

# RED DE SITIOS DE COINCIDENCIA PARA BORDES DE GRANO [0001] TILT EN $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

C.L. Di Prinzio<sup>1</sup>, B.J. González Kriegel<sup>1</sup> y O.B. Nasello<sup>1,2</sup>

1-Universidad Nacional de Córdoba, Facultad de Matemática Astronomía y Física.  
Medina Allende s/n-. Ciudad Universitaria  
(5000) Córdoba Argentina.  
2-Investigadora CONICET  
[nasello@famaf.unc.edu.ar](mailto:nasello@famaf.unc.edu.ar)

Se estudió la red de sitio de coincidencia (CSL) asociada a bordes de grano en  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obtenidos a partir de una rotación alrededor de eje [0001]. Se determinaron los valores de los índices de Miller y los períodos planares A de los planos asociados a las CSL con densidad de sitio de coincidencia  $\Sigma < 130$ . Se compararon los resultados con mediciones experimentales y se encontró que la variable A es la mas importante para caracterizar los planos de baja energía.

The properties of the Coincidence Site Lattice (CSL) corresponding to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain boundaries rotates around the [0001] axis were studied. The values of Miller indices and planar period A were determined, for CSL cells with volumetric density  $\Sigma < 130$ . Results were compared with experimental data. The importance of A with respect to the grain boundary properties is emphasized, showing a high correspondence between A and the grain boundary energy.

## 1. INTRODUCCIÓN:

Los bordes de grano (BG) juegan un rol muy significativo en la determinación y control de las propiedades de los materiales policristalinos. En el caso de cerámicos los BG intervienen en los procesos de sinterizado [1], crecimiento de grano[2], deformación a altas temperaturas [3] y en las propiedades ópticas [4].

Históricamente la mayoría de los estudios sobre bordes de grano de baja energía han sido realizado utilizando los conceptos geométricos de la teoría de la red de sitios de coincidencia (CSL). Si bien se ha demostrado que estos conceptos no tienen validez general [5] los mismos son de gran utilidad para realizar estudios de estructura de BG con los métodos computacionales que se usan en la actualidad [6].

En  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alumina) no existen hasta el presente estudios sistemáticos sobre la estructura de sus bordes de grano. En consecuencia, estudiar la red de sitios de coincidencia asociada y utilizar los conceptos geométricos para interpretar la mediciones de energía de los BG en Alumina puede ser de gran utilidad para comenzar a interpretar la estructura de sus BG.

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene una estructura romboidal pero generalmente se la representa por una compleja estructura hexagonal. Las redes de sitios de coincidencia, para estructuras romboidales y hexagonales en general, han sido estudiadas por diversos autores (Bleris et al. (1982) [7] Bonnet et al (1977) [8] Grimmer et al. (1990) [9] Grimmer et al. (1987) [10]). Sin embargo, se debe hacer notar que la red de sitios de coincidencia no sólo depende de la simetría del material, sino también de las relación de sus ejes principales cristalográficos y del motivo asociado a dicha red.

El propósito de este trabajo es caracterizar la red de sitios de coincidencia de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con respecto a rotaciones alrededor del eje c y comparar alguna de sus

características con mediciones de energía de BG en Alumina realizadas por Ikuhara et al [11].

## 2. MÉTODO Y RESULTADOS OBTENIDOS

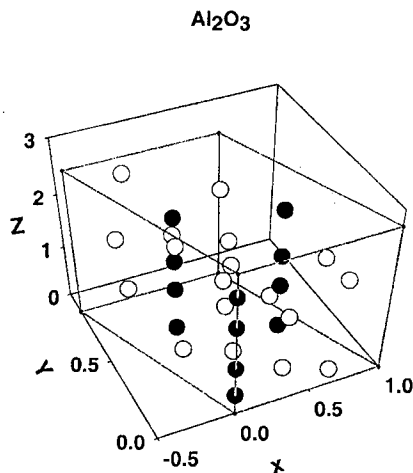


Figura 1: Sistema ortogonal (X,Y,Z) y los vectores base ( $a_1$ ,  $a_2$ , y c) necesarios para describir un cristal de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las esferas blancas representan los átomos de Oxígeno y las negras los de Al. Los ejes X e Y están medidos en unidades de  $a=4.759\text{Å}$  y el eje z en unidades  $c=12.991\text{Å}$ .

