

# 无序二元合金( $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ )不同解理面上 O 吸附对 Cu 偏析的影响\*

张 辉<sup>†</sup> 张国英 王瑞丹 周永军 李 星

(沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

(2004 年 12 月 16 日收到 2005 年 3 月 17 日收到修改稿)

应用计算机编程构造出了存在和不存在表面偏析的无序二元合金  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.4 \times 100$ ) 表面及(110)表面的原子集团模型,然后按覆盖度  $\theta = 0.5$  构造出了 O 吸附后的原子集团模型,应用 Recursion 方法计算了 O 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  (存在偏析和不存在偏析时) 无序二元合金(100) 和(110) 表面吸附的电子结构。由此得出:1) O 吸附使合金表面态密度峰降低,带宽加宽,并且表面 Ni 原子的 d 电子与吸附质 O 原子的 s, p 电子的共价作用比 Cu 更强烈;2) O 吸附在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  ( $x = 0.4 \times 110$ ) 表面比(100) 表面更稳定;3) O 的吸附抑制了 Cu 在表面富集,且这种作用主要表现在表面一层。

关键词: 化学吸附, 表面偏析, Recursion 方法, 态密度

PACC: 7320, 6822, 7120

## 1. 引 言

对催化剂催化机制的研究有着极其重要的理论和现实意义,目前,人们正在从不同的角度研究催化机理<sup>[1,2]</sup>。由于合金的催化作用比金属更为突出,因此近年来引起了人们的广泛关注。Modark<sup>[3]</sup>曾用一维紧束缚模型(TBIM)研究了 H 吸附于合金表面时化学吸附与表面偏析之间的相互影响。Zhang<sup>[4]</sup>在考虑单层偏析的情况下,用平均 T 矩阵近似(ATA)和格林函数(GF)方法计算了 CO 和 O 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  合金表面的化学吸附能。这些研究都得到了定性的结论,不论在技术应用还是物理解释上都很有意义。然而众所周知,用一维原子链模型来模拟合金表面有些过于简化,只考虑单层偏析也是远远不够的。本文将在充分考虑合金表面多层偏析和吸附质在不同解理面上吸附结构不同的基础上,建立三维原子团模型并应用 Recursion 方法对 O/Ni-Cu 系统进行研究,进而讨论 O 在  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  合金表面的吸附性质。

## 2. 模型和方法

### 2.1. $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ 无序二元合金(100) 及(110) 表面 O 吸附前后原子结构模型的构造

$\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  无序二元合金表面存在 Cu 的偏析<sup>[5]</sup>, O 的吸附会影响无序二元合金表面的偏析,同时 O 在无序二元合金不同解理面上的吸附结构也是不同的。当  $\theta = 0.5$ ,  $X_b = 0.4$  时,  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  无序二元合金表面大部分为 Cu 原子,因此本文采用 O 在过渡金属 Cu 上的吸附结构。当 O 吸附在(100) 表面时,其结构为  $\text{Cu}(100 \times 2\sqrt{2} \times \sqrt{2})-45^\circ-\text{O}$ <sup>[6,7]</sup>, 当 O 吸附在(110) 表面时,其结构为  $\text{Cu}(110 \times 2 \times 1)-\text{O}$ <sup>[8,9]</sup>。图 1、图 2 中(a)(b) 分别给出了  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  (100) (存在偏析) 表面及(110) (存在偏析) 表面 O 吸附前后的原子结构模型,其中图(a)是原子团在 Z 方向的单层投影,图(b)是原子团在 Z 方向的多层投影,另外还构造了  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$  合金(100) 和(110) 表面不存在偏析时的原子结构模型以便于后面的环境敏感镶嵌能的计算。其各模型构造的基本原理和方法如下:以晶格常数  $a = 0.4 \times a_{\text{Ni}} + 0.6 \times a_{\text{Cu}}$  ( $a_{\text{Ni}} = 0.35 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{Cu}} = 0.36 \text{ nm}$ ) 建一面心立方的晶胞,通过晶胞平移得到一个具有 512 个晶胞,2457 个原子的原子团,然后应用

