

BiOCl{001}表面原子与电子结构的第一性原理研究*

李国旗¹⁾ 张小超¹⁾ 丁光月¹⁾ 樊彩梅^{1)†} 梁镇海¹⁾ 韩培德²⁾

1) (太原理工大学化学化工学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2013年1月15日收到; 2013年3月3日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 BiOCl{001}的三种不同终端面 ({001}-1Cl, {001}-BiO 和 {001}-2Cl) 的表面弛豫、能带结构、电子态密度和表面能. 计算结果表明: {001}-1Cl, {001}-BiO 和 {001}-2Cl 表面均发生明显弛豫, 而在双 Cl 原子层处的层间距变化较大, 但未出现振荡弛豫现象, 其中 {001}-1Cl 表面弛豫较小. 与体相 BiOCl 电子结构相比, BiOCl{001}面具有较窄的带隙宽度, 并呈现较强局域性: 对于 {001}-BiO 表面, 其导带与价带均往低能方向发生较大移动, 并且在导带底部出现表面态; 而 {001}-2Cl 表面的表面态主要出现在价带顶; {001}-1Cl 表面的带隙中则无表面态产生; 表面态的出现导致 {001}-BiO 面和 {001}-2Cl 面带隙明显减小. BiOCl{001}三种终端面的表面能分析结果表明, {001}-1Cl 表面的表面能最小 ($0.09206 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$), 结构最稳定, 而 {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面的表面能分别为 2.392 和 $2.461 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. 理论预测 {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面具有较高的活性, 但在 BiOCl 晶体生长过程中不易暴露. 本文计算结果为实验获得 BiOCl 高活性面 {001}给予了基础理论解释, 进一步为 BiOCl 新型光催化材料的应用研究提供理论指导.

关键词: BiOCl{001}表面, 表面弛豫, 表面能, 第一性原理

PACS: 73.20.At, 71.15.Mb, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.62.127301

1 引言

BiOCl 作为一种宽禁带半导体化合物, 目前已广泛应用于光致发光材料^[1]、铁电材料^[2,3]、颜料^[4]、化妆品合成^[5]和光催化材料^[6]等领域. 由于 BiOCl 本身具有独特的层状结构和适宜的禁带宽度而展示出非常优异的光催化性能, 其较高的稳定性和无毒等优良特征决定其在光催化领域中具有很大的应用前景^[7]. 近年来, BiOCl 作为一种新型的半导体光催化材料已经引起了国内外的广泛关注^[8-10].

晶体表面与晶体体相的原子结构和电子结构普遍存在差异, 进而产生不同的物理化学性质, 并且晶体的表面特性通常在表现晶体自身的物理化学性能方面起到至关重要的作用^[11]. 光催化剂的表面是进行光催化反应的主要场所, 其表面上的一些微观缺陷会影响表面电子的运输. 另外, 表面态

常常存在于半导体功能材料的外表面, 尤其纳米材料存在高密度的各类表面态, 其表面态在光电催化过程中可通过捕获光生电荷起到分离光生电子-空穴和实现光电活性的窗口作用^[12]. 目前关于光催化剂晶体表面性质的实验与理论研究已有较多报道^[13-16]. 众所周知, BiOCl 作为新型光催化材料成为该研究领域近几年的热点之一, 其晶体结构是沿 *c* 轴方向的双 Cl⁻ 离子层和 [Bi₂O₂]²⁺ 层交错排列而成的层状结构, 且双层排列的 Cl 原子层之间由 Cl 原子通过较弱的范德华键结合, 容易导致晶体在 [001] 方向上发生解离^[17]. 最近, 相继报道了对 BiOCl{001}晶面的光催化性能研究^[18-21]. 例如, Ye 等^[18]通过水解 Bi_n(Tu)_xCl_{3n} 合成 BiOCl 纳米片, 研究结果发现 BiOCl{001}晶面上的氧空位缺陷促使其表现出优异的光催化性能; Wang 等^[19]用一种简易的热氧化法制备出纳米片网状 BiOCl 光催化剂, 其暴露较大比例的 {001}面, 在降解罗

* 国家自然科学基金(批准号: 21176168)、山西省国际合作项目(批准号: 2012081017)和太原市科技项目(批准号: 120123)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fancm@163.com

丹明 B (Rh B) 时表现出优于商品化 $\text{TiO}_2(\text{P}25)$ 和纳米纤维状 BiOCl 的光催化活性; Jiang 等^[20] 利用水热法合成暴露 {001}面和{010}面的 BiOCl 单晶纳米片, 并从表面原子结构与内部电场作用两方面解释了 $\text{BiOCl}\{001\}$ 面的光催化性能优于{010}晶面的原因. 从实验的宏观现象可知, $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面结构的存在对 BiOCl 半导体光催化性能具有重要的影响. 然而, $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面的相关微观理论研究仍十分模糊. 因此, 研究 $\text{BiOCl}\{001\}$ 面的表面原子和电子结构具有重要的现实意义和应用价值. 最近, Zhang 等^[21] 运用第一性原理研究方法对 BiOX ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 体系的 {001}、{110}和 {010}晶面的能带结构及其相关电子有效质量和表面氧空位缺陷进行了研究, 着重分析了 BiOF 的能带结构、电子态密度和表面态, 但 $\text{BiOCl}\{001\}$ 面的相关电子性质并未进行详细探讨与研究.

