

## ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LA SUPERFICIE DE OXIHALURO DE BISMUTO $\text{BiOX}(001)$ Y SU DEPENDENCIA CON EL HALÓGENO ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

### STUDY OF THE SURFACE PROPERTIES OF BISMUTH OXYHALIDE $\text{BiOX}(001)$ AND ITS DEPENDENCE ON THE HALOGEN ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Cecilia I.N. Morgade<sup>a,b</sup>, Ana B. Schvval<sup>c</sup>, Silvia A. Fuente<sup>a,b</sup> y Gabriela F. Cabeza<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Instituto de Física del Sur (IFISUR) Departamento de Física- Universidad Nacional del Sur (UNS), Conicet, Bahía Blanca, Argentina, <https://ifisur.edu.ar> - <http://www.fisica.uns.edu.ar>*

<sup>b</sup>*Departamento de Ciencias básicas-Universidad Tecnológica Nacional, Bahía Blanca, Argentina, <https://www.frbb.utn.edu.ar/frbb>.*

<sup>c</sup>*Instituto de Química del Sur (INQUISUR) Departamento de Química- Universidad Nacional del Sur (UNS), Bahía Blanca, Argentina, <http://www.quimica.uns.edu.ar>*

**Palabras claves:**  $\text{BiOX}$ , DFT, superficies, fotocatalisis.

**Resumen** Los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )) son compuestos semiconductores ternarios que poseen excelentes propiedades como materiales fotocatalizadores. Cristalizan en una estructura tipo matlockita, con capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , intercaladas por una doble capa de átomos de halógeno. El objetivo de este trabajo es evaluar mediante estudios teóricos el rol de la terminación de la superficie (001) en las propiedades de los diferentes  $\text{BiOX}$ . Los resultados obtenidos permiten concluir que las superficies terminadas en halógeno ( $X$ ) son las más estables, siendo el orden de estabilidad  $\text{BiOCl} > \text{BiOF} > \text{BiOBr} > \text{BiOI}$ . También se observa que entre las terminaciones posibles la del halógeno sería la más fácil de obtener de acuerdo a los valores de energía de escisión obtenidos, siendo la tendencia coincidente con la de las energías superficiales. Estas observaciones se explicarían porque los enlaces tipo puente hidrógeno que existen entre los halógenos son más débiles y fáciles de romper que los presentes entre el O y el Bi. El estudio se completa con el estudio de las relajaciones entre capas, las cargas de los átomos y la estructura electrónica.

**Keywords:**  $\text{BiOX}$ , DFT, surfaces, photocatalysis

**Abstract** Bismuth oxyhalides ( $\text{BiOX}$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )) are ternary semiconductor compounds, which have excellent properties as photocatalyst materials.  $\text{BiOX}$  crystallize in a matlockite-like structure, with layers of  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , intercalated by a double layer of halogen atoms. The objective of this work is to evaluate, through theoretical studies, the role of the surface (001) termination in the properties of the different  $\text{BiOX}$ . The results obtained allow us to conclude that the surfaces terminated in halogen ( $X$ ) are the most stable, being the order of stability  $\text{BiOCl} > \text{BiOF} > \text{BiOBr} > \text{BiOI}$ . It is also observed that among the possible terminations, the halogen would be the easiest to obtain according to the values of cleavage energy obtained, the trend coinciding with that of the surface energies. These observations would be explained because the hydrogen bonds that exist between the halogens are weaker and easier to break than those present between O and Bi. The study is completed with the study of the relaxations between layers, the charges of the atoms and the electronic structure.

## 1 INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis, en un mundo que necesita reconvertir a formas amigables al medio ambiente la generación de energía y generar tecnología verde para la remediación de productos tóxicos entre otros desafíos, es una alternativa prometedora que amerita amplia investigación. Dentro de los semiconductores estudiados los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) son la familia de compuestos menos estudiada hasta el momento cuya investigación ha atraído la atención recientemente de la comunidad científica por evidenciarse propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas muy prometedoras (Arumugam et al., 2021). Particularmente han mostrado marcada eficiencia en la degradación de productos orgánicos en disolución acuosa, en la reducción del  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa y la reacción de evolución del  $\text{H}_2$  (Wang et al., 2021; Pan et al., 2022).

