

# ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DEL GROOVE EN MUESTRAS DE HIELO BICRISTALINO BAJO CONDICIONES DE EVAPORACIÓN, CON AFM A TRAVÉS DE RÉPLICAS PLÁSTICAS.

## APPLICATION OF AFM TECHNIQUE TO THE PLASTIC REPLICATION OF EVAPORATED ICE GRAIN BOUNDARY GROOVE

C.L. Di Pinzio\*, E. Druetta, O.B. Nasello\*

Facultad de Matemática Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba.

Ciudad Universitaria (5000) Córdoba, Argentina.

\*INVESTIGADOR DEL CONICET

e-mail: nasello@famaf.unc.edu.ar

Recibido 30/03/2012; aprobado 01/02/2013

El conocimiento de la geometría de la cuña que se produce cuando un borde de grano emerge a la superficie, llamada en inglés groove, permite la determinación directa de la energía del borde de grano  $\gamma_{bg}$ , relativa a la de la superficie  $\gamma_s$ . En estudios previos, hemos demostrado que el método de réplica plástica es adecuado para el estudio de la superficie del hielo. En el presente trabajo observamos los detalles topográficos del groove que revelan las réplicas a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM). Las muestras analizadas fueron bicristales de hielo de alta pureza de desorientación conocida sometidos a condiciones de evaporación controladas a  $-18^\circ\text{C}$ . Valores de  $\gamma_{bg}/\gamma_s$  fueron obtenidos y los mismos fueron analizados mediante el modelo de red de sitios de coincidencia (CSL). Se observó que los bordes de grano "especiales" tienen una energía aproximadamente la mitad que la de los "no especiales".

Palabras Claves: ...Hielo, energía borde de grano, réplicas plásticas, AFM, CLS

The knowledge of the geometry of the groove that occurs when a grain boundary emerges to the surface allows the direct determination of the grain boundary energy  $\gamma_{bg}$ , relative to that of the surface  $\gamma_s$ . In previous studies, we demonstrated that the plastic replica method is suitable for studying the ice surface. In this paper we observe the topographic details that reveal replicas' groove using an atomic force microscope (AFM). The analyzed samples were high purity ice bicrystal of known disorientation annealed at  $-18^\circ\text{C}$  and at controlled evaporation. Values of  $\gamma_{bg}/\gamma_s$  were obtained and they were analyzed using the model of coincidence sites lattice (CSL). It was observed that the "special" grain boundaries have an energy approximately half that of the "non-special".

Keywords: ... Ice, grain boundary energy, plastic replicas, AFM, CLS.

### I. INTRODUCCIÓN

Cuando un borde de grano (BG) emerge en la superficie de una muestra la superficie sufre una deformación en forma de cuña (groove) (fig. 1). La cuña se puede formar por evaporación, condensación, difusión en el volumen o en la superficie (Mullins 1957-1960)[1-6]. Si la energía de la superficie  $\gamma_{sv}$  es isotrópica y la energía del BG  $\gamma_{bg}$  es independiente de la orientación y/o de la desorientación cristalográfica de los cristales adyacentes la forma de la superficie alcanza un estado estacionario cuando se satisface la siguiente relación:

$$\frac{\gamma_{bg}}{\gamma_{sv}} = 2 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

Si la energía superficial es anisotrópica entonces :

$$\frac{\gamma_{bg}}{\sin \theta} = \frac{\gamma_{der}}{\sin \theta_{iz}} = \frac{\gamma_{iz}}{\sin \theta_{der}} \quad (2)$$