为此, 本文基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 重点讨论 $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面的原子弛豫、能带结构、电子性质和表面稳定性, 以期进一步了解 $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面的电子性质, 明确 $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面结构在光催化过程中的作用机制.

2 理论与计算方法

2.1 理论方法

本文所有计算均采用基于 DFT 平面波超软赝势方法, 运用 Materials Studio 计算软件中的 CASTEP^[22](Cambridge sequential total energy pack-

age) 模块进行计算与分析. 原子的价电子组成选取为 $\text{Bi } 6s^2 6p^3$, $\text{O } 2s^2 2p^4$, $\text{Cl } 3s^2 3p^5$. 计算时采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[23]. 计算过程中, 选取平面波截断能 $E_{\text{cut}} = 340 \text{ eV}$, 用 Monkhorst-Pack 形式^[24] 的高对称特殊 K 点方法对布里渊区进行积分, K 点网格对于体相计算采用 $6 \times 6 \times 3$, 表面模型计算采用 $3 \times 3 \times 1$. 在自洽场运算中, 应用 Pulay 密度混合法^[25], 设置自洽精度为每原子 $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$. 同时几何优化时采用 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 算法^[26], 总能量收敛为每原子 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$, 原子平均受力小于 0.3 eV/nm , 最大位移为 $2 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 最大应力为 0.05 GPa .

2.2 计算模型

BiOCl 晶体属四方晶系, 空间群为 $P4/nmm$, 晶格常数为^[27] $a = b = 3.890 \text{ \AA}$, $c = 7.370 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. BiOCl 晶体结构沿 c 轴方向, 由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ 层与 Cl 原子层交错排列形成的层状正方氟氯铅矿 (PbFCl) 结构, 其晶体结构模型如图 1(a) 所示. 在原胞的基础上根据表面原子和终止方式的不同, 理想的 $\text{BiOCl}\{001\}$ 表面存在三种不同形式的表面构型. 为了方便区分, 在此定义模型 I, 表面终止原子为单层 Cl , 即为 $\{001\}$ -1Cl 表面, 共有 9 个原子层; II, 表面终止原子为 BiO , 即为 $\{001\}$ -BiO 表面, 共有 10 个原子层; III, 表面终止原子为双层 Cl , 即为 $\{001\}$ -2Cl 表面, 共有 11 个原子层. 为了消除上下

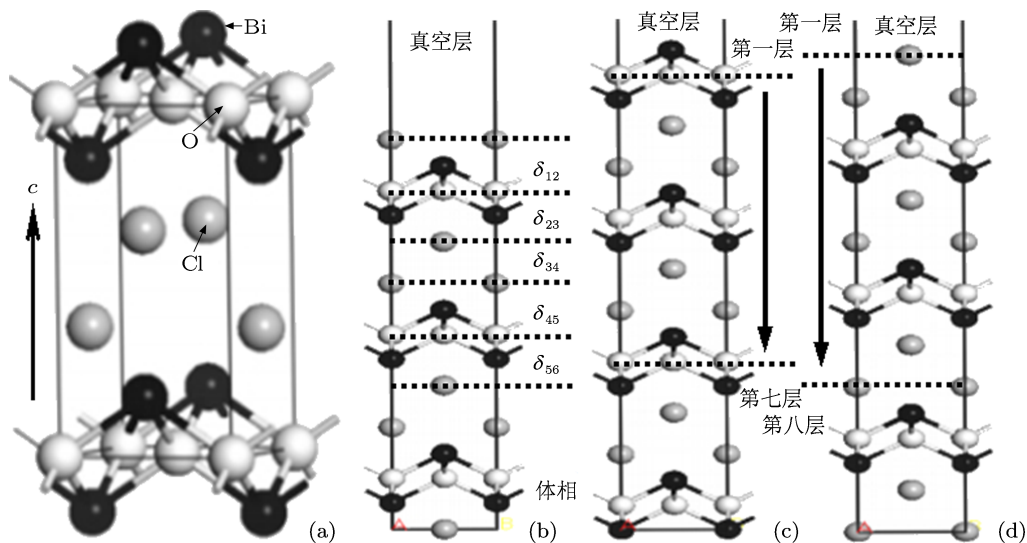


图 1 (a) BiOCl 原胞结构模型; {001}面结构模型 (b) $\{001\}$ -1Cl; (c) $\{001\}$ -BiO; (d) $\{001\}$ -2Cl

两个表面的相互作用, 建立三种 $\{001\}$ 表面的真空层, 均沿 c 轴方向且厚度为 15 \AA , $\{001\}$ -1Cl, $\{001\}$ -BiO, $\{001\}$ -2Cl 表面的结构模型分别见图 1(b)—(d). 计算过程中将表面模型底部的三层原子固定, 让其保持 BiOCl 体相结构, 允许模型中其余原子层自由弛豫.

