

杂质对担载式催化剂化学吸附的影响

张 涛 康敏成 路文昌

河南师范大学物理系, 新乡, 453002

1990 年 2 月 22 日收到

本文采用化学吸附的格林函数理论和复能量积分方法研究 H 在担载式催化剂 ZnO/Ni 上的化学吸附. 使用由 s 轨道和 p 轨道交迭排列的有限原子链和由 d 轨道组成的半无限原子链, 以描述半导体 ZnO 和金属 Ni 构成的复合衬底. 用 Koster-Slater 模型来表示杂质原子. 分别研究了化学吸附能随 ZnO 层厚度的变化和化学吸附能与掺杂的关系. 结果表明: 1) H 的化学吸附能随 ZnO 层数的增加而单调地减小; 2) 在 Ni 中掺入杂质 Cu 和 Pt 会削弱 H 的化学吸附, 而掺入 Co 和 W 将加强 H 的吸附; 3) Ni 中的杂质位于界面附近时对化学吸附能的影响最大.

PACC: 8265; 8230

一、引 言

一些氧化物半导体(如 ZnO, CuO 等)本身是很有用的催化材料,它们又可以与过渡金属(如 Cu, Ni 等)结合成复合体系用作“担载式”催化剂或气敏元件^[1]. 由于这种半导体/金属复合体系在电子工业和化学工业中的重要性,对它们的研究早已引起人们的广泛注意. 但是大量的研究工作着重于实验方面,而把它们作为量子力学体系的理论研究还远远不够^[2]. 1988 年, Davison 等人^[2]使用格林函数方法和 Anderson-Newns 理论计算了 H 在 Ni/ZnO 复合体系上的化学吸附能和电荷转移,指出化学吸附能和电荷转移既与 ZnO 载体上 Ni 的层数有关,也与 ZnO 和 Ni 之间的相互作用有关. 在此工作基础上, Liu 和 Davison^[3]对“反担载催化剂”(inversed-supported catalysts) ZnO/Ni 的化学吸附性质进行了理论研究. 事实上,上述复合体系的吸附性质及其本身的电子和光学性质,既取决于半导体和金属两种材料的结构、性质和相互结合的程度,也取决于周围环境和掺杂情况. 最近我们用能带理论和格林函数方法计算了 ZnO/Ni 复合体系的界面电子态^[4]. 结果表明,由于 Ni 和 ZnO 的相互作用,使半导体 ZnO 的禁带中出现界面态,从而改变了体系的电子性质,而且金属 Ni 中掺杂的其它原子对上述电子态的转移有显著的影响. 本文采用化学吸附的能带理论和格林函数方法研究 H-ZnO/Ni 体系的化学吸附能,以及化学吸附能与 ZnO 厚度和 Ni 中所含杂质之间的关系.

二、理论与模型

本文所采用的吸附体系的模型与 Liu 和 Davison^[3]所用的模型类似,不同之处是在

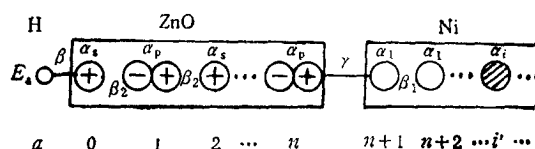


图1 H-ZnO/Ni 体系

半无限金属 Ni 的格点 i 处引入了能级为 α_i 的杂质原子 Cu (或 Co, W, Pt), 如图 1 所示. 图 1 中 a 表示被吸附的 H 原子 (能级为 E_s); β 为 H 原子与 Zn 原子之间的键能; $[0, n]$ 部分为 ZnO 薄层, α_s 和 α_p 分别表示 Zn 原子的 s 轨道和 O 原子的 p 轨道能级; $\pm\beta_2$ 为它们之间的键能; $[n+1, \infty)$ 部分为半无限的 Ni; α_i 为 Ni 的原子能级; β_i 为 Ni 原子之间的键能; 杂质原子位于格点 i . γ 为 ZnO 与 Ni 之间的键能.