La estructura cristalina de la Alumina se caracterizó utilizando los vectores bases y el motivo que se muestran en la Figura 1. Mediante un programa desarrollado en nuestro grupo se investigaron las redes de sitios de coincidencia, con densidad de sitios de coincidencia  $\Sigma < 130$ , correspondientes a bicristales obtenidos por rotaciones alrededor del eje c. Para encontrar la CLS se estableció que había un sitio de coincidencia si un átomo

de oxígeno de la red rotada se encontraba dentro de un círculo de radio  $F < 0.05a$  centrado en un átomo de oxígeno perteneciente al cristal sin rotar, siendo  $a$  el parámetro de red de la Alumina,  $a = 4.759 \text{ \AA}$ . Para cada celda primitiva de la CSL se determinó, el área  $A$  de las caras, el valor de  $\Sigma$ , los índices de Miller y la densidad

planar  $\Gamma$  de los planos paralelos a las caras de la celdas. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de un bicristal obtenido por una rotación de  $21.78^\circ$ , alrededor del eje  $c$ , y la red de sitios de coincidencia asociada. En la Tabla I se muestran los resultados obtenidos.

		$\langle 0001 \rangle / \theta$							
		Caras de las celdas							
$\theta [^\circ]$	$\Sigma$	01		02		12		03	
		Índices de Miller	$\frac{A[a^2]}{\Gamma[1/a^2]}$	Índices de Miller	$\frac{A[a^2]}{\Gamma[1/a^2]}$	Índices de Miller	$\frac{A[a^2]}{\Gamma[1/a^2]}$	Índices de Miller	$\frac{A[a^2]}{\Gamma[1/a^2]}$
0	1	$(\bar{1}100)$	2.74	$(0\bar{1}10)$	2.74	$(\bar{1}010)$	2.74	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	4.74
		$(0\bar{1}\bar{1}0)$	0.73	$(\bar{1}0\bar{1}0)$	0.73	$(\bar{1}100)$	0.73	$(\bar{1}1\bar{2}0)$	0.42
7.93	$\approx 36$	$(0\bar{1}10)$	10.96	$(10\bar{1}0)$	10.96	$(\bar{1}100)$	10.96	$(2\bar{1}10)$	19.14
		$(\bar{1}7\bar{6}0)$	0.09	$(\bar{6}170)$	0.09	$(\bar{1}7\bar{6}0)$	0.09	$(23\bar{5}0)$	0.05
8.58	$\approx 32$	$(\bar{1}100)$	10.96	$(0\bar{1}10)$	10.96	$(\bar{1}010)$	10.96	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	18.99
		$(\bar{1}6\bar{5}0)$	0.09	$(\bar{5}160)$	0.09	$(\bar{1}560)$	0.09	$(4\bar{1}170)$	0.05
9.38	$\approx 111$	$(10\bar{1}0)$	8.34	$(\bar{1}100)$	8.34	$(\bar{1}010)$	8.34	$(2\bar{1}10)$	18.99
		$(5\bar{1}60)$	0.12	$(\bar{6}510)$	0.12	$(\bar{1}560)$	0.12	$(4\bar{1}170)$	0.05
13.17	$\approx 28$	$(\bar{7}430)$	11.94	$(4\bar{7}30)$	11.94	$(\bar{5}230)$	11.94	$(0\bar{1}10)$	20.68
		$(4\bar{7}30)$	0.08	$(\bar{7}430)$	0.08	$(3250)$	0.08	$(2\bar{1}30)$	0.05
21.78	$= 126$	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}540)$	12.55
		$(\bar{1}320)$	0.14	$(\bar{1}320)$	0.14	$(\bar{1}320)$	0.14	$(45\bar{1}0)$	0.08
27.80	$= 78$	$(25\bar{7}0)$	9.87	$(\bar{7}250)$	9.87	$(\bar{5}720)$	9.87	$(2\bar{1}30)$	17.10
		$(52\bar{7}0)$	0.10	$(\bar{7}250)$	0.10	$(25\bar{7}0)$	0.10	$(\bar{1}230)$	0.17
32.20	$\approx 23$	$(25\bar{7}0)$	9.87	$(25\bar{7}0)$	9.87	$(25\bar{7}0)$	9.87	$(2\bar{1}30)$	9.87
		$(\bar{7}250)$	0.10	$(\bar{7}250)$	0.10	$(\bar{7}250)$	0.10	$(\bar{1}230)$	0.52
38.21	$= 42$	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}230)$	7.25	$(\bar{1}540)$	12.55
		$(\bar{1}320)$	0.14	$(\bar{1}320)$	0.14	$(\bar{1}320)$	0.14	$(45\bar{1}0)$	0.24
46.83	$\approx 28$	$(\bar{7}430)$	11.94	$(4\bar{7}30)$	11.94	$(\bar{5}230)$	11.94	$(0\bar{1}10)$	20.68
		$(4\bar{7}30)$	0.08	$(\bar{7}430)$	0.08	$(3250)$	0.08	$(2\bar{1}30)$	0.05
51.32	$\approx 16$	$(\bar{1}100)$	10.96	$(0\bar{1}10)$	10.96	$(\bar{1}010)$	10.96	$(2\bar{1}\bar{1}0)$	18.99
		$(\bar{1}6\bar{5}0)$	0.09	$(\bar{5}160)$	0.09	$(\bar{1}560)$	0.09	$(34\bar{1}0)$	0.05
52.68	$\approx 30$	$(\bar{1}010)$	11.05	$(0\bar{1}\bar{1}0)$	11.05	$(\bar{1}100)$	11.05	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	19.14
		$(\bar{6}710)$	0.09	$(\bar{6}170)$	0.09	$(\bar{1}7\bar{6}0)$	0.09	$(2350)$	0.05
60.00	$= 3$	$(\bar{1}100)$	2.74	$(0\bar{1}10)$	2.74	$(\bar{1}010)$	2.74	$(\bar{1}2\bar{1}0)$	4.74
		$(0\bar{1}\bar{1}0)$	0.36	$(\bar{1}010)$	0.36	$(\bar{1}100)$	0.36	$(\bar{1}120)$	0.21

