

# Estudio *ab initio* de la Influencia de las Sustituciones Isomórficas de Ge y Ga en la Estructura de Bandas de Filosilicatos 2:1 Dioctaédricos

/ VICENTE TIMON(1), NOEMI HERNANDEZ-HARO(1), JOAQUÍN ORTEGA-CASTRO(1), ALFONSO HERNÁNDEZ-LAGUNA(1), IGNACIO SÁINZ-DÍAZ(2)

(1) Estación Experimental del Zaidín, CSIC, C/Profesor Albareda, 1. E-18008 Granada (España)

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC, Av. Fuentenueva s/n, 18002-Granada (España)

## INTRODUCCIÓN.

La importancia de los filosilicatos (FS) es notoria en geociencias, química, física y ciencia de materiales, presentando numerosas aplicaciones industriales y tecnológicas. Son unos potentes agentes de regeneración medioambiental, utilizándose en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta y baja actividad (Krauskopf et al., 1991) en la adsorción de pesticidas y productos orgánicos (Dios Cancela et al., 1996) y en el tratamiento de residuos tóxicos de aguas residuales industriales. Asimismo, tienen un gran potencial en su aplicación al desarrollo de Tecnologías Limpias, como intercambiadores de iones y en procesos químicos de catálisis heterogénea (soporte de catalizadores y catalizadores por sí mismos), (Cseri et al., 1995, Giannelis et al., 1985) además de otras aplicaciones en alimentación, cosmética y medicina. Los cationes que conforman la estructura de estos minerales pueden sufrir sustituciones por otros cationes de la misma o diferente carga, dando lugar a unas series minerales extraordinariamente ricas y con múltiples propiedades. Se han estudiado extensamente la estructura y algunas propiedades, por métodos experimentales y computacionales, de las series de sustituciones más frecuentes de  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$  por  $Al$  y  $Fe^{2+}$  por  $Mg^{2+}$  y otros cationes (Sainz-Díaz et al., 2002) Sin embargo, existe una serie de sustituciones no frecuentes (y poco estudiadas), como son  $Ge^{4+}$  y  $Ga^{3+}$  por  $Si^{4+}$ ; y  $Ga^{3+}$  y otros por  $Al^{3+}$  o  $Mg^{2+}$ , que dan lugar a otros minerales que no son frecuentes pero que existen en la naturaleza. Estos minerales pueden

presentar propiedades muy interesantes. En principio y de acuerdo con la bibliografía, estos FS son considerados como aislantes, sin embargo, en FS con Fe sustituido, como la biotita, aparece conductividad, lo que induce a pensar que otras sustituciones, tales como  $Ge^{3+}$  y  $Ga^{3+}$  pueden inducir, igualmente, un aumento de la conductividad.

En este trabajo presentamos un estudio teórico a nivel mecano-cuántico de los diagramas de bandas de diferentes muestras de filosilicatos 2:1 dioctaédricos con sustituciones octaédricas de  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  y  $Ga^{3+}$  y tetraédricas de  $Si^{4+}$  por  $Ge^{4+}$  con el objetivo de analizar el band-gap y con ello su posible conductividad eléctrica.

## METODOLOGÍA.

Se ha empleado el código CASTEP (Clark et al. 2002), basado en la teoría de la densidad (DFT) donde la descripción de la función de onda del sistema viene dada en términos de ondas planas, para los iones se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales tipo "ultrasoft" (Vandervilt, 1990) y como funcional de correlación y cambio (tipo GGA) la descrita por Perdew et al. (1992). Se ha seguido un proceso de minimización optimizando la celda unidad y posiciones atómicas. En el cálculo de bandas los valores propios de las ecuaciones de Khon-Sham se han calculado con el mismo funcional GGA a lo largo de las direcciones de alta simetría en la zona de Brillouin entre los puntos G(0.0 0.0 0.0) F(0.0 0.5 0.0) Q(0.0 0.5 0.5) Z(0.0 0.0 0.5).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Partiendo de un modelo de FS de

