

# Estudio teórico de la influencia de las vacancias de halógeno en las propiedades del oxioduro de bismuto

## Theoretical study of the influence of halogen vacancies on the properties of bismuth oxyiodide

Presentación: xx/10/2024

### Adrián A. Jiménez G.

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur  
IFISUR (UNS-CONICET)  
[adrian.gandica@uns.edu.ar](mailto:adrian.gandica@uns.edu.ar)

### Cecilia I.N. Morgade

Universidad Tecnológica Nacional, FRBB  
Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur  
IFISUR (UNS-CONICET)  
[cmorgade@frbb.utn.edu.ar](mailto:cmorgade@frbb.utn.edu.ar)

### Sergio Shinca Vanini

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur  
[sergio.schinca@uns.edu.ar](mailto:sergio.schinca@uns.edu.ar)

### Gabriela F. Cabeza

Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur  
IFISUR (UNS-CONICET)  
[gcabeza@uns.edu.ar](mailto:gcabeza@uns.edu.ar)

### Resumen

Los oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$ , X: haluro) son un eficiente grupo de fotocatalizadores que alcanzan la degradación de poluentes orgánicos en agua y poseen además propiedades bactericidas. En particular el oxioduro de bismuto ( $\text{BiOI}$ ) resulta activable bajo radiación solar, por el menor ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) que presenta. Experimentalmente se pueden obtener diferentes estructuras y concentraciones de vacancias variando el procedimiento de síntesis lo que permite tunear el ancho de banda prohibida. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos a partir de cálculos empleando el paquete comercial VASP basado en la Teoría de la Densidad Funcional e incluyendo fuerzas de Van der Waals. Los sistemas modelados  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$  y  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  corresponden a los reportados experimentalmente. Podemos concluir que la baja en concentraciones de yodo se refleja en incrementos de anchos de banda prohibida y corrimientos a menores longitudes de onda. En resumen, el impacto de los cambios de concentración de yodo se refleja directamente en las propiedades optoelectrónicas de estos sistemas.

Palabras clave:  $\text{BiOI}$ , DFT, Propiedades, Vacancias

### Abstract

Bismuth oxyhalides ( $\text{BiOX}$ , X: halide) are an efficient group of photocatalysts that achieve the degradation of organic pollutants in water and also possess bactericidal properties. In particular, bismuth oxyiodide  $\text{BiOI}$  can be activated under solar radiation due to its smaller band gap ( $E_g$ ). Experimentally, different structures and vacancy concentrations can be obtained by varying the synthesis procedure, allowing for tuning of the band gap. In this work, we present results obtained from calculations using the commercial VASP package based on Density Functional

Theory and including Van der Waals forces. The modeled systems  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{O}_5\text{I}_2$ , and  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  correspond to those reported experimentally. We can conclude that a decrease in iodine concentration results in increased band gaps and shifts to shorter wavelengths. In summary, the impact of iodine concentration changes is directly reflected in the optoelectronic properties of these systems.

Keywords: BiOI, DFT, Properties, Vacancies

## Introducción

Los materiales semiconductores basados en oxihaluros de bismuto ( $\text{BiOX}$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  o  $\text{I}$ ) han llamado la atención de numerosos grupos de investigación en el campo de la fotocatalisis ambiental. Su aplicación abarca desde la eliminación de contaminantes en agua, hasta la generación de combustibles (Jin et al., 2017) y la producción de productos químicos valiosos como la evolución de reacción del  $\text{H}_2$  y la absorción de nitrógeno (Di et al., 2017).

Dentro del mundo de la fotocatalisis, se han buscado soluciones medioambientalmente sustentables, tanto para problemas de generación de energía, como para degradación de contaminantes en agua. Así, la fotocatalisis se destaca como una tecnología prometedora debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas. A partir de estos resultados podemos formular como hipótesis de trabajo que los fotocatalizadores  $\text{BiOX}$  son excelentes candidatos para ser empleados como remediadores ambientales, tanto de aire como de agua.

El *band gap* o ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de los oxioduros de bismuto puede modificarse variando las proporciones de yodo (I). Por ejemplo, el valor se amplía de 1.8 eV a 3.2 eV a medida que la relación de vacancias de I aumenta, lo que favorece los procesos de oxidación impulsados por esas mismas vacancias. Este ajuste en las propiedades puede lograrse controlando los parámetros de síntesis, las cuales impactan directamente en la estructura electrónica del material y su eficiencia fotocatalítica (Wang et al., 2021; Pan et al., 2022).

El objetivo de este trabajo es comprender a través del estudio de modelos teóricos, cómo estas vacancias afectan la banda de energía, la estabilidad estructural y el comportamiento fotocatalítico del material. Los resultados obtenidos se comparan con datos experimentales previos sobre la síntesis de los mismos como  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  y  $\text{Bi}_7\text{O}_9\text{I}_3$ . En este contexto, se presentan los resultados de las simulaciones de bulk para los oxioduros de bismuto con vacancias en varias proporciones, abordando los cambios en las propiedades electrónicas y la estabilidad estructural. Este estudio teórico ofrece una perspectiva más profunda del comportamiento de estos materiales, proporcionando un marco sólido para futuras investigaciones experimentales que busquen mejorar su eficiencia fotocatalítica y su integración en aplicaciones tecnológicas.

## Desarrollo

### Detalles computacionales y estructuras

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 descriptas 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 ( $\text{O}: 2s^2 2p^4$ ;  $\text{Bi}: 5d^{10} 6s^2 6p^3$ ;  $\text{I}: 5s^2 5p^5$ ) 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. La integración en la zona de Brillouin se realizó empleando una red convergida de puntos  $k$  de Monkhorst-Pack (Monkhorst, 1976). Para dicha integración, los valores optimizados fueron de  $5 \times 5 \times 5$  puntos  $k$ .

La red cristalina puede ser considerada como capas alternadas de  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  y capas dobles de Iodo a lo largo de la dirección  $[001]$ . La doble capa de (I<sup>-</sup>) está conectada a través de interacciones van der Waals. Para describir correctamente estas interacciones se agrega un término (Edisp) a la energía convencional de Kohn-Sham en el cálculo DFT. Este término es calculado usando el método DFT-D3 con el amortiguamiento de Becke-Jonson implementado en

VASP (Grimme, 2011).

Para modelar distintas concentraciones de vacancias se emplearon superceldas  $2 \times 2 \times 2$  con diferentes cantidades de átomos: BiOI (48 át), Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub> (38 át), Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> (33 át) y Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I (26 át) como se ilustra en la Fig.1.

Durante la optimización se relajaron todas las posiciones atómicas. Los correspondientes parámetros obtenidos de los bulk relajados se resumen en la Tabla 1. La estructura tetragonal inicial se transforma en monoclinica.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
BiOI	3.992 (3.984 <sup>#</sup> )	3.992	9.151 (9.128 <sup>#</sup> )	90	90	90
Bi <sub>7</sub> O <sub>9</sub> I <sub>3</sub>	4.031	4.006	7.256	73.8	107.0	89.9
Bi <sub>4</sub> O <sub>5</sub> I <sub>2</sub>	3.924	4.054	6.975	99.6	100.7	90.6
Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I	3.960	3.782	4.903	82.2	110.5	91.7

Tabla 1: Parámetros de celda optimizados (a, b y c) y ángulos entre los ejes **b** y **c** ( $\alpha$ ), **a** y **c** ( $\beta$ ), **a** y **b** ( $\gamma$ ) indicados en la Fig. 1. En cursiva se presentan valores experimentales (<sup>#</sup>Bannister, 1935)

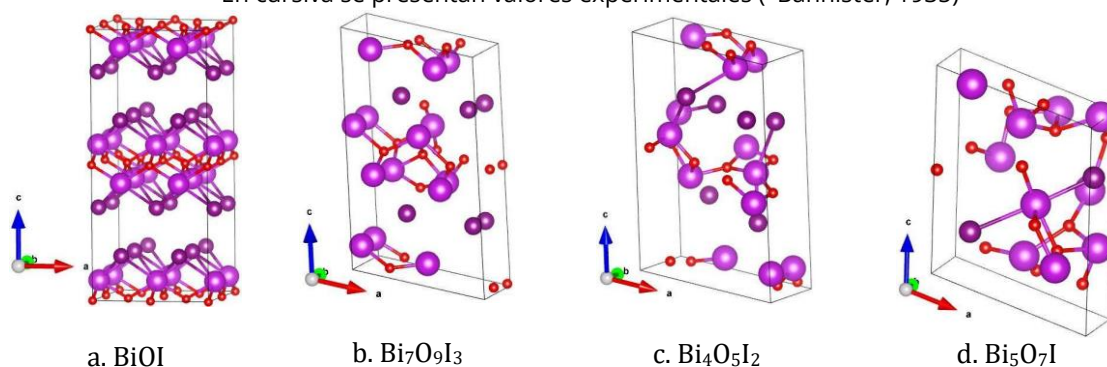


Figura 1: Celdas obtenidas luego de la optimización. Es evidente la transformación de la celda tetragonal a una monoclinica.

O (rojo), Bi (fucsia), I (violeta)

## Resultados obtenidos

Una vez optimizada la estructura, se procede al cálculo de las energías de los estados electrónicos del sistema. Este cálculo genera los niveles de energía correspondientes a los diferentes estados de los electrones, que están relacionados con las bandas de valencia y conducción. En la Fig. 2 se presentan las densidades de estados (DOS) totales obtenidas y las correspondientes a cada átomo lo que permite analizar la presencia de un band gap (si el sistema es un semiconductor o aislante), la posición del nivel de Fermi y otros detalles sobre las propiedades electrónicas del material. En particular, la banda de conducción del BiOI está principalmente dominada por los estados Bi 6*p* y la banda de valencia está determinada por los orbitales Bi 6*s*, O 2*p* e I 5*p*. Los estados Bi 6*s* se ubican principalmente en la base de la banda de valencia (BV) pero adicionalmente provee una pequeña contribución hacia el tope de la BV. La formación del Eg en el BiOI se debe a la interacción entre los orbitales de los átomos de B, O e I, que da lugar a una separación energética entre la BV y la BC, influenciada además por los efectos relativistas del bismuto. De acuerdo a los cálculos, los valores de Eg son 1.60 eV, 1.96 eV, 2.04 eV y 2.27 eV para BiOI, Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>, Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> y Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I respectivamente. El valor obtenido para el caso estequiométrico se compara con el calculado por Zhao (Zhao, 2012) de 1.59 eV y el experimental de 1.77 eV previamente reportado (Zhang, 2008). A medida que crece la deficiencia de átomos de iodo Eg se incrementa. Esta misma tendencia ha sido reportada en trabajos experimentales donde se reportaron valores de 2.4 eV (Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub>) (Keller et al, 2002) y 3.0 eV (Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I) (Drisya et al, 2022). Generalmente el BiOI se forma a bajas temperaturas mientras que la aparición de vacancias sucede a mayores temperaturas consecuencia de la evaporación del iodo.

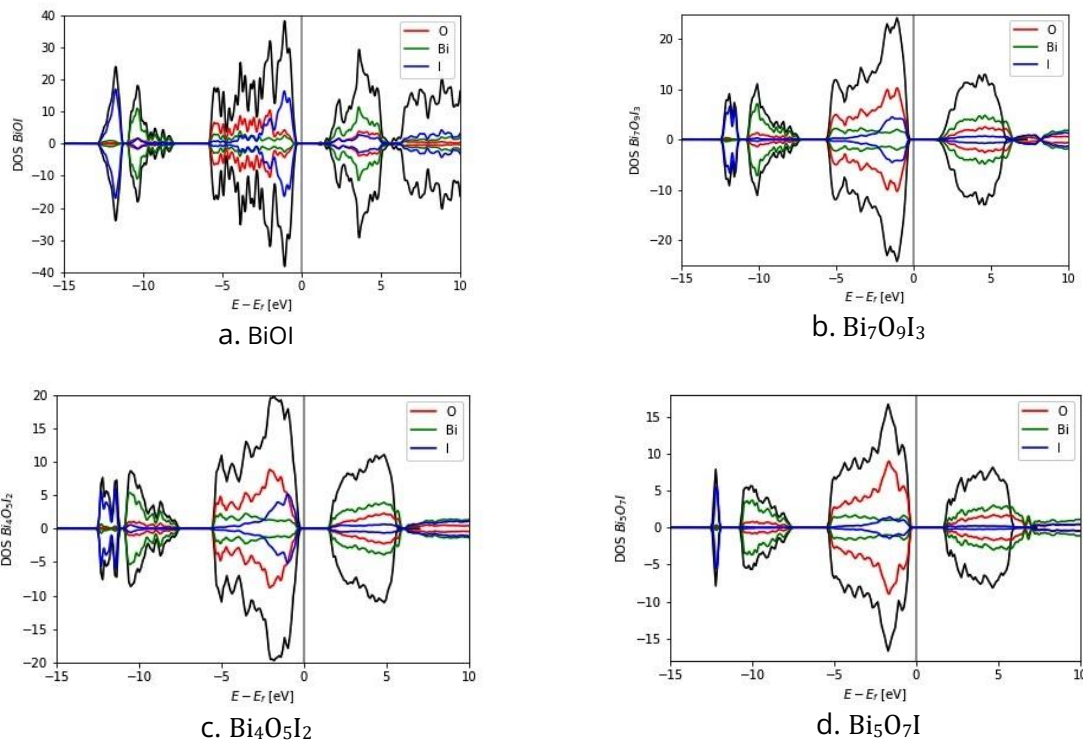


Figura 2: Densidades de estado totales (curva negra) y locales para cada uno de los sistemas estudiados: a. BiOI

Si se compara los valores obtenidos para  $E_g$  respecto a los experimentales se observa que estos últimos son mayores. Vale aclarar que en algunos trabajos se habla generalmente de ancho de banda prohibido sin mencionar la diferencia entre el band gap óptico y el band gap electrónico. La principal diferencia radica en cómo se mide y qué fenómenos específicos están involucrados. El band gap electrónico (ver Fig. 2) representa la cantidad mínima de energía que se debe suministrar a un electrón para que pueda pasar de un estado ligado en la banda de valencia a un estado libre en la banda de conducción. El método tradicional para determinar el band gap óptico es el método de Tauc (Tauc et al, 1966) o similares que se basa en la relación entre la absorción óptica ( $\alpha$ ) medida con un espectrofotómetro y la energía de los fotones incidentes en un material ( $h\nu$ ). Según este método, en la región de banda prohibida, el gráfico de la raíz cuadrada de la absorción óptica frente a la energía debe ser lineal y al extrapolar la línea de regresión lineal hasta el eje de la energía, se puede determinar de manera indirecta el valor del gap de energía. Como es sabido los BiOX son cristales semiconductores y la absorción óptica cercano al borde de banda está determinado por la ecuación de Tauc.

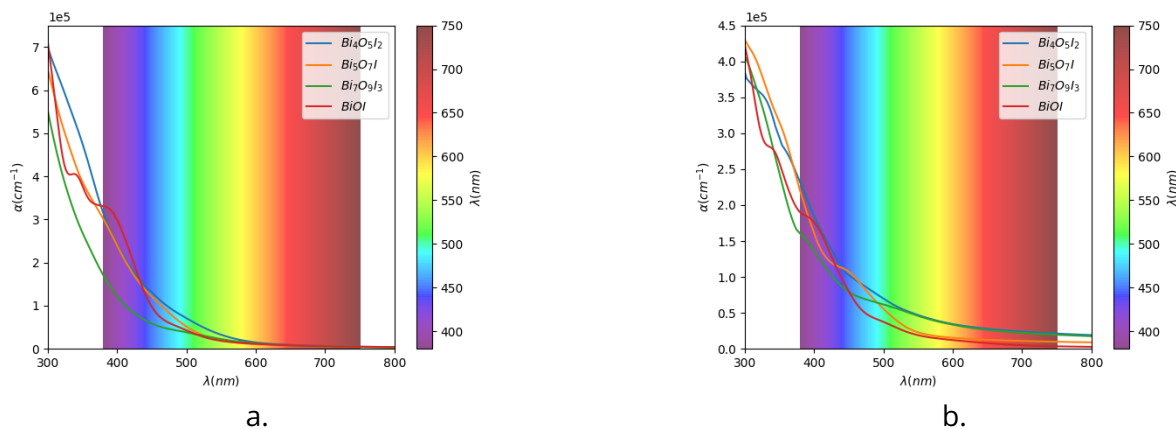


Figura 3: Coeficiente de absorción  $\alpha$  en la dirección [001] o componente  $\alpha_{zz}$  (a) y el valor promedio (b) obtenido a partir de los cálculos de propiedades ópticas.

Según la ecuación de Tauc, la energía del fotón ( $h\nu$ ) está relacionada con la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) óptica de un semiconductor mediante la siguiente relación (1):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

donde  $\alpha$  y  $A$  son el coeficiente de absorción y la constante dependiente de la transición óptica del material bajo investigación,  $h\nu$  es la energía del fotón y  $E_g$  es la energía de la banda prohibida del material. El exponente “n” indica la naturaleza de transición óptica en el semiconductor. Es importante mencionar que a partir de la estructura cristalina optimizada pueden computarse las propiedades ópticas en un rango de energía de fotón de 0-40 eV. A partir de los valores teóricos de la función dieléctrica obtenidos en función de la frecuencia se puede determinar por ejemplo el coeficiente  $\alpha$  como ha sido ya estudiado por nuestro grupo (Morgade, 2022). En el caso de BiOI la transición óptica es indirecta y el valor permitido de n es 2 (Drisya et al, 2022). Los bordes de absorción se pueden observar a partir de la Fig. 3b. En el caso del BiOI ocurre a 630 nm consistente con el color rojo del oxyoduro y al valor experimental de 628 nm (Zhao, 2012). A medida que decrece la concentración de iodo el borde se corre a menores longitudes de onda. La energía de la banda prohibida óptica se puede estimar extrapolando la porción lineal cerca del inicio en la gráfica como se observa en la Fig. 4.

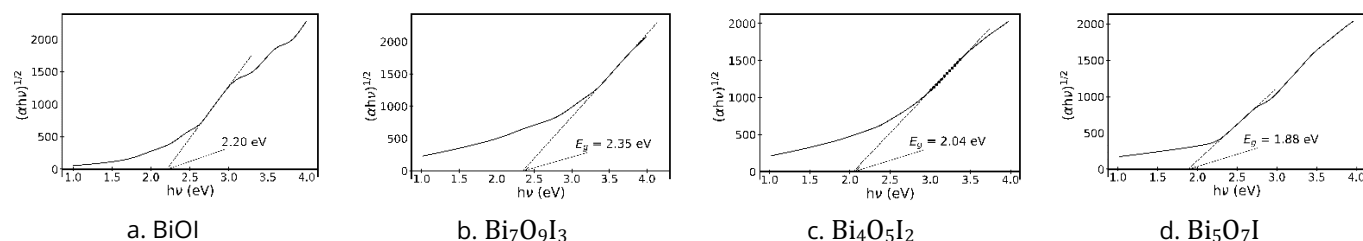


Figura 4: Gráficas de Tauc obtenidas a partir del cálculo del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en función de la frecuencia.

## Conclusiones

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos al modelar el BiOI y los sistemas con diferentes concentraciones de iodo, en particular sus propiedades. Estructuralmente se observan grandes cambios estructurales pasando de un sistema tetragonal a uno monoclínico. Esto trae aparejado las diferencias en su estructura electrónica y consecuentemente en sus propiedades ópticas. El BiOI absorbe en el espectro visible a altas longitudes de onda lo que explica su color rojo intenso. La disminución de las concentraciones de iodo (producto de un incremento de temperatura que puede producir su evaporación) se refleja en incrementos de anchos de banda prohibida ( $E_g$ ) y corrimientos a menores longitudes de onda. Esas variaciones hacen a este sistema interesante para tunear los  $E_g$  modificando la preparación de muestras.

## Agradecimientos

Los investigadores agradecen el apoyo de esta investigación mediante los proyectos de la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Bahía Blanca (UTN FRBB/UTN7758) y Universidad Nacional del Sur (UNS/PGI: 24/F081)

## Referencias

- Bannister M.H.F.A. (1935). The crystal-structure of the bismuth oxyhalides. Mineral. Mag. 24, 49-58. doi:10.1180/minmag.1935.024.149.01
- Blöchl P. E. (1994) Projector augmented-wave method. Physical Review B, 50: 17953. doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953
- Di J., Xia J., Li H., Guo S., Dai S. (2017). Bismuth oxyhalide layered materials for energy and environmental applications, Nano Energy 41, 172–192. doi:10.1016/j.nanoen.2017.09.008.



- Drisy K.T., Cortés-Lagunes S., Garduño-Jiménez A., Mohan R.N., Pineda-Aguilar N., Mera A. C., Zanella R., Durán-Álvarez J. C. (2022). The photocatalytic degradation of oxytetracycline using 2D and 3D Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I and BiOCl under visible light irradiation – Optimization of the reaction parameters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 108495. doi:10.1016/j.jece.2022.108495
- Grimme S., Ehrlich S. and Goerigk L (2011). Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal Computational Chemistry*, 32 1456-1465. doi:10.1002/jcc.21759
- Huang W. L. and Zhu Q. (2008) Electronic structures of relaxed BiOX (X = F, Cl, Br, I) photocatalysts. *Computational Materials Science*, 43: 1101–1108. doi:10.1016/j.commatsci.2008.03.005
- Jin X., Ye L., Xie H., Chen G. (2017). Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 349 84–101. doi: 10.1016/j.ccr.2017.08.010.
- Keller E., Krämer I. V., Schmidt M., and Oppermann H (2002). The crystal structure of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>I<sub>2</sub> and its relation to the structure of Bi<sub>4</sub>O<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>, *Z. Kristallogr.* 217 256–264. doi:10.1524/zkri.217.6.256.22811
- Kresse G. and Hafner J. (1993). Ab. initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* 47, 558. doi: 10.1103/PhysRevB.47.558
- Morgade C. I. N., Schvval A. B., Fuente S. A., Durán Álvarez J. C., Buono C., Desimone P. M., Aldao C. M., Cabeza G. F. (2022). Synthesis and theoretical-experimental characterization of BiOBr: The role of oxygen and halide vacancies on the optoelectric properties of this bismuth oxyhalide, *Topics in Catalysis*, 65, 824-838. doi:10.1007/s11244-022-01604-7
- Pan H., Feng L., Liu P., Zheng X., Zhang X. (2022). 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. doi:10.1016/j.jcis.2022.03.009
- Perdew J. P., Burke K. and Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* 77, 3865. doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865
- Monkhorst H. J. and Pack J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188. doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi* 15 (2) 627–637. doi: 10.1002/pssb.19660150224
- Wang L., Wang L., Du Y., Xu X., Dou S. X. (2021). Progress and perspectives of bismuth oxyhalides in catalytic applications. *Materials Today Physics*, 16: 100294. doi: 10.1016/j.mtphys.2020.100294
- Zhang Xi, Ai Zhihui, Jia Falong, Lizhi Zhang (2008). Generalized One-Pot Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X = Cl, Br, I) Nanoplate Microspheres. *J. Phys. Chem. C* 112, 747-753. doi: 10.1021/jp077471t
- Zhao LJ, Zhang XC, Fan CM et al. (2012). First-principles study on the structural, electronic and optical properties of BiOX (X = Cl, Br, I) crystals. *Phys B* 407, 3364–3370. doi: 10.1016/j.physb.2012.04.039