

«Заполнение одностенных углеродных нанотрубок халькогенами (S, Se, Te) и сульфидами Cd и Pb».

Вербицкий Н.И. (студент 2-го курса ФНМ)

Научные руководители:., к.х.н., асс. Киселева Е.А.,
асп.3 г/о Чернышева М.В.

Нанотехнологии – это область науки и техники, позволяющая создавать материалы и устройства, свойства и функционирование которых определяются наноструктурой (упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм). Когда размеры твердых тел становятся сопоставимы с некоторыми характеристическими длинами, лежащими чаще всего в нанометровом диапазоне, происходит скачкообразное изменение их основных химических и физических свойств. Поэтому огромный интерес к нанотехнологиям связан, в первую очередь, с возможностью значительно модифицировать многие характеристики материалов в результате их наноструктурирования.

Несмотря на то, что углеродные нанотрубки были открыты достаточно давно, возрастающий к ним интерес во многом связан с возможностью достаточно легко модифицировать структуру и свойства углеродных нанотрубок, в частности, путем интеркалирования во внутреннюю полость различных соединений.

Тем не менее, процессы заполнения внутренних каналов УНТ до сих пор остаются малоисследованными. В отличие от большинства описанных в литературе экспериментов, касающихся многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ), в представленной работе проведено исследование возможности заполнения одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), обладающих, в отличие от МСУНТ четко выраженной атомной структурой. В дальнейшем сравнение характеристик заполненных и незаполненных УНТ позволит определить влияние природы интеркалируемого вещества на свойства углеродных нанотрубок. Отработаны методики интеркаляции в ОСУНТ простых легкоплавких соединений, таких как S, Se, Te, и тугоплавких полупроводниковых материалов – сульфидов CdS и PbS. Внедрение последних проводилось через промежуточную стадию заполнения ОСУНТ иодидами данных металлов, с последующим сульфидированием образующихся композитов, что является первым примером проведения химической реакции во внутреннем канале ОСУНТ с полным заполнением.

Строение и свойства ОСУНТ.

Идеальная нанотрубка состоит из

гексагонального слоя углеродных атомов, который свернут в полый цилиндр без

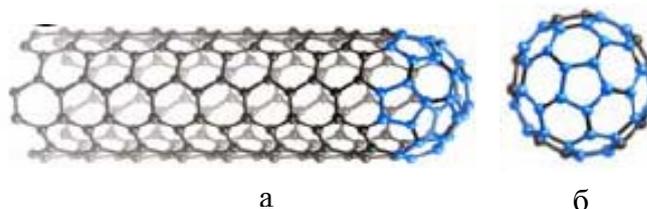


Рис.1 Структура идеальной ОСУНТ (а) и фуллереновой полусферы (б).

наличия каких-либо швов. Такое представление не имеет ничего общего с механизмом роста нанотрубок, но позволяет наглядно представить их структуру (Рис.1а).

Как и в случае графита, каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами ковалентными связями и находится в состоянии sp^2 -гибридизации с углом между связями равным 120° . Перпендикулярно графитовой плоскости располагаются p_z -орбитали, участвующие в слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействиях между различными УНТ, в результате чего происходит агрегация УНТ в пучки по 20-30 штук. Цилиндрическая структура, полученная сверткой слоя графита, в полной мере описывается вектором, по которому происходит свертка – вектором хиральности. Если рассмотреть графитовый слой и выделить в нем единичный гексагон и эквивалентный ему (совпадающий с ним при свертке), то вектор между ними можно записать в виде:

$$C = na_1 + ma_2$$

где a_1, a_2 - вектора базиса гексагонального слоя, а n и m – целые числа (Рис.2).

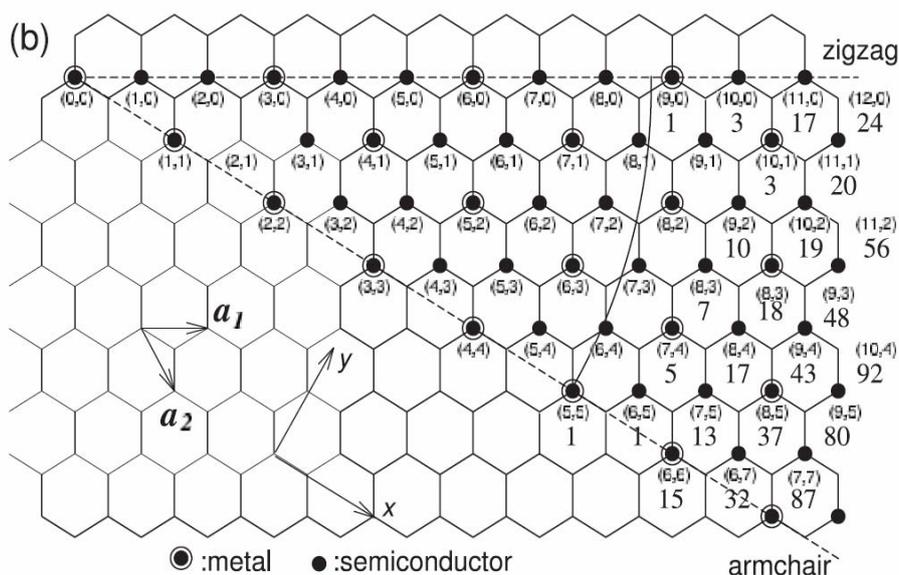


Рис. 2 Теоретический расчет электронной структуры нанотрубок в зависимости от вектора хиральности ОСУНТ.

Пара целых чисел m и n полностью определяет хиральный вектор, при этом хиральный угол θ является углом между вектором хиральности и вектором базиса гексагонального слоя a_1 . Вследствие высокой симметрии гексагональной решетки, большинство свёрток эквивалентны, однако существует область, которая содержит набор неприводимых друг в друга векторов хиральности и представляет собой клин в 30° , содержащий $1/12$ часть графитовой плоскости. Таким образом, среди углеродных нанотрубок можно выделить трубки:

- зигзагообразные ($\theta = 0^\circ, C = (n, 0)$)

- креслообразные ($\theta = 30^\circ$, $C = (n, n)$)
- хиральные ($0 < \theta < 30^\circ$, $C = (n, m)$)

Вектор хиральности описывает бездефектную незамкнутую одностенную нанотрубку. Зная его параметры можно рассчитать диаметр и элементарную ячейку нанотрубки. Кроме того наблюдается закономерное изменение электронной структуры от диаметра нанотрубки и направления вектора хиральности (Рис. 2). Так например, все “креслообразные” нанотрубки обладают металлическим типом проводимости, а зигзагообразные трубки с вектором хиральности $(n, 0)$ – металлическим при $n = 3k$ (где k – целое число) и полупроводниковым при $n \neq 3k$. В целом, для произвольных нанотрубок с любым вектором хиральности металлический тип проводимости проявляется при $n=m$, при $n-m=3k$ – нанотрубки являются полупроводником с малой шириной запрещенной зоны (узкощелевые полупроводники ($E_g \leq 0,5$ эВ)), при всех остальных наборах m и n – широкозонными полупроводниками.

Способы получения композитов «X@ОСУНТ»

Существует несколько способов синтеза нанокompозитов X@ОСУНТ, которые подразделяются в соответствии с методами заполнения ОСУНТ: заполнение в процессе роста, внедрение из газовой фазы, капиллярный метод интеркалирования из жидкой фазы.

Заполнение уже готовых ОСУНТ возможно проводить из газовой фазы и жидкой фазы в соответствии с тем, в каком агрегатном состоянии находится соединение X в момент его интеркалирования во внутренний канал трубки.

Внедрение из газовой фазы.

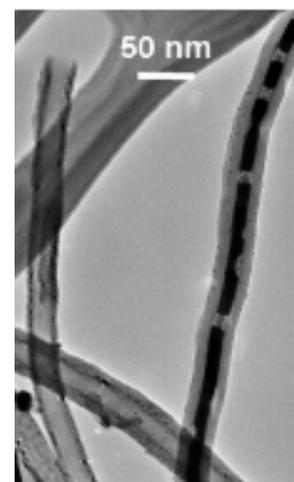
Внедрение из газовой фазы предполагает контакт предварительно “открытых” ОСУНТ, с внедряемым материалом, находящимся в газовой фазе, который осуществляется в вакуумированной кварцевой ампуле. Удалить с ОСУНТ замыкающие сферы можно при помощи различных окислителей (кислоты-окислители, кислород), используя более высокую реакционную способность пятичленных углеродных циклов фуллереновых фрагментов по сравнению с шестичленными. Чаще всего процедуру “открытия” проводят кратковременным отжигом трубок в токе сухого воздуха при температурах 500-900°С. Непосредственно заполнение происходит во время последующего отжига при температуре выше температуры испарения или сублимации интеркалируемого материала.

Недостатком данного метода синтеза является образование дискретных кристаллов внедряемого соединения, в то время как для практического использования подобных нанокompозитов, к примеру, для целей наноэлектроники, требуется непрерывное заполнение внутреннего канала трубки. Кроме того, к недостаткам метода интеркалирования из газовой фазы следует отнести низкий процент заполненных нанотрубок.

Внедрение из жидкой фазы.

Более перспективным является метод заполнения ОСУНТ *из жидкой фазы* в результате выдерживания трубок в растворе или расплаве некоторого соединения X, “втекание” которого в канал нанотрубок в данном случае происходит под действием капиллярных сил. Соответственно, для проявления капиллярного эффекта, во-первых, углеродные нанотрубки должны быть открыты с обоих концов, а во-вторых, жидкая фаза должна хорошо смачивать поверхность нанотрубок. Недостаток интеркалирования из раствора, как и из газа, заключается в принципиальной невозможности непрерывного 100% заполнения канала нанотрубки. Действительно, при внедрении, к примеру, водного раствора нитрата металла или другой соли, в канал ОСУНТ оказываются не только молекулы соли, но и растворителя, после удаления которого возможна кристаллизация только кластерных частиц растворенного соединения (Рис.4).

Решить проблему непрерывного заполнения каналов оказывается возможным только в случае заполнения углеродных нанотрубок расплавом вещества (Рис.5). Однако при этом возникает ряд ограничений, определяющих может ли ОСУНТ быть модифицированы тем или иным веществом. В первую очередь – это требования к температуре плавления соединения, поскольку при нагревании выше 700-800°C в углеродных нанотрубках появляются дефекты, приводящие к их разрушению. Кроме того расплав соединения, для того чтобы смачивать поверхность трубок, должен иметь коэффициент поверхностного натяжения, не превышающий, согласно литературным данным, $\gamma=180-200$ мН/м². Таким образом, успешно получить нанокompозит “X@ОСУНТ”, в котором соединение X непрерывно заполняет внутренний канал нанотрубки,



*Рис.3
Микрофотография УНТ, заполненных Ag. Внедрение проводилось из водного р-ра AgNO₃ с последующим отжигом в вакууме. Отчетливо видны дискретные частицы Ag.*

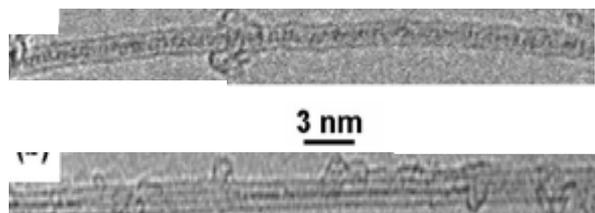


Рис.4 Микрофотографии ОСУНТ, заполненных GdCl₃ (сверху) и HoCl₃ (внизу), внедренных во внутренние каналы из соответствующих расплавов. В обоих случаях видны одномерные кристаллы.

возможно только в результате пропитки “открытых” углеродных нанотрубок расплавами достаточно легкоплавких соединений с низкими величинами поверхностного натяжения.

В результате большого количества проведенных к настоящему моменту исследований удалось интеркалировать как в одностенные, так и многостенные углеродные нанотрубки различные металлы, оксиды

металлов, галогениды и фуллерены. Однако практически во всех случаях, за исключением некоторых галогенидов, в каналах нанотрубок получены дискретные кристаллы этих соединений длиной лишь несколько нм. Такие работы в основном посвящены моделированию кристаллической структуры внедренных веществ, как например, в случае йодида калия. (Рис.5), осуществляемому исходя из данных ПЭМ высокого разрешения.

Исследование структуры и свойств композитов «X@ОСУНТ»

Наиболее информативным методом исследования, позволяющим не только подтвердить факт заполнения внутреннего канала УНТ простым или сложным соединением X, но и определить структуру образующихся в канале кристаллов этого

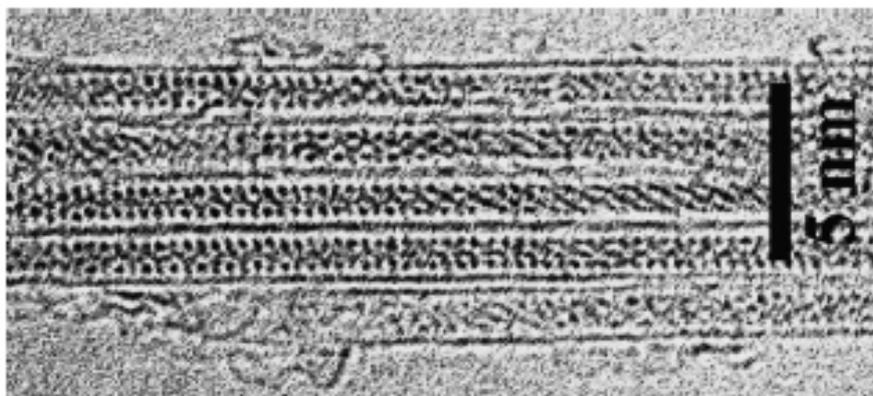


Рис.5. Микрофотография высокого разрешения $CuI@ОСУНТ$.

соединения, является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (Рис.5) в сочетании локальным рентгеноспектральным микроанализом. По данным ПЭМ высокого разрешения, возможно смоделировать кристаллическую структуру внедренного вещества, как например, в случае йодида калия (Рис.6).

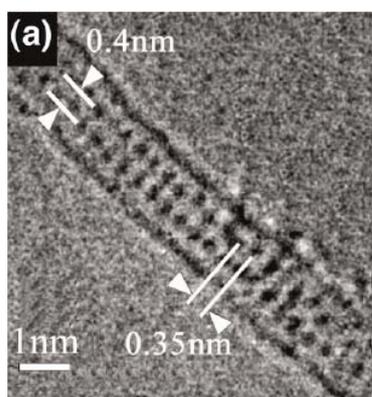
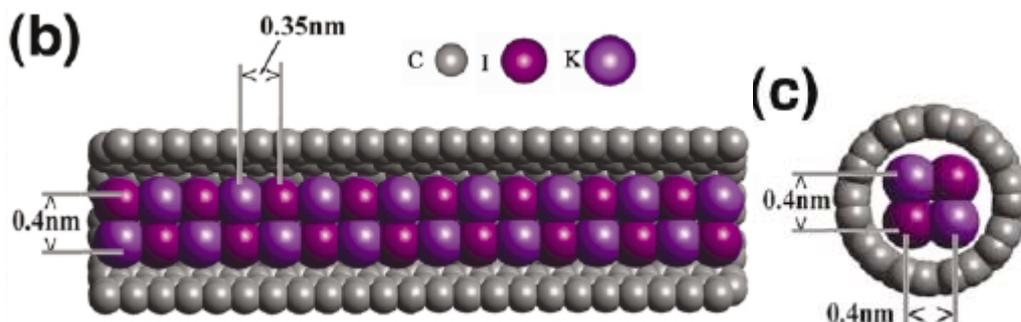


Рис.6. Микрофотография нанокompозита $KI@ОСУНТ$ (a) и модель кристаллической структуры внедренного KI (б), (с)



Также довольно успешно в исследованиях может использоваться Раман-спектроскопия. Хотя применение этого метода для исследования заполненных УНТ до сих пор не до конца изучено, о чем свидетельствует недостаток информации в литературе, из данных Раман-спектроскопии можно получить некоторую информацию о строении и электронной структуре нанокompозитов X@ОСНТ.

На микрофотографиях высокого разрешения образца CuI@ОСНТ отчетливо видно, что кристаллический CuI находится внутри ОСНТ (рис. 5), что также подтверждается данными Рамановской спектроскопии (рис. 7): наличие сдвига G-моды в сторону уменьшения частоты колебания свидетельствует о повышении электронной плотности ОСНТ, что согласуется с тем, что CuI является донором электронов.

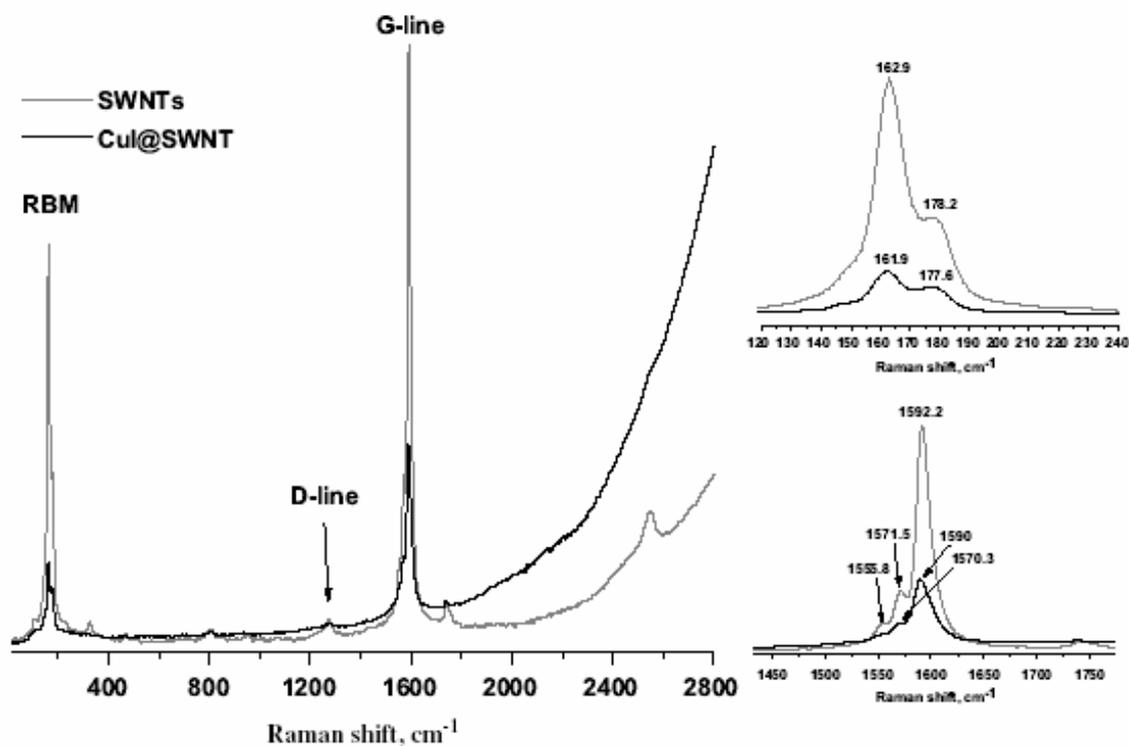


Рис. 7 Рамановские спектры ОСНТ и CuI@ОСНТ. На верхней врезке виден сдвиг RBM-моды, а на нижней – G-моды.

Композиты «X@ОСУНТ» (X=S, Se, Te и халькогениды Cd, Pb)

В литературе есть ряд работ, описывающих заполнение УНТ, чаще всего многостенных, серой, селеном, теллуrom. Однако в этих работах не определена структура халькогенов после внедрения, отсутствуют четкие фотографии и не анализируется изменение свойств нанотрубок в результате внедрения. Показано, что при интеркалировании Se в МСУНТ происходит структурный переход из разупорядоченной тригональной модификации Se в модификацию, представляющую высокоорганизованные кольца из атомов Se,

вызванный кристаллизацией во внутреннем 1D канале нанотрубки. Изменение структуры было подтверждено методом РФА. Существуют работы, описывающие внедрение тугоплавких веществ, таких как CdS во внутренние каналы МСУНТ. Что касается ОСУНТ, то описанные в литературе эксперименты приводили к формированию дискретных кристаллов CdSe на поверхности нанотрубок и формированию нанокристаллов CdS, CdSe, ZnS в пространстве между трубками, находящимися в пучке. Среди успешных экспериментов по внедрению в ОСУНТ и формированию квазиодномерных кристаллов в их внутренних каналах в литературе упоминается лишь заполнение двух- и одностенных УНТ легкоплавким иодидом свинца, что было доказано методом ПЭМ высокого разрешения.

Очевидно, что наибольший интерес представляют именно композиты “одномерный кристалл - ОСНТ”, ввиду наиболее четкого проявления роли интеркалированных веществ. По этому в предсавленной работе изучались процессы интеркалирования во внутренние каналы ОСУНТ как легкоплавких соединений, таких как S, Se, Te, так и тугоплавких, таких как CdS и PbS.

Заполнение ОСУНТ халькогенами (S, Se, Te)

Низкие температуры плавления халькогенов позволяют заполнять ими каналы ОСНТ из расплава в вакууме за счет капиллярного эффекта, для проявления которого на первой стадии ОСУНТ подвергались отжигу в токе сухого воздуха при температуре 500°C в течение тридцати минут. Далее обработанные ОСУНТ (0,02 г) были смешаны с соответствующим халькогеном в массовом соотношении 1:10. Эта смесь вакуумировалась на протяжении двух часов при давлении 0,01 мбар, после чего была запаяна в кварцевую ампулу. Ампула со смесью подвергалась отжигу (Табл.1) в течении десяти часов, с последующим охлаждением со скоростью 0.1 °C/мин, во время которого происходила кристаллизация халькогена во внутреннем канале ОСУНТ.

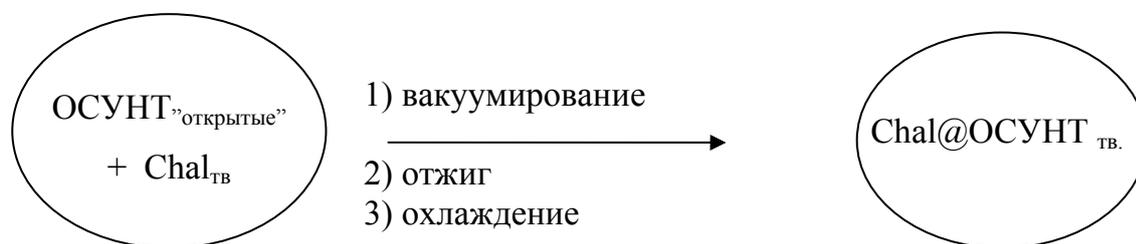


Рис.8 Схема синтеза нанокompозитов Chal@ОСУНТ

Табл.1 Режим отжига смесей халькогенов и ОСУНТ.

Отжиг СHal	Нагрев (°С), скорость (°С/мин)	Выдержка (мин)	Охлаждение (°С/мин)
S	170 °С, 1 °С/мин	6000 мин	0,1 °С/мин
Se	320 °С, 1 °С/мин	6000 мин	0,1 °С/мин
Te	550 °С, 1 °С/мин	6000 мин	0,1 °С/мин

Заполнение ОСУНТ MS (M=Cd, Pb).

Высокие температуры плавления CdS и PbS не позволяют проводить их внедрение в нанотрубки из расплавов, в следствие чего синтезы проводились в два этапа.

Внедрение в ОСУНТ CdI₂ и PbI₂.

В качестве промежуточных интеркалируемых веществ были выбраны йодиды CdI₂ и PbI₂, что связано с их низкими температурами плавления и возможностью дальнейшего перевода в сульфид путем сульфидирования в расплаве серы. Заполнение ОСУНТ MI₂ (M=Cd, Pb) проводилось по капиллярной методике из жидкой фазы. Для удаления с ОСУНТ замыкающих сфер, нанотрубки были подвергнуты тридцатиминутному отжигу в токе сухого воздуха при 500°С. На следующем этапе уже “открытые” ОСУНТ (0,02 г) смешивали с MI_{2 тв.} (0,2 г), вакуумировали в течение двух часов при давлении 0,01 мбар, а затем смесь запаивали в кварцевую ампулу. Кристаллизация йодидов во внутреннем канале происходила во время отжига смеси при температуре 512°С с последующим охлаждением с определённой скоростью (Табл. 2).

Получение CdS@ОСУНТ и PbS@ОСУНТ.

Для получения нанокompозитов CdS@ОСУНТ и PbS@ОСУНТ, полученные CdI₂@ОСУНТ и PbI₂@ОСУНТ подвергли сульфидированию в расплаве серы, для чего навески образцов (0,064 г) смешивали с S в массовом соотношении 1:10, смеси вакуумировали на протяжении двух часов при давлении 0,01 мбар и запаивали в кварцевые ампулы. В результате последующего отжига (Табл.2) и охлаждения с определенными скоростями во внутреннем канале ОСУНТ происходили реакции :





Рис.9 Схема получения MS@ОСНТ.

Табл.2: Режим отжига при синтезе MS@ОСУНТ (M=Cd, Pb)

	Нагрев (°C), скорость (°C/мин)	Выдержка (мин)	Охлаждение (°C/мин)
$CdI_2_{ТВ.} + OSUNT$	488 °C, 1 °C/мин	360 мин	488-288°C 0,1°C/мин 288-25°C 1°C/мин
$CdI_2@OSUNT + S_{ТВ.}$	288 °C, 1 °C/мин	360 мин	288-100°C 0,5°C/мин 100-25°C 1°C/мин
$PbI_2_{ТВ.} + OSUNT$	512 °C, 1°C/мин	360 мин	512-325°C 0.1°C/мин 325-300°C 0.02°C/мин 300-25°C 1°C/мин
$PbI_2@OSUNT + S_{ТВ.}$	312 °C, 1°C/мин	360 мин	312-150°C 0,1°C/мин 150-90°C 0,02°C/мин 90-25°C 1°C/мин

Обсуждение результатов

Процедура открытия нанотрубок.

Метод капиллярной адсорбции азота при 77К может быть эффективно использован для исследования поверхностных свойств ОСУНТ, а именно для проверки факта их открытия в результате отжига в токе сухого воздуха. Закрытые ОСУНТ в первую очередь адсорбируют азот в пространство между ОСУНТ, находящимися в пучках, тогда как открытые ОСУНТ - во внутренние каналы. Очевидно, что стадия открытия трубок необходима для их заполнения неокисляющими материалами. Данные капиллярной адсорбции азота,

обработанные по методу ВЖН (Barret–Joyner–Halenda) показывают, что удельная площадь образца используемых в синтезе нанотрубок составляет $57\text{ м}^2/\text{г}$ до отжига и $600\text{ м}^2/\text{г}$ после. Это наглядно свидетельствует об удалении замыкающих сфер с ОСУНТ в результате их кратковременного отжига в токе сухого воздуха. Из графика хорошо видно, что вклад второго пика, соответствующего поглощению непосредственно внутренними каналами ОСУНТ, в суммарную удельную площадь образца у закрытых ОСУНТ гораздо меньше, чем вклад остальных пиков (соответствующих пустотам в пучке и иным порам). Этот факт показывает, что большинство ОСУНТ в образце до отжига закрыты фуллереноподобными сферами с обоих концов.

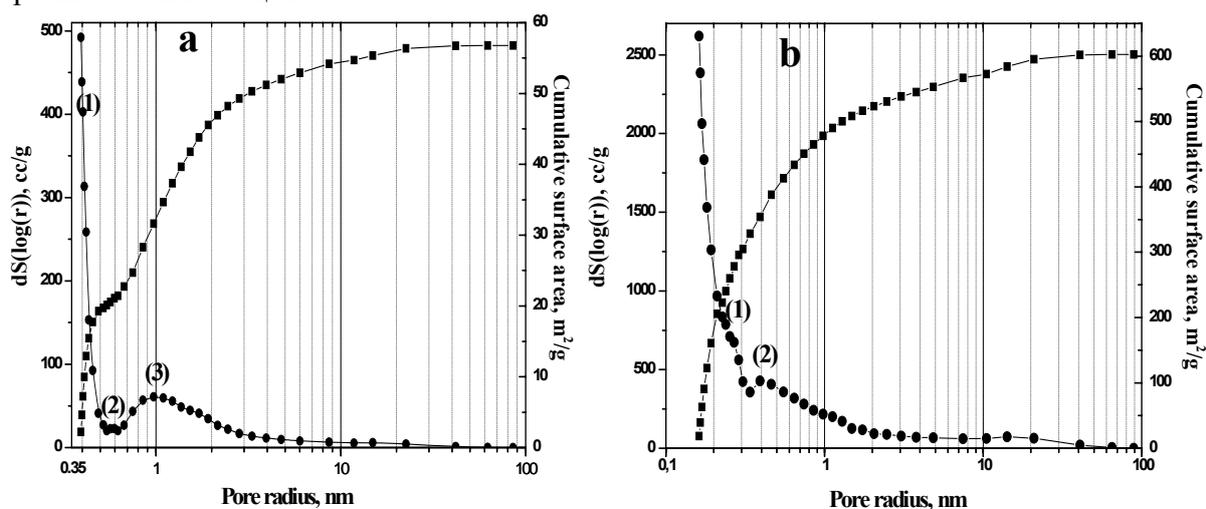


Рис. 10. Графики распределения пор по диаметру и суммарной удельной площади ОСУНТ до (а) и после (б) отжига.

Выбор температурного режима синтеза.

Для синтеза нанокompозитов «X@ОСУНТ» температурные режимы отжига смесей были выбраны следующим образом. На первой стадии образцы нагревали до температуры на 100°C выше температуры плавления X и выдерживали в таких условиях в течение нескольких часов. Очевидно, именно в ходе этой выдержки расплав внедряемого вещества под действием капиллярных сил проникал во внутренние каналы предварительно открытых ОСУНТ. Далее, скорость охлаждения варьировали в несколько этапов – начинали охлаждение со скоростью $0.1\text{--}0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$, а в интервале 20°C выше и ниже температуры плавления интеркалируемого вещества замедляли до $0,02^\circ\text{C}/\text{мин}$. Последующее охлаждение до комнатной температуры вели со скоростью $0.1^\circ\text{C}/\text{мин}$. Режим отжига, составленный по такой схеме, как показал анализ литературы, а также проведенные многочисленные эксперименты, приводит к наилучшей кристаллизации внедряемого вещества во внутреннем канале ОСУНТ.

Наноконпозиты $X@OCYHT$ ($X=S, Se, Te$).

Микрофотографии высокого разрешения образцов $Se@OCYHT$, $Te@OCYHT$ представлены на Рис.10, демонстрируют непрерывное заполнение нанотрубок атомами Se и Te по всей длине. На снимках изображены пучки нанотрубок. Также можно увидеть частицы Se и Te, декорирующие стенки нанотрубок. На фотографии микроструктуры композита $Te@OCYHT$ можно заметить, что часть трубок в пучке подверглась деформации в ходе заполнения, что может являться результатом высокой температуры синтеза.

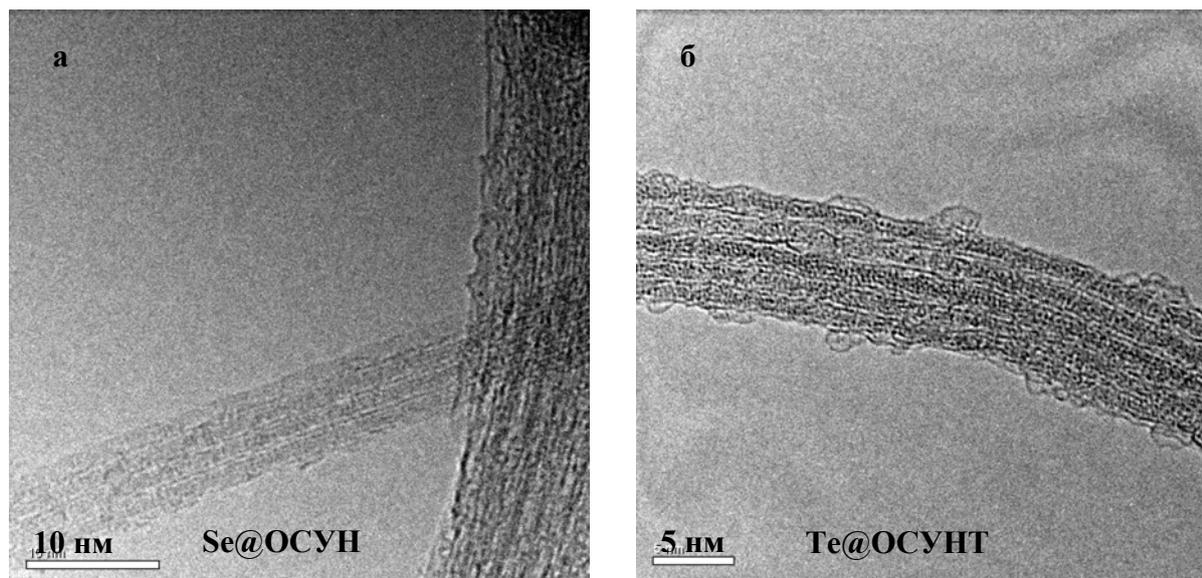


Рис.11 Микрофотографии высокого разрешения образцов $Se@OCYHT$ (а), $Te@OCYHT$ (б).

Полученные наноконпозиты были исследованы методом Рамановской спектроскопии, которая является одним из мощнейших средств описания как OCYHT, так и нанотрубок,

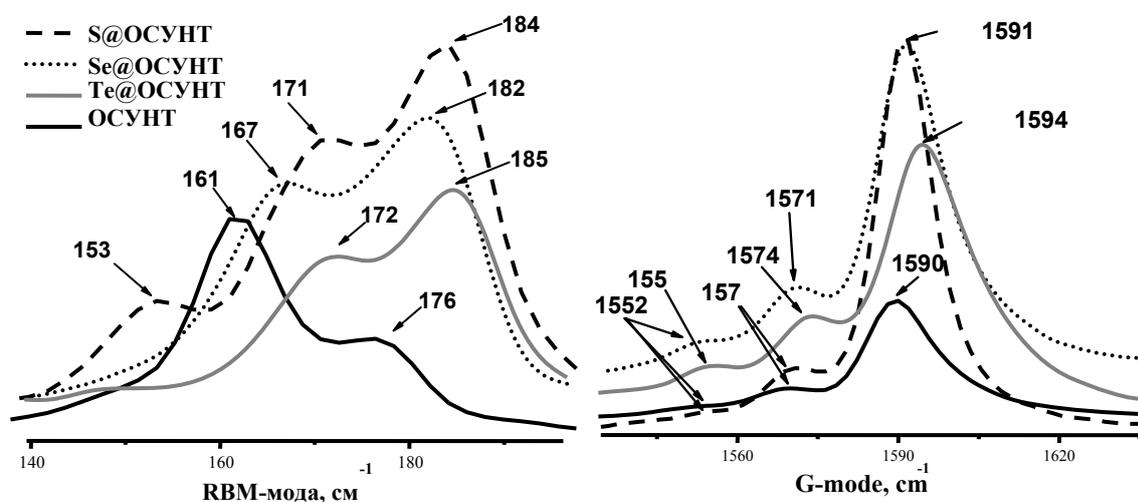


Рис.12 Сдвиг RBM-моды (а) и G-моды (б) на Рамановском спектре композитов $S@OCYHT$, $Se@OCYHT$, $Te@OCYHT$.

модифицированных путем заполнения. Типичный спектр ОСУНТ характеризуется тремя модами: (1) RBM-мода ($<250 \text{ см}^{-1}$), частота которой зависит от диаметра нанотрубки, (2) D-мода ($1300\text{--}1350 \text{ см}^{-1}$), характеризующая структурные дефекты, (3) G-мода ($1500 - 1600 \text{ см}^{-1}$), связанная с электронной структурой материала.

Для ОСУНТ заполненных халькогенами наблюдается сдвиг RBM-моды (Рис.12а) в высокочастотную область что свидетельствует об уменьшении диаметра заполненных ОСУНТ по сравнению с незаполненными. Сдвиг в высокочастотную область G-моды (Рис.12б) отражает уменьшение электронной плотности на стенках ОСУНТ, что коррелирует с тем, что халькогены являются акцепторами электронов.

Наноконпозиты $MS@OCYHT$ ($M=Cd, Pb$).

На микрофотографии высокого разрешения образца $CdS@OCYHT$, представленной на Рис.13, отчетливо видно, что заполнение внутреннего канала нанотрубки атомами Cd и S произошло упорядоченно по всей длине. Также можно увидеть частицы не внедрившегося сульфида, которые располагаются по краям пучков.

Качественный химический состав кристаллов в каналах ОСУНТ, полученных сульфидированием композитов $CdI_2@OCYHT$, $PbI_2@OCYHT$ подтверждался локальным

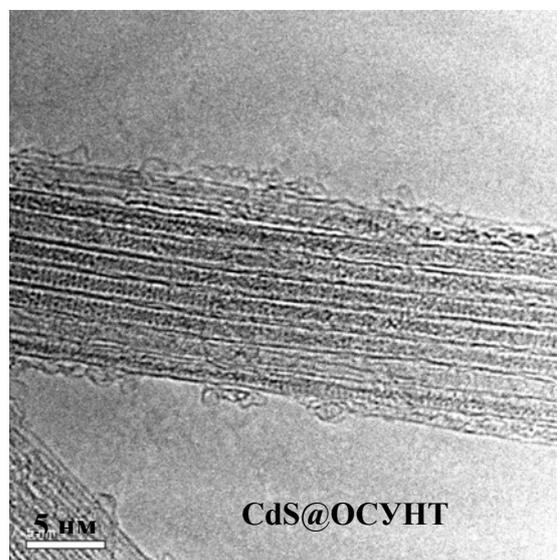


Рис.13. Микрофотография высокого разрешения наноконпозита $CdS@OCYHT$

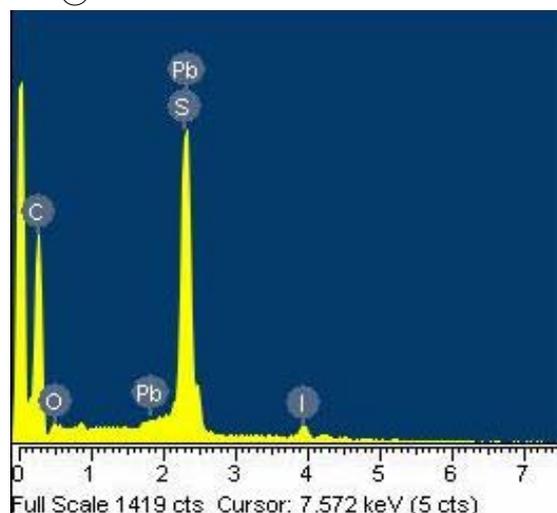
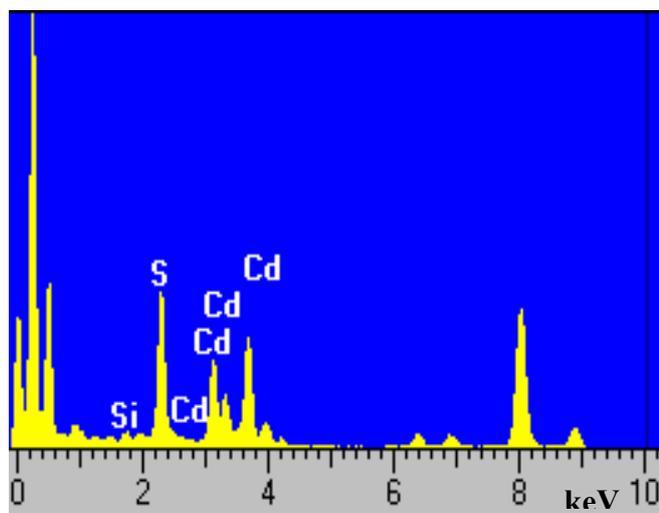


Рис.14 Результаты локального рентгеноспектрального микроанализа образца $CdS@OCYHT$ (а) и $PbS@OCYHT$ (б).

рентгеноспектральным микроанализом, данные которого были получены для единичной заполненной нанотрубки в случае CdS@ОСУНТ (Рис.14а), и для пучков PbS@ОСУНТ (Рис.14б).

На Рис.15 представлен масс спектр побочных продуктов реакции, а именно испаряющейся серы и выделяющегося в ходе реакции сульфидирования (1) йода, который сублимирует при температуре синтеза и оседает на верхней части ампулы. Масс спектр снят в отрицательной моде и содержит пик с отношением массы к заряду 126.9 m/z.



Этот пик однозначно идентифицируется как ион I⁻, образующийся в результате ионизации молекулярного I₂. CdI₂ в качестве предшественника ионов йода невозможен, поскольку в течение всего синтеза он находился в твердом состоянии, следовательно его транспорт в верхнюю часть ампулы был невозможен. Второй пик в представленном масс спектре соответствует одному из ассоциатов серы, S₄⁻.

Таким образом, с помощью методов ПЭМ высокого разрешения, локального рентгеноспектрального микроанализа и масс спектрометрии впервые доказано протекание химической реакции во внутреннем канале ОСУНТ, в результате которой в том же внутреннем канале сформировался одномерный кристалл CdS. Такж показано заполнение ОСУНТ частично упорядоченными S, Se, Te.

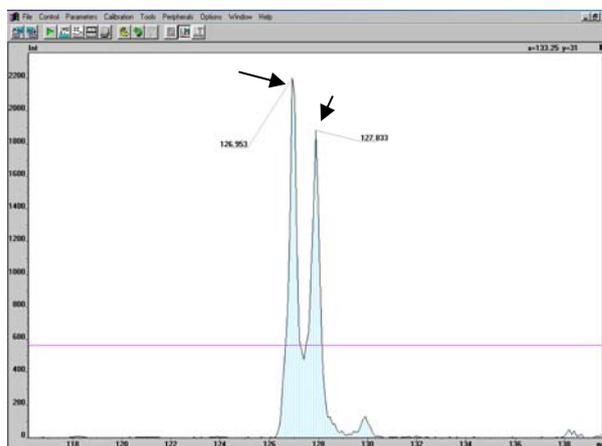


Рис.15 Масс спектр побочных продуктов реакции сульфидирования образца CdI₂@ОСУНТ

С помощью данных, собранных с использованием ПЭМ высокого разрешения была восстановлена возможная структура монокристалла CdS (Рис. 16а) по Фурье-преобразованиям (Рис.16в) фотографий. Было рассчитано, что расстояние между атомными колонками равно 0.44 нм (Рис.16б) и рассчитанное расстояния между атомами Cd вдоль ОСУНТ составляет 0.7 нм, а в перпендикулярном направлении – 0.4 нм. Расстояние Cd-Cd, в плоскости, перпендикулярной оси нанотрубки хорошо коррелирует с аналогичным расстоянием в элементарной ячейке CdS со структурой сфалерита ($r=0.4113$ нм).

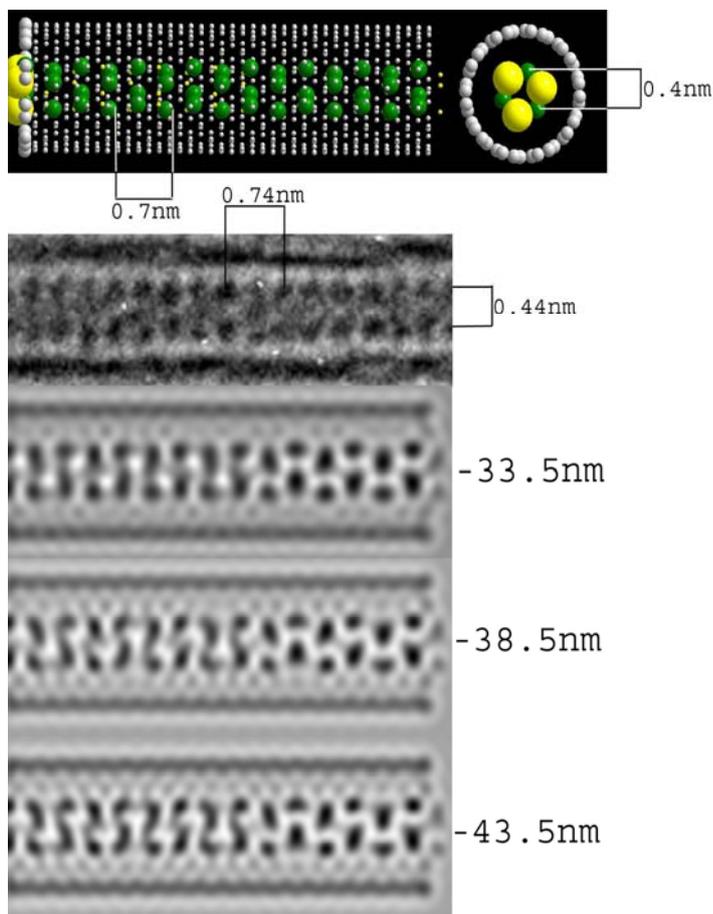


Рис. 16 Восстановленная структура монокристалла CdS (а). Большими светло-серыми сферами показаны атомы S, темносерыми – Cd
Микрофотография нанокompозита (б), Фурье-преобразования фотографий композита (в)

Нанокompозит CdS@OCNT был исследован методом Рамановской спектроскопии, которая является одним из мощнейших средств описания как OCUNT, так и нанотрубок, модифицированных путем заполнения. В Раман-спектре CdS@OCUNT (Рис.17) RBM-мода и G-мода сдвигаются в высокочастотную область, из чего можно сделать вывод об уменьшении диаметра и уменьшении электронной плотности на стенках OCUNT, входящих в композит.

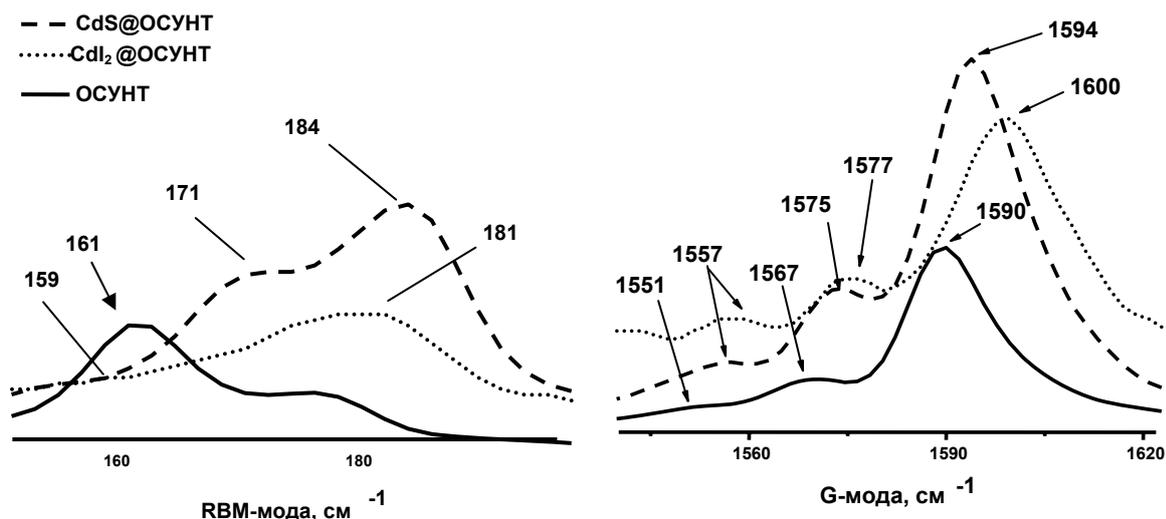


Рис. 17 Сдвиг RBM-моды (а) и G-моды (б) на Рамановском спектре CdS@OCUNT

Аналогичным изменениям подверглась структура OCUNT, заполненных PbS, что отражено в спектре, представленном на Рис.18.

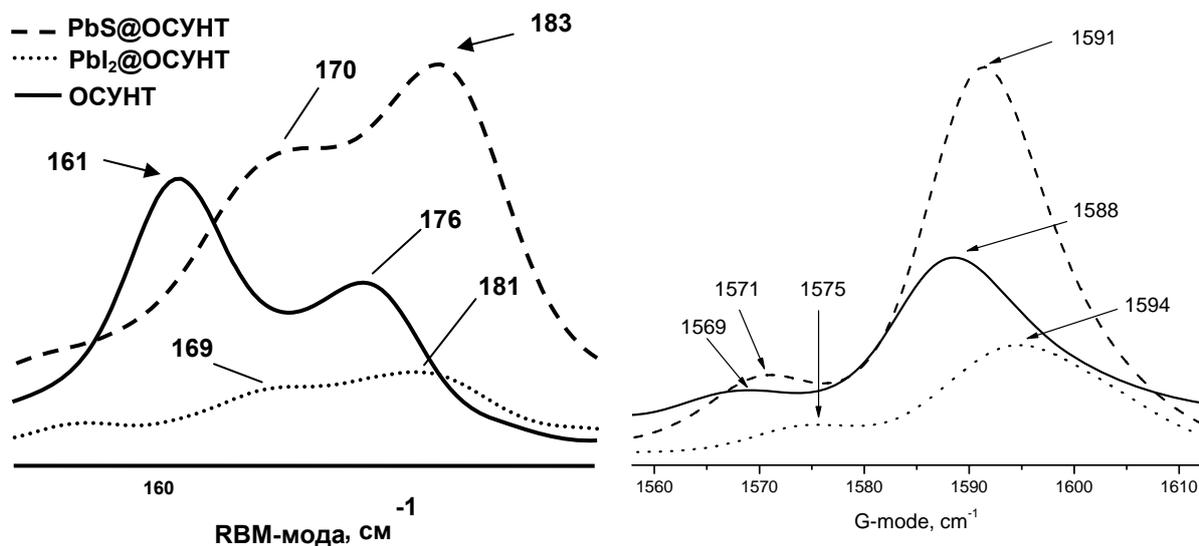


Рис. 18 Сдвиг RBM-моды (а) и G-моды (б) на Рамановском спектре PbS@OCUHT

Выводы

- Отработаны методики заполнения OCUHT простыми веществами (S, Se, Te) и тугоплавкими сульфидами Cd и Pb.
- Синтезированы наноконпозиты S@OCUHT, Se@OCUHT, Te@OCUHT, PbI₂@OCUHT, CdI₂@OCUHT, PbS@OCUHT и CdS@OCUHT, характеризующиеся непрерывным заполнением каналов OCUHT соответствующим соединением
- Впервые проведена химическая реакция во внутреннем канале OCUHT с полным заполнением, в результате чего получен квазиодномерный кристалл CdS.