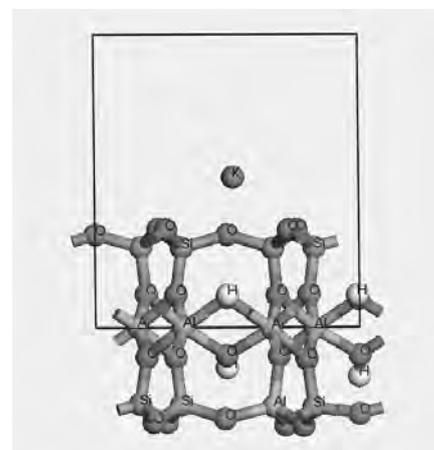


fig. 1. Celda unidad de filosilicato 2:1 dioctaédrico (mica) con fórmula estructural por celda unidad  $[Al_4(Si_7Al)_2O_{20}(OH)_4K_1]$ .

composición  $[Al_4(Si_7Al)_2O_{20}(OH)_4K]$  como se muestra en la figura 1 se han llevado a cabo dos tipos de sustituciones: en la capa octaédrica  $Al^{3+}$  por  $Fe^{3+}$  y  $Ga^{3+}$  mientras que en la capa tetraédrica ha sido de  $Si^{4+}$  por  $Ge^{4+}$  y una mezcla de ambas en modelos (FSi) con diferentes

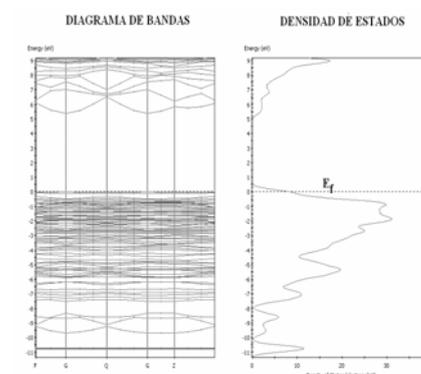


fig. 2. Diagrama de bandas y densidad de estados de la muestra FS1 donde se muestra el carácter aislante de la misma.

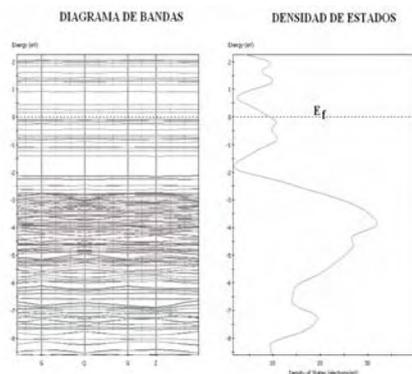


fig. 3. Diagrama de bandas y densidad de estados de la muestra FS3 donde se muestra el carácter conductor de la misma.

En estas muestras se han calculado tanto los parámetros cristalinicos como su diagrama de bandas, "band-gap", Tabla 1.

En cuanto a los parámetros cristalográficos dados por la tabla 1. se observa una buena coincidencia con los parámetros experimentales medidos por Tspursky y col. (1984), para estructuras sin sustituciones octaédricas de  $\text{Ga}^{3+}$  ni tetraédricas de  $\text{Ge}^{4+}$  y únicamente  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$ .

Respecto al carácter eléctrico de las muestras, en primer lugar las estructuras con una sustitución tetraédrica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Si}^{4+}$  sin sustituciones octaédricas dan minerales cuyo band-gap indica que pueden tener un carácter eléctrico aislante como se muestra en la Figura 2, para la muestra FS1, con anchos de banda de alrededor de 5 eV y donde el cambio de catión interlamina  $\text{K}^+$  por  $\text{Na}^+$  provoca un incremento en el band-gap de 0.5 eV (Tabla 1).

Si se llevan a cabo sustituciones conductor como la trisustituida en la octaédricas de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  entonces el diagrama de bandas cambia radicalmente de carácter mostrando una estructura que podría ser característica de un conductor. Así, la estructura FS3 (Tabla 1) cuyo diagrama de bandas y densidad de estados se muestra en la Figura 3, tiene un band-gap de tan solo 0.6 eV y el nivel de Fermi se encuentra sobre la banda de conducción. Otra estructura conteniendo  $\text{Fe}^{3+}$  además de  $\text{Ge}^{4+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  como la FS8 también muestra un posible carácter conductor aunque más pobre que la FS3 ya que su band-gap es de 1.6 eV. Las sustituciones de  $\text{Ge}^{4+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  por separado en la estructura provocan una disminución en el band-gap de estos materiales con lo que se ve reducida su capacidad como aislantes. Además el nivel de Fermi se desplaza a valores cercanos al "band-gap" lo que podría ser un indicativo de un cierto carácter semiconductor. Lo que no se puede afirmar dadas las limitaciones propias del DFT en este tipo de cálculos donde los band-gap generalmente son sobreestimados en valores de alrededor 0.5 eV (Borrmann y col. 1985).

