



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Asta Bakutytė

Mo - Cu - S DANGŲ SUDARYMAS IR APIBŪDINIMAS

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

Prof. dr. Ingrida Ancutienė

Kaunas, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Mo - Cu - S DANGŲ SUDARYMAS IR APIBŪDINIMAS

Baigiamasis magistro darbas

Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Vadovas

Prof. dr. Ingrida Ancutienė

Recenzentas

Doc. dr. Egidijus Griškoniš

Darbą atliko

Asta Bakutytė

Kaunas, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Asta Bakutytė

Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Mo - Cu - S dangų sudarymas ir apibūdinimas

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. mėn. d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Astos Bakutytės** baigiamasis darbas tema
”_____“

_____“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETO
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto
dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

Suderinta:
Fizikinė ir neorganinės chemijos katedros
vedėja Ingrida Ancutienė
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

UŽDUOTIS MAGISTRO DARBUI

Išduota magistrantei Astai Bakutytei

Darbo tema: Mo – Cu – S dangų sudarymas ir apibūdinimas

Darbo tikslas: ant stiklo sudaryti Mo – Cu – S dangas ir jas apibūdinti.

Darbo planas:

Literatūros analizė

1. Elementinė siera, jos ypatybės.
2. Vario sulfidai, jų gavimo būdai, naudojimas.
3. Molibdeno junginiai, jų gavimas ir taikymas.

Ekspertas

1. Ant stiklo sudaryti sieros sluoksnį naudojant sieros acetone suspensiją.
2. Gautą sieros sluoksnį paveikus vario (II/I) druskų tirpalu sudaryti Cu_xS sluoksnius.
3. Gautą Cu_xS sluoksnį paveikus molibdeno (IV) druskos tirpalu sudaryti sulfidų dangą.
4. Dangas iširti RFES ir RDA metodais.
5. Atlikti gautų dangų paviršiaus morfologinius tyrimus.
6. Įvertinti gautų dangų optines savybes.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės mėn. 26 d.

Vadovas Ingrida Ancutienė
(vardas, pavardė)

(parašas)

Užduotį gavau Asta Bakutyte
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Pastabos:

Užduotis pridedama prie ginamo baigiamojo darbo.

Be užduoties vadovas pateikia studentui kalendorinį užduočių įvykdymo grafiką.

Bakutytė Asta. Mo – Cu – S dangų sudarymas ir apibūdinimas. Vadovas prof. Dr. I. Ancutienė; Kauno technologijos universitetas; Cheminės technologijos fakultetas; Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: vario sulfidai, molibdeno disulfidas, vario-molibdeno sulfidas, paviršiaus morfologija, RDA, RFES, optinės savybės

Kaunas, 2016. – 52 p.

SANTRAUKA

Darbo rezultatai pristatyti 2016 m. balandžio 28-29d. Vilniuje vykusiose tarptautinėje konferencijoje „Chemija ir cheminė technologija“.

Sieros sluoksnio gavimui naudojami įvairūs sierinimo agentai, tokie kaip politionatų rūgštys, tiokarbamidas, natrio tiosulfatas, išlydyta elementinė siera. Šiame darbe pasirinktas paprastesnis sierinimo agentas – elementinės sieros kristalai disperguoti acetone. Gauta suspensija dengiamas stiklo paviršius, bandinys pakaitinamas. Stiklą su sieros sluoksniu veikiant Cu(II/I) druskų tirpalu gaunami Cu_xS sluoksniai. Vario sulfidų kiekis dangoje didėja keliant Cu(II/I) druskų tirpalo temperatūrą ir ilginant apdorojimo trukmę. Stiklą su Cu_xS danga veikiant Mo(IV) druskos tirpalu gaunama mišri Mo – Cu – S danga. Esant ilgesnei apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu trukmei, kai dangoje yra daugiau vario sulfidų, kurie reaguoja su Mo(IV) jonais, molibdeno kiekis dangoje didėja.

Skenuojančios elektroninės mikroskopijos tyrimu nustatytas dangos nevienalytiškumas. Paviršiuje gausu smulkių grūdelių, iškilimų ir įdubimų. Aukštesnėje Cu(II/I) druskų tirpalo temperatūroje sudarytos dangos yra tankesnės.

Rentgeno fotoelektronine spektrine analize nustatyta dangos cheminė sudėtis. Gautoje dangoje yra MoS_2 , $Cu(SO)_4$, $Cu(OH)_2$, mišraus vario – molibdeno sulfido $CuMoS_2$. Dangoje yra likę nesureagavusios sieros.

Rentgeno difrakcinės analizės metu nustatyta sluoksnių fazinė sudėtis. Bandiniuose rasta elementinės sieros, MoS_2 , MoO_3 , vario sulfidų - anilito Cu_7S_4 ir djurlito $Cu_{31}S_{16}$, mišraus vario – molibdeno sulfido $Cu_{1,8}Mo_6S_8$. Inertinėje atmosferoje iškaitintose dangose nebeliko MoO_3 , jose gausu molibdeno disulfido, anilito bei mišraus vario – molibdeno sulfido.

Optinių savybių tyrimai parodė, kad sluoksniai yra mišrūs, jiems būdingos tiek Cu_xS , tiek MoS_2 optinės savybės.

Bakutyte A. Formation and characterization of Mo – Cu – S coatings; supervisor dr. I. Ancutiene; Kaunas University of Technology; Faculty of Chemical Technology; Department of Physical and Inorganic Chemistry. – Kaunas, 2016. – 52 p.

SUMMARY

Thin sulfur layer is formed by using polythionic acids, thiourea, sodium tiosulfate, melted elemental sulfur as sulfuration precursor. In this research crystals of elemental sulfur dispersed in acetone is used. This suspension placed on glass plate and heated up in heating furnace. Copper sulfide coatings obtained by treatment in Cu (II/I) salt solution glass plate with sulfur layer. The amount of Cu_xS increases with prolongation of the treating time in copper (II/I) salt solution and increasing of solution temperature. Mo – Cu – S coatings on glass obtained by treatment samples with Cu_xS in Mo(IV) salt solution. The amount of molybdenum increases with the prolongation of the treatment time in copper (II/I) salt solution, when in the coatings are more copper sulfides which could react with Mo(IV) ions.

Scanning electron microscopy analysis shows the smoothness of coatings. The surface is unequal and has many small grains. When the treatment in Cu (II/I) salt solution prolonged the surface is more equal.

X – Ray photoelectron spectroscopy studies show the chemical composition of obtained coatings. There are MoS_2 , $CuSO_4$, $Cu(OH)_2$, $CuMoS_2$ in the coatings. Also in the coatings left non-reacted sulfur.

X – Ray diffraction studies show the phase composition of the samples. There are elemental sulfur, MoS_2 , MoO_3 , copper sulfides – anilite Cu_7S_4 , djurleite $Cu_{31}S_{16}$ and $Cu_{1.8}Mo_6S_8$. After annealing in inert atmosphere in the samples where isn't MoO_3 and there are a lot of MoS_2 , anilite and copper – molybdenum sulfide.

Optical characterization shows that coatings are composed of copper and molybdenum sulfides and have optical properties of Cu_xS and MoS_2 .

TURINYS

SANTRAUKA	5
SUMMARY	6
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS.....	9
LENTELIŲ SĄRAŠAS.....	11
1. ĮVADAS	12
2. LITERATŪROS ANALIZĖ	13
2.1. Siera, jos paplitimas, gavimas ir alotropija.....	13
2.1. Vario sulfidai, jų gavimo būdai ir naudojimas	18
2.2. Mišrūs vario – molibdeno sulfidai, jų gavimas ir taikymas	20
2.3. Molibdeno junginiai, jų gavimas ir taikymas	22
3. NAUDOTOS MEDŽIAGOS	26
3.1. Reagentai ir medžiagos.....	26
3.1.1. Reagentai	26
3.1.2. Tirpalai	26
4. EKSPERIMENTAS	27
4.1. Eksperimento atlikimas	27
4.2. Stiklo bandinių paruošimas ir sierinimas.....	27
4.3. Vario sulfidų dangų sudarymas stiklo paviršiuje	27
4.4. Molibdeno sulfidų dangų sudarymas stiklo paviršiuje.....	28
5. TYRIMŲ IR ANALIZĖS METODIKA	28
5.1. Dangų morfologijos ir sudėties tyrimai SEM – EDS metodu	28
5.2. Dangų cheminės ir fazinės sudėties nustatymas	28
5.2.1. Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė	28
5.2.2. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė	29
5.3. Optinių savybių tyrimas.....	29
6. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	30
6.1. Sulfidų dangų gavimas stiklo paviršiuje.....	30
6.2. Gautų dangų paviršiaus morfologija ir elementinė sudėtis	30
6.3. Mo – Cu – S dangų cheminė sudėtis	35
6.4. Mo – Cu – S dangų fazinė sudėtis.....	38

6.5.	Mo – Cu – S dangų optinės savybės	44
7.	IŠVADOS	47
8.	LITERATŪROS SĄRAŠAS	48

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Sieros S ₈ struktūra [7]	14
2 pav. Plastiškosios sieros struktūra [7].....	15
3 pav. Jungties S-S-S-S- struktūra [6]	15
4 pav. Rombinės sieros kristalai (a ir b) [7].....	15
5 pav. Ciklo – S ₈ struktūros [6].....	16
6 pav. Monoklininės β-S ₈ kristalai [10]	16
7 pav. Ciklo – S ₆ kėslo konfigūracija [5].	17
8 pav. Ciklo – S ₇ molekulės struktūra [5].....	17
9 pav. Ciklo – S ₁₂ molekulių struktūros [5].....	17
10 pav. Ciklo – S ₁₈ molekulės struktūra [5].....	18
11 pav. Saulės elementuose pritaikomų vario sulfidų struktūra [12]	19
12 pav. Mo – Cu – S struktūra (ORTEP) Mo-žalia, Cu- raudona, S – geltona [21]	20
13 pav. MoS ₂ struktūra [29].....	22
14 pav. MoS ₂ struktūra iš viršaus [30].....	22
15 pav. h – MoO ₃ struktūra, a – projekcija (xy) MoO ₃ , b – dviguba grandinė [46].....	25
16 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo SEM nuotraukos; bandinys Nr. 2. Didinimas: a – x 4000, b – x 10000 kartų.	31
17 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo SEM nuotraukos: a – bandinys Nr. 5, b – bandinys Nr. 6. Didinimas: x 10000 kartų.	31
18 pav. Mo – Cu – S dangos elementų žemėlapis; bandinys Nr. 2	32
19 pav. Elementinės sudėties žemėlapis: varis – žalia, molibdenas – raudona, siera – geltona spalva. Bandinys Nr. 2.....	32
20 pav. Bandinio Nr. 2 EDS spektras	33
21 pav. Bandinio Nr. 5 EDS spektras	34
22 pav. RFES spektrai bandinio Nr. 2: 40 °C vario (II/I) druskų tirpale veikta 10 min.....	35
23 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo RFES kreivės: a – molibdeno, b – sieros, c – vario.	37
24 pav. Sudarytų dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S ₈ – siera S ₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu ₃₁ S ₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu ₇ S ₄ (72 – 617), MoS ₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario – molibdeno sulfidas, Cu _{1,8} M ₆ S ₈ (84 – 239), MoO ₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 40 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.....	38

25 pav. Sudarytų dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S ₈ – siera S ₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu ₃₁ S ₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu ₇ S ₄ (72 – 617), MoS ₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario – molibdeno sulfidas, Cu _{1,8} Mo ₆ S ₈ (84 – 239), MoO ₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.....	40
26 pav. Iškaitintų inertinėje atmosferoje dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S ₈ – siera S ₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu ₃₁ S ₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu ₇ S ₄ (72 – 617), MoS ₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario–molibdeno sulfidas Cu _{1,8} Mo ₆ S ₈ (84 – 239), MoO ₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 40 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.	42
27 pav. Iškaitintų inertinėje atmosferoje dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S ₈ – siera S ₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu ₃₁ S ₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu ₇ S ₄ (72 – 617), MoS ₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario–molibdeno sulfidas Cu _{1,8} Mo ₆ S ₈ (84 – 239), MoO ₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.	43
28 pav. Bandinio Nr. 2 sugerties spektras.....	44
29 pav. (αhν) ² priklausomybės nuo fotono energijos grafikas. Bandiniai Nr. 2 ir Nr. 5.....	45

LENTELIŲ SĄRAŠAS

Lentelė 1. Apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpale sąlygos	28
Lentelė 2. Mo – Cu – S dangų elementinė sudėtis (išskyrus O, Si ir C)	34
Lentelė 3. Mo – Cu – S dangų tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės	46
Lentelė 4. Mo – Cu – S dangų netiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės	46

1. ĮVADAS

Modifikuojant lengvą, neelastingą, atsparų aplinkos poveikiui stiklą, jo paviršiuje sudaromi ploni, pasižymintys fizikinių savybių gausa bei turintys platų pritaikymo spektrą, junginių sluoksniai. Tokiu būdu gaunamos kompozicinės naujų savybių medžiagos.

Dauguma žinomų elektrai laidžių medžiagų gavimo metodų yra sudėtingi. Šiame darbe paprastu ir universaliu nuoseklusios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos (SILAR) metodu gauti vario sulfidų sluoksniai, o vėliau ir mišrios Mo-Cu-S dangos.

Molibdeno disulfidas pasižymi geromis fizikinėmis savybėmis. Naudojamas kaip priedas tepaluose, kietas katalizatorius, plačiai pritaikomas aeroteknikoje. MoS₂ gavimo pagrindinė problema – sudėtinga sintezė: neretai reikalinga aukšta temperatūra, ilga sintezės trukmė, kartais reikalingi tam tikri reaktoriai. Šiame darbe pavyko gauti molibdeno disulfidą paveikus Cu_xS sluoksnius molibdeno (IV) druskos tirpalu rūgščioje terpėje.

Gaminant MoS₂, ne visą varį Cu_xS sluoksnyje pakeičia molibdenas, todėl dangoje dar aptinkama vario sulfidų, susidaro ir mišriųjų vario-molibdeno sulfidų. Ypatingai įdomūs yra mišrieji chalkogenidai. Vario-molibdeno sulfidai buvo pirmieji susintetinti trinariai chalkogenidai. Susidomėjimas jais pastaruoju metu vėl didėja, kadangi šios medžiagos pasižymi superlaidumu, magnetinių ir mechaninių savybių gausa.

Darbo tikslas

Ant stiklo sudaryti Mo – Cu – S dangas ir jas apibūdinti.

Tiksliui pasiekti keliami uždaviniai:

1. Stiklo paviršiuje sudaryti sieros sluoksnį kaip sierinimo agentą naudojant sieros aetone suspensiją.
2. Gautą sieros sluoksnį paveikus vario (II/I) druskų tirpalu sudaryti Cu_xS sluoksnius.
3. Gautą Cu_xS sluoksnį paveikus molibdeno (IV) druskos tirpalu sudaryti sulfidų (molibdeno, vario, mišriųjų) dangą.
4. Gautas dangas iširti Rentgeno fotoelektroninės spektrinės analizės bei Rentgeno difrakcinės analizės metodais.
5. Atlikti gautų dangų paviršiaus morfologinius tyrimus (SEM/EDS)
6. Atlikti draustinės juostos pločio matavimus ir įvertinti gautų dangų optines savybes.

2. LITERATŪROS ANALIZĖ

2.1.Siera, jos paplitimas, gavimas ir alotropija

Siera – periodinės elementų sistemos elementas, priklausantis 3 periodui, VIA grupei. Tai – nemetalas, chalkogenas. Jos molekulę dažniausiai sudaro aštuoni atomai, o garai sudaryti iš S_6 , S_4 , S_2 molekulių. Didinant temperatūrą, sieros atomų skaičius molekulėje mažėja [1]. Gamtinę sierą sudaro 4 stabilieji izotopai. Taip pat žinoma radioaktyviųjų, dirbtinių izotopų, kurių yra 18. Jų masės skaičius kinta nuo 27 iki 48 [2]. Junginiuose sierra gali egzistuoti visų oksidacijos laipsnių iki +6, tačiau nelyginiai oksidacijos laipsniai jai nebūdingi [3].

Siera gali sublimuotis. Pastebimas garų suspaudimas vyksta esant 7°C temperatūrai. Skysčio suspaudimas vyksta esant 444°C temperatūrai, kai sierra pradeda virti [4].

Sieros molekulės būna žiedo, grandinės formų. Žiedai gali susidaryti tik tuo atveju, jei tarp galų yra pakankamai vietos susijungimui. Labiausiai žinomos konfigūracijos egzistuoja molekulėms, turinčioms šešis ir daugiau sieros atomų. Remiantis jonizacijos potencialais ir termodinaminiais vertinimais, nustatyta- visos sieros molekulės, turinčios nuo 6 iki 12 sieros atomų, egzistuoja kaip žiedai visose agregatinėse būsenose.

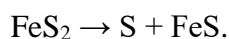
Jei molekulė yra didesnė, grandinės įtampa taip pat yra didesnė, todėl nesusisuka į žiedą. Nei termodinaminis, nei kinetinis stabilumas ar žiedų patvarumas nepadidina molekulės dydžio. Eksperimentiškai nustatyta, kad S_8 , S_{12} ir S_6 yra stabiliausios molekulės, nes turi simetrinę formą ir nesąveikauja su kaimyninėmis molekulėmis [5].

Siera yra vienas iš aktyviausių elementų. Gali reaguoti beveik su visais elementais, išskyrus jodą, auksą, platina ir inertines dujas. Drėgname ore lengvai oksiduojasi, formuodama pėdsakus sieros dioksido ar sieros rūgšties. Esant 250°C temperatūrai savaime užsidega mėlyna liepsna. Egzotermiškai sierra reaguoja su metalų milteliais, sudarydama metalų sulfidus [6].

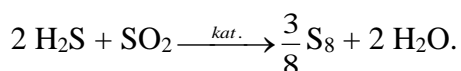
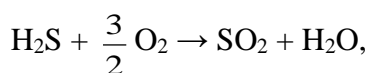
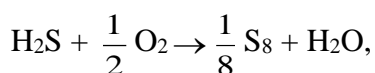
Siera žemės plutoje randama laisva ir junginių pavidalu: sulfiduose – pirite FeS_2 , vario blizgyje Cu_2S , švino blizgyje PbS ir kt.; sulfatuose – gipse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ir kt. Išsiveržiant vulkanams, išsiskiria SO_2 ir H_2S [5]. Gali susidaryti redukuojantis gipsui ar anhidritui, yrant arba oksiduojantis sulfidams [2].

Laisva sierra kasama atviruose karjeruose ar šachtose [5], tačiau ji turi priemaišų – As, Te, Se [2]. Siekiant atskirti priemaišas, sierra lydoma aukštoje temperatūroje ir atitinkamame slėgyje, po to iškristalinama. Labai sudėtinga ekonomiškai išgauti sierą iškart naudojamomis formomis, tokiomis

kaip elementinė siera ar koncentruotas sieros dioksidas. Kur kas lengviau išgauti junginių pavidalu, tokių kaip kalcio ar natrio sulfatai ar sulfitai [6]. Pramoniniu būdu siera gaunama iš H_2S , SO_2 . Taip pat iš rūdų – sulfidų, pavyzdžiui, kaitinant piritą [7]:



Šiuo metu siera dažniausiai išgaunama iš žalios naftos ir gamtinių dujų. Išgaunant sierą iš gamtinių dujų, pirmiausia absorbuojant monoetanolaminu atskiriamas H_2S , kuris po to paverčiamas siera. Dalis sudeginama iki SO_2 , vandens ir sieros garų. Po to SO_2 sąveikaujant su likusiu H_2S , naudojant katalizatorių (Fe_2O_3 , Al_2O_3), susidaro daugiau vandens ir sieros garų:



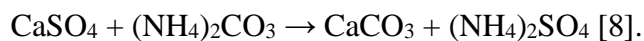
Panaši reakcijų seka vyksta išgaunant sierą iš žalios naftos, tik organiniai jos junginiai hidrinimu pirmiausiai paverčiami į H_2S [8].

Iš sulfatų siera išgaunama dviem būdais: vienas iš jų: anhidritas deginamas su moliu, smėliu ir koku 1200 – 1400°C temperatūroje:

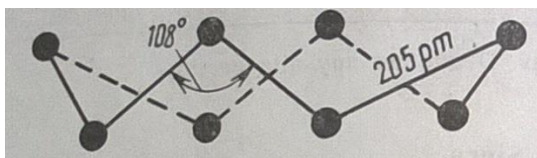


Susidarantis SO_2 naudojamas sieros rūgšties gamyboje.

Antru būdu perdirbant anhidritą, amoniakas ir CO_2 leidžiami į skystą gipso masę, susidaro amonio sulfatas, kuris naudojamas kaip trąša [3]:

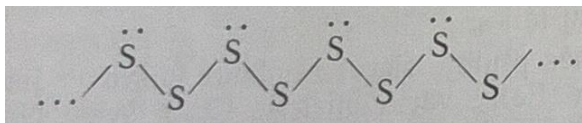


Siera turi daug alotropinių modifikacijų. Tai dėl sieros atomų polinkio sudaryti $-\text{S}_n-$ grandines, kurios užsidarymas sudaro įvairaus sieringumo ciklo $-\text{S}_n-$ molekules, o šios dar gali skirtingai išsidėstyti kristale. Jungtys S-S būna labai įvairios: tarpatominiai atstumai būna nuo 180 iki 260 pm, jungties kampai kinta nuo 90 ° iki 180 °, o dvibriauniai gali kisti nuo 0 ° iki 180 ° [3]. Kristalinė sieros S_8 struktūra yra žiedinė



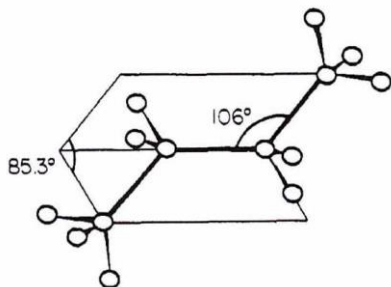
1 pav. Sieros S_8 struktūra [7]

Kaitinant žiedas suyra ir susidaro atvira sieros atomų grandinė, vadinama plastiškąja siera [7].



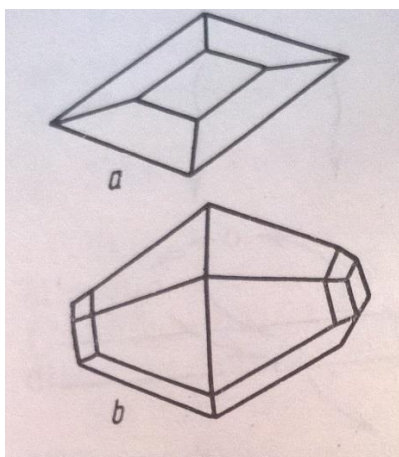
2 pav. Plastiškosios sieros struktūra [7]

Didelis jungties S-S tvirtumas aiškinamas tuo, kad siera gali būti susintetinta kinetiškai kontroliuojamomis reakcijomis.



3 pav. Jungties S-S-S-S- struktūra [6]

Kristalinė siera dažniausiai būna kelių alotropinių atmainų: rombinės gardelės α – siera (dar vadinama siera), monoklininės gardelės β ir γ siera bei ciklinė siera, kuri sudaryta iš 6 – 20 atomų. Visos paminėtos atmainos – geltonos spalvos kristalai [2]. Rombinės sieros kristalai yra oktaedro formos, dalis kristalo kampų ir kraštinių lyg nupjautos:



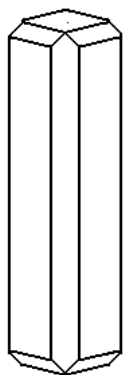
4 pav. Rombinės sieros kristalai (a ir b) [7]

Iki 95,4 °C patvariausia yra α – siera, dar vadinama ciklo – S_8 . Tai geltonos spalvos kristalai. Ji lengvai sublimuojasi, o kambario temperatūroje į ją pereina visos sieros modifikacijos [3].



5 pav. Ciklo – S₈ struktūros [6]

Pakėlus temperatūrą iki 119,3 °C, didesniu patvarumu pasižymi β – siera. Tai šviesiai geltonos spalvos kristalai [2].



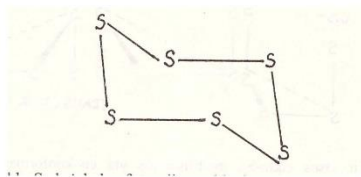
6 pav. Monoklininės β-S₈ kristalai [10]

Pašildžius sierą aukštesnėje nei 120°C, ji virsta skysčiu. Pašildžius aukščiau 200°C – tampa tamsiai raudona ir klampia. Šis pasikeitimas įvyksta dėl atsiderančių S₈ žiedų, formuojančių grandines, bei grandinių galų atomai turi elektronus, kurie šviesos absorbcijos yra lengvai sužadunami ir sąlygoja tamsią spalvą. S₈ grandinės susijungia suformuodamos ilgas grandines, kurios geba susisukti viena apie kitą [9].

γ-siera taip pat yra monoklininė, kristalinė, tačiau turi skirtingą kristalinės gardelės struktūrą nei β – S₈. Tai šviesiai geltonos spalvos, matinė, stabili sieros atmaina [6]. Tai adatėlių pavidalo kristalai, pasižymintis didesniu tankiu nei α-S₈ bei β-S₈ [3].

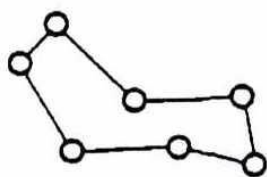
Lydant sierą, ji virsta judriu skysčiu, kuris esant ≥160 °C temperatūrai tamsėja, o pasiekus ~190 °C virsta tamsiai ruda mase. Pilant išlydytą sierą plona srovele į šaltą vandenį, gaunama plastiška, amorfinė masė – daugiagrandinės ir ciklinės sieros mišinys. Ilgai laikant 20 – 95 °C temperatūroje, visos atmainos virsta patvariausia α – siera [2].

Ciklo – S_n modifikacijos turi nuo 6 iki 20 sieros molekulių žiede. Egzistuoja: ciklo – S_6



7 pav. Ciklo – S_6 krėslo konfigūracija [5].

Žinomos keturios ciklo – S_7 kristalinės modifikacijos. Kambario temperatūroje nepatvari ir virsta milteliais, tačiau jos struktūrą pavyko nustatyti rentgenostruktūrine analize – 110°C temperatūroje [5].

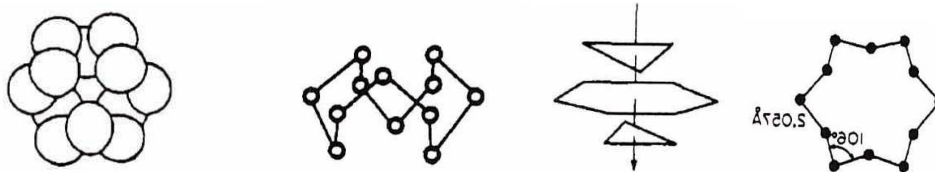


8 pav. Ciklo – S_7 molekulės struktūra [5]

S_9 struktūra dar nėra išaiškinta, tačiau termodinaminiai vertinimai rodo, kad tai geltonos dujos.

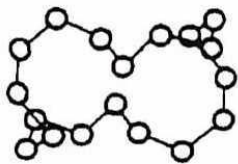
Ciklo - S_{10} yra nepatvarūs, šviesai jautrūs geltoni kristalai. Egzistuoja ciklo – S_{11} , kurios struktūra ir savybės dar nėra išaiškintos.

Gana patvari yra ciklo- S_{12} . Pasižymi aukšta lydymosi temperatūra – 148°C . Ši temperatūra aukštesnė už visų kitų sieros modifikacijų lydymosi temperatūrą [5].



9 pav. Ciklo – S_{12} molekulių struktūros [5]

Žinomos dvi ciklo – S_{18} modifikacijos. Vienos jų struktūra sudaryta iš dviejų lygiagrečių 9 atomų spiralių. Ciklo- S_{18} – tai citrinos spalvos kristalai. Kitos ciklo- S_{18} modifikacijos struktūra susideda iš dviejų 8 sieros atomų fragmentų, kuriuos jungia du pavieniai S atomai, esantys *trans* padėtyje vienas kito atžvilgiu [3].



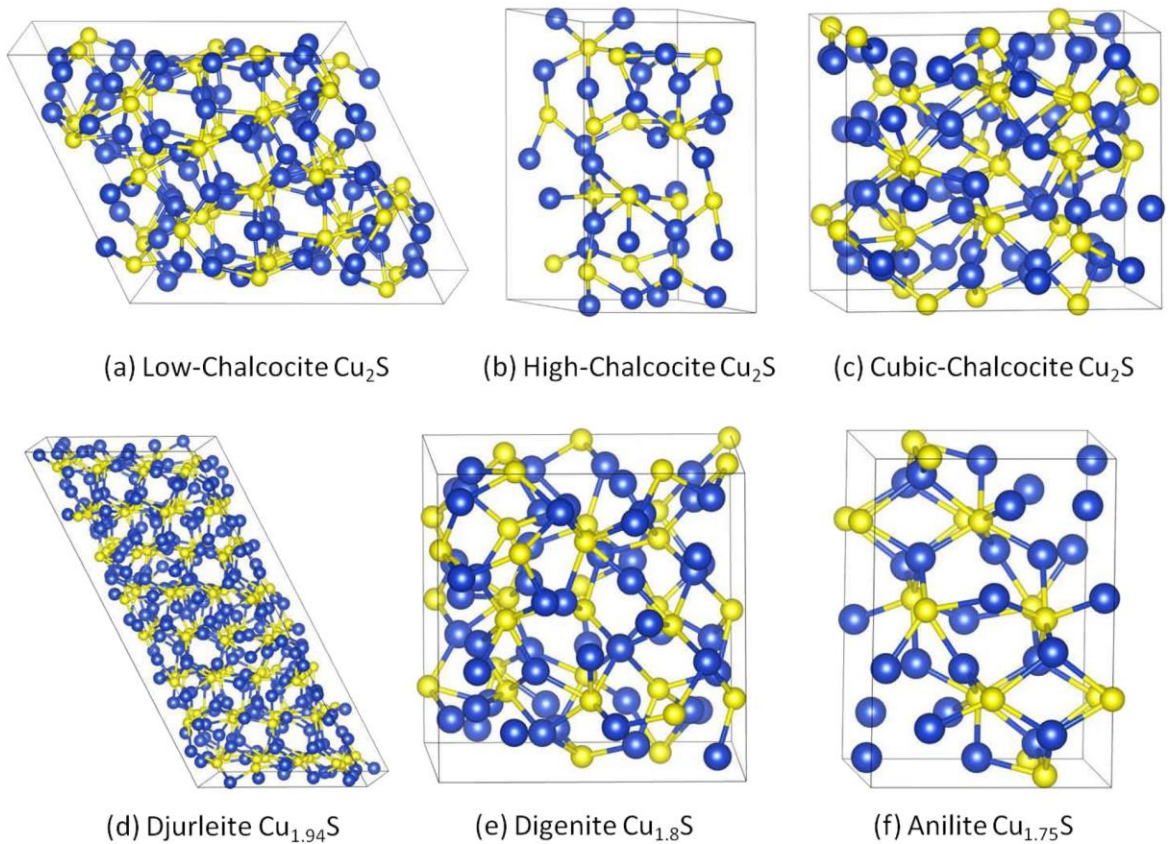
10 pav. Ciklo – S_{18} molekūlės struktūra [5]

Poligrandininė siera gali būti: plastinė χ , sluoksninė ψ , pluoštinė ϕ , polimerinė μ , netirpi ω , baltoji ir kitokia. Tai metastabilūs įvairių modifikacijų mišiniai, sudaryti iš spiralinių S_{∞} ir įvairių ciklo- S_n modifikacijų [6].

2.1. Vario sulfidai, jų gavimo būdai ir naudojimas

Vario sulfidai – labai plačią praktinę reikšmę turintys junginiai. Praktinis pritaikymas pradedamas nuo švytinčių medžiagų, baigiamas pritaikomumu žmogui. Cu_xS sluoksniai ant stiklo gali būti naudojami norint sumažinti saulės pralaidumą stikliniuose pastatuose. Šalyse, pasižyminčiose labai karštu klimatu, jie naudojami absorbuoti saulės energiją, kuri vėliau panaudojama kaip elektros energija. Šitokiu būdu sulaikoma apie 80 % saulės energijos [11].

Vario sulfidai labai plačiai pritaikomi saulės celių gamyboje. Plonasluoksnės saulės celės yra labai paplitusios dėl jų pigumo, lengvo prieinamumo, taip pat efektyvaus pritaikymo kaip atsinaujinančių energijos šaltinių [12]. Dažniausiai naudojami sulfidai: kovelitas ($Cu_{1,0}S$), anilitas ($Cu_{1,75}S$), digenitas ($Cu_{1,80}S$), djurlitas ($Cu_{1,97}S$) ir chalkocitas ($Cu_{2,0}S$). Rečiau randami: jarovitas ($Cu_{1,12}S$) ir spionkopitas ($Cu_{1,14}S$) [12].



11 pav. Saulės elementuose pritaikomų vario sulfidų struktūra [12]

Vario sulfidų plačiai naudojami mikroelektronikos prietaisų, optinių filtrų, žematemperatūrių dujų jutiklių gamyboje [13]. Taip pat panaudojami dujų jutikliuose etanolui, acetonui ir amoniakui nustatyti [14].

Vario sulfidai naudojami kaip priedai stiklo pramonėje, nes suteikia stiklui metališką ir puslaidininkines savybes [15].

Pastaruoju metu metalų sulfidai plačiai naudojami modifikuojant polimerines medžiagas. Laidžių elektrai sluoksnių gavimas ant polimerų paviršiaus suteikia daugiau galimybių panaudoti jas įvairiose technikos srityse. Vario sulfidas turi liofilinių savybių, todėl jo danga pagerina hidrofobinių medžiagų vilgymąsi ir flotavimą, taip pat naudojama kaip pagrindas tolimesnei plastmasių modifikacijai. Cu_xS dangų praktinė svarba skatino kurti naujus jų gavimo būdus ir tirti susidarymo procesus [16].

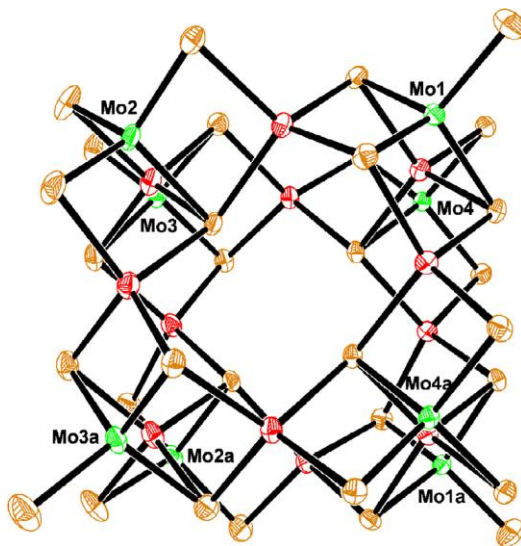
Vario sulfidas chalkocitas naudojamas kaip šviečianti medžiaga, saulės celių sudedamoji dalis, elektros laidininkas. Dielektrikas kovelitas – dažų pramonėje, gaminant anilino juodus dažus [11]. Djurlitas ($\text{Cu}_{1.97}\text{S}$) dažniausiai naudojamas eksperimentiniams tyrimams, nes paviršiaus struktūra yra labai porėta, todėl lengvai prisijungia įvairūs reakcijų produktai, oksidantai ir kt. [17].

Dėl vario sulfidų savybių gausos, jų pritaikymo sričių daugėja.

Vario sulfidų gavimo būdai – gana sudėtingi, naudojami įvairūs reaktoriai, inertinė atmosfera [11]. Taip pat gaunami hidroterminės sintezės metu, iš tirpalų; vykdomos tirpalų – kietos fazės reakcijos. Taikoma sonochemija [14], solvoterminis, mikroemulsijos, elektro nusodinimo metodai. Gali būti taikomas ir elektrocheminis nusodinimas, tačiau dažniausiai taikomas vario sulfidų gavimo metodas – cheminis nusodinimas [11].

2.2. Mišrūs vario – molibdeno sulfidai, jų gavimas ir taikymas

Vario – molibdeno sulfidai – tai trinariai junginiai, sudaryti iš dviejų metalų ir sieros. Dažniausiai aptinkami mineraluose, gali būti susintetinti. Šie junginiai tiriami dėl savo neįprastų savybių, tokių kaip superlaidumas, aukštas joninis judrumas. Jie pasižymi puikiais elektroninėmis ir magnetinėmis savybėmis [18]. Mišriuosiuose sulfiduose siera pasižymi aukštu garų slėgiu [19]. Šiuose junginiuose siera stipria adhezine jėga traukia metalus link savęs [20].



12 pav. Mo – Cu – S struktūra (ORTEP) Mo-žalia, Cu- raudona, S – geltona [21]

Molibdeno dėka mišrieji vario – molibdeno sulfidų mineralai pasižymi blizgumu. Norint blizgumą suintensyvinti, reikia aukšto pH ir atitinkamo reagento, tokio kaip natrio sulfidas ar silikatas. Tai sudėtingas procesas, tačiau mokslininkai ieško paprastesnių metodų, kaip sugražinti mineralų blizgumą [22].

Dažniausiai šių junginių sintezei reikalinga aukšta temperatūra ir ilga sintezės trukmė. Vienas iš paprastesnių būdų – gaminti iš metalų ir sieros atitinkamoje temperatūroje ilgą laiką [18]. Neseniai

atrastas būdas, kad galima pagaminti iš metalo sulfido, pavyzdžiui, MoS ir kito metalo, šiuo atveju – Cu. Ploni sluoksniai gaminami išpurškiant medžiagą arba impulsinio lazeriavimo metu, tačiau naudojantis šiais gamybos metodais sunku kontroliuoti stochiometriją. Įrodyta, kad naudojant polimerinį pirmtaką, plėvelės gaunasi plonesnės [18]. Taip pat neseniai atrastas, tačiau mažai ištirtas būdas – vario sulfidus paveikti molibdeno oksidu ir atvirkščiai. Molibdeno sulfidą paveikus variu, vario atomai geba užpildyti tuščias erdves susidarant mišriajam sulfidui. Esant aukštesnei nei 800 °C temperatūrai Vario atomai išstumia molibdeną sudarydami vario sulfidus ir molibdeną [20].

Mišrūs vario – molibdeno sulfidai pasižymi labai geru katalitiniu aktyvumu, puikiais fizikinėmis savybėmis [20, 23]. Vario – molibdeno sulfidai gali būti panaudojami apsauginių dangų gamybai. Šepetukų šereliai įvairiose technikos srityse gaminami į grafitą įmaišant CuMoS_2 [20].

Mišrūs vario – molibdeno sulfidai tinkami naudoti beorėje atmosferoje, vakuume. Taip pat satelituose, orlaiviuose; plėtojamas pritaikomumas aerotechnikoje [24].

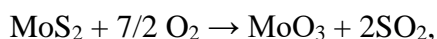
Chevrel fazės mišrieji vario – molibdeno sulfidai, atitinkantys formulę $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ ($0 < x < 4$). Šie junginiai buvo labai nagrinėjami nuo 1975 iki 1985m. Kiek vėliau susidomėjimas šia faze išaugo [19]. Tai pirmieji junginiai, priskiriami trinariams chalkogenidams [24]. Chevrel fazė pasižymi aukšta kokybe susidarant plonomis plėvelėmis, geru srovės tankiu. Tai medžiagos, pasižyminčios super laidumu, kuris atsiranda dėka vario buvimo junginiuose [19]. Šie junginiai taip pat pasižymi aukštu joniniu laidumu [18], magnetinėmis savybėmis, mechaniniu tvirtumu [25]. Vienas iš gavimo būdų – varį veikiant molibdeno disulfidu [20]. Priskiriama II tipo superlaidininkams [26].

Vienas iš Chevrel fazės junginių – $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$. Darbe [24] rašoma, kad šio junginio struktūra pradėta tirti žemesnėje temperatūroje. Patvarumas ir stabilumas išlieka ir aukštesnėje. Pasižymi labai geromis fizikinėