

学校编码: 10384

分类号__密级__

学号: 20520131151639

UDC__

厦门大学

硕士学位论文

无机纳米管与金属负载的理论研究

First Principle Studies on Inorganic Semiconductor
Nanotubes and the Support of Gold Clusters

王 玮

指导教师姓名: 谭 凯 副教授

吕 鑫 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 5 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: __

评 阅 人: __

2016 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文(包括纸质版和电子版)，允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

()1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于
年 月 日解密，解密后适用上述授权。

()2.不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪 论.....	5
1.1 一维半导体纳米材料的特性.....	5
1.1.1 量子限域.....	5
1.1.2 声子输运.....	5
1.1.3 光电导性和化学传感.....	6
1.1.4 磁效应.....	6
1.1.5 电导性.....	6
1.2 纳米管研究进展.....	7
1.2.1 纳米管的应用.....	8
1.2.2 纳米管性能优化.....	9
1.2.3 纳米管理论研究进展.....	12
1.2.3.1 纳米管模型.....	13
1.2.3.2 纳米管的理论研究简述.....	15
1.3 本论文工作.....	17
参考文献.....	18
第二章 锐钛矿(101)单壁纳米管表面 $Au_x(x=1-4)$ 负载.....	25
2.1 引言.....	25
2.2 模型与计算方法.....	26
2.3 结果与讨论.....	27
2.3.1 二氧化钛纳米管和金团簇 $Au_x(x=2-4)$ 结构.....	27
2.3.2 纳米管表面与 $Au_x(x=1-4)$ 团簇之间相互作用.....	29
2.3.3 $Au_x/TiO_2NT(x=1-4)$ 电子结构.....	32
2.4 本章小结.....	34
参考文献.....	36
第三章 砷化铝纳米管理论研究.....	38
3.1 引言.....	38
3.2 模型与计算方法.....	39
3.3 结果与讨论.....	41
3.3.1 砷化铝纳米管几何结构.....	41
3.3.2 砷化铝纳米管电子结构.....	45
3.4 本章小结.....	48
参考文献.....	49
第四章 二氧化铈纳米管理论研究.....	52
4.1 引言.....	52

4.2 模型与计算方法.....	53
4.3 结果与讨论.....	54
4.3.1 二氧化铈(111)面纳米管结构.....	54
4.3.2 二氧化铈(111)面纳米管电子结构.....	56
4.3.3 Au 原子在(0,8)裸管和有氧缺陷表面吸附.....	57
4.3.3.1 Au 原子在(0,8)裸管表面吸附.....	57
4.3.3.2 Au 原子在(0,8)管表面氧缺陷位吸附.....	61
4.4 本章小结.....	63
参考文献.....	65

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	5
1.1 Properties of One Dimensional Materials	5
1.1.1 Quantum Confinement.....	5
1.1.2 Phonon Transport.....	5
1.1.3 Photoelectric Conductivity and Chemical Sensor.....	6
1.1.4 Magnetic Effect.....	6
1.1.5 Electric Conductivity.....	6
1.2 Background of Nanotubes	7
1.2.1 Application of Nanotubes.....	8
1.2.2 Modification of Nanotubes.....	9
1.2.3 Theoretical Investigation on Nanotubes.....	12
1.2.3.1 Model of Nanotubes.....	13
1.2.3.2 The Brief of Theoretical Investigation on Nanotubes.....	15
1.3 Purpose of This Paper	17
Reference	18
Chapter 2 Au_x(x=1-4) Absorbed on Anatase (101) Nanotube	25
2.1 Introduction	25
2.2 Models and Methods of Calculation	26
2.3 Results and Discussion	27
2.3.1 Geometry Structures of TiO ₂ Nanotubes and Au _x (x=2-4)Clusters.....	27
2.3.2 Interaction between Au _x (x=1-4) Clusters and TiO ₂ Nanotube.....	29
2.3.3 Electronic Characteristics of Au _x /TiO ₂ NT (x=1-4).....	32
2.4 Summary	34
Reference	36
Chapter 3 Theoretical Investigation on AlAs Nanotubes	38
3.1 Introduction	38
3.2 Models and Methods of Calculation	39
3.3 Results and Discussion	41
3.3.1 Geometry Structures of AlAs Nanotubes.....	41
3.3.2 Electronic Characteristics of AlAs Nanotubes.....	45
3.4 Summary	48
Reference	49
Chapter 4 Theoretical Investigation on CeO₂ Nanotubes	52
4.1 Introduction	52

