

Estudio nanoscópico del crecimiento epitaxial de BaCrO₄ sobre la superficie (001) de la barita

J. M. ASTILLEROS (1), A. SHTUKENBERG (2), A. PUTNIS (3)

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

(2) Crystallography Department, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, 199034 St. Petersburg. Rusia.

(3) Institut für Mineralogie, Universität Münster, Corrensstraße 24. D-48149 Münster. Alemania.

Las estructuras heteroepitaxiales (la heteroepitaxia se define como el crecimiento epitaxial de un material sobre un sustrato de diferente composición) se utilizan frecuentemente para la fabricación de numerosos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La mayoría de las investigaciones realizadas en este campo se restringen al estudio de sustancias, generalmente óxidos, metales y materiales semiconductores, crecidas mediante el método MBE (molecular beam epitaxy). Debido a su menor interés tecnológico, este tipo de estudios es bastante poco frecuente en el caso de estructuras generadas a partir de soluciones acuosas. Sin embargo, el crecimiento heteroepitaxial a partir de soluciones acuosas es un proceso que se observa frecuentemente tanto en la naturaleza como en el laboratorio cuando el crecimiento tiene lugar a partir de soluciones acuosas multicomponentes. Esto es lo que ocurre durante la formación de zonados composicionales y oscilatorios. Dichos zonados pueden considerarse como heteroepitaxias, ya que implica el crecimiento de una sustancia sobre un sustrato que posee una estructura cristalina idéntica pero distinta composición química y diferentes parámetros de red. Por tanto, la comprensión de los procesos y parámetros físicos que determinan la formación de estructuras heteroepitaxiales resulta fundamental para, a su vez, comprender la formación de zonados y otras estructuras generadas durante la cristalización en sistemas solución sólida solución acuosa (SS – SA) (Astilleros et al., 2003).

En este trabajo se aborda el estudio del crecimiento heteroepitaxial en sistemas SS – SA considerando únicamente los procesos que tienen lugar durante el crecimiento de uno de los términos finales puros de la solución sólida directamente sobre el otro término, que actúa como sustrato. Los experimentos se realizaron en el sistema BaCrO₄–BaSO₄–H₂O, siendo el sustrato la superficie (001) de la barita (BaSO₄). Sobre este sustrato se creció hashemita (BaCrO₄) a partir de soluciones acuosas sobresaturadas. Ambos compuestos son ortorrómbicos (grupo espacial *Pnma*) y forman una solución sólida completa e ideal. Tanto sus productos de solubilidad ($K_{sp, \text{barita}} = 10^{-9,98}$; $K_{sp, \text{Hashemite}}$)

como sus parámetros de red son similares. Los experimentos de crecimiento se realizaron a 25° C en una celda de fluidos acoplada a un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments, modelo Multimode). Las imágenes se tomaron en modo de contacto. Las soluciones de crecimiento utilizadas se prepararon por mezcla de soluciones de BaCl₂ y Na₂CrO₄. Con el fin de evitar el equilibrio solución acuosa – sustrato se inyectó solución nueva a intervalos aproximados de 1 minuto.

En todos los experimentos realizados se observó el crecimiento de hashemita sobre barita. A bajas sobresaturaciones el crecimiento se produce únicamente por avance lateral de escalones generados previamente al exfoliar la muestra. Sin embargo, cuando la sobresaturación se incrementa ligeramente aparecen núcleos de hashemita que se expanden rápidamente sobre la superficie (001) de la barita hasta cubrirla por completo. Una vez formada esta primera capa, el crecimiento se detiene por completo siendo necesario un incremento en la sobresaturación para observar de nuevo el crecimiento. En contraste con la primera capa, los nuevos núcleos no se forman aleatoriamente sobre el sustrato sino que lo hacen preferentemente en determinadas áreas, especialmente sobre los bordes de los escalones. Estos nuevos núcleos y los formados en capas sucesivas crecen a mucha menor velocidad que aquellos inicialmente formados sobre la superficie de la barita. Por otra parte, la siguiente generación de núcleos crece más fácilmente en áreas formadas por dos o más capas de hashemita, es decir, sobre los bordes de los escalones y núcleos preexistentes. Como consecuencia, la superficie se vuelve mucho más rugosa (Fig. 1). Este comportamiento difiere sensiblemente al observado en el sistema SrSO₄–BaSO₄–H₂O (Sánchez Pastor et al., 2005) donde los núcleos de SrSO₄ crecen con dificultad sobre la superficie de la barita.