利用格林函数方法和 Dyson 方程, 可以得到 Wannier 表象中半导体/金属复合体系的表面格点格林函数矩阵元

$$G_{00}(z) = g_2(0, 0) + \gamma^2 g_2(0, n) g_2(n, 0) [g_1^{-1}(n+1, n+1) - \gamma^2 g_2(n, n)]^{-1}, \quad (1)$$

式中 $g_1(l, m)$ 和 $g_2(l, m)$ 分别为半无限金属和有限半导体薄层的格林函数的 l 与 m 格点间的矩阵元, 文献[5]和[3]中分别给出它们的表达式.

利用化学吸附的能带理论和复能积分方法, 可以求出体系的化学吸附能^[3]

$$\Delta E = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Re} f(E_F + iy) dy, \quad (2)$$

式中 E_F 为 Ni 的费密能级, 它正好与 ZnO 的导带底相重合^[3], 在计算中取作能量零点. 被积函数中

$$f(z) = \ln[1 - \beta^2 G_{ss}(z) G_{00}(z)], \quad (3)$$

式中 $G_{ss}(z) = (z - E_s)^{-1}$ 为孤立吸附原子的格林函数. $z = E_F + iy$ 为复能量平面上的点.

三、结果与讨论

在数值计算中取 Ni 的参数为^[2]: $\alpha_i = -1.7$ eV, $\beta_i = 0.95$ eV; ZnO 的参数为^[2]: $\alpha_s = 0.0$ eV, $\alpha_p = -3.4$ eV, $\beta_2 = 3.755$ eV; H 的有效能级为 $E_s = -2.7$ eV^[3]; H 与 ZnO 之间的相互作用 β 取为 3.0 eV, 以便使 H 在纯净 ZnO 上的吸附能与实验值 -2.675 eV 相等^[6]; $\gamma = 2.35$ eV^[2]; Co, Cu, W 与 Pt 的原子轨道能级 α_i 分别为^[7] -1.64, -2.81, 0.48 和 -3.98 eV.

表 1 给出化学吸附能随 ZnO 层数 N_{sc} 的变化, 以及化学吸附能受金属中杂质影响的数值计算结果. 其中杂质的作用反映在格林函数矩阵元 $g_2(l, m)$ 的计算之中. 从表 1 中可以看出, 无论是纯净 Ni 衬底还是 Ni 中含有 Co, Cu, W, Pt 原子的情况, H 的化学吸附能 ΔE 都是随 ZnO 层数 N_{sc} 的增加而降低, 并且当 $N_{sc} = 10$ 时就已趋近于 H 在纯净半无限 ZnO 衬底上的化学吸附能. 没有发现文献[3]中报道的在 $N_{sc} = 4$ 时出现的阈值. 本文的计算结果表明, 当 ZnO 的层数不大于 4 时化学吸附能受 N_{sc} 的影响最为

表 1 化学吸附能与 ZnO 层数和掺杂的关系

ZnO 层数 N_{ic}		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔE (eV)	无杂质	-1.843	-2.274	-2.469	-2.564	-2.614	-2.640	-2.654	-2.662	-2.667	-2.670
	掺 W	-1.877	-2.343	-2.523	-2.603	-2.640	-2.658	-2.667	-2.672	-2.674	-2.675
	掺 Co	-1.853	-2.281	-2.474	-2.567	-2.615	-2.641	-2.655	-2.663	-2.668	-2.671
	掺 Cu	-1.486	-2.029	-2.324	-2.478	-2.560	-2.605	-2.631	-2.647	-2.656	-2.662
	掺 Pt	-1.129	-1.814	-2.279	-2.473	-2.567	-2.615	-2.641	-2.655	-2.664	-2.668

明显。

从表 1 还可以看出,在 Ni 衬底中掺入的杂质不同,对化学吸附能的影响亦不同。杂质对化学吸附的影响与杂质参数有关。本文中取杂质参数为杂质的原子能级(以金属 Ni 的费密能级为能量零点)。由表 1 可知,杂质能级越高,化学吸附能越低。表明原子能级 α_i 比 Ni 的原子能级 α_1 高的杂质将有利于化学吸附。相反,原子能级比 Ni 低的杂质不利于化学吸附。对于本文中研究的 H-ZnO/Ni 体系而言,当 Ni 中含有 W 或 Co 原子时,会加强化学吸附;当 Ni 中含有 Pt 或 Cu 原子时,会削弱化学吸附。W 的原子能级最高,相应体系的化学吸附能最低,因此化学吸附最为稳定;相反, Pt 的原子能级最低,则相应体系的化学吸附能最高,因此相对而言化学吸附最不稳定。以上是杂质位置 $i=n+1$, 即位于金属 Ni 的表面层时的计算结果。