Tabla 1: Características de las celdas primitiva de las CSL con  $\Sigma < 130$  correspondientes a bordes de grano en Alumina obtenidos por una rotación en un ángulo  $\theta$  alrededor del eje  $c$ .

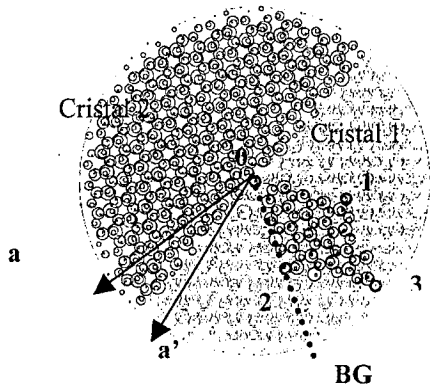


Figura 2: Esquema del bicristal obtenido a partir de una rotación de  $21.78^\circ$  alrededor del eje  $[0001]$ . Los números 0,1,2, y 3 representan los vértices de la celda de coincidencia,  $a'$  indica la posición del eje  $a$  luego de la rotación.

### 3 COMPARACIÓN CON RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ikuhara et al [11], realizó mediciones de la energía de bordes de grano en Alumina para BG  $(0001)/\theta$  simétricos indicados en la tabla II. Los valores de energía reportados por este autor fueron analizados teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el presente trabajo. Se investigó la relación de la energía del borde de grano,  $E_{gb}$ , con las distintas características de las CSL asociadas. Se analizaron todos los criterios geométricos usados en general para caracterizar los BG con baja energía [5]. En particular se analizaron los valores bajos de  $\Sigma$  y altos de  $\Gamma$ , no encontrándose ninguna relación entre ellos y  $E_{gb}$ . Finalmente se comparó  $E_{gb}$  con el área de la celda de coincidencia en el plano del borde de grano A, los resultados encontrados se muestran en la figura 3.

$(0001)/\theta$	Índices de Miller
0	$(\bar{1}\bar{1}20)$
8	
13	$(\bar{2}\bar{3}50)$
18	$(\bar{4}\bar{7}\bar{1}100)$
22	$(\bar{1}\bar{2}30)$
28	$(\bar{2}\bar{5}70)$
32	$(\bar{1}\bar{3}40)$
38	$(\bar{1}\bar{4}50)$
50	
58	$(0\bar{1}\bar{1}0)$

Tabla II: Bordes de grano cuya energía fue medida por Ikuhara et al [11].

En esta figura se observa que existe una gran correlación entre A y  $E_{gb}$ . Teniendo en cuenta que de todos los BG mostrados en la Tabla I, los mostrados en la figura 3, son

sólo aquellos BG simétricos en los cuales uno de los vectores de la red de sitios de coincidencia coincide con el plano del BG, vemos que en el caso de Alumina puede aplicarse satisfactoriamente el criterio propuesto por Sutton y Baluffi.[6] pp259. Es decir, los bordes de grano de baja energía son aquellos bordes de grano simétricos que minimizan el área de la celda de coincidencia. De acuerdo con este autor, éste es uno de los criterios geométricos mas efectivos para individualizar BG de baja energía .