4.2 Models and Methods of Calculation	53
4.3 Results and Discussion	54
4.3.1 Geometry Structures of CeO ₂ (111) Nanotubes.....	54
4.3.2 Electronic Characteristics of CeO ₂ Nanotubes.....	56
4.3.3 Au Atom Absorbed on (0,8) tube with and without O Vacancy.....	57
4.3.3.1 Au Atom Absorbed on (0,8) tube without O Vacancy.....	57
4.3.3.2 Au Atom Absorbed on (0,8) tube with O Vacancy.....	61
4.4 Summary	63
Reference	65

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

纳米管作为新型一维纳米材料,表现出块材不具有的特殊物理和化学性质,在电子半导体、气敏材料、光伏材料等领域具有潜在且广泛的应用前景,从而备受研究者的关注。虽然人们可以通过多种实验手段成功制备纳米管,但是对纳米管的原子堆积方式以及表面反应过程了解较少,因此,理论计算成为弥补此缺陷的重要手段。本文采用第一性原理和周期性方法,探讨了小尺寸金团簇在锐钛矿纳米管表面吸附机制; AlAs纳米管几何结构和电子结构; 以及二氧化铈纳米管结构及金原子在其表面吸附情况。主要内容如下:

(1) 通过密度泛函理论计算,探讨了小尺寸金团簇 Au_x ($x=1-4$)在二氧化钛纳米管表面的吸附构型、成键方式和相应的最稳定结构的电子结构特征。由于金团簇的反应活性轨道取向分布在团簇平面内的周边位置,金团簇更倾向站立在纳米管表面。 $Au-O_{2c}$ 键长、 $Au-Ti_{5c}$ 键长和 E_{ads} 均随Au原子个数变化发生奇偶振荡。不仅仅Au原子与O原子之间有相互作用, Ti_{5c} 阳离子对Au团簇在管表面吸附也起到重要作用。二氧化钛带隙间出现杂质态,可促进对可见光的吸收。同时, Au_x/TiO_2NT 的导带能级下降和Schottky势垒出现有利于光激发电子迁移,促进空穴电子对分离,进一步提高体系的光催化效率。

(2) 立方晶型砷化铝(111)面纳米管的电子特征与卷曲手性矢量密切相关。锯齿型和椅型纳米管应变能均为负值,说明砷化铝纳米管在某一定条件下可以稳定存在。由于管的手性不同,管壁中的 Al-As 键排布方向也不同,导致锯齿型纳米管中受曲率影响而受拉伸的键多于椅型纳米管。同样,锯齿型小管径纳米管中同圆周上 Al-Al 距离较小,导致 Al 原子的未占据 3p 相互作用较强,形成类似 π 共轭轨道的环形轨道,从而导致锯齿型纳米管的带隙随管径先增后减,而非类似椅型纳米管的带隙随管径增大而逐渐减小。

(3) 通过密度泛函理论模拟分析了二氧化铈(111)面构成的二氧化铈纳米管几何结构,探究了管表面与金原子的相互作用。结果发现二氧化铈(111)纳米管的管径较大时管壁的应力能为负值,表明(111)面能够稳定存在。其中与管轴垂直的 Ce-O 键对纳米管的稳定性起到重要作用。通过无缺陷管外表面吸附 Au 原子,

发现 Au 原子与表面相互作用较弱，并且由于曲率效应，最稳定吸附位不同于平面吸附。我们也研究了 Au 原子在管壁 O_m 缺陷位的吸附情况。Au 原子在管壁 O_m 缺陷位的吸附表现出良好的吸附性能，稳定 Au 原子在管表面的吸附。并且 Ce^{3+} 容易将电子转移到 Au 原子上，使 Au 原子带有明显的负电荷。带负电荷的 Au 原子与周边 Ce 阳离子以静电相互作用为主。