\* 教育部科学研究重点项目(批准号 99026)资助的课题。

<sup>†</sup> E-mail: zhangdn@pub.ln.cn

随机函数,通过计算机编程,按 $X_b = 0.4$ 使Ni,Cu原子随机占据各格点的位置,再将表面三层中的原子分别取出,按O吸附后Ni,Cu原子的表面浓度使Ni,Cu原子在表面重新分布,最后按O吸附于该表

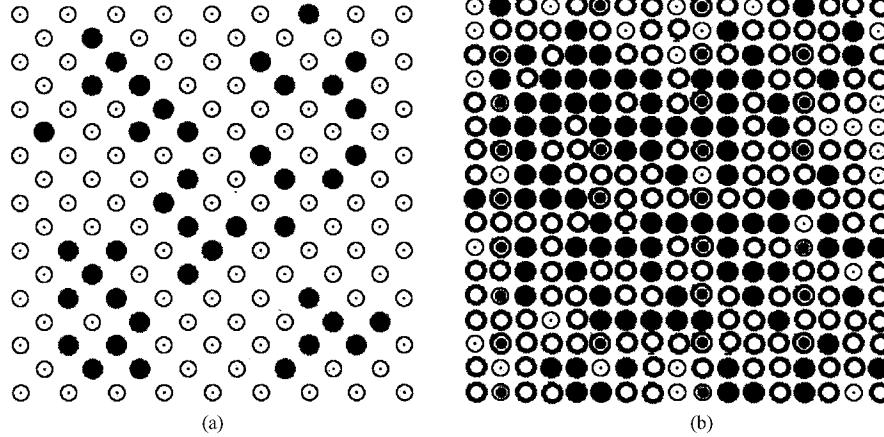


图1 Ni-Cu(100)表面吸附模型(原子团在Z方向投影,其中●代表Ni原子,○代表Cu原子,●代表O原子)

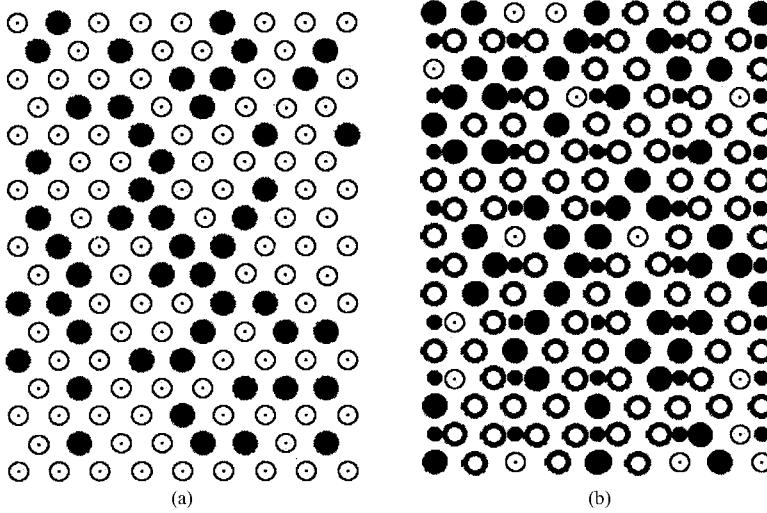
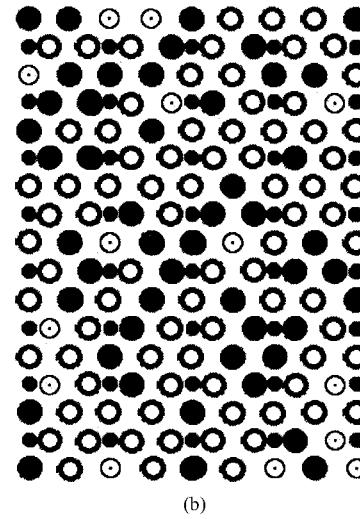
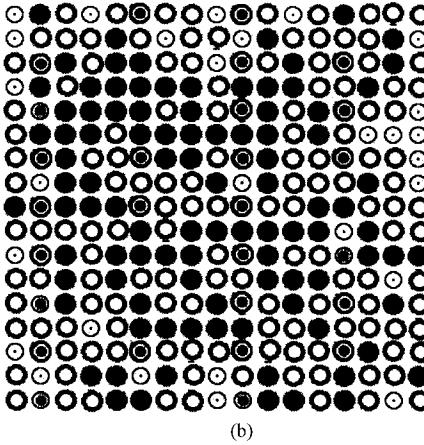