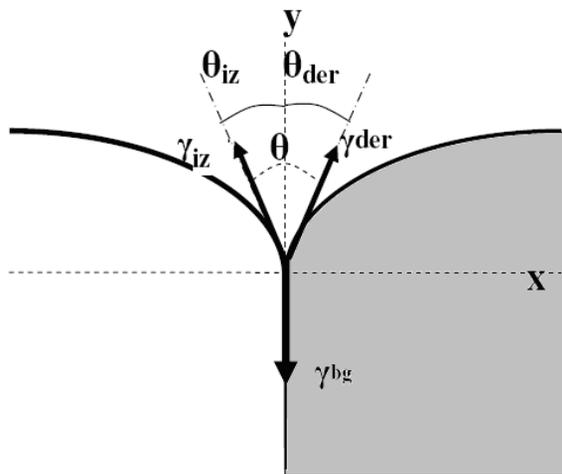


Figura 1: Esquema de la cuña que se forma cuando el borde de grano emerge a la superficie libre de la muestra. Los ángulos  $\theta_{iz}$  y  $\theta_{der}$  son formados por la tangente de la cuña en el borde de grano y la vertical (y).  $\gamma_{der}$  y  $\gamma_{iz}$  energías superficiales de cada lado de la cuña y  $\gamma_{bg}$  la energía del borde de grano.

Ketchman y Hobbs (1969) [7] determinaron experimentalmente por primera vez la energía de los bordes de grano en hielo. Ellos midieron el ángulo  $\theta$  sobre la cuña que se forma sobre la superficie en la emergencia del borde de grano (fig 1). Los autores utilizaron muestras de hielo policristalinas recocidas a  $0^{\circ}\text{C}$ . Luego se les practicó una replica plástica (Formvar al 5% por 10 minutos) y las mismas se metalizaron. Mediante un microscopio de interferometría se determinó el ángulo  $\theta$ . La desorientación de los cristales de hielo adyacentes solo fue determinada por el ángulo ( $\Psi$ ) entre los ejes c de cada cristal. Eso indica que puede haberse medido muchas desorientaciones cristalinicas diferentes pero con igual diferencia entre los ejes c. De los resultados obtenidos por estos autores podemos ver que los ángulos  $\theta$  varían relativamente poco con la orientación y que los valores en general están alrededor de  $\theta = (145 \pm 2)^{\circ}$ . Estos autores midieron en forma independiente la energía superficial  $\gamma_{sv}$  y obtuvieron un valor promedio de  $\gamma_{gb} = (65 \pm 3) \text{ mJm}^{-2}$

Suzuki y Korojwa (1972)[8] midieron los ángulos  $\theta$  en muestras tricristalina de hielo, de desorientación controlada y recocidas a  $-5^{\circ}\text{C}$ . Los autores variaron la orientación ( $\Psi$ ) entre los ejes c de los cristales adyacente dejando coincidente suponemos el eje a o b. Estos autores utilizaron un microscopio interferométrico para medir los ángulos  $\theta$  formados sobre las cuñas de los bordes de grano y replicados al presionar una lámina metálica de  $0,3 \mu\text{m}$  sobre la superficie de hielo. Sus resultados muestran que  $\theta$  varía poco para ángulos  $\Psi$  entre  $20^{\circ}$  y  $150^{\circ}$  ( $\bar{\theta} = (135 \pm 5)^{\circ}$ ), pero disminuye rápidamente cuando  $\Psi$  tiende a  $0^{\circ}$  o  $180^{\circ}$  y muestran una disminución importante para  $\Psi=90^{\circ}$ . Suzuki y Korojwa (1972) midieron las mismas muestras usando su método de film metálico y el de replicas plásticas usado por Ketchman y Hobbs (1969)[7]. En general observaron que los ángulos medidos sobre las replicas plásticas eran mayores que los

obtenidos con los film metálico en hasta  $10^{\circ}$ . Las diferencias observadas se atribuyeron a el efecto de corrosión química producida por el solvente usado para producir las replicas plásticas. Estos autores no consideran significativas las diferencias observadas y concluyen que sus resultados están en concordancia con los obtenidos por Ketchman and Hobbs (1969).