关键词： 纳米管、吸附、应力能、密度泛函理论

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

One-dimension nanotubes own a series of distinctive physical and chemical properties, which are different from their bulk. Therefore, there is broad application as electronic devices, gas sensors, photovoltaic materials and so on. Now the preparation of nanotubes can be achieved through different methods, however, we know little about the geometry structures and chemical reactions on the nanotube surfaces. Theoretical methods is very helpful for us to make further studies on the nanotubes. In this article, based on first principle calculation we have reported the adsorption mechanism of small gold clusters on the anatase nanotube surface; the geometry structures and electronic properties of AlAs nanotubes; the characteristics of CeO₂ nanotubes and the Au atom adsorption on the surface. The main results are as follows:

(1) We have discussed the geometric structures, interaction mechanism and electronic properties when small gold clusters Au_x (x=1-4) absorbed onto the nanotube surface. The gold clusters prefer to stand on the nanotube surface because the reactive orbitals are in the periphery of the clusters. The average adsorption energy, the Au-O_{2c} bond length and the Au-Ti_{5c} bond length perform odd-even oscillations with the size of Au_x clusters increasing. Not only gold clusters interact with O anions, the Ti_{5c} cations also play an important role in the bonding between gold clusters and surface. It also has been found that impurity states are introduced into the band gap of TiO₂NT, which makes the visible light absorption efficiency improved. Moreover, the Fermi levels of Au_x/TiO₂NT have shifted toward the bottom of conduction band and Schottky barriers exist which benefits the electron-hole pairs separation.

(2) The electronic structures of cubic aluminum arsenide (111) nanotubes associate closely with the chirality. The strain energies of the zigzag and armchair nanotubes are negative, which mean the AlAs nanotubes can be synthesized under certain conditions. Due to the different chiralities, the distribution patterns of Al-As bonds in the tube walls are different. The Al-Al distances of small-radius zigzag

nanotubes in the same circumference are small enough leading to strong interaction between the unoccupied 3p orbitals of Al atoms. Then the circular π -orbitals have formed which makes the band gaps of zigzag nanotubes increase at first and then decrease, while the behavior is not exist for armchair nanotubes.

(3) The strain energies are negative when the diameters of CeO₂ (111) nanotubes increase up to about 12 Å, which means that the CeO₂ (111) nanotubes can exist. The Ce-O bonds perpendicular to the tube axis play an important role in the stabilization. When single Au atom is absorbed onto the outer surface we have found that the absorption energies were not big. The most stable position is not at the O top site due the curvature. We also have discussed the Au atom adsorption on the O_{in} vacancy. The absorption energy is as big as 2.90 eV when the Au atom is on the top site of O vacancy. Moreover, some negative charge has been partly transferred to the Au atom from the Ce³⁺ beside the vacancy. The Au atom bonding to the vacancy is mainly ascribed to the electrostatic interaction between Au anion and the Ce cations.

Keywords: Nanotubes; Absorption; Strain energy; Density functional theory

第一章 绪论

纳米科学是指研究处在纳米尺寸范围内(1~100 nm)的物质的物理和化学特征,以及其在实际应用中表现出的特殊功能的科学技术。目前纳米学科的研究内容主要集中在纳米材料、纳米器件、纳米尺度的检测与表征等三个领域。通常纳米材料是指在三维空间中至少有一个维度处于纳米尺寸范围内,从维度上纳米材料可以划分为以下三类:(1)零维纳米颗粒或纳米团簇;(2)在空间有两个维度处于纳米尺寸范围内的一维纳米材料,包括纳米线、纳米管、纳米带、纳米棒等等;(3)三维空间中有一个维度处在纳米尺度内的二维纳米材料,例如纳米片、纳米带等。纳米材料可在光、电、磁、热以及化学性质等多个方面拥有广泛的应用前景,吸引了众多的科学研究者从事纳米材料的制备和研究,并且已有多种新型纳米材料在物理、材料科学、生物以及化学领域得到广泛成功应用,纳米材料已在整个人类生产生活中引起了全新的科学技术革命¹。