图2 Ni-Cu(110)表面吸附模型(原子团在Z方向投影,其中●代表Ni原子,○代表Cu原子,●代表O原子)

## 2.2. 理论方法

本文应用的是Recursion<sup>[11]</sup>方法,此方法适合于讨论非完整系统如含点缺陷、位错、层错<sup>[12]</sup>等和非周期性系统如非晶、准晶、表面、界面<sup>[13-15]</sup>等的电子结构。其基本思想参见文献[13]。本文在应用Recursion方法构造哈密顿过程中,各个原子的相互作用全部考虑在内了。在计算的过程中哈密顿矩阵的对角元是轨道自能,取自Fischer(1972)用Hartree-Fock近似计算的结果。哈密顿非对角矩阵元-原子间的跃迁积分取为Slater-Koster积分,普适参数取自固

面的结构将O原子加入即得到了具有O吸附的、表面存在偏析的无序二元合金 $Ni_x Cu_{1-x}$ 的原子团结构模型。其更详尽的构造过程可参见文献[10]。



态表<sup>[16]</sup>,链长取为30,Ni和Cu的价电子组态取为 $3d^84s^2$ 和 $3d^{10}4s^1$ ,O的电子组态取为 $2s^22p^4$ 。

在Recursion方法和紧束缚框架下,L格点的结构能定义为

$$U_l = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} E n_{al}(E) dE, \quad (1)$$

体系的费米能级为

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE, \quad (2)$$

Z为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

体系的总结构能可写为

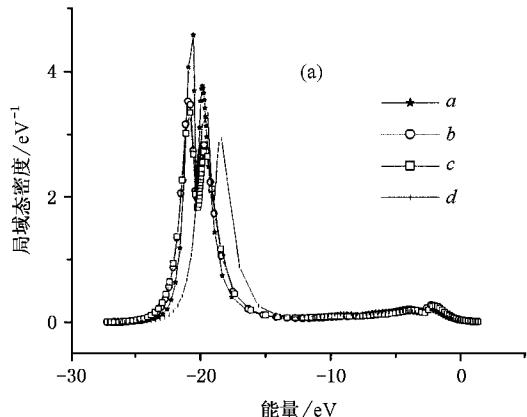
$$U = \sum_l U_l. \quad (3)$$

在密堆积的固体中,  $U$  可近似代表体系的总能. 本文选取模型中吸附原子 O 附近的一个立方体内的原子为研究对象, 计算其结构能、总能、费米能级、轨道电子数等并由此计算环境敏感镶嵌能, 以讨论 O 的吸附性质及对表面偏析的影响.

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. O 在 Ni-Cu 表面吸附的电子结构与表面偏析

为了便于比较, 在这里我们计算了 Ni-Cu 表面



三层中单个原子在 O 吸附前后的局域态密度.(O 吸附前后, 原子的相对位置不变). 图 3(a)(b) 分别为 O 吸附前后  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ (100) 存在偏析) 表面 Cu, Ni 原子及吸附质 O 原子的局域态密度(LDOS). 图 4(a)(b) 分别为 O 吸附前后  $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ (110) 存在偏析) 表面 Cu, Ni 原子及吸附质 O 原子的局域态密度(LDOS). 其中  $a, b, c, d$  分别为 O 吸附前最外层表面、次表面、第三层表面 Cu 原子及最外层 Ni 原子的 LDOS,  $a', b', c', d', e'$  分别为 O 吸附后最外层表面、次表面、第三层表面的 Cu 原子、最外层表面 Ni 原子及吸附质 O 原子的 LDOS.