表 2 化学吸附能与杂质位置的关系

杂质位置 i		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ΔE (eV)	掺 Co	-1.853	-1.851	-1.849	-1.848	-1.847	-1.846	-1.846	-1.845	-1.845
	掺 Cu	-1.486	-1.572	-1.636	-1.684	-1.720	-1.747	-1.768	-1.784	-1.797

表 2 给出杂质位置对化学吸附能的影响的计算结果。为简单起见,取 $N_{ic}=1$ 的情况为例。在表 2 中杂质位置 i 是从 Ni 的表面层($i=1$)算起。考虑了在元素周期表中位于 Ni 两侧的元素 Co 和 Cu 为杂质的情况。从表 1 可以看出,杂质原子越是靠近表面,对化学吸附能的影响就越大。随着杂质原子远离表面层,化学吸附能逐渐趋近于无掺杂情况的数值。

以上关于 Co, Cu 等杂质对 H-ZnO/Ni 体系的化学吸附的影响与我们早期关于它们对 H-Ni 体系化学吸附影响的研究结果^[8]有一定的相似之处。本文是用能带理论和格林函数方法研究杂质对担载式催化剂的化学吸附性质的影响,这种影响因杂质性质和位置的不同而异。有关研究结果对于选择和制造催化剂和某些气敏元件、材料有一定的意义。

本工作得到河南省科学技术委员会的资助。

- [1] E. Guglielminotti *et al.*, *Surf. Sci.*, **189/190**(1987), 331.
- [2] S. G. Davison, S. M. Bose and K. W. Sulston, *Surf. Sci.*, **200**(1988), 265.
- [3] W. K. Liu and S. G. Davison, *Theor. Chim. Acta*, **74**(1988), 251.

- [4] 杨宗献、张涛、王勉, 半导体学报, 10(1987), 576.
- [5] K. W. Sulston, S. G. Davison and W.-K. Liu, *Surf. Sci.*, 148(1984), 311.
- [6] W. Gopel, *Prog. Surf. Sci.*, 20(1985), 9.
- [7] P. Nordlander, S. Holloway and J. K. Norskov, *Surf. Sci.*, 138(1984), 59; D. M. Newns, *Phys. Rev.*, 178(1969), 1123; G. Ertl, in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, eds. T. N. Rhodin and G. Ertl, North-Holland, (1979), chapter 5.
- [8] T. Zhang(张涛) and W. K. Liu, *Surf. Sci.*, 180(1987), 605; 185(1987), 343.

IMPURITY EFFECTS ON CHEMISORPTION OF COMPOSITE CATALYSTS

ZHANG TAO KANG MIN-CHENG LU WEN-CHANG

Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453002

(Received 22 February 1990)

ABSTRACT

The chemisorption energy of hydrogen on ZnO/Ni composite substrate is investigated using the Green function method and the complex-energy-plane integration approach. The tight-binding approximation is employed to model the semiconductor ZnO by a finite chain of alternating s- and p-orbitals, while the semi-infinite metal Ni is represented by a linear chain of d-orbitals. The impurity effect on the chemisorption energy is evaluated. The calculation shows that: (1) the chemisorption energy is a monotonously decreasing function of the ZnO thickness; (2) the presence of impurities Cu and Pt (Co and W) can weaken (strengthen) the chemisorption process and (3) the impurity effects are most significant when the impurity is closest to the nickel surface.