Es bien conocido el hecho que las propiedades de los bordes de grano son fuertemente dependientes del tipo y estructura de los bordes de grano. Una teoría que es ampliamente utilizada para estudiar los bordes de grano es la teoría de red de sitios de coincidencia (coincidence-site lattice CSL theory). Esta teoría fue propuesta originalmente por Brandon D. G. (1966)[10] y utilizado en hielo por Kobashashi T y col [11-13], Hondho T. y Higashi A. (1979)[14] y Di Prinzio C. L. y Nasello O. B (1997)[15] para interpretar características especiales de algunos BG. Sin embargo esta teoría no ha sido utilizada para analizar la variación de la energía de los borde de grano en hielo con la orientación de los cristales adyacentes, observada en trabajos tales como [6,7].

En el presente trabajo se estudia la variación de la energía del BG en hielo con la desorientación de los cristales adyacentes y su relación con la teoría de red de sitios de coincidencia. Para ello se midieron los valores de  $\theta$  para diferentes desorientaciones cristalinicas alrededor del eje  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  entre  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$  y a  $-18^{\circ}\text{C}$ .

## II. MÉTODOS

Se obtuvieron bicristales de hielo de alta pureza con ángulos de desorientación ( $\Psi$ ) alrededor del eje  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  perpendicular a la superficie, siguiendo el método descrito en trabajos previos [15]. Los ángulos de desorientación son los que forman los ejes c de cada cristal. La superficie de dichas muestras fueron pulidas hasta dejarlas tipo espejo con un microtomo refrigerado y luego se dejaron evaporar durante 3 horas a  $-18^{\circ}\text{C}$  en un recipiente hermético y seco con silica gel. Posteriormente la superficie de la muestra fue replicada con una solución de Formvar en 1-2 dicloroetano al 4%. Para realizar las replicas, se colocaba, sobre la superficie de la muestra y en la región de la cuña del borde de grano, un anillo de acrílico y la solución de Formvar era colocada dentro de este anillo y en una cantidad fija. De esta manera se aseguró que los ataques térmicos y químicos de las muestras se realizaran todos en las mismas condiciones y que las diferencias que se observaran se debieran simplemente a diferencias de las muestras analizadas.

El AFM que utilizamos para nuestras mediciones es el Multiview 2000 de Nanonics. El cual funciona básicamente registrando los cambios topográficos de la superficie (con resolución nanométrica) por medio de una punta de diámetro de 20 nm que hace un contacto intermitentemente con la superficie.

## III RESULTADOS OBTENIDOS:

En la figura 2 se muestra una fotografía de la replica plástica obtenidas para la muestra  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 55^\circ$ . De la misma se puede ver como de las réplicas plásticas se puede obtener la desorientación de los cristales ( $\Psi$ ), los ángulos ( $\beta$ ) que forman los ejes c de los cristales con el borde de grano y una referencia sobre la simetría del BG. Los datos obtenidos de todas las muestras analizadas se presentan en la Tabla 1. En una columna de esta tabla se presentan los valores  $\Delta\beta$  que son,  $+1^\circ$ , los ángulo que forman los bordes de grano con la bisectriz del ángulo entre los ejes c de cada cristal de la muestra. En esta Tabla podemos ver que algunas muestras presentan un borde de grano simétrico es decir que el borde de grano pasa por la bisectriz del ángulo entre los ejes c de cada cristal También se observa que los bordes de grano llamados quasi-simétricos están a menos de  $10^\circ$  de dicha bisectriz.

TABLA 1: Ángulos de desorientación ( $\Psi$ ), ángulo que forma el BG con el eje c de cada cristal ( $\beta$  derecha e izquierda) y referencia sobre la simetría del BG (A asimétrico, QS quasi-simétrico y S simétrico).

