

Cálculo de la Energía de Deformación en Epitaxias de Sulfatos con Estructura Tipo Barita

/ JOSÉ M. LLORENS (1,*), VICENTE TIMÓN (2), CARLOS M. PINA (3)

(1) IMM-Instituto de Microelectrónica de Madrid (CNM-CSIC), Isaac Newton 8, PTM, E-28760 Tres Cantos, Madrid (España)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra IACT (CSIC - UGR), c/ Profesor Albareda, 1. 18008, Granada (España)

(3) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN.

Las epitaxias observadas mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) sobre las caras (001) de los minerales del grupo de la barita –barita (BaSO_4), celestina (SrSO_4) y anglesita (PbSO_4)– se han revelado como interesantes ejemplos modelo para estudiar los mecanismos de crecimiento de capas epitaxiales a nanoescala y en condiciones ambientales (Sánchez-Pastor et al., 2005; Pina & Rico-García, 2008; Pina & Rico-García, 2009). Las observaciones realizadas con AFM han permitido identificar diferentes modos de crecimiento epitaxial (p.Ej. Frank-Van der Merwe y Volmer-Weber) y, en algunos casos, ha sido incluso posible determinar experimentalmente las velocidades de crecimiento de las primeras monocapas, así como las sobresaturaciones mínimas requeridas para el crecimiento continuo multicapa. Estas observaciones también indican que tanto los modos de crecimiento epitaxial como las sobresaturaciones mínimas para el crecimiento multicapa dependen del grado de desajuste reticular sustrato-sobrecrecimiento y de la energía de deformación asociada.

En este trabajo hemos calculado la energía de deformación debida al desajuste reticular entre el sobrecrecimiento y el sustrato en las epitaxias de sulfatos con estructura tipo barita. El método empleado ha sido utilizado previamente en intercaras de sistemas como el CoO/MnO (Yao et al., 2008) y los siliciuros superblandos (*soft silicides*) (Profeta et al., 2004). El método se fundamenta en la determinación de las energías totales del material masivo sin deformación y deformado pseudomórficamente. Las

energías se han obtenido mediante el empleo de métodos de teoría electrónica de los átomos dentro de la aproximación comúnmente conocida como DFT. Los pares de sobrecrecimiento-sustrato estudiados han sido los siguientes: anglesita sobre celestina (A/C), celestina sobre barita (C/B), celestina sobre anglesita (C/A), barita sobre anglesita (B/A) y barita sobre celestina (B/C). Los resultados de este trabajo permiten justificar los diferentes modos de crecimiento epitaxial observados mediante AFM sobre las caras (001) de diferentes sulfatos con estructura tipo barita y llevar a cabo una predicción de las epitaxias más favorables

MÉTODOS DE CÁLCULO.

En la realización o frustración del crecimiento epitaxial de un número n de capas sobre un sustrato la energía de deformación juega un papel crítico. Esta se obtiene a partir de la diferencia entre las energías totales del material sobrecrecido relajado y deformado biaxialmente. Para ello se imponen las constantes de red del sustrato en las direcciones perpendiculares a la de crecimiento y se deja relajar la estructura a lo largo de esta última. De la diferencia entre la energía total resultante y la energía total del material masivo dividida por la superficie del sustrato se obtiene la energía de deformación.

El cálculo de la estructura electrónica ha sido realizado con la aproximación del funcional de la densidad local (LDA) implementada en el software comercial CASTEP (Clark et al. 2005), llegando a una energía de corte del desarrollo de ondas planas $E_{\text{cutoff}} = 300$ eV y

pseudopotenciales de tipo *ultrasoft*. En el proceso de optimización se ha minimizado la energía del sistema respecto a los grados de libertad del mismo (átomos y celda unidad) a través del cálculo de las fuerzas de Hellmann-Feynman en los átomos y en el tensor de esfuerzos (Nielsen et al., 1985) hasta un valor de la fuerza cuadrática media por átomo de 0.07 eV/Å.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la Tabla 1 presentamos los valores de las constantes de red para tres minerales objeto de estudio con su respectiva desviación respecto de los valores experimentales extrapolados a 0 K. En el cálculo de las energías de deformación consideraremos estos parámetros de red como los correspondientes al sustrato. Como se puede comprobar de la inspección de los errores relativos, los valores obtenidos teóricamente presentan un buen acuerdo con los valores experimentales. Esto viene a confirmar la fiabilidad del método de cálculo y las condiciones elegidas.