PACC: 8265; 8230

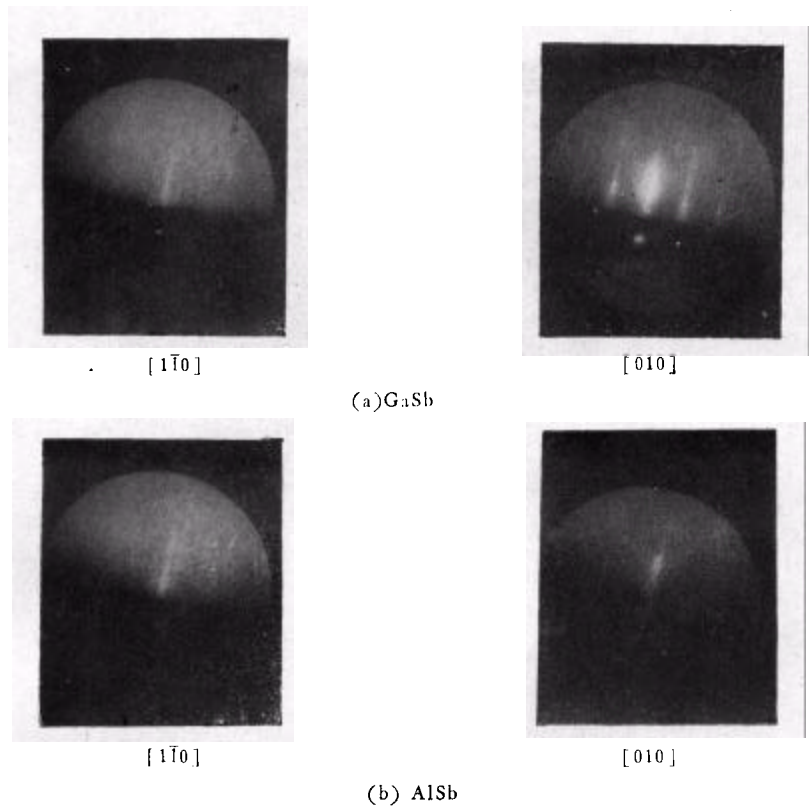


图1 GaSb 和 AlSb 的 RHEED 图样

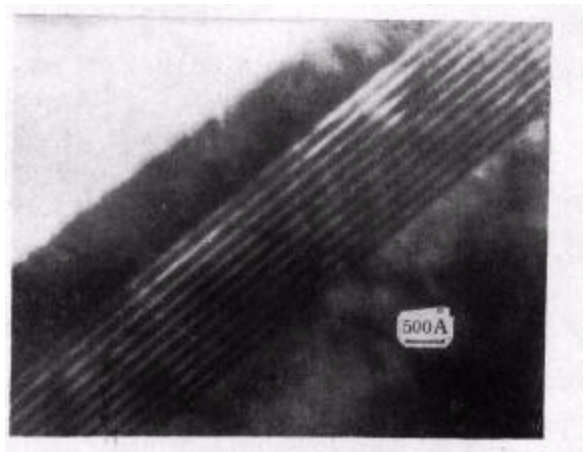


图4 GaSb/AlSb 超晶格样品的断面透射电子显微镜显微照片

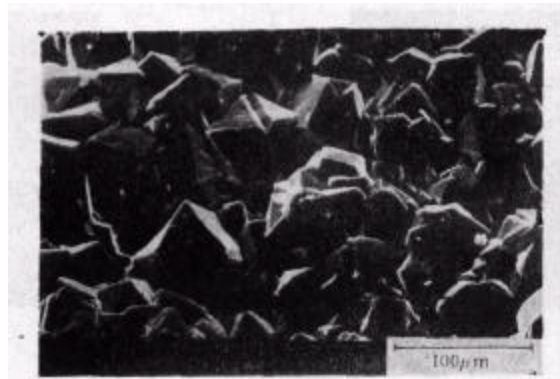


图 1 金刚石膜的 SEM 照片

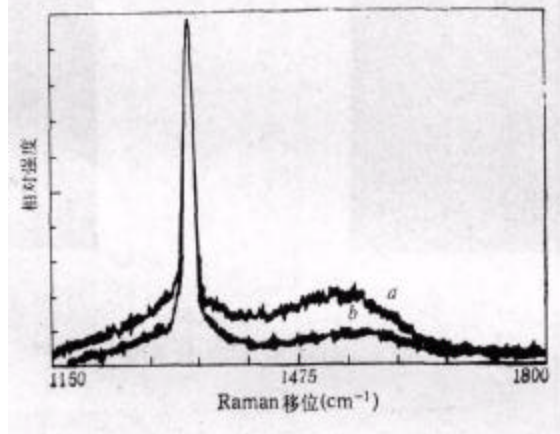


图 2 金刚石膜的 Raman 谱 谱线 a 为 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 1\%$; 谱线 b 为 $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.5\%$