$\Psi$ [ $^\circ$ ]	$\beta_{iz}$ [ $^\circ$ ]	$\beta_{de}$ [ $^\circ$ ]	$\Delta\beta$ [ $^\circ$ ]	Simetría
11	9	20*	15	A
21	90	69*	10	QS
32	63*	85	11	QS
44	22*	22	0	S
55	38*	17	10	QS
58	12	70*	41	A
75	90	15	37	A
84	40	44*	2	S
89	45	45*	0	S

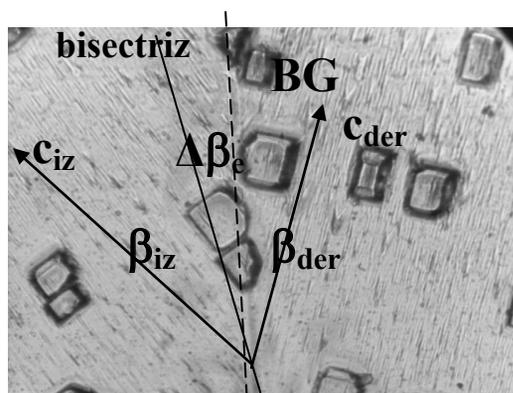


Figura 2: Replica plástica de la muestra bicristalina  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 55^\circ$ . Podemos ver que el borde de grano (línea punteada) está a  $10^\circ$  de la bisectriz

En la figura 3(a) se muestra la imagen del groove correspondiente a la muestra  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 44^\circ$  vista con el microscopio de fuerza atómica. (AFM). De esta imagen se extrae un perfil de la cuña del borde de grano como el

presentado en la figura 3(b). De los perfiles se extrae los ángulos  $\theta_{iz}$ ,  $\theta_{der}$  y  $\theta$  (notar que  $\theta = \theta_{iz} + \theta_{der}$ ) para cada muestra y los mismos son presentados en la Tabla 2. En esta tabla también se presentan los valores de simetría mostrados en la Tabla 1.

En la tabla 2 podemos ver en general que los valores de  $\theta_{iz}$  y  $\theta_{der}$  correspondiente a una desorientación son diferentes. Este hecho indica que los valores de la energía superficial no son las mismas a ambos lados del borde de grano. Solamente podemos asegurar que en los borde de grano simétricos estos ángulos son próximos.

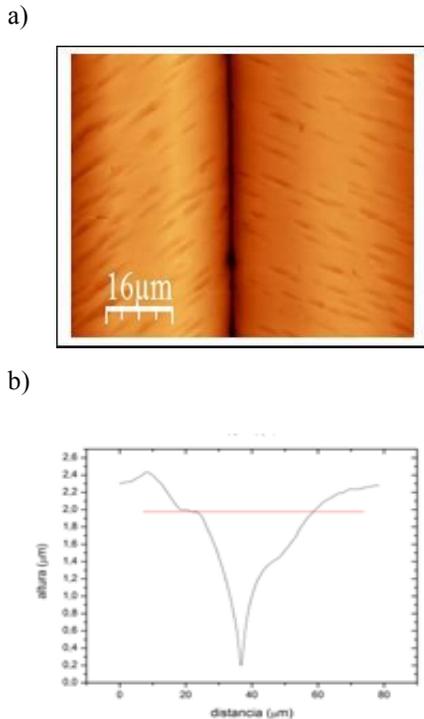


Figura 3: a) Imagen de la replica plástica de la muestra  $\langle 10\bar{1}0 \rangle / 44^\circ$  mediante AFM; b) perfil de la cuña del BG

TABLA 2: Datos  $\theta_{iz}$ ,  $\theta_{der}$  y  $\theta$  para cada muestra estudiada.

$(\Psi)$	$\theta_{iz}$	$\theta_{der}$	$\theta$	$ \theta_{iz} - \theta_{der} $	Simetría
11	71	39	110	32	A
21	82	63	145	19	QS
32	73	68	141	5	QS
45	67	77	144	10	S
55	61	60	121	1	QS
58	73	39	112	34	A
73	50	23	107	20	A
84	82	49	131	33	A
89	65	55	120	10	S

Los datos obtenidos en este trabajo no se pueden comparar directamente con los obtenidos por otros autores ya que el método de la replica plástica produce una corrosión química que puede variar de un autor a otro. Sin embargo notamos que los valores medidos de  $\theta$  se encuentran dentro de los valores medidos previamente [7,8]. En nuestro caso todas las muestras fueron hechas con igual concentración de formvar (4%), se dejaron las muestras el mismo tiempo de evaporación y la cantidad de formvar colocado en cada una de ellas fue el mismo. Por lo tanto en este trabajo se pueden comparar

las muestras entre si y sacar alguna conclusión sobre la energía de la superficie y del borde de grano.

