scripta Materialia*, vol. 34, pp. 559-564, 2/15/ 1996.
- [32] R. Saha, Z. Xue, Y. Huang, and W. D. Nix, “Indentation of a soft metal film on a hard substrate: strain gradient hardening effects,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 49, pp. 1997-2014, 9// 2001.
- [33] D. Tabor, *A Simple Theory of Static and Dynamic Hardness* vol. 192, 1948.
- [34] N. A. Stilwell and D. Tabor, “Elastic Recovery of Conical Indentations,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 78, p. 169, 1961.
- [35] K. L. Johnson, *Contact Mechanics*. United Kingdom: Cambridge University Press, 1985.
- [36] N. J. M. Carvalho and J. T. M. DeHosson, “Microstructure investigation of magnetron sputtered WC/C coatings deposited on steel substrates,” *Thin Solid Films*, vol. 388, pp. 150-159, 6/1/ 2001.
- [37] B. Cappella and G. Dietler, “Force-distance curves by atomic force microscopy,” *Surface Science Reports*, vol. 34, pp. 1-104, // 1999.
- [38] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl, “Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications,” *Surface Science Reports*, vol. 59, pp. 1-152, 10// 2005.
- [39] S. A. Chizhik, Z. Huang, V. V. Gorbunov, N. K. Myshkin, and V. V. Tsukruk, “Micromechanical Properties of Elastic Polymeric Materials As Probed by Scanning Force Microscopy,” *Langmuir*, vol. 14, pp. 2606-2609, 1998/05/01 1998.
- [40] V. V. Tsukruk, Z. Huang, S. A. Chizhik, and V. V. Gorbunov, “Probing of Micromechanical Properties of Compliant Polymeric Materials,” *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 4905-4909, 1998/10/01 1998.
- [41] M. Griepentrog, G. Krämer, and B. Cappella, “Comparison of nanoindentation and AFM methods for the determination of mechanical properties of polymers,” *Polymer Testing*, vol. 32, pp. 455-460, 5// 2013.
- [42] L. Calabri, N. Pugno, A. Rota, D. Marchetto, and S. Valeri, “Nanoindentation shape effect: experiments, simulations and modelling,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 395002, 2007.
- [43] N. M. Pugno, “A general shape/size-effect law for nanoindentation,” *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 1947-1953, 4// 2007.
- [44] R. J. Emerson Iv and T. A. Camesano, “On the importance of precise calibration techniques for an atomic force microscope,” *Ultramicroscopy*, vol. 106, pp. 413-422, 3// 2006.
- [45] S. Garcia-Manyes, A. G. Güell, P. Gorostiza, and F. Sanz, “Nanomechanics of silicon surfaces with atomic force microscopy: An insight to the first stages of plastic deformation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 114711, 2005.
- [46] C. A. Clifford and M. P. Seah, “The determination of atomic force microscope cantilever spring constants via dimensional methods for nanomechanical analysis,” *Nanotechnology*, vol. 16, p. 1666, 2005.
- [47] J. M. Neumeister and W. A. Ducker, “Lateral, normal, and longitudinal spring constants of atomic force microscopy cantilevers,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 65, pp. 2527-2531, 1994.
- [48] E. C. C. M. Silva and K. J. V. Vliet, “Robust approach to maximize the range and accuracy of force application in atomic force microscopes with nonlinear position-sensitive detectors,” *Nanotechnology*, vol. 17, p. 5525, 2006.
- [49] L. Y. Beaulieu, M. Godin, O. Laroche, V. Tabard-Cossa, and P. Grütter, “A complete analysis of the laser beam deflection systems used in cantilever-based systems,” *Ultramicroscopy*, vol. 107, pp. 422-430, 4// 2007.
- [50] T. Bao, P. W. Morrison, and W. Woyczynski, “AFM Nanoindentation as a Method to Determine Microhardness of Hard Thin Films,” *MRS*

Online Proceedings Library, vol. 517, pp. null-null, 1998.

- [51] R. C. S. Graça, R. Vilar, "Using Atomic Force Microscopy to Retrieve Nanomechanical Surface Properties of Materials," *Materials Science Forum*, vol. 514-516, pp. 1598-1602, 2006.
- [52] M. Lucas, K. Gall, and E. Riedo, "Tip size effects on atomic force microscopy nanoindentation of a gold single crystal," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, p. 113515, 2008.
- [53] Y. D. Yan, T. Sun, and S. Dong, "Study on effects of tip geometry on AFM nanoscratching tests," *Wear*, vol. 262, pp. 477-483, 2/4/ 2007.

Diego Fernando Arias Mateus Ingeniero Químico y Magister en Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y PhD en Ingeniería de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Actualmente es docente de Ciencias Básicas y pertenece al grupo de investigación GEMA de la Universidad Católica de Pereira.

Diego Pérez Ingeniero Mecánico y aspirante a Magister en Ingeniería Mecánica de la Universidad Tecnológica de Pereira, actualmente joven investigador COLCIENCIAS y pertenece al grupo de investigación GIMAV de la Universidad Tecnológica de Pereira.

Juan Manuel González Ingeniero Físico, Magister en Ciencias-Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y PhD en Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle. Actualmente Líder de la línea de Biotecnología y Nanotecnología del Tecnoparque SENA-Nodo Cali e investigador del Grupo de Investigación en Desarrollo de Materiales y Procesos GIDEMP del Centro ASTIN y del Grupo de Investigación Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales RDAI de la Universidad del Valle.