En general, las superficies de oxihaluros más simple, corresponden a estructuras  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  intercaladas por doble capa de átomos de halógeno a lo largo del eje  $c$  a través de interacciones débiles del tipo Van der Waals, que optimizan un posible clivaje en la dirección  $[001]$ . Pertenecen a la estructura tetragonal del grupo espacial  $P4/nmn$ . Poseen un centro peculiar de polarización espontánea debido a las uniones covalentes y Van der Waals asimétricamente distribuidas dentro de la estructura cristalina, lo que induce un campo eléctrico, que se puede utilizar como fuerza impulsora de corriente de electrones y los huecos para que se muevan en sentido opuesto. Debido a sus propiedades únicas, es de interés realizar un estudio exhaustivo para una mejor comprensión del sistema.

Por otro lado, es sabido que las condiciones de síntesis favorecen en el material la exposición de determinadas superficies y morfologías (Intaphong et al., 2019) lo que determina las diferentes actividades catalíticas y las propiedades del material con lo cual el estudio teórico exhaustivo de diferentes terminaciones y superficies amerita realizarse en profundidad para encontrar explicaciones a los diferentes resultados experimentales observados. Ejemplo de esto son las diferentes caracterizaciones como semiconductores tipo  $n$  o tipo  $p$  halladas en la literatura (Kwolek and Szaciłowska, 2013; Michel et al., 2011), justificación que podría hallarse en las diferentes terminaciones de los materiales utilizados en los distintos estudios.

En particular se estudia la superficie  $(001)$  por ser junto a la  $(010)$  las más estables pero a diferencia de esta última, la  $(001)$  posee mayor reactividad y generación de especies oxígeno reactivas (ROS) (Li et al., 2014). A nuestro entender, en el estudio de las superficies  $(001)$  se han considerado en la literatura, como posibles las siguientes terminaciones: en capa simple de halógeno  $\{001\}$ - $1X$ , en el óxido  $\{001\}$ - $\text{BiO}$  y en capa doble de halógeno  $\{001\}$ - $2X$  (Kong et al., 2017) o terminación en capa bimetálica  $\text{Bi-Bi}$ , en el óxido  $\text{Bi-O-Bi}$  o en  $\text{O-Bi}$  (Wu et al., 2018).

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos de estudiar las superficies estequiométricas  $\{001\}$  con las terminaciones  $\text{Bi}$ ,  $\text{O}$  y  $\text{X}$  considerando la interacción de Van der Waals. Luego de determinarse para cada halógeno la terminación más estable evaluando la correspondiente energía superficial, se comparan sus propiedades geométricas y electrónicas.

## 2 MODELOS Y DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos presentados en este trabajo se realizaron usando el paquete comercial VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*) (Kresse, 1993) enmarcado en la teoría de la funcional densidad (DFT) y considerando la polarización de espín. Las interacciones entre los electrones internos y los de valencia fueron descritas empleando los pseudopotenciales PAW (Blöchl, 1994). Para evaluar las energías de correlación e intercambio se empleó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) (Perdew, 1996). Los electrones de valencia ( $\text{O}$ :  $2s^2 2p^4$ ;  $\text{Bi}$ :  $5d^{10} 6s^2 6p^3$ ;  $\text{F}$ :  $2s^2 2p^5$ ;  $\text{Cl}$ :  $3s^2 3p^5$ ;

Br:  $4s^2 4p^5$  and I:  $5s^2 5p^5$ ) fueron expandidos en un conjunto de ondas planas con una energía de corte de 520 eV. La importancia de incluir los estados  $5d$  del semicore del Bi ha sido reportada previamente (Huang, 2008). El criterio de convergencia de energía usado en el campo auto-consistente fue de 0.1 meV y las estructuras se relajaron utilizando un algoritmo de gradiente conjugado hasta que las fuerzas de Hellmann-Feynman que actúan sobre cada átomo fueron inferiores a  $10^{-2}$  eV/Å. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red convergida de puntos  $k$  de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1977). Para dicha integración, los valores optimizados fueron de  $5 \times 5 \times 1$  puntos  $k$ .

Los BiOX presentan un empaquetamiento ordenado de cinco capas atómicas de secuencia – X-Bi-O-Bi-X- a lo largo del eje  $c$ . La doble capa de haluros ( $\text{Br}^-$ ) está conectada a través de interacciones van der Waals. Para describir correctamente estas interacciones se agrega un término ( $E_{\text{disp}}$ ) a la energía convencional de Kohn-Sham en el cálculo DFT. Este término es calculado usando el método DFT-D3 (Grimme, 2010) con el amortiguamiento de Becke-Jonson implementado en VASP (Grimme, 2011).

Los cálculos de superficie se realizaron utilizando el modelo de slab. Las superficies fueron generadas a partir de las estructuras bulk optimizadas de cada oxihaluro estudiado BiOX ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ) mediante la introducción de un vacío perpendicular a la superficie de unos 15 Å suficiente para evitar la interacción entre slabs periódicos (Figura 1). Los correspondientes parámetros obtenidos de los bulk relajados son:  $a = b = 3.936$  Å,  $c = 8.114$  Å (BiOBr);  $a = b = 3.910$  Å,  $c = 7.336$  Å (BiOCl);  $a = b = 4.002$  Å,  $c = 9.194$  Å (BiOI) y  $a = b = 3.769$  Å,  $c = 6.194$  Å (BiOF). Durante la optimización se mantuvieron fijas seis capas atómicas de la parte inferior del modelo de superficie, manteniendo la estructura bulk y se dejaron relajar el resto de las capas atómicas del modelo. En particular, para el cálculo de energía superficial, se consideraron cuatro posibles terminaciones para las caras  $\{001\}$  de los BiOX: terminada en un halógeno ( $\{001\}$ -1X), en dos halógenos ( $\{001\}$ -2X), en oxígeno ( $\{001\}$ -O) y en bismuto ( $\{001\}$ -Bi). Estos cálculos se realizaron con una mayor densidad de puntos  $k$ . Para completar el análisis, se calcularon las correspondientes cargas de Bader (Bader, 1990).

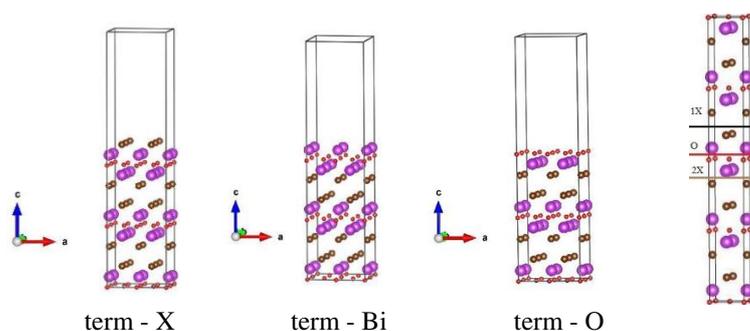


Figura 1: Modelo de slab para las diferentes terminaciones y halógenos ( $X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{F}$ ). En la última columna se indican los cortes realizados para obtener las diferentes terminaciones (1X, O, 2X) y complementos para el cálculo de energía de escisión (sección 3.1). Ref. colores: O: rojo - Bi: púrpura - X: marrón

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Cálculo de energía superficial

Para comparar la estabilidad relativa de las cuatro terminaciones posibles de las superficies, se calcularon las correspondientes energías de relajación, de escisión (*cleavage*) y superficial las cuales se resumen en la Tabla 1. La *energía de escisión* es una medida de la energía requerida para separar un cristal en dos partes con terminaciones complementarias (A y B) y se calcula como:

$$E_{esc}^{sin\ rel} = \frac{1}{4S} [E_{slab}^{sin\ rel}(A) + E_{slab}^{sin\ rel}(B) - nE_{bulk}] \quad (1)$$

donde  $E_{slab}^{sin\ rel}$  es la energía total del slab [001] sin relajar y  $E_{bulk}$  es la energía bulk por fórmula unidad en su estructura tetragonal,  $n$  es el número total de BiOX en el cristal bulk el cual es escindido en dos modelos de slab facetados con terminaciones complementarias (A y B),  $S$  representa el área de la superficie por celda unidad y  $\frac{1}{4}$  significa que en total fueron creadas cuatro superficies al cortar el cristal. A y B representan las terminaciones complementarias.

La definición de *energía de relajación* es el cambio en energía del modelo de la superficie antes y después de la optimización y se calcula como:

$$E_{rel} = \frac{1}{2S} [E_{slab}^{rel}(A) - E_{slab}^{sin\ rel}(A)] \quad (2)$$

donde  $E_{slab}^{rel}$  es la energía total del slab [001] luego de la relajación,  $E_{slab}^{sin\ rel}$  es la energía total del slab [001] sin relajar,  $S$  representa el área de la superficie por celda unidad y  $\frac{1}{2}$  significa que en total fueron creadas dos superficies al cortar el cristal. A partir de estos resultados se puede obtener la *energía superficial*, importante magnitud física que indica la estabilidad de una superficie del cristal:

$$E_{sup} = E_{esc}^{sin\ rel}(A) + E_{rel}(A) \quad (3)$$

En particular, para los cálculos de energía superficial, las diferentes terminaciones fueron generadas a partir de una supercelda  $1 \times 1 \times 4$  (Figura 1). Cada terminación generó slabs de diferente cantidad de capas atómicas donde en los casos que se tuvo que relajar las cuatro capas atómicas inferiores fueron mantenidas fijas.

terminación	$E_{sup}$ (J/m <sup>2</sup> )				$E_{esc}$ (J/m <sup>2</sup> )			
	BiOF	BiOCl	BiOBr	BiOI	BiOF	BiOCl	BiOBr	BiOI
{001}-1X	-0.196	-0.066	-0.882	-0.846	-1.366	-0.380	-0.888	-0.847
{001}-2X	0.407	0.484	-0.013	-0.158	0.443	0.489	0.085	-0.159
{001}-Bi	0.149	-0.016	0.021	-0.199	0.443	0.489	0.085	-0.159
{001}-O	1.166	0.975	0.852	0.740	1.244	1.175	0.996	0.862

Tabla 1: Energías superficiales y de escisión calculadas para las diferentes terminaciones de los distintos oxihaluros BiOX (X = Br, Cl, I, F)

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que las más estables son las terminadas con un halógeno (-1X) en el siguiente orden: BiOBr > BiOI > BiOF > BiOCl. También se observa que esta terminación es más fácil de obtener con respecto a las otras de acuerdo a los valores de energía de escisión. Vale agregar que esas energías coinciden para las terminaciones con dos halógenos (-2X) y en Bi porque una superficie es complementaria de la otra al producir el corte.

### 3.2 Relajación superficial

Con el objetivo de analizar los cambios geométricos de las superficies (001) de los diferentes BiOX se calcularon las relajaciones entre capas para las diferentes terminaciones. En particular seleccionamos en este trabajo los resultados para la terminación en un halógeno que es la más estable como se demostró en la sección anterior. Para facilitar la nomenclatura se considera la capa 1 como la superficie (externa) y se numera en orden creciente hacia el interior del slab. La

variación de la distancia entre capas adyacentes ( $\delta_{i,i+1}$ ) luego de la relajación se calcula como la diferencia entre la distancia entre los planos relajados  $i$  e  $i+1$  ( $d_{i,i+1}$ ) menos el correspondiente espaciado interplanar del bulk ( $d_{i,i+1}^0$ ) respecto a este último y multiplicado por cien para obtener el porcentaje. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

$$\delta_{i,i+1} = \frac{d_{i,i+1} - d_{i,i+1}^0}{d_{i,i+1}^0} \times 100 \quad (1)$$

	$\delta_{12}$ (%)	$\delta_{23}$ (%)	$\delta_{34}$ (%)	$\delta_{45}$ (%)	$\delta_{56}$ (%)	$\delta_{67}$ (%)	$\delta_{78}$ (%)
enlaces→	X-Bi	Bi-O	O-Bi	Bi-X	X-X	X-Bi	Bi-O
BiOF-F	-7.915	0.103	-0.119	-0.308	0.856	0.038	-0.081
BiOCl-Cl	4.489	-0.073	-0.034	0.337	-0.753	0.275	-0.006
BiOBr-Br	3.112	-0.105	0.037	-0.149	-0.244	0.170	-0.095
BiOI-I	1.344	-0.043	0.030	0.119	-0.473	0.411	0.002

Tabla 1: Cambios (dados en porcentaje) de los espaciados interplanares ( $\delta_{ij}$ ) luego de la relajación para la terminación en un halógeno para los distintos oxihaluros BiOX (X = Br, Cl, I, F)

Valores positivos indican expansión mientras que valores negativos contracción. La existencia de una estructura especial entre capas produce una especie de oscilación en las relajaciones luego de la optimización. El BiOI presenta la menor relajación de la capa superficial (1.3 %) como se ha observado también en la literatura (Kong, 2017) a diferencia del BiOF donde se observa la mayor relajación (-7.9 %) producto también de la diferencia de radio iónico. Se destaca las relajaciones casi despreciables entre las capas de Bi y O motivo por lo cual varios autores consideran esta capa como Bi-O.

### 3.3 Estructura electrónica: densidad de estados y cargas

Las correspondientes densidades de estados totales (DOS) y locales (LDOS) son mostradas en la Figura 2. La banda de valencia está conformada principalmente por los orbitales O-2p, X- $np$  ( $n = 2,3,4,5$  para F, Cl, Br, I respectivamente) y minoritariamente por los orbitales Bi-6s. Por su parte la banda de conducción se forma principalmente por los orbitales Bi-6p y menor contribución de los átomos de halógenos y oxígenos. Se observa una hibridización entre los orbitales de los Bi (línea púrpura) y de los O (línea roja).

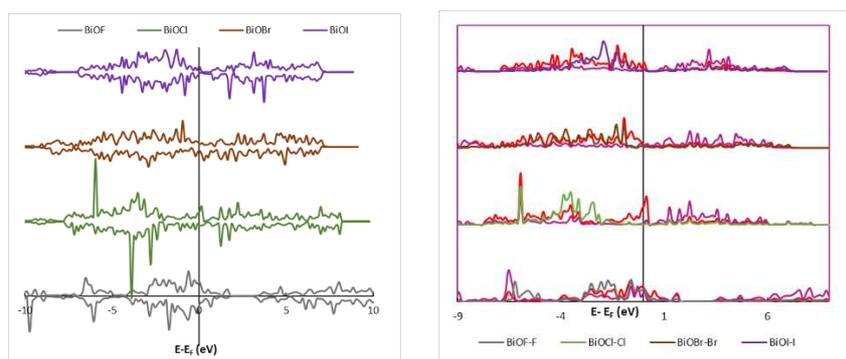


Figura 2: Densidades de estados totales (izquierda) y locales (derecha). Por simplicidad se muestra la contribución mayoritaria o *up*: O: rojo - Bi: púrpura - F: gris - Cl: verde - Br: marrón - I: violeta

A partir de las electronegatividades de los diferentes átomos obtenidas de tablas (4 (F), 3.15 (Cl), 2.85 (Br), 2.65 (I), 1.90 (Bi), 3.50 (O)) puede concluirse que el enlace Bi-O da un porcentaje de ionicidad de aproximadamente el 47%, mientras que los enlaces Bi-X dan valores de 67% (F), 32% (Cl), 20% (Br) y 13% (I). Por otro lado, a partir del análisis de Bader se puede

concluir que cuánto más negativa es la carga del halógeno (en coincidencia con los valores de electronegatividad), mayor es la carga positiva del Bi enlazado (Figura 3). El respectivo enlace X-Bi tiene mayor porcentaje de ionicidad en el siguiente orden  $F > Cl > Br > I$ . Cuando el halógeno no es tan electronegativo, el correspondiente oxígeno compite por los electrones del Bi adquiriendo en general una mayor carga negativa; esto se traduce en una menor polarizabilidad de dichos enlaces.