#### AGRADECIMIENTOS.

Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA)

#### REFERENCIAS.

- Borrmann W. & Fulde P. (1985): *Electron correlations in the ground state of covalent semiconductors*. Phys. Rev. B **31**, 7800.
- Clark S., D. Segall M., Pickard C., Hasnip P., Probert M., Refson K, Payne M. (2005): *First principles methods using CASTEP*, Z. Kristallogr. **220**.
- Cseri T, Bekassy S., Figueras F., Rizner S. (1995): *Benzylation of aromatics on ion-exchanged clays*, J. Mol. Catal. **98**, 101-107..
- Díos Cancela G., Romero Taboada E., Huertas F. J., Hernández Laguna A., Sanchez Rasero F. (1996): *Interaction of trialkyl phosphites with montmorillonites*, Clays Clay Miner., **44**, 170-180.
- Giannelis E. P. & Pinnavaia T. J. (1985): *Intercalation of metal cluster complexes in smectite clay*, Inorg. Chem. **24**, 3602.
- Krauskopf K.B (1991): *Radioactive Waste Disposal and Geology*, Chapman and Hall.
- Perdew J.P., Chevary J. A., Vosko S. H., Jackson K. A, Pederson M. R., Singh D. J., and Fiolhais C. (1992): *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys.Rev.B46, 6671.
- Sainz-Díaz C.I., Timón V., Botella V., Artacho E., Hernández-Laguna A. (2002): *Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distributions in pyrophyllite, illite, and smectite*, American Mineralogist, **87**, 958-965.

#### CONCLUSIONES.

Si bien los FS 2:1 dioctaédricos con sustituciones de cationes frecuentes en la naturaleza presentan un "band-gap" que puede considerarse como minerales con carácter aislante, sin embargo debido a la capacidad para llevar a cabo sustituciones isomórficas, el "band-gap" de las mismas se ve modificado con la sustitución en la estructura por cationes no convencionales como  $\text{Ge}^{3+}$  y  $\text{Ga}^{3+}$  y sobre todo la presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ . Llegando algunas de ellas a mostrar un carácter

Estructura: Nombre, fórmula estructural	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Cáncer relativo	Ancho de banda (band-gap eV)
FS1, $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.16	8.89	10.22	90.3	101.8	89.9	Aislante	4.6
FS2, $\text{Al}_4(\text{Si}_7\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_1$	5.16	8.83	10.12	90.4	101.7	89.9	Aislante	5.1
FS3, $(\text{Al}_1\text{Fe}_3)(\text{Si}_7\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_1$	5.13	8.86	10.12	90.6	101.7	89.8	Conductor	0.6
FS4, $\text{Al}_4(\text{Si}_5\text{Ge}_2\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.17	8.90	10.22	90.3	101.5	90.0	Aislante	4.5
FS5, $(\text{Al}_2\text{Ga}_2)(\text{Si}_7\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.17	8.93	10.11	90.2	101.5	90.0	Aislante	4.9
FS6, $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{Ge}_3\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.22	8.95	10.22	90.5	101.2	90.0	Aislante	4.1
FS7, $(\text{Al}_1\text{Ga}_3)(\text{Si}_7\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.23	9.02	10.21	90.3	101.5	89.9	Aislante	3.9
FS8, $(\text{Fe}_2\text{Ga}_2)(\text{Si}_5\text{Ge}_2\text{Al}_1)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_1$	5.23	8.97	10.28	90.4	101.1	90.0	Conductor	1.6
(A) Experimental	5.18	8.97- 9.01	10.05- 10.20	90.00	99.6- 101.4	90.0	-	

Tabla 1. Parámetros de red (distancias en Å y ángulos en grados), carácter eléctrico y ancho de banda calculado para las diferentes muestras con distintas estequiometrías. (A) Tspursky et al. (1984)