El proceso descrito corresponde al modo de crecimiento epitaxial conocido como de Stanski-Krastanov, observado frecuentemente en materiales semiconductores y metales; siendo ésta, sin embargo, la primera vez que se observa en sistemas acuosos.

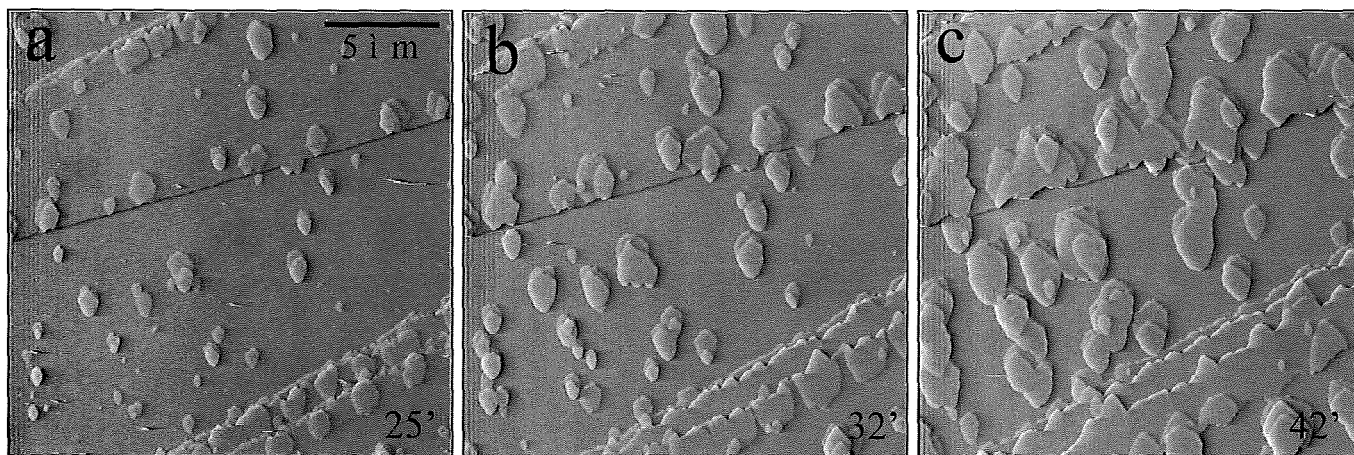


FIGURA 1. Crecimiento de $BaCrO_4$ sobre la superficie (001) de la barita ($BaSO_4$). Después de formarse una primera capa de hashemita, aparecen numerosos núcleos sobre toda la superficie. La siguiente generación de núcleos se forman preferentemente sobre los núcleos preexistentes. La sobresaturación con respecto a hashemita es de $\ln\beta \approx 2,16$ ($\beta = [CrO_4^{2-}][Ba^{2+}]/Ksp_{hashemita}$). Las cifras indican el tiempo transcurrido después de inyectar la solución de crecimiento.

REFERENCIAS

Astilleros, J.M.; Pina, C. M.; Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2003). Nanoscale growth of solids crystallising from

multicomponent aqueous solutions. *Surface Science*, 545, L767-L773.

Sánchez Pastor, N; Pina, C.M.; Astilleros, J.M.; Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2005). *Surface Science*, 581 (2-3), 225-235.