Como pudimos ver en la Tabla 3, los valores de  $\theta_{iz}$  y  $\theta_{der}$  son diferentes en los casos asimétrico indicando que la energía superficial no es uniforme a ambos lados de la cuña de esos bordes de grano. Por lo tanto ec. (1) no se puede usar para calcular valores de  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  ya que la misma es solo utilizable en caso de energía superficial isotrópica.

El plano prismático y basal tienen energías superficiales menores comparada con otros planos cristalinos, por lo tanto son definido como planos “especiales” (Hoobs P. (1974)) [17]. De los datos experimentales obtenidos por diferentes autores [7-8] podemos decir que si los planos cristalinos no son “especiales” la energía superficial de los mismos son similares

Para poder encontrar un valor de  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  comparable entre todas las muestras estudiadas se procedió a usar la ec. (2) con el ángulo  $\theta^*$  del cristal que no presentaba ningún plano “especial” (prismático o basal) cerca del BG. Por lo tanto para cada muestra bicristalina se eligió el ángulo  $\theta^*$  del cristal que presentaba el ángulo  $\beta$  mas grande entre  $20$  y  $70^\circ$ . (el mismo esta presentado en la tabla 1 con un asterisco(\*)).

De esta forma se supone que los  $\gamma_s$  al ser energías de planos que enfrentan en el borde de la cuña a planos no especiales pueden considerarse casi iguales y las diferencias observadas en  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  considerarse producidas por diferencias en la energía del BG

En la tabla 3 se presentan los valores de  $\theta$ ,  $\theta^*$  y

$$\frac{\gamma_{bg}}{\gamma_s} = \frac{\sin \theta}{\sin(\theta - \theta^*)}$$

Claramente el valor de  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  varía con la desorientación cristalina es decir que para ciertas orientaciones “especiales” su valor es menor que la unidad pero en otras orientaciones el valor de  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  es mayor.

#### IV DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

En la tabla 3 se puede ver que si consideramos que todas las energías superficiales tienen aproximadamente el mismo valor, por no corresponder ninguna de ellas a un BG especial, los borde de grano simétrico o casi simétricos tienen energías menores.

Para explicar este efecto usaremos la teoría de red de sitios de coincidencia y los resultados obtenidos en hielo por Kriegel B.J y col (1997) [15]. La teoría de la red de sitios de coincidencia considera desorientaciones “especiales” a bicristales que tienen red de sitios de coincidencia con densidad de coincidencia alta. La

densidad de la red de sitios de coincidencia y la de los planos mas densos de esa red son identificados por  $\Sigma$  y  $\Gamma$  respectivamente. Los autores antes mencionados [16] han presentado los valores de  $\Sigma$  y  $\Gamma$  para las desorientaciones cristalinas “especiales” para las rotaciones alrededor del eje  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  entre otras. Además han presentado los índices de Miller de cada cristal que forman los planos mas densos.

TABLA 3: Datos de  $\theta^*$  y  $\theta$  para cada muestra estudiada.

$(\Psi) [^\circ]$	$\theta^* [^\circ]$	$\theta [^\circ]$	$\frac{\gamma_{bg}}{\gamma_s}$	Simetría
11	71	110	0.99	A
21	82	145	0.58	QS
32	68	141	0.68	QS
45	77	144	0.60	S
55	60	121	0.99	QS
58	73	112	0.97	A
73	40	107	1.49	A
84	65	120	0.96	S
89	82	131	0.76	S

Como podemos ver en la bibliografía [18-19], el criterio de Brandon [10] sobre las desorientaciones “especiales” es ampliamente usado para establecer que BG deberían tener menor energía. Brandon determinó que una desorientación es especial si la diferencia entre el ángulo de desorientación experimental y el valor teórico es menor que la cantidad:

$$\Delta\theta_B = \frac{15}{\Sigma^2} \quad (3)$$

Utilizando los resultados del trabajo previo [16] podemos analizar los bordes de grano estudiados en el presente trabajo.