		Theo. (Å)	Exp. (Å)	Err. (%)
Anglesita	a	8.532	8.478	0.6
	b	5.403	5.397	0.11
	c	6.971	6.958	0.19
Celestina	a	8.323	8.389	0.8
	b	5.372	5.365	0.13
	c	6.874	6.885	0.16
Barita	a	8.891	8.884	0.08
	b	5.422	5.455	0.6
	c	7.151	7.156	0.07

Tabla 1. Tabla resumen de las constantes de red para la anglesita, celestina y barita junto con los valores experimentales de referencia y los respectivos errores relativos.

En este trabajo, hemos estudiado teóricamente las energías de deformación de las epitaxias resultantes de combinar las estructuras de la anglesita, la celestina y la barita,

palabras clave: Crecimiento Epitaxial, Energía de Deformación, Barita, Celestina, Anglesita

key words: Epitaxial Growth, Strain Energy, Barite, Celestite, Anglesite.

consideradas tanto como sustratos como sobrecrecimientos. En la Tabla 2 mostramos los resultados obtenidos para la celda unidad del material sobrecrecido cuyas constantes de red en el plano de crecimiento vienen dadas por las del sustrato.

	E_{def} (mJ/m ²)	c (Å)	e_{xx} (%)	e_{yy} (%)	e_{zz} (%)	e'_{zz} (%)
B/A	8.13	7.281	-4.0	-0.4	1.8	1.15
C/A	26.52	6.686	2.5	0.6	-2.7	-1.4
A/C	7.34	7.087	-2.5	-0.5	1.6	-
B/C	83.89	7.433	-6.4	-0.9	1.8	1.9
C/B	203	6.686	6.8	0.9	-2.7	-3.6

Tabla 2. Tabla con las energías de deformación y valores de la constante de red c correspondiente al material sobrecrecido una vez que ha relajado la deformación a lo largo de la dirección de crecimiento. También se han incluido los valores de la deformación.

La condición de coherencia de constantes de red a través de la intercara común entre el sobrecrecimiento y el sustrato introduce una tensión en el plano de crecimiento que resulta en una expansión o contracción de la capa de material sobrecrecido. La ley de Hooke generalizada predice una relación lineal entre la deformación a lo largo de la dirección de crecimiento y la deformación en el plano. Dicha relación para un material ortorrómbico viene expresada por:

$$e'_{zz} = -\frac{C_{13}e_{xx} + C_{23}e_{yy}}{C_{33}}, \quad (1)$$

donde C_{ij} representa las constantes elásticas del material sobrecrecido y e_{ij} la deformación en el plano de crecimiento para la componente $i=x,y$. Esta deformación viene determinada por la relación entre las constantes de red:

$$e_{xx} = \frac{a_{sus.} - a_{sobrecrec.}}{a_{sobrecrec.}}, \quad (2)$$

De forma análoga se define e_{yy} . La deformación resultante de la relajación biaxial se ha calculado a partir del valor teórico obtenido de c . Esto es:

$$e_{zz} = \frac{C_{Teo.} - C_{sobrecrec.}}{C_{sobrecrec.}}, \quad (3)$$

En la Tabla 2 se puede apreciar que en todos los casos $e_{xx} \gg e_{yy}$ en valor absoluto. Esto significa que el proceso de relajación de la energía de deformación vendrá determinado en gran medida por la componente e_{xx} . Hemos utilizado los valores de C_{ij} recogidos en Hearmon (1979). En la Figura 1 mostramos los resultados de la Tabla 2 en función de e_{xx} .

Aunque los puntos no están igualmente distribuidos, es posible extraer algunas conclusiones de carácter cualitativo.

En primer lugar, la curva de la E_{def} no es simétrica respecto a $e_{xx}=0$. El cálculo pone de relieve que no es suficiente considerar el valor del desacuerdo de red en el análisis del crecimiento, ya que la energía de deformación depende notablemente no solo de e_{xx} , sino de las propiedades de los materiales que participan en la epitaxia.

En segundo lugar, los valores menores de E_{def} se corresponden al par anglesita-celestina y los mayores al par celestina-barita, lo que permite afirmar que la primera epitaxia será mucho más favorable que la segunda. Experimentalmente se observa que en el caso anglesita-celestina el mecanismo epitaxial es de tipo Frank-van der Merwe y tiene lugar para sobresaturaciones bajas mientras que en la epitaxia celestina-barita el mecanismo es de tipo Volmer-Weber y sólo sucede a sobresaturaciones relativamente elevadas. Puesto que el crecimiento epitaxial Frank-van der Merwe corresponde a menores energías de deformación que el de tipo Volmer-Weber, las observaciones experimentales confirman la predicción de nuestros cálculos.

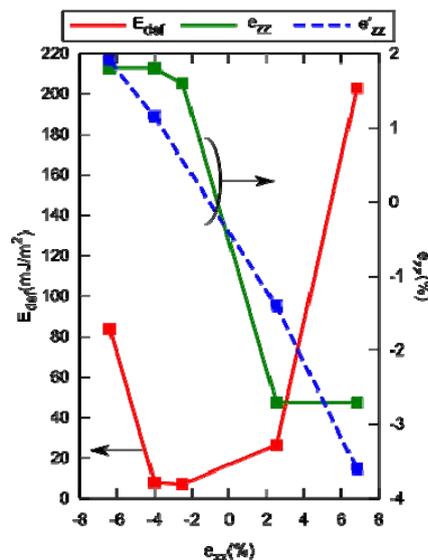


fig 1. Representación gráfica de los resultados de la Tabla 2 en función de e_{xx} .

Finalmente, la tendencia general de e_{zz} es similar a la de e'_{zz} , por lo que la deformación obtenida a través de un cálculo por primeros principios exhibe el mismo comportamiento que la calculada por la teoría elástica de medios continuos.

CONCLUSIONES.

Los resultados presentados en este resumen, aunque preliminares, demuestran que el método propuesto basado en primeros principios permite calcular energías de deformación de las epitaxias en los sulfatos con estructura tipo barita. Los cálculos realizados son consistentes con las deformaciones obtenidas a partir de la ley de Hooke generalizada y permiten dar una explicación general a los mecanismos de crecimiento epitaxial previamente observados mediante AFM. El trabajo futuro consistirá en estudiar de forma sistemática el origen de la asimetría en la curva E_{def} y comparar las energías de deformación con las estimaciones de dichas energías obtenidas mediante experimentos de crecimiento a escala molecular.

REFERENCIAS.

- Clark, S.J., Segall, M.D., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Probert, M.J., (2005): *First principles methods using CASTEP*, *Zeitschrift für Kristallographie*, **220**(5-6), 567-570.
- Hearmon, R.F.S. (1979): *The elastic constants of crystals and other anisotropic materials*, in *Landolt-Börnstein Tables*, III/11, p. 1-244, K.H. Hellwege & A.M. Hellwege, eds. Springer-Verlag, Berlin, 854 p.
- Niesen, O.H. & Martin R.M., (1985): *Quantum-mechanical theory of stress and force*, *Phys. Rev. B*, **32**, 3780-3791.
- & — (1985): *Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge and GaAs*, *Phys. Rev. B*, **32**, 3792-3805.
- Pina, C.M. & Rico-García, A. (2008): *Observaciones a nanoescala del crecimiento de anglesita sobre las caras (001) de barita y celestina*. *Macla*, **9**, 191-192.
- & — (2009): *Nanoscale anglesite growth on the celestite (001) face*. *Surf. Sci.*, **603**, 2708-2711.
- Profeta, G., Picozzi, S., Continenza, A. (2004): *Supersoft silicides: Ab initio study of (001) TSi surfaces and (001) Si/TSi (T=Fe, Co, and Ni) interfaces*. *Phys. Rev. B*, **70**, 235338.
- Sánchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2005): *Epitaxial growth of celestite on Barite (001) face at a molecular scale*. *Surf. Sci.*, **581**, 225-235
- Yao, K.L., Huang, H.M., Liu, Z.L. (2008): *First-principles study of CoO films on MnO (111): Stability and interfacial structure*. *Phys. B.*, **403**, 3191-3194.