比较图 3、图 4 可知, O 对 Ni-Cu(100) 表面及(110) 表面能谱性质的影响趋势大致相同. 从图(a),

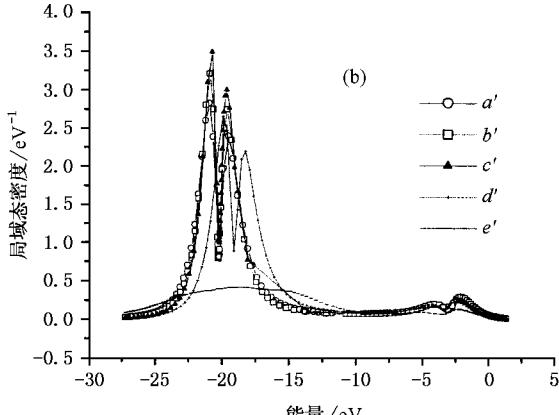


图 3 纯净表面(a)吸附表面(b)(100)合金表面 Cu, Ni 原子及 O 原子的 LDOS

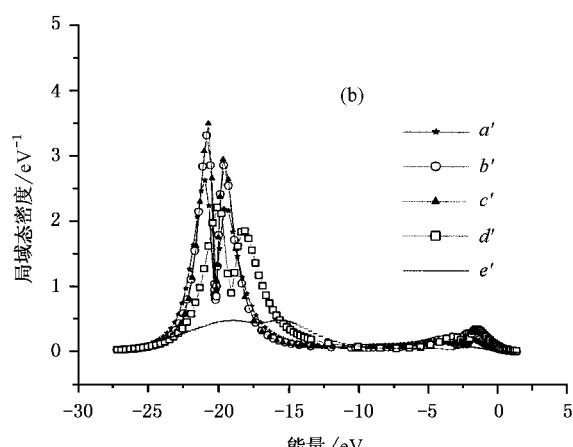
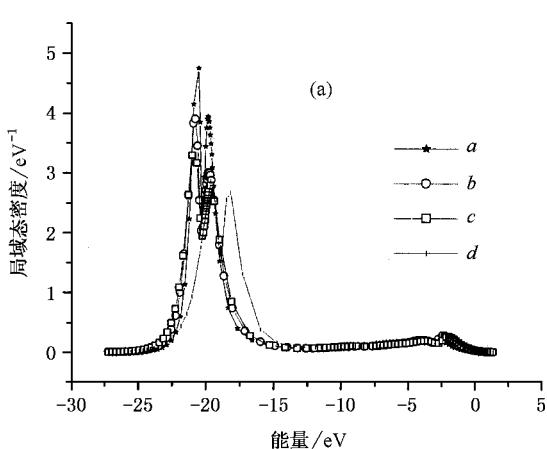


图 4 纯净表面(a)吸附表面(b)(110)合金表面 Cu, Ni 原子及 O 原子的 LDOS

(b) 可以看出, 各过渡金属原子 Cu, Ni 的局域态密度曲线都是双峰结构, 主要是 d 轨道电子的贡献, 在 0

电子伏附近的小峰是 s 轨道电子的贡献. 从图(a)可以看出, O 吸附前最外层表面原子的态密度曲线峰

值较高,宽度较窄,而体内原子的态密度曲线峰值则相对较低,宽度较宽,其原因是表面原子比体内原子有较少的近邻原子,故相邻作用键数较少.比较图(a)中的 $a,d$ 曲线可知,表面一层中Cu原子的双峰位置比Ni原子的能量低,宽度比Ni的窄,这说明Cu原子的电子活性比Ni的小,Cu在表面的偏析可以使体系的表面能下降,这就解释了Cu在表面偏析的现象.从图(b)可以看出,O原子的作用是明显的,它使得LDOS的双峰峰值降低、带宽加宽,且双峰位置向高能区转移,尤其是对第一表面层的原子影响最大.比较图中Cu,Ni原子的双峰与O原子的s,p轨道峰的交叠情况又可知,Ni原子的d电子与O原子的s,p电子的共价作用比Cu与O的要强,这样当O吸附后,Ni原子向表面转移,Cu原子向体内转移,致使Cu在表面的偏析受到抑制.