En la tabla 4 se presentan los ángulos  $\Delta\theta_B$  de acuerdo al criterio de Brandon para cada desorientación estudiada en relación a la desorientación “especial” de CSL más próxima. Algunas desorientaciones estudiadas pudieron identificarse con una orientación especial mientras que otras tantas no. Para cada desorientación “especial” asignada se identificó el plano más denso de la CSL más cercana al borde de grano y se calcularon las densidades de los planos  $\Gamma$  de la CSL cercano al BG. De acuerdo a la teoría la energía de los bordes de grano debería estar en concordancia a los valores de  $1/\Gamma$

En la tabla 4 podemos ver que para las desorientaciones de  $73^\circ$  y  $84^\circ$  se cumple  $\Delta\Psi > \Delta\theta_B$  por lo tanto estas orientaciones de acuerdo a [10] no pueden ser identificadas con una desorientación especial. Además se

observa que los bordes de grano de las desorientaciones de  $11^\circ$  y  $57^\circ$  no pudieron ser identificados con planos densos de la CSL asociada. Para estos casos la densidad planar  $\Gamma$  se consideró menor o igual a 0,1 pues 0,1 fue el valor mas bajo encontrado de la densidad planar  $\Gamma$  Para los bordes de grano de desorientaciones  $21^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $88^\circ$  se las pudo asociar a una CLS y se encontró que el BG tenia densidades planares de CSL mayores o iguales a 0,1.

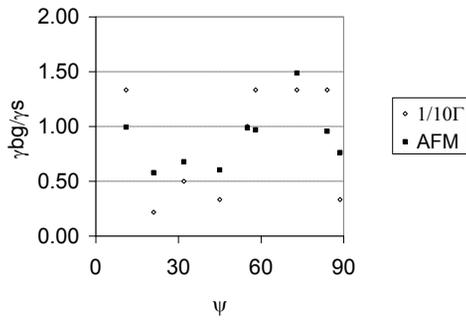
TABLA 4: Ángulos de desorientación “especial”  $\Psi^+$  de la CSL correspondientes a las desorientaciones  $\Psi$  estudiadas experimentalmente, índices de Miller (IM) de los planos cristalinicos de cada cristal paralelos a la cara o la diagonal de la CSL, y  $\Gamma$  del plano de la CSL mas cercano al BG.

$(\Psi)$	$(\Psi)^+$	$(\Delta\Psi)$	$\Delta\theta_B$	IM	$\Gamma$
11					$\leq 0,1$
21	23,1	2,1	3	$\frac{[\bar{1}2\bar{1}1\bar{6}]}{[\bar{1}2\bar{1}1\bar{6}]}$	0,46
32	34,1	2,1	2,5	$\frac{[\bar{3}6\bar{3}3\bar{2}]}{[\bar{3}6\bar{3}3\bar{2}]}$	0,2
45	44,1	0,9	4	$\frac{[\bar{3}6\bar{3}4]}{[\bar{3}6\bar{3}4]}$	0,3
55	57,1	2,1	2,5	$\frac{[\bar{4}8\bar{4}1\bar{1}]}{[\bar{1}2\bar{1}1]}$	0,1
57	57,1	0,1	2,5	-	$\leq 0,1$
73	78,5-	5,5	4,7	-	$\leq 0,1$
84	88,8-	4,8	2,1	-	$\leq 0,1$
88	88,8	0,8	2,1	$\frac{[\bar{5}1\bar{0}5\bar{1}6]}{[\bar{5}1\bar{0}5\bar{1}6]}$	0,3