### 4.CONCLUSIONES:

Los resultados encontrados muestran que los Bordes de grano de baja energía en Alumina no se corresponden con celdas CSL con baja densidad de sitios de coincidencia  $\Sigma$  o alta densidad planar  $\Gamma$ , pero si están estrictamente correlacionados con CSL con bajos valores de A. Vemos así que, en el caso de Alumina, puede aplicarse satisfactoriamente el criterio propuesto por Sutton y Baluffi [6], según el cuál los bordes de grano de baja energía son aquellos bordes de grano simétricos que minimizan el área de la celda de coincidencia.

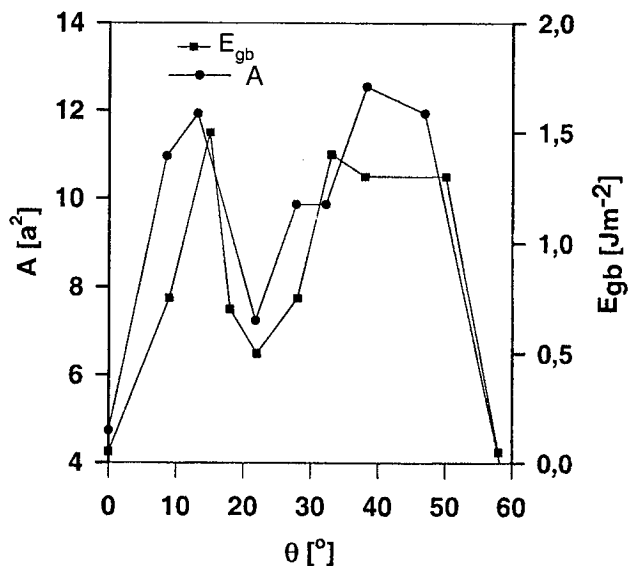


Figura 3: Valores de energía de BG en Alumina obtenidos por Ikuhara [11] y Área de la cara de la celda primitiva de la red de sitios de coincidencia correspondiente.

**AGRADECIMIENTOS:** Este trabajo fue realizado gracias a los aportes financieros del CONICET, AGENCIA CORDOBA CIENCIA S.E. y SECyT-UNC. Se agradece la colaboración del Sr. José Barcelona por su apoyo técnico. Dr.Di Prinzio agradece al Prof. Andreas Glaeser y Prof. Rowland Cannon por su amable hospitalidad durante su estadía en UC Berkeley y a Marks Jhon por proveer los datos sobre los cristales de Alumina .

### Referencias

- Bernache D., Chimie-physique du Frittage Forceram Formation Céramique, chap 11, Hermes, Paris (1993)
- Rode J. and Glaeser M., J. Am. Ceram. 73, 3293, (1990).

3. Canon R.M., Rhodes W.H. and Heuer A.H., J. Am. Ceram. 63, 46 (1980),
4. Shang-Di Mo, Ching W.Y and French R.H, J. Appl. Phys. 29 (1996) 1761,1766, Optical properties of a near- $\Sigma=11$  a tilt grain boundary in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. Sutton A.P. and Balluffi R.W. (1987) Acta metal. Vol. 35, N° 9, pp 2177-2201
6. Sutton A.P. and Balluffi R.W. (1995) "Interfaces in Crystalline Materials". Claredon Press- Oxford
7. Bleris G. L. , Nouet G., Hagege S. and Delavignette P., Acta Cryst. (1982), A38, 550,557, Characterization of grain boundary in the hexagonal system based on tables of coincidence site lattices (CSL's).
8. Bonnet R. and Cousineau E., Acta Cryst. (1977), A33, 850,856, Computation of coincident and near coincident cell for two lattices-related DSC-1 and DSC-2 lattices.
9. Grimmer H. and Bonnet R., Acta Cryst. (1990), A46, 510,514, Grain boundary in Materials with hexagonal, rhombohedral or tetragonal lattice: The connection between different treatments of approximate coincidence.
10. Grimmer H. and Warrington D.H., Acta Cryst. (1987), A43, 232,243, Fundamentals for the description of hexagonal lattices in general and in coincidence orientation.
11. Ikuhara Y., to be published in J. Amer.Ceram. Soc