1.1 一维半导体纳米材料的特性

1.1.1 量子限域

由于一维纳米材料的尺寸在两个维度上被限制到纳米范围内,材料内的载流子运动区间直接被限制在纳米结构内。很多实验表明量子限域效应对材料的光学带隙和载流子分离效率有明显影响²。例如,氮化镓纳米线具有更大的能带带隙,而折射率则变小³。通过调节纳米材料尺寸,可以提升半导体的光电性能,这在光电材料领域和光伏材料领域有重要应用前景。

1.1.2 声子输运

在一维纳米结构中,声子运动被限制在一维空间中,从而导致声子边界散射增强,同时降低了声子的输运速度。实验发现圆柱形和矩形半导体纳米线的声子热导率较低⁴。此外,声子的输运效果与纳米材料的尺寸也存在密切关联⁵。因此,多个课题组利用此特征开发了多种纳米线,并应用到热电材料领域⁶。

1.1.3 光电导性和化学传感

当纳米管或纳米线等一维半导体纳米材料受到光照射，光子能量大于其能隙时，其光电导性明显增大⁷。实验发现将氧化锌纳米线在紫外光中照射时，通过改变入射光波长，调节其光电导性⁸。当光波长小于 365 nm 时，其光电导性有 4 至 6 个数量级的变化，从而实现其开关作用。此外，在气体气氛中，气体分子吸附到纳米材料表面，内部电子空穴对的形成极易受到影响，从而使光电导率和光响应时间受到明显影响。因此，一维半导体纳米材料可作为高效的气体传感器⁹。

1.1.4 磁效应

固体材料的磁效应与其尺寸大小之间有密切关联。通过改变材料的维度可以调节材料的磁特性¹⁰。例如，在具有铁磁性的纳米线中多晶颗粒表现出各向异性的特征，通过外场诱导可以使其磁性沿其对称轴分布¹¹。此外，单根纳米线的磁场翻转也与其尺寸大小相关¹²。

1.1.5 电导性

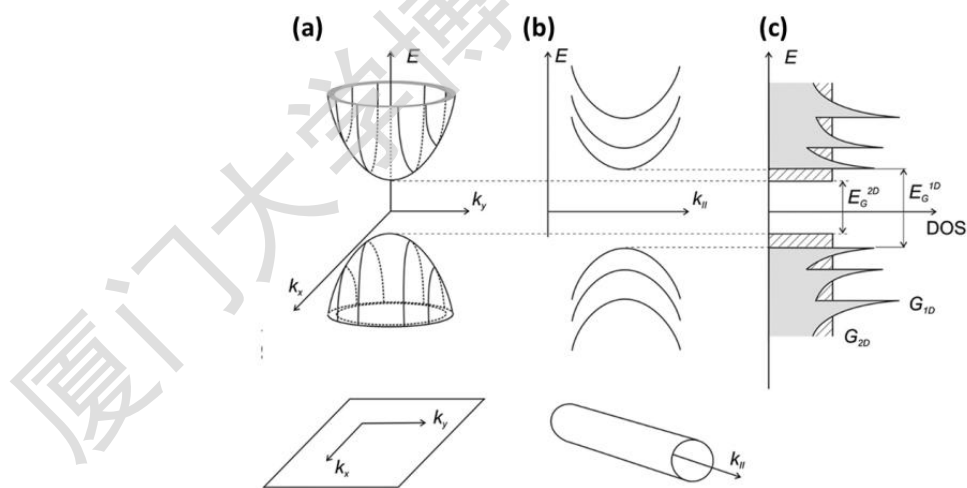


图1.1 对比二维纳米片和一维纳米管的能带结构¹⁶：(a)纳米片结构能带的示意图；(b)一维纳米管结构的能带示意图；(c)对比纳米片(G_2D)和纳米管(G_1D)的态密度分布情况。 E_G^{1D} 和 E_G^{2D} 分别表示一维和二维结构的带隙。

在纳米材料中，材料的导电性表现出明显的量子化。例如在碳纳米管中，由

于尺寸限域效应，电子可形成类似一维结构的电子气模型¹³。当半导体纳米线的宽度小于数十纳米时，材料中的电子量子输运特性表现明显¹⁴。根据此特点，很多半导体纳米材料具有较高的传输系数。其纳米线作为场效应晶体管或者 p-n 结发光半导体时，具有比其体相材料更好的性能¹⁵。图 1.1 对比了二维纳米片和一维纳米管的能带结构和态密度分布情况¹⁶。