3 计算结果与讨论

3.1 BiOCl 体相结构

为了更好地比较体相结构与表面结构性质的差异, 我们首先对 BiOCl 体相结构进行了几何结构优化, 其优化后的晶格参数为 $a = b = 3.889 \text{ \AA}$, $c = 7.852 \text{ \AA}$, 与实验值 $a = b = 3.890 \text{ \AA}$, $c = 7.370 \text{ \AA}$ ^[27] 相比, 计算的最大误差为 6.5%, 较好地符合计算精度的需要, 表明采用的计算方法是合理可靠的.

BiOCl 体相晶体沿布里渊区高对称方向的能带结构如图 2 所示, 其中虚线代表费米能级. 从能带结构图中可以看出, BiOCl 体相晶体的价带最高点与导带最低点位于布里渊区的不同 K 点, 说明体相 BiOCl 属间接带隙半导体, 其禁带宽度 $E_g = 2.64 \text{ eV}$, 与报道的理论值一致^[28–30], 较实验值 $E_g = 3.3–3.5 \text{ eV}$ 偏低, 这与 GGA 带隙计算值普遍偏低有关^[31]. 但作为一种有效的科学近似方法, 计算的相对值并不会对定性分析 BiOCl 体相与表面电子结构的区别带来影响.

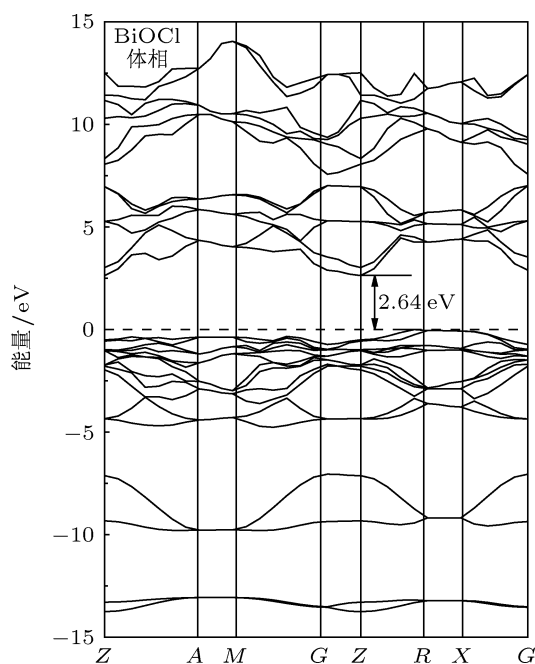


图2 BiOCl 体相的能带结构

为了进一步分析 BiOCl 体相的电子结构, 本文对 BiOCl 的电子态密度进行了计算, BiOCl 的总态密度和原子 Bi, O, Cl 的分波态密度如图 3 所示. 由图 3 可知, BiOCl 价带可分为三部分: $-14.34–-12.31 \text{ eV}$; $-10.51–-6.44 \text{ eV}$; $-5.37–0 \text{ eV}$. 结合原子的分波态密度可知, 最高的价带部分 ($-5.37–0 \text{ eV}$) 主要由 O 2p 和 Cl 3p 态电子决定, 且 Bi 6s 和 Bi 6p 态电子均有较小的贡献; 其他两价带区 ($-10.51–-6.44 \text{ eV}$ 和 $-14.34–-12.31 \text{ eV}$) 分别是由 Bi 6s 和 Cl 3s 态电子贡献, 但两者都具有较强的局域性且远离费米能级, 与其他价带间的相互作用较弱, 故在此不做分析讨论. 导带态密度能量范围为 $2.64–14.18 \text{ eV}$, 其中下导带部分 ($2.64–7.59 \text{ eV}$) 主要由 Bi 6p 态电子决定, 而 O 2p, Cl 3p 与 Bi 6s 态电子贡献较小. 上导带部分 ($7.59–14.18 \text{ eV}$) 则主要由 Bi 6s 态电子决定. 能带结构图显示 BiOCl 价带顶部的能级曲线较导带底部平缓, 可推测 BiOCl 的价带空穴较导带电子具有较大的有效质量, 较小的迁移速率^[32], 此结果与 Zhang 等^[33] 报道的 BiOCl 体相中空穴与电子有效质量的比值为 2.45 是一致的. 此外, 态密度图显示 Bi 与 O 的重叠程度明显大于 Bi 与 Cl, 说明 Bi 与 O 之间存在较强的杂化, 即 Bi 与 O 之间的共价键程度要强于 Bi 与 Cl.

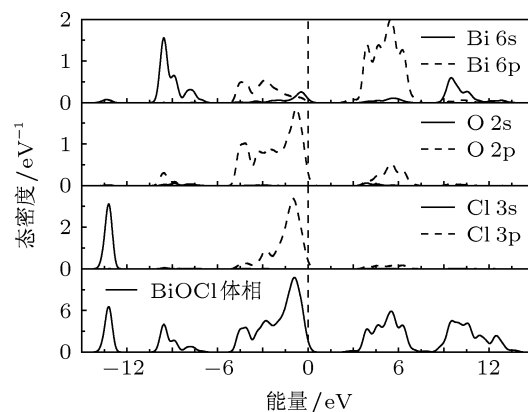


图3 BiOCl 体相的总态密度和 Bi, O, Cl 的分波态密度

3.2 BiOCl $\{001\}$ 表面弛豫

由于表面原子所处的环境不同于体相原子, 表面原子所受的力与体相原子会存在较大差异. 鉴于上述原因, 表面模型在进行结构优化时将通过原子移动来消除表面层原子应力, 降低表面体系的总能量, 从而使表面结构达到稳定状态^[34]. 与理想表面相比, 这种优化后表面原子的相对位置发生变化的现象, 即是原子弛豫. 弛豫是对晶体表

面进行理论研究时存在的一种普遍现象. 由于晶体具有周期性和对称性, BiOCl{001}表面原子在 x, y 轴方向上很容易达到力的平衡, 使其发生的相对位移较小, 甚至可忽略不计. 但表面的形成使得晶体周期性在表面法线方向 (即 z (或 c) 轴方向) 突然中断, 导致表面原子内外两侧所受的力失去平衡, 因此 BiOCl{001}面弛豫主要表现为原子在 z 轴方向上发生向内 (或向外) 的移动. 为了定量描述 BiOCl{001}面的几何结构弛豫, 设 z_i^0 和 z_i' 为理想晶面和弛豫表面第 i 层原子坐标的 z 分量, 将表面原子层设为第一层 (见图 1), 然后根据表面弛豫后原子层间距的变化情况, 定义下式:

$$\delta_{i,i+1} = \frac{d'_{i,i+1} - d^0_{i,i+1}}{d^0_{i,i+1}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, $\delta_{i,i+1}$ 表示弛豫后相邻层间距的变化; $d'_{i,i+1}$ 和 $d^0_{i,i+1}$ 分别代表弛豫表面和理想表面相邻第 i 和第 $i+1$ 层之间距. 对于 $d'_{i,i+1}, d^0_{i,i+1}$ 可描述为: $d'_{i,i+1} = \bar{z}_{i+1}' - \bar{z}_i'$; $d^0_{i,i+1} = \bar{z}_{i+1}^0 - \bar{z}_i^0$, 其中 \bar{z}_i' 表示为表面弛豫后第 i 层原子的平均位置, 即第 i 层原子坐标 z_i' 的平均值; \bar{z}_i^0 则为理想表面第 i 层原子的平均位置, 即原子坐标 z_i^0 的平均值 [35].

不同终端原子的 BiOCl{001}面的弛豫结果如表 1 所示 (其中 $\delta_{i,i+1}$ 为正表示弛豫后表面相邻层间距变大, $\delta_{i,i+1}$ 为负表示弛豫后表面相邻层间距变小). 从表 1 数据可看出: {001}-1Cl 表面的第三、四层间距 δ_{34} 增大 21.5%; {001}-BiO 表面的第二、三层间距 δ_{23} 和第五、六层间距 δ_{56} 分别增大 22.3%; 17.4%; {001}-2Cl 表面的第一、二层间距 δ_{12} , 第四、五层间距 δ_{45} 和第七、八层间距 δ_{78} 分别增大

24.0%, 22.1%和 21.0%. 结果表明各表面相邻原子层间距变化情况类似, 均有大幅度的改变, 并且这些相邻表面层都与表面模型中双层排列的 Cl 原子层相对应. 我们认为这种较大的层间距改变是由 BiOCl 结构中双层排列的 Cl 原子层间结合力较小, 结构疏松所决定. 然而三种 {001}面的其他相邻原子层间距变化较小. 正是由于 BiOCl 特殊层状结构的存在, 使得 BiOCl{001} 表面在几何优化后并未出现振荡弛豫现象. 总体结果表明, {001}-1Cl 表面具有相对较小的弛豫.

表 1 BiOCl{001}表面弛豫结果

	层间距改变/%						
	δ_{12}	δ_{23}	δ_{34}	δ_{45}	δ_{56}	δ_{67}	δ_{78}
{001}-1Cl	0.609	0.412	21.5	0.411	0.313	—	—
{001}-BiO	2.64	22.3	-0.263	-0.260	17.4	-1.13	—
{001}-2Cl	24.0	-2.35	1.40	22.1	0.517	1.02	21.0

3.3 BiOCl{001}表面能带结构与态密度

对 BiOCl{001}面的三种结构模型进行几何优化后得到稳定结构, 在此基础上计算了 BiOCl{001}面的电子结构, 获得 {001}-1Cl 表面、{001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面的能带结构和总态密度以及各原子的分波态密度. 由于表面模型中体相的布里渊区遭到破坏, 二维表面布里渊区采用如下高对称点: $G(0,0,0), F(0,0.5,0), Q(0,0.5,0.5), Z(0,0,0.5)$. 图 4(a)—(c) 给出理论计算的 BiOCl{001}表面能带结构图. BiOCl{001} 面

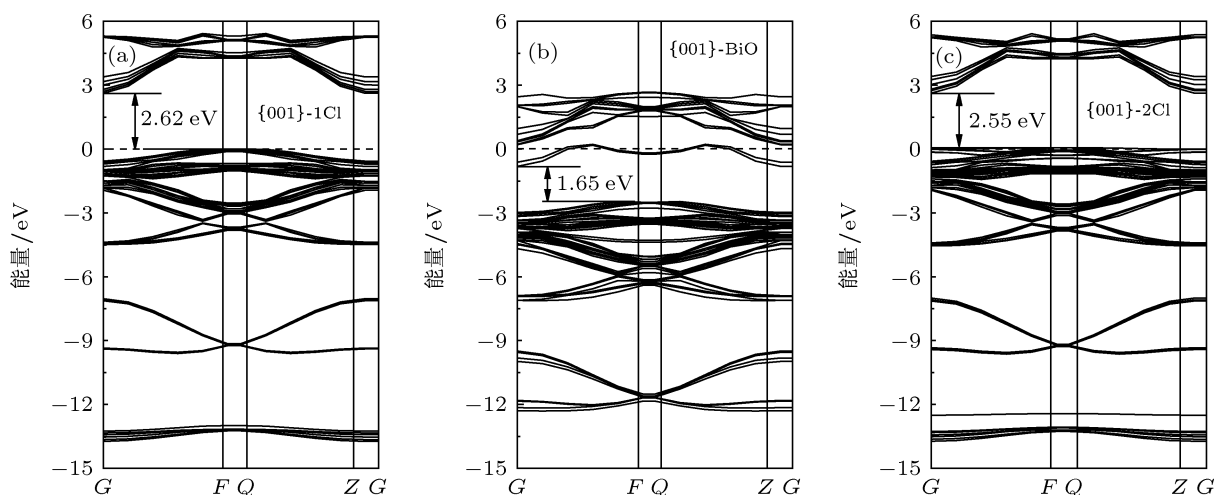


图 4 BiOCl{001}面能带结构图 (a) {001}-1Cl; (b) {001}-BiO; (c) {001}-2Cl

的导带最低点均位于布里渊区 G 点, 而价带最高点分布于 $F-Q$ 上, 表现出间接带隙半导体特性. 与体相 BiOCl 的电子结构相比, $\text{BiOCl}\{001\}$ 面的禁带宽度较窄, 并且表面能带结构图中的能级曲线弯曲较平缓, 其局域性较强, 迁移速率较低, 但具有较高的载流子有效质量^[36]. 其中 $\{001\}$ - BiO 表面能带结构相对体相发生明显的变化, 该表面的价带与导带均往低能方向发生较大移动, 并且在带隙中出现表面态, 导致该表面带隙 (约为 1.65 eV) 明显小于体相带隙. 对于 $\{001\}$ - 2Cl 表面, 在该表面的价带顶部出现的较小表面态使得带隙 (约为 2.55 eV) 略小于体相带隙. 而 $\{001\}$ - 1Cl 表面的带隙中无表面态出现, 因此该表面带隙 (约为 2.62 eV) 与体相带隙相差较小.

图 5 给出了 $\{001\}$ - 1Cl 表面的态密度图. 结果显示 $\{001\}$ - 1Cl 表面的表层 Cl 原子电子态密度与表面内层 Cl 原子相似, 说明在 $\{001\}$ - 1Cl 表面中表层 Cl 原子受表面的影响较小. 其主要原因是: 当对 BiOCl 体相进行切割产生 $\{001\}$ - 1Cl 表面时, Cl 与 Cl 之间通过非键力结合, 生成表面时无悬挂键产生, 使得 $\{001\}$ - 1Cl 表面的表层 Cl 原子表现出类似于体相 Cl 原子的环境. 众所周知, 表面态的出现主要是表面中表层原子所处的环境不同所导致, 因此分析结果表明 $\{001\}$ - 1Cl 表面能级结构中无表面态存在. 另外, 比较体相 BiOCl 的总态密度图 (图 3) 和 $\{001\}$ - 1Cl 表面的总态密度图 (图 5) 发现, 与体相结构类似, $\{001\}$ - 1Cl 表面费米能级处的态密度较低. 根据结构稳定性和费米能级处态密度的关系知, 费米能级上的低态密度值对应于高的稳定结构^[37], 所以 $\text{BiOCl}\{001\}$ - 1Cl 表面是比较稳定的, 这与上述表面弛豫中该表面层间距总体变化较小相符合.

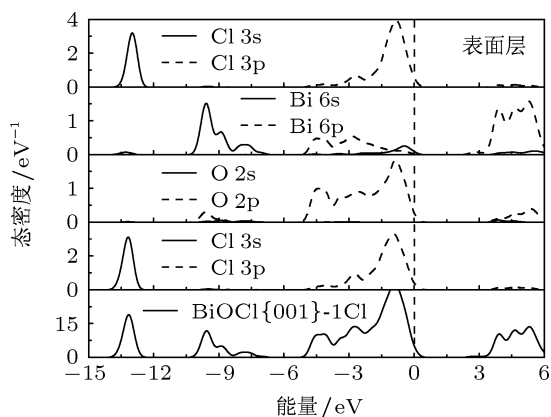


图 5 $\text{BiOCl}\{001\}$ - 1Cl 表面的总态密度与原子分波态密度图

图 6 给出了 $\{001\}$ - BiO 表面的总态密度和原子的分波态密度图. 由图可知, $\{001\}$ - BiO 表面的价带与导带位置均往低能方向发生了较大的移动, 价带大约移动了 2.5 eV, 导带则下移至费米能级附近, 使 $\text{BiOCl}\{001\}$ - BiO 表面体现为 n 型半导体性质, 这可能是由于非化学计量比的 $\{001\}$ - BiO 表面中含有富电子的金属 Bi 原子所致. 同时 $\{001\}$ - BiO 表面的存在导致 $\text{Bi}-\text{Cl}$ 间化学键断裂, 进而在表层 Bi 原子上产生悬挂键, 此结果在图 4(b) 给出的表面能带结构中看到有表面态存在于导带底部是一致的. 并且 $\{001\}$ - BiO 表面分波态密度图显示该表面态主要是由表层中 Bi 6p 态电子组成, 而表层 O 原子的电子贡献较少. 可见, 表面态的出现导致了 $\{001\}$ - BiO 表面带隙的减小, 有助于 $\text{BiOCl}\{001\}$ 面的光吸收发生红移现象.

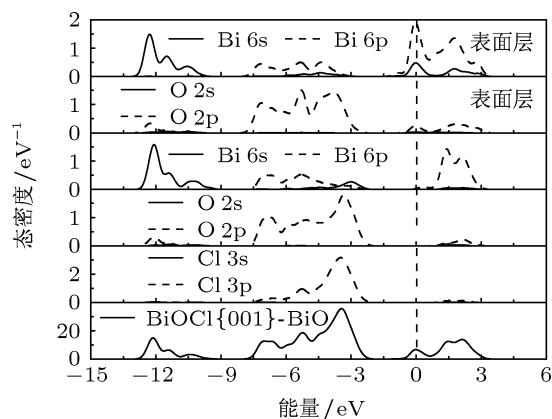


图 6 $\text{BiOCl}\{001\}$ - BiO 表面的总态密度与原子分波态密度图

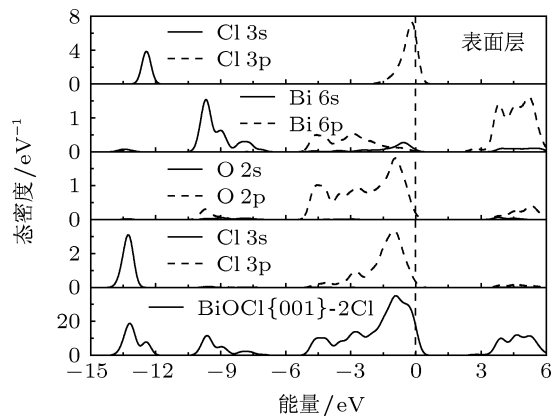


图 7 $\text{BiOCl}\{001\}$ - 2Cl 表面的总态密度与原子分波态密度图

由于 $\text{BiOCl}\{001\}$ - 2Cl 表面与 $\{001\}$ - BiO 表面同时产生, 彼此结构互补, 因此当 $\{001\}$ - BiO 表面的表层 Bi 原子上产生悬挂键时, 在 $\{001\}$ - 2Cl 表面

的表层 Cl 原子层表现出相应悬挂键的存在, 使得表层 Cl 原子受到表面环境的影响较大. 从图 4(c) 中可清楚地发现 {001}-2Cl 表面价带顶位置出现表面态, 降低了该表面的带隙值. 另外, 图 7 所示的 {001}-2Cl 表面态密度图也显示表层 Cl 3s 和 Cl 3p 态电子均往高能方向移动, 越过费米能级的 Cl 3p 态电子构成相应的表面态.

3.4 表面能

BiOCl 晶体的 {001} 表面模型来自于对 BiOCl 体相结构模型在 [001] 方向上的切割. 当对理想晶体进行切割时, 会产生两个互补的表面, 将进行切割时所需要的能量定义为解理能. 解理能的计算公式为

$$E_{\text{cl}}^{\text{unrel}} = \frac{1}{4S} \left[E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(A) + E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(B) - nE_{\text{bulk}} \right], \quad (2)$$

在 (2) 式中, $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}$ 表示未弛豫的表面模型的能量; E_{bulk} 表示体相晶体的总能; n 则是表面模型中所含体相晶体的个数; S 表示表面模型的表面积; 分母中的 4 是指晶体切割时产生的 4 个表面. 对于 BiOCl{001} 表面, (2) 式中的 A 和 B 代表互补的 {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面, 说明两者具有相同的解理能. {001}-1Cl 表面则认为是自我补偿特征.

对表面模型弛豫优化, 表面原子发生相对位移, 同时会降低能量, 从而达到稳定构型. 表面模型优化前后能量的变化定义为弛豫能, 计算公式如下:

$$E_{\text{rel}}(A) = \frac{1}{2S} \left[E_{\text{slab}}^{\text{rel}}(A) - E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(A) \right], \quad (3)$$

在 (3) 式中, $E_{\text{slab}}^{\text{rel}}$ 表示弛豫后表面的总能量, $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}$ 表示未弛豫表面的总能量, S 表示表面模型的表面积.

解理能与弛豫能之和定义为表面能 [38,39]. 即

$$E_{\text{sur}}(A) = E_{\text{cl}}^{\text{unrel}}(A) + E_{\text{rel}}(A). \quad (4)$$

表面能是衡量晶体表面稳定性强弱的重要物理量. BiOCl{001} 表面的解理能、弛豫能和表面能列在表 2 中. 从表 2 数据可知, 本文计算的表面能与文献 [21] 报道的表面能接近. {001}-1Cl 表面的表面能最小, 表明该表面具有较高的稳定性, 使得 {001}-1Cl 表面具有较小的弛豫, 该结果与上述能带结构与态密度分析得到的 {001}-1Cl 表面费米能级上低态密度值一致. {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面的解理能为 $2.502 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 但两者的弛豫能存在较小差别, 导致 {001}-BiO 表面的表面

能为 $2.392 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 略小于 {001}-2Cl 表面的表面能 $2.461 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$. {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面之所以具有高表面能, 主要是由于两表面上都存在不饱和的价键, 从而使得这两种 {001} 表面具有较高的活性. 根据晶体生长热力学的 Gibbs-Wulff 定律可知, 晶体平衡时的形状与表面能有很大的关系 [40]. 在晶体生长过程中表面能较低的晶面生长缓慢, 容易大比例暴露; 而表面能较高的晶面虽具有较高的活性, 但该类晶面较快的生长速度会使其在晶体生长过程中逐渐淘汰, 不易暴露. 因此, 在 BiOCl 晶体生长过程中低表面能的 {001}-1Cl 表面很容易出现, 高表面能的 {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面却不易暴露. 该结果为在实验上制备大比例暴露的高活性 BiOCl{001} 晶面提供有力的理论支持和帮助, 并促进了 BiOCl 光催化半导体材料的晶面研究发展及其应用.

表 2 BiOCl{001} 表面的解理能、弛豫能和表面能

表面	$E_{\text{cl}}^{\text{unrel}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$E_{\text{rel}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$E_{\text{sur}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$E_{\text{sur}}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ [21]
{001}-1Cl	0.1313	-0.03924	0.09206	0.026
{001}-BiO	2.502	-0.1100	2.392	2.349
{001}-2Cl	2.502	-0.04076	2.461	2.349

4 结论

本文采用第一性原理计算方法研究了 BiOCl{001} 面的原子弛豫、能带结构、态密度和表面能, 得到如下结论.

1) {001}-BiO, {001}-2Cl, {001}-1Cl 表面均发生明显的弛豫, 并未出现振荡弛豫现象. 其中, {001}-1Cl 表面弛豫最小, 三者的双 Cl 原子层处的层间距变化较大, 其归因于 BiOCl 层状结构中双 Cl 原子层处的结合力较小, 结构疏松所致.

2) 与体相 BiOCl 电子结构相比, {001} 表面的带隙均变窄, 并具有较强的局域性. 表面层 Bi—Cl 化学键的断裂, 使得 {001}-BiO 表面和 {001}-2Cl 表面分别在导带底和价带顶出现表面态, 导致两者的禁带宽度明显小于体相结构. 分析结果表明, {001}-BiO 表面态主要由其表层的 Bi 6p 态电子组成, 并且表面富有多电子的 Bi 原子促使 {001}-BiO 表面的导带与价带向低能方向移动; 而 {001}-2Cl 表面态产生则由其表层的 Cl 3p 轨道贡献.

3) {001}-1Cl 表面能最小 ($0.09206 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$), 结构最稳定, 使其在 BiOCl 晶体形成过程中易于暴露. {001}-BiO 和 {001}-2Cl 的表面能分别为 2.392 和 $2.461 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$.

- [1] Deng Z T, Tang F Q, Muscat A J 2008 *Nanotechnology* **19** 295705-1
- [2] Kusainova A M, Lightfoot P, Zhou W Z, Stefanovich S Y, Mosunov A V, Dolgikh V A 2001 *Chem. Mater.* **13** 4731
- [3] Charkin D O, Berdonosv P S, Moisejev A M, Shagiakhmetov R R, Dolgikh V A, Lightfoot P 1999 *J. Solid. State. Chem.* **147** 527
- [4] Geng J, Hou W H, Lv Y N, Zhu J J, Chen H Y 2005 *Inorg. Chem.* **44** 8503
- [5] Cao S H, Guo C F, Lv Y, Guo Y J, Liu Q 2009 *Nanotechnology* **20** 275702-1
- [6] Wu S J, Wang C, Cui Y F, Hao W C, Wang T M, Brault P 2011 *Mater. Lett.* **65** 1344
- [7] Zhang K L, Liu C M, Huang F Q, Zheng C, Wang W D 2006 *Appl. Catal. B: Environ.* **68** 125
- [8] Wu S J, Wang C, Cui Y F, Wang T M, Huang B B, Zhang X Y, Qin X Y, Brault P 2010 *Mater. Lett.* **64** 115
- [9] Ye L Q, Deng K J, Xu F, Tian L H, Peng T Y, Zan L 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 82
- [10] Gao F D, Zeng D W, Huang Q W, Tian S Q, Xie C S 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 10572
- [11] Klahr B, Gimenez S, Fabregat-Santiago F, Hamann T, Bisquert J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4294
- [12] Huang L, Yang J H, Wang X L, Han J F, Han H X, Li C 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 553
- [13] Xiang Q J, Yu J G 2011 *Chin. J. Catal.* **32** 525
- [14] Pan J, Liu G, Lu G Q, Cheng H M 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 2133
- [15] Bi Y P, Ouyang S X, Umezawa N, Cao J Y, Ye J H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6490
- [16] Yang H G, Liu G, Qiao S Z, Sun C H, Jin Y G, Smith S C, Zou J, Cheng H M, Lu G Q 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 4078
- [17] Wei P Y, Yang Q L, Guo L 2009 *Prog. Chem.* **21** 1734 (in Chinese) [魏平玉, 杨青林, 郭林 2009 化学进展 **21** 1734]
- [18] Ye L Q, Zan L, Tian L H, Peng T Y 2011 *Chem. Commun.* **47** 6951
- [19] Wang C H, Zhang X T, Yuan B, Shao C L, Liu Y C 2012 *Micro Nano Lett.* **7** 152
- [20] Jiang J, Zhao K, Xiao X Y, Zhang L Z 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4473
- [21] Zhang H J, Liu L, Zhou Z 2012 *Rsc. Adv.* **2** 9224
- [22] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Pulay P 1969 *Mol. Phys.* **17** 197
- [26] Shanno D F, Phua K H 1978 *Math. Program.* **14** 149
- [27] Bannister F A 1934 *Nature* **134** 856
- [28] Huang W L, Zhu Q S 2008 *Comput. Mater. Sci.* **43** 1101
- [29] Zhang X C, Zhao L J, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2012 *Comput. Mater. Sci.* **61** 180
- [30] Zhang X C, Zhao L J, Fan C M, Liang Z H, Han P D 2012 *Physica B* **407** 4416
- [31] Stampfl C, van de Walle C G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [32] Shen Y B, Zhou X, Xu M, Ding Y C, Duan M Y, Linghu R F, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3440 (in Chinese) [沈益斌, 周勋, 徐明, 丁迎春, 段满益, 令狐荣锋, 祝文军 2007 物理学报 **56** 3440]
- [33] Zhang H J, Liu L, Zhou Z 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 1286
- [34] Ma X G, Tang C Q, Huang J Q, Hu L F, Xue X, Zhou W B 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4208 (in Chinese) [马新国, 唐超群, 黄金球, 胡连峰, 薛霞, 周文斌 2006 物理学报 **55** 4208]
- [35] Ma J X, Jia Y, Liang E J, Wang X C, Wang F, Hu X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 3155 (in Chinese) [马健新, 贾瑜, 梁二军, 王晓春, 王飞, 胡行 2003 物理学报 **52** 3155]
- [36] Du Y J, Chang B K, Zhang J J, Li B, Wang X H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 067101 (in Chinese) [杜玉杰, 常本康, 张俊举, 李颀, 王晓晖 2012 物理学报 **61** 067101]
- [37] Lu H L, Xu M, Chen W, Ren J, Ding S J, Zhang W 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1374 (in Chinese) [卢红亮, 徐敏, 陈玮, 任杰, 丁士进, 张卫 2006 物理学报 **55** 1374]
- [38] Sambrano J R, Longo V M, Longo E, Taft C A 2007 *J. Mol. Struct.: Theochem* **813** 49
- [39] Cui J, Liu W 2010 *Physica B* **405** 4687
- [40] Zhou K B, Li Y D 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 602

Study on the atomic and electronic structures of BiOCl{001} surface using first principles*

Li Guo-Qi¹⁾ Zhang Xiao-Chao¹⁾ Ding Guang-Yue¹⁾ Fan Cai-Mei^{1)†}
Liang Zhen-Hai¹⁾ Han Pei-De²⁾

1) (College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 15 January 2013; revised manuscript received 3 March 2013)

Abstract

The surface relaxations, band structures, densities of states and surface energies of BiOCl{001} surfaces containing {001}-1Cl, {001}-BiO and {001}-2Cl are studied using first-principles based on density functional theory. The calculated results indicate that there exist obvious relaxations for the three types of {001} surfaces, especially for their double chlorine layers. The relaxation result of {001}-1Cl surface is the minimum one in the BiOCl{001} surfaces. Compared with the electronic structure of bulk BiOCl, BiOCl{001} surfaces exhibit the smaller band gap and stronger localized energy levels. Besides, both conduction and valence band of {001}-BiO shift towards the lower energy and there exist surface states at the bottom of conduction band. For {001}-2Cl, surface states are located at the top of valence band. The occurrences of these surface states can lead to the obvious reductions of band gaps for {001}-BiO and {001}-2Cl. Furthermore, the surface energy of BiOCl{001} is calculated and investigated. The analysis results show that surface energies of {001}-1Cl, {001}-BiO and {001}-2Cl are $0.09206 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, $2.392 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ and $2.461 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, respectively. Thus the {001}-1Cl possesses the minimum surface energy and the highest stability, while {001}-BiO and {001}-2Cl exhibit the higher reaction activities and are difficult to be exposed in the growth process of BiOCl crystal. Our obtained results provide the theoretical guidance for the further understanding of the facet-dependent photoreactivity of BiOCl, the fine manipulation of their photoreactivity, and the progress of actual application for BiOCl photocatalytic material.

Keywords: BiOCl{001} surface, surface relaxation, surface energy, first-principles

PACS: 73.20.At, 71.15.Mb, 71.20.Nr

DOI: 10.7498/aps.62.127301

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21176168), the International Cooperation Project of Shanxi Province, China (Grant No. 2012081017), and the Science and Technology Project of Taiyuan, China (Grant No. 120123).

† Corresponding author. E-mail: fancm@163.com