En la figura 4 se presentan los valores de  $\gamma_{bg}/\gamma_s$  reportados en la tabla 3 junto con los valores de  $1/10\Gamma$  en función del ángulo de desorientación ( $\Psi$ ) dados en la Tabla 4 (el valor de 10 fue elegido arbitrariamente con el fin que los valores obtenidos estén dentro del rango de los valores de  $\gamma_{bg}/\gamma_s$ )

En figura 4 podemos ver que existe una correspondencia muy buena con los valores de  $\gamma_{bg}/\gamma_s$  y  $1/10\Gamma$ . Vemos de esta manera que la energía de los bordes de grano medida en hielo está muy relacionada a la densidad del plano de la CSL. Los bordes de grano de las desorientaciones cristalinicas estudiadas con bajo valor de  $\gamma_{bg}/\gamma_s$  tienen asociados planos con alta densidad  $\Gamma$ . Vemos además que la diferencia de energía de un BG especial a uno no especial seria de aproximadamente el

doble. Este hecho es algo que no se ha visto en los trabajos anteriores.



**Figura 4:** Valores de  $\gamma_{bg} / \gamma_s$  y el valor de  $1/10\Gamma$  para las muestras estudiadas en función de la desorientación ( $\psi$ ).

### Referencias

- 1- W. W. Mullins, "Theory of Thermal Grooving:" J. Appl. Phys. **28**, 333 (1957).
- 2- W. W. Mullins, "The Effect of Thermal Grooving on Grain Boundary Motion:" Acta Met. **6**, 414 (1958).
- 3- W. W. Mullins, "Flattening of a Nearly Planar Solid Surface Due to Capillarity:" J. Appl. Phys. **30**, 77 (1959).
- 4- W. W. Mullins and P. G. Shewmon, "The Kinetics of Grain Boundary Grooving in Copper:" Acta Met. **7**, 163 (1959)
- 5- W. W. Mullins, "Grain Boundary Grooving by Volume Diffusion:" Trans. AIME **218**, 354 (1960).

- 6- W. W. Mullins, "Theory of Linear Facet Growth During Thermal Etching:" Phil. Mag. **6**, 1313 (1961).
- 7- Ketcham, W. M. and P. V. Hobbs (1969). An experimental determination of the surface energies of ice. *Philosophical Magazine*, 19:1161-1173.
- 8- Suzuki S. Y Kuroiwa D. "Grain boundary energy and grain boundary angle in ice"(1972). *Journal of Glaciology*, vol.11, Issue 62, pp.265-277.
- 9- Koroiiwa y Hamilton (1969),
- 10- D. G. Brandon, Acta Metall. 14, 1479 (1966)
- 11- Kobashashi T y Furukawa Y., Journal of Crystal Growth, 1975, 28, pp21
- 12- Kobashashi T, Furukawa Y. Kikuchi K. Uyeda H., Journal of crystal Growth, 1976, 32, pp233
- 13- Kobashashi T y Furukawa Y., Journal of crystal Growth, 1978, 45, pp48
- 14- Hondho T. e Higashi A. (1979), Phil. Magazine A, 31, 138.
- 15- Gonzalez Kriegel B.J., Di prinzio C. L. y Nasello O. B. (1997), Journal Physical Chemistry, 101,6243-6246.
- 16- Di Prinzió C. L. y Nasello O. B., Journal of Physical Chemistry B. vol.101, pp7687-7690. (1997)
- 17- Hobbs P., Ice Physics, Oxford (1974).
- 18- Sutton P. y Balluffi R. W. (1987) Acta Met, 35, 2177.
- 19- G. Palumbo, K.T. Aust, E.M. Lehockey, U. Erb y P. Lin, (1998), Scripta Met., pp1685-1690, vol38, nro11.

**AGRADECIMIENTOS:** Este trabajo fue financiado con fondos de la SeCyT-UNC y CONICET. Agradecemos la colaboración técnica del Sr. José Barcelona