1.2 纳米管研究进展

纳米管是一维纳米材料的一种特殊形式。由于纳米管存在内外两个表面，比纳米线和纳米棒具有更高的比表面积。同时，由于管壁受曲率效应和应力影响，纳米管表现出纳米线不具有的更独特的性质。1991 年，Iijima 首次发现了通过电弧放电得到的碳纳米管¹⁷，这是材料科学方面里程碑式的发现。众多研究集中报道了碳纳米管的结构、物理和化学性质方面的研究。Iijima 继续深入研究碳纳

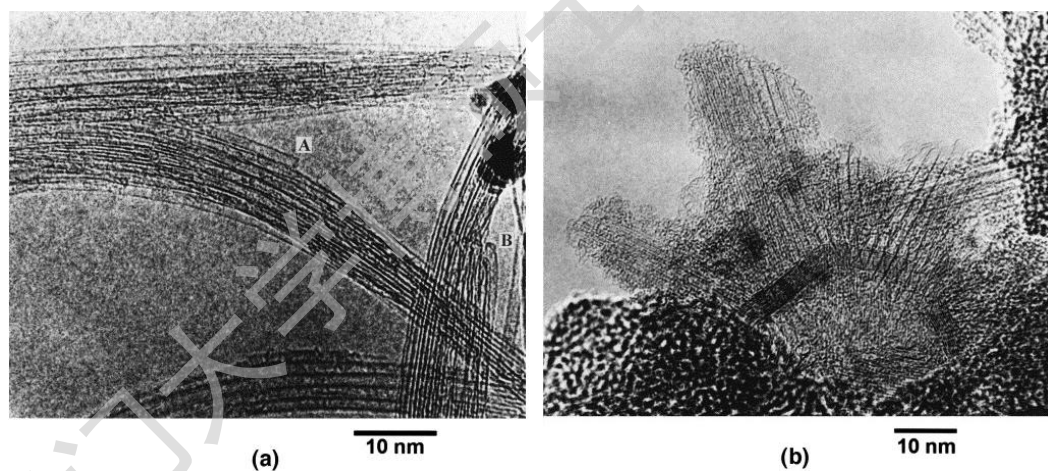


图 1.2 (a) 单壁碳纳米管束 HREM 图；(b) 活性炭表面呈放射状的碳纳米管束¹⁹

米管的形态特征，并且分辨出了管径小于 1 nm 的单壁碳纳米管¹⁸。图 1.2 展示了单壁碳纳米管束的高分辨率电子显微图¹⁹。1992 年，Tenne 发现了硫化钨纳米管²⁰。接下来，其他人又报道了氮化硼纳米管结构²¹。不久之后，大量过渡金属氧化物纳米管在实验室中成功合成²²。在过去十几年之间，数量众多的文献集中报道了纳米管状材料方面的研究。由于纳米管具有独特的一维纳米管状结构，使其表现出不同于块材和纳米线或纳米棒的特殊的物理和化学性质，并且研究发现

纳米管的应用前景相当广阔。人们想从这种具有一维纳米结构材料中发现其特殊的物理和化学性质，并且加以开发利用，将纳米管材料推广到实际生产生活中，对人类的发展起到积极促进作用。