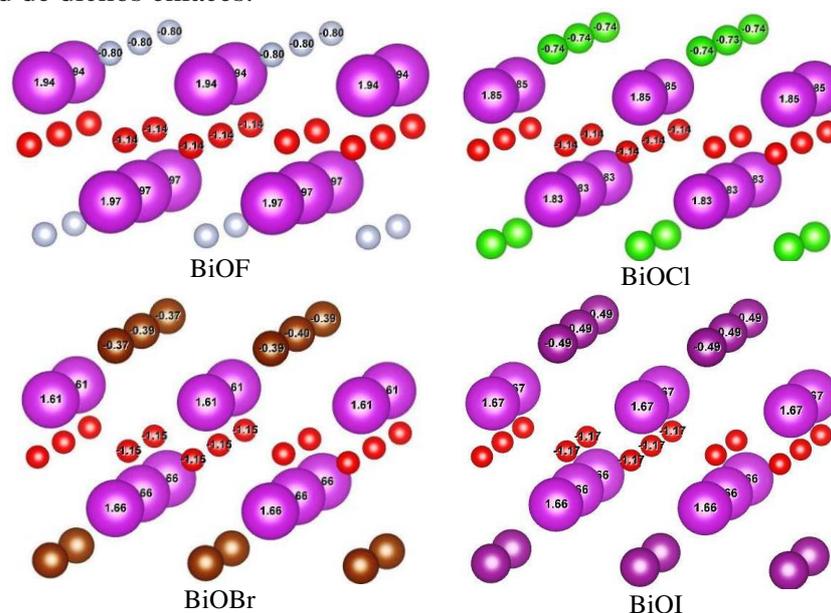


Figura 3. Cargas de Bader indicadas en la capa superficial X-Bi-O-Bi-X

#### 4 CONCLUSIONES

Las propiedades geométricas y electrónicas para la superficie (001) de los cuatro oxihaluros han sido estudiada empleando cálculos de primeros principios incluyendo polarización de espín e interacción Van der Waals. Los resultados de relajación indican que el BiOI presenta la menor relajación de la capa superficial a diferencia del BiOF donde se observa la mayor relajación y que las relajaciones entre las capas Bi y O son casi despreciables.

#### REFERENCIAS

- Arumugam M., Natarajan T. S., Saelee T., Praserthdam S., Ashokkumar M. and Praserthdam P. Recent developments on bismuth oxyhalides (BiOX; X = Cl, Br, I) based ternary nanocomposite photocatalysts for environmental applications. *Chemosphere* 282: 131054, 2021.
- Bader R. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. *Oxford University Press, New York*. 1990
- Blöchl PE. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50: 17953, 1994.
- Grimme S, Antony J., Ehrlich S. and Krieg S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal Chemical Physics*, 2010.
- Grimme S., Ehrlich S. and Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal Computational Chemistry*, 2011. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>
- Huang W. L. and Zhu Q. Electronic structures of relaxed BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts. *Computational Materials Science*, 43: 1101–1108, 2008.

- Intaphong P., Phuruangrat A., K. Karthik, Phattranit D., Thongtem T. and Thongtem S. Effect of pH on Phase, Morphology and Photocatalytic Properties of BiOBr Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01259-0>
- Kong T., Wei X., Zhu G., and Huang Y. First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of BiOI {001} Surface. *Journal of Materials Science*, 2017. doi 10.1007/s10853-017-0803-5
- Kresse G. and Hafner J. Ab. initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* 47, 1, 1993.
- Kwolek P. and Szaciłowski K. Photoelectrochemistry of n-type bismuth oxyiodide. *Electrochimica Acta* 104: 448– 453, 2013.
- Li J., Yu Y., Zhang L., Bismuth oxyhalide nanomaterials: layered structures meet photocatalysis, *Nanoscale*, 6: 847, 2014.
- Michel C. R., López Contreras N. L, Martínez-Preciado A H. Gas sensing properties of nanostructured bismuth oxychloride. *Sensors and Actuators B*, 160: 271– 277, 2011.
- Monkhorst H. J. and Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, vol. 16: 4, 1977.
- Pan H., Feng L., Liu P., Zheng X., Zhang X., Asymmetric surfaces endow Janus bismuth oxyhalides with enhanced electronic and catalytic properties for the hydrogen evolution reaction, *Journal of Colloid and Interface Science*, 617: 204-213, 2022.
- Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- Wu S., Sun W., Sun J., Hood Z. D., Yang S., Sun L., Kent P. R.C. and Chisholm M. F. Surface reorganization leads to enhanced photocatalytic activity in defective BiOCl. *Chemistry of Materials*, 30: 5128–5136, 2018.
- Wang L., Wang L., Du Y., Xu X., Dou S. X. Progress and perspectives of bismuth oxyhalides in catalytic applications, *Materials Today Physics*, 16: 100294, 2021.