### 3.2. O在无序二元合金 $Ni_{0.4} Cu_{0.6}$ (100)表面与(110)表面吸附的稳定性

根据(1)式计算了O吸附于无序二元合金 $Ni_{0.4} Cu_{0.6}$ (100)表面与(110)表面的总结构能,结果见表1.总结构能为一立方体内所有原子的结构能之

和,立方体的选法具体如下(以(100)表面为例):首先通过坐标平移程序将XOY平面选在(100)表面,以一面心原子作为立方体的体心,取立方体的长、宽、高分别为0.1789nm,0.1789nm,1.4313nm,这样立方体中共包含有16个原子((110)表面同样选取16个原子,且各原子的相应个数与(100)表面相同).该立方体原子模型的选取具有一定的典型性,它既包含了吸附在表面的O原子,又包含了存在偏析的合金表面三层中的Ni,Cu原子.这样我们即考虑到了O在表面的吸附,又考虑到了由于Cu在表面的偏析而造成的合金表面浓度的不同.图5(a)(b)分别给出了 $Ni_x Cu_{1-x}$ (100)(存在偏析)表面及(110)(存在偏析)表面的立方体原子结构模型.从表1可以看出,O吸附于(110)表面的总结构能比吸附于(100)表面的总结构能小,可见O吸附于无序二元合金 $Ni_{0.4} Cu_{0.6}$ (110)表面更稳定.

表1 O吸附于无序二元合金 $Ni_{0.4} Cu_{0.6}$ (100)表面和(110)表面的总结构能

总结构能	(100)表面	(110)表面
E/eV	-3219.3579	-3239.3682

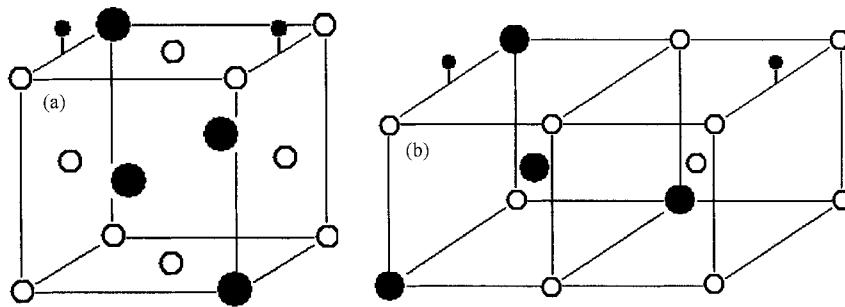


图5 Ni-Cu(100)及(110)表面立方体模型(其中●代表Ni原子,○代表Cu原子,●代表O原子)

### 3.3. O对Ni-Cu合金表面偏析影响的量子力学根据

为了讨论Ni-Cu合金表面偏析及O化学吸附对表面偏析的影响,我们分别计算了无O吸附表面及考虑O吸附对表面偏析的影响时,Cu,Ni元素在表面一层、表面两层及表面三层环境中的环境敏感镶嵌能( $E_{SES}$ ).环境敏感镶嵌能是合金元素在不同典型原子环境中的能量,利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性,进而讨论元素在表面的偏析情况.对于替位式无序二元合金元素,环境敏感镶嵌能<sup>[17]</sup>可表示为

$$E_{SES} = \frac{1}{mn} [ E^i - E^{cl} + nE_f^i - nE_f ], \quad (4)$$

式中m是用于总结构能计算的原子数,对于无吸附情况(4)式中 $E^i,E^{cl}$ 分别是考虑和不考虑某种原子(例如Cu原子)在表面偏析情况下的总结构能,n是这两种情况下某种原子数目差(例如Ni原子), $E_f^i,E_f$ 分别是在表面偏析的原子和另一种原子孤立时的原子能.此公式与文献[17]略有差异,即公式中多除了m,这样做主要是为了便于比较.因我们在计算总能时实际上考虑了所有原子的相互作用,这样表面偏析的原子就对原子团中的所有原子产生影响.故计算总能的原子数取的不同,所得的 $E_{SES}$ 也不

同除以  $m$  就可以方便比较了。当存在 O 吸附引起表面偏析时(4)式中  $E^i, E^{cl}$  是包含 O 吸附原子在内的考虑和不考虑某种原子在表面偏析情况下的总结构能,其余各量与无吸附时各量所表示的含义相同。表 2、表 3 列出了  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$ (100) 表面和(110) 表面在无吸附的情况下 Cu, Ni 原子以及在有 O 吸附的情况下 Cu, Ni 原子在表面三层中的环境敏感镶嵌能的计算结果。从表 2、表 3 可以看出,无论对于有无

吸附的情况,Cu 原子在表面的  $E_{SES}$  均比 Ni 原子的低,说明 Cu 原子在有无吸附的情况下均在表面偏析,而相比之下 Cu 原子的  $E_{SES}$  值在不断增大,Ni 原子的  $E_{SES}$  值在不断减小,且无吸附时 Cu, Ni 原子的  $\Delta E_{SES}$  值最大,有吸附时  $\Delta E_{SES}$  值沿着表面层不断减少,这说明 O 的吸附抑制了 Cu 在表面层的偏析,且这种抑制作用在表面一层中表现得最为明显。比较表 2、表 3 又可看出,O 吸附后  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$ (110) 表面的

表 2  $Ni_xCu_{1-x}$ (100) 表面 Cu, Ni 原子的环境敏感镶嵌能

$E_{SES}/eV$	Cu	Ni	$\Delta E_{SES}$
无吸附	-4.4847	2.6711	7.1558
表面一层( $m=7$ )	-2.1574	2.3927	4.5501
考虑 O 吸附对偏析影响	-1.8197	2.3063	4.1260
表面两层( $m=11$ )	-2.1189	1.8378	3.9567
表面三层( $m=16$ )			

表 3  $Ni_xCu_{1-x}$ (110) 表面 Cu, Ni 原子的环境敏感镶嵌能

$E_{SES}/eV$	Cu	Ni	$\Delta E_{SES}$
无吸附	-4.4341	2.1944	6.6285
表面一层( $m=7$ )	-2.2895	1.8969	4.1864
考虑 O 吸附对偏析影响	-2.0103	1.5141	3.5244
表面两层( $m=11$ )	-1.2178	1.0176	2.2354
表面三层( $m=16$ )			

Ni, Cu 原子的环境敏感镶嵌能比(100) 表面要普遍低些,这说明 O 吸附于  $Ni_{0.4}Cu_{0.6}$ (110) 表面比(100) 表面更稳定,与 3.2 的结论相同。

## 4. 结 论

利用计算机编程构造出了存在和不存在表面偏析的无序二元合金  $Ni_xCu_{1-x}$ ( $x=0.4$ ) (100) 及(110) 表面的原子集团模型,然后构造出了 O 吸附于不同表面的模型,应用 Recursion 方法计算了 O 在

$Ni_xCu_{1-x}$ (100) 及(110) 存在偏析和不存在偏析时) 合金表面吸附的电子结构、总结构能及环境敏感镶嵌能,得出以下几点结论:

1.O 吸附使合金表面态密度峰值降低,带宽加宽,并且表面 Ni 原子的 d 电子与吸附质 O 的 s,p 电子的共价作用比 Cu 的强烈。

2. 在覆盖度  $\theta=0.5$  情况下,O 吸附于 Ni-Cu 合金(110) 表面更稳定。

3.O 在 Ni-Cu 合金表面的吸附抑制了 Cu 在表面的偏析,且这种抑制作用主要表现在表面第一层。

- [1] Zhang H, Zhang G Y and Li X 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 675
- [2] Shen S G, Jia Y, Ma B X and Fan X Q 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1879 [in Chinese] 申三国、贾瑜、马丙现、范希庆 1998 物理学报 **47** 1879]
- [3] P. Modark 1997 *Surf. Sci.* **380** 491
- [4] Zhang H 1992 *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 529
- [5] Zhang H and Cong S L 1996 *Surf. Rev. Lett.* **3** 1253
- [6] Jensen F, Besenbacher F, Laegsgaard L E and Stensgaard I 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9206

- [7] Lederer T, Arvanitis D, Comelli G, Tröger L and Baberschke K 1993 *Phys. Rev. B* **48** 15390
- [8] Robinson A W, Somers J S, Ricken D E, Bradshaw A M, Kilcoyne A L D and Woodruff D P 1990 *Surf. Sci.* **227** 237
- [9] Xu S H and Guan R N 2001 *Journal of South China University of Technology* **29** 59 [in Chinese] 徐淑华、关若男 2001 华南理工大学学报 **29** 59]
- [10] Zhang H, Zhang G Y, Li X and Liu S Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 [in Chinese] 张辉、张国英、李星、刘士阳 2004 物理学报 **53** 3152]

- [ 11 ] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** ( New York : Academic Press ) p 216
- [ 12 ] Zhang G Y and Liu G L 2002 *J. Chin. Semi.* **23** 713 [ in Chinese ]  
[ 张国英、刘贵立 2002 半导体学报 **23** 713 ]
- [ 13 ] Zhang G Y ,Liu G L ,Zeng M G and Qian C F 2000 *Acta Phys. Sin.*  
**49** 1344 [ in Chinese ] 张国英、刘贵立、曾梅光、钱存富 2000 物  
理学报 **49** 1344 ]
- [ 14 ] Liu G L and Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264 [ in Chinese ] 刘  
贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264 ]
- [ 15 ] Zhang G Y ,Liu C M and Zhang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 875 [ in  
Chinese ] 张国英、刘春明、张辉 2005 物理学报 **54** 875 ]
- [ 16 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids*  
( San Francisco :Freeman ) p551
- [ 17 ] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **521** 234

## Influence of O adsorbed on different surfaces of $Ni_x Cu_{1-x}$ on the segregation of Cu<sup>\*</sup>

Zhang Hui<sup>†</sup> Zhang Guo-Ying Wang Rui-Dan Zhou Yong-Jun Li Xing

( College of Physical Science and Technology , Shenyang Normal University , Shenyang 110034 ,China )

( Received 16 December 2004 ; revised manuscript received 17 March 2005 )

### Abstract

The atomic structural models of the (100) and (110) surface of the  $Ni_x Cu_{1-x}$  disordered binary alloy were set up when surface segregation is considered or not by computer programming. Then the models of the chemisorption of O on both surfaces were set up with the coverage  $\theta = 0.5$ . The electronic structure of O chemisorbed on the (100) and (110) surfaces of the  $Ni_x Cu_{1-x}$  disordered binary alloy was calculated ( considering and not considering the segregation ). The calculated results show that (1) the chemisorption lowers the surface density of states of the disordered binary alloy ,the energy band is widened ,and the covalent bonds between the d electron of Ni and the s and p electron of O are stronger than that of Cu ,(2) the O adsorbed on the (110) surface is more stable than on the (100) surface ,and(3) the chemisorption of O on the surface restricts the surface segregation of Cu and this kind of influence is obvious at the first layer.

**Keywords** : chemisorption , surface segregation , recursion method , density of state

**PACC** : 7320 , 6822 , 7120

\* Project supported by the Education Ministry Key Project for Science Research ( Grant No. 99026 ).

<sup>†</sup>E-mail :zhangdn@pub.ln.cn