1.2.1 纳米管的应用

目前，研究者希望将无机纳米管材料应用到实际生产生活中去。大量研究报道了不同纳米管在不同领域的应用。碳纳米管不仅具有优异的电学性质，也是一种高强度的材料，其强度大于目前任何其它合成有机纤维材料²³。将纳米管与其它聚合物均匀地融合后之后，可以极大提升聚合物的强度，同时也明显改善聚合物的导带性能²⁴。Tans 等人提出单壁碳纳米管可以作为单分子器件，并且将单壁碳纳米管连接到两个电极之间，在常温下测试其逻辑开关性能，实验结果表明单壁碳纳米管实现了晶体管所具备的特性²⁵。Martel 等人也证明了单壁碳纳米管具有高效的逻辑电路响应性能，但是多壁碳纳米管几乎没有门电路效应²⁶。Collins 等人在扫描隧道显微镜下测量了单壁碳纳米管在常温下的 I-V 电学特性，表明单壁碳纳米管可以作为优良的纳米半导体器件²⁷。碳纳米具有高比表面积，并且具有较好的导电性，Simon 等人发现碳纳米管可以作为优秀的超级电容器电极材料²⁸。此外，碳纳米管具有较低的生物毒性和生物免疫性，通过功能化改善的碳纳米管可以作为有效的新型药物传递系统²⁹。此外，碳纳米管还有其它广泛的应用，例如场效应器件、储氢材料等等³⁰。

除了碳纳米管以外，二氧化钛纳米管是被研究者关注最多的半导体纳米管材料之一，这归咎于二氧化钛本身的突出性质以及二氧化钛纳米管具有更高的光电转换效率，并且二氧化钛化学性质稳定，不易被腐蚀。使用钛金属薄片通过简化的电化学阳极氧化法可以合成出来高度有序的二氧化钛纳米管阵列，此方法简单快速，且可靠性高³¹。这一有效的快速合成方法催促了大量针对二氧化钛纳米管的生长、改性以及应用等多方面的研究。锐钛矿型纳米管具有高效的电子迁移速率，所以在太阳能电池或光催化电极中，锐钛矿纳米管是首选材料³²。通过表面修饰或者改性之后，纳米管的光电转换效率得到极大提高³³。此外，二氧化钛纳米管在光催化材料³⁴、离子嵌入材料³⁵、气敏材料³⁶、选择性通过膜³⁷、电致变色材料³⁸、记忆存储材料³⁹、超级电容器⁴⁰等多个领域均有大量报道，并且表现出了

优异的性能。同时，由于二氧化钛与生物相容性较好，所以二氧化钛纳米管也被开发利用成生物医学材料⁴¹。二氧化钛纳米管的潜在应用前景非常广阔，目前人们正致力于将其投入到实际生活中。

表 1.1 几种无机纳米管及其制备方法

化合物	合成方法	用途	参考文献
WS ₂ , MoS ₂	硫化法	微型反应器	18,42
ZnS		LED	43
NbS ₂ , TaS ₂	前驱体分解法	超导材料	44
HfS ₂ , ZrS ₂		催化剂	45
VO _x			46
TiO ₂ , Al ₂ O ₃	模板法	光催化剂, 模板	47
Au, Co, Fe, Si		催化剂负载材料	48
GaN		LED	49
InGaAs/GaAs	位错卷曲	半导体器件	50
ZnO	气相沉积法	LED	51
MnO ₂	水热法	电极活性材料	52
BN	激光蒸发法	激光材料	53

除了碳纳米管和二氧化钛纳米管以外，人们还对其它纳米管也做了广泛研究，例如氧化锌纳米管、硫化钼纳米管、硫化钨纳米管、III-V主族纳米管等等⁵⁴。同时，它们也被尝试作为功能材料，例如硫化钨纳米管可以作为激波阻止器和扫描显微镜的探针，硒化铌等纳米管可以作为超导材料⁵⁵等。表1.1中给出了几种其它无机纳米管、应用领域及其合成方法。通过控制和优化纳米管的性能，纳米管材料在未来纳米器件领域会有不可替代的作用。

1.2.2 纳米管性能优化

纳米管为一维纳米材料，具备一维纳米材料的特性和优点，在光伏材料、光催化材料、气敏材料和发光半导体等领域具有潜在的重大应用前景。然而，纳米管并非完美无缺。例如，碳纳米管原管难溶于水溶液和有机溶剂，并且难以与其它体系相连接；二氧化钛纳米管带隙较大，对可见光利用效率较低；以及二氧化铈纳米管作为催化剂时并未利用到贵金属的高效性等等。若要将纳米管成功应用到实际生产生活中，我们需要进一步优化和提升纳米的性能。常用的优化纳米管的方法有改变纳米管原子排列结构或纳米管尺寸，纳米管表面修饰，或者通过在

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库