

# Estudio de AFM del Crecimiento Epitaxial de Rodocrosita sobre la Superficie $\{10\bar{1}4\}$ de Calcita

/ CARLOS PÉREZ GARRIDO (1, \*), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (1) Y MANUEL PRIETO RUBIO (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ Jose Antonio Novais 2. 28040, Madrid (España)

(2) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco. 33005 Oviedo (España)

## INTRODUCCIÓN.

En la industria se emplean frecuentemente asociaciones substrato-sobrecrecimiento para fabricar distintos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, cuyas propiedades derivan en gran medida de la existencia de relaciones de epitaxia entre las fases que constituyen dichas asociaciones. La importancia económica de estos dispositivos ha determinado que se hayan realizado numerosos estudios de relaciones epitaxiales y mecanismos de crecimiento epitaxial entre fases semiconductoras, cuyo crecimiento sobre un substrato se consigue mediante el método MBE (molecular beam epitaxy). Sin embargo, no son muy abundantes los estudios sobre crecimientos epitaxiales formados a partir de solución acuosa. Este tipo de crecimiento es muy común en la naturaleza cuando la cristalización tiene lugar a partir de soluciones multicomponentes. De hecho, se puede considerar que el desarrollo de zonados composicionales, tanto progresivos como oscilatorios, es el resultado de sucesivos crecimientos epitaxiales (Putnis et al., 1992), ya que su desarrollo implica el crecimiento de capas sobre un substrato con idéntica estructura pero distinta composición química y, por tanto, diferentes parámetros de red. Por ello, la comprensión de los factores que determinan la formación de zonados y otros patrones que se puedan generar durante la cristalización en sistemas solución sólida-solución acuosa (SS - SA) requiere comprender aspectos relacionados con el desarrollo de epitaxias (Astilleros et al., 2003).

En este trabajo se aborda el estudio de un crecimiento epitaxial en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , considerando únicamente los procesos que tienen

lugar durante la formación de uno de los términos finales de una solución sólida sobre el otro: rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) sobre calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). Ambos compuestos cristalizan en el sistema trigonal y pertenecen al grupo espacial  $R\bar{3}c$ . Existe además, una sal doble (kutnahorita) con estructura tipo dolomita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ). Las constantes reticulares de los términos finales difieren en gran medida ( $a_{\text{hex}} = 4,99 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 17,061 \text{ \AA}$  en la calcita y  $a_{\text{hex}} = 4,780 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 15,66 \text{ \AA}$  en la rodocrosita), lo que limita la extensión de la solución sólida  $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$  (Bötcher, 1997, 1998; Astilleros et al., 2002). Sin embargo, debido a que ambas fases son isoestructurales, el sistema resulta ideal como ejemplo de crecimiento epitaxial en fases entre cuyas superficies de contacto existe un desajuste estructural significativo.

## EXPERIMENTAL

En este trabajo se exploran las características nanoscópicas del crecimiento de  $\text{MnCO}_3$  sobre la superficie de exfoliación de la calcita. Para ello se han estudiado in situ los procesos que tienen lugar sobre superficies  $\{10\bar{1}4\}$  recién exfoliadas de cristales naturales de calcita (variedad Espato de Islandia) en contacto con soluciones acuosas con distintas concentraciones de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ . Las observaciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente en un microscopio de fuerza atómica (Multimode Digital Instrument), equipado con una celda de fluidos, y operando en modo contacto. Las soluciones empleadas fueron preparadas momentos antes de la inyección en la celda de fluidos del microscopio. Previamente al inicio de cada experimento, se inyectó agua destilada con el fin de limpiar la superficie de posibles impurezas y para

Exp.	[MnCl <sub>2</sub> ]	[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	$\beta$
1	0,05	0,1	6,76
2	0,1	0,1	11,48
3	0,1	0,2	17,37
4	0,1	0,3	18,20
5	0,2	0,1	16,60
6	0,2	0,2	33,11
7	0,2	0,3	40,73
8	0,3	0,3	60,26

Tabla 1. Concentraciones en mmol/l de  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , y sobresaturación inicial ( $\beta$ ) de las soluciones para cada uno de los experimentos realizados.

definir direcciones cristalográficas. El rango de concentraciones utilizado varió entre 0,05 y 0,3 mmol/l para  $\text{MnCl}_2$ , y entre 0,1 y 0,3 mmol/l para  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Tabla 1). Los experimentos se realizaron, por tanto, dentro de un amplio rango de sobresaturaciones ( $\beta$ ) con respecto a la rodocrosita (Ec. 1).

$$\beta = \text{Mn}^{2+} \cdot \text{CO}_3^{2-} / K_{\text{sp rodocrosita}} \quad (1)$$

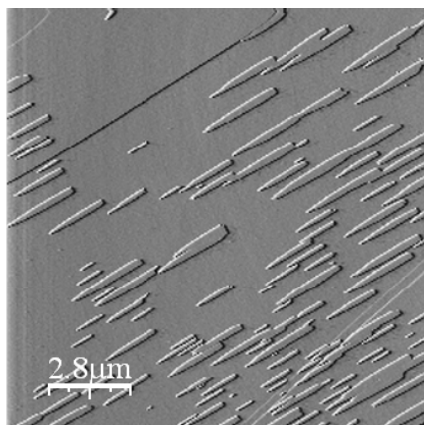
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Tras un periodo de inducción, que depende de la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$ , y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la solución, aparecen pequeños precipitados distribuidos homogéneamente sobre la superficie de la calcita. En ningún momento se observa la disolución del substrato. No es hasta que los núcleos alcanzan un tamaño determinado y forman islas de unos pocos cientos de nanómetros cuando se aprecia la verdadera relación epitaxial con el substrato (Fig. 1). Estas islas desarrollan invariablemente formas elongadas según la dirección  $[42\bar{1}]$ , siendo la velocidad de expansión del orden de 15 veces más rápida que a lo largo de  $[010]$ . También muestran un crecimiento vertical muy acusado, llegando a alcanzar una altura considerable ( $2,2 \pm 0,5 \text{ nm}$ ), que se

**palabras clave:** Calcita, AFM, Rodocrosita, Epitaxia.

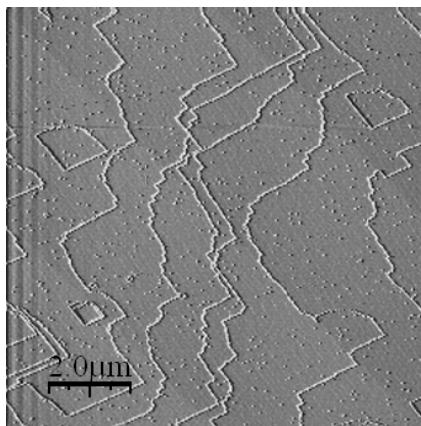
**key words:** Calcite, AFM, Rhodochrosite, Epitaxy.

mantiene constante durante el tiempo que dura el experimento. Otra característica de las islas es su crecimiento marcadamente anisótropo a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$ , lo que implica una desigual velocidad de incorporación de unidades de crecimiento para un extremo de las islas respecto al otro. Como consecuencia, una de las terminaciones adopta una forma puntiaguda, mientras que la opuesta aparece truncada y limitada por una arista paralela a  $[010]$ . Por otra parte, a partir de las observaciones realizadas se concluye que existe una relación directa entre la densidad de nucleación y la sobresaturación inicial de la solución, así como en la velocidad de crecimiento de los precipitados. El proceso de expansión de las islas produce la coalescencia de las mismas y, en última instancia, el recubrimiento completo del sustrato de calcita.



**fig 1.** Imagen AFM de deflexión lateral donde se observan precipitados de  $MnCO_3$  tras 15 minutos de reacción. Las concentraciones iniciales utilizadas son,  $[MnCl_2]$  0,1 mmol/l y  $[Na_2CO_3]$  mmol/l.

Resulta interesante indicar que cuando se emplean soluciones con sobresaturaciones por encima de 15, previamente a la formación de islas de rodocrosita, se observa la formación de precipitados sobre la superficie de calcita. Estos precipitados no tienen una forma definida, su altura varía entre 0,3 y 0,9 nm y su adhesión al sustrato es muy baja (Fig. 2). Estos precipitados decoran los bordes de los escalones, si bien aparecen también distribuidos sobre las terrazas y, aunque su naturaleza no está clara, podría tratarse de óxidos, formados en los primeros instantes de la interacción como consecuencia de que la solución haya entrado brevemente en contacto con la atmósfera en el inicio de su inyección en la celda de fluidos del microscopio.



**fig 2.** Imagen AFM de deflexión lateral donde se observa la formación de óxidos principalmente sobre los bordes de escalones y de forma dispersa sobre las terrazas. La concentraciones iniciales utilizadas son,  $[MnCl_2]$  0,2 mmol/l y  $[Na_2CO_3]$  0,2 mmol/l.

El proceso de crecimiento epitaxial descrito corresponde al mecanismo de Volver - Weber, o crecimiento tridimensional, típico de sistemas con baja adhesión entre el sustrato y el sobrecrecimiento y con una interfase semicoherente como consecuencia de un desajuste estructural relativamente elevado entre las superficies en contacto. Dicho mecanismo ha sido descrito previamente en otros sistemas con características similares (Sánchez-Pastor et al., 2006; Pérez-Garrido, 2007), mientras que se ha observado un comportamiento diferente en aquellos sistemas en los que las fases involucradas poseen parámetros de red muy similares (Shtukenberg et al., 2006).

#### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (Ministerio de Educación y Ciencia) y CCG07-UCM/AMB-2283 (Universidad Complutense-Comunidad de Madrid). Carlos Pérez Garrido agradece el disfrute de una beca para la Formación de Personal Investigador (Ministerio de Educación y Ciencia). Los experimentos de AFM se han realizado en el Centro de Microscopía Electrónica "Luis Bru" (UCM).

#### REFERENCIAS.

Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2002): Molecular-scale surface processes during the growth of calcite in the presence of Mn. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**, 3177-3189.

—, —, —, —. (2003): Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions. *Surf. Sci.*, **545**, L767-L773.

Böttcher, M.E. (1997): Experimental dissolution of  $CaCO_3$ - $MnCO_3$  solid solution in  $CO_2$ - $H_2O$  solutions at 20°C. *Solid State Ionics*, **101-103**, 1263-1266.

— (1998): Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid-solutions from aqueous solutions. *Mar. Chem.* **62** 287-297.

Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C.M., Prieto, M. (2007): In situ AFM observations of the interaction between calcite ( $10\bar{1}4$ ) and Cd - bearing aqueous solutions. *Surf. Sci.* **601**, 5499-5509.

Putnis, A., Prieto, M., Fernández-Díaz, L. (1992): Experimentally produced oscillatory zoning in the  $(Ba,Sr)SO_4$  solid solution. *Nature* **358**, 743-745.

Sánchez Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2005): Epitaxial growth of celestine on barite (001) face at molecular scale. *Surf. Sci.*, **581/2-3**, 225-235.

Shtukenberg, A.G., Astilleros, J.M., Putnis, A. (2005): Nanoscale observations of epitaxial growth of hashemite on barite (001). *Surf. Sci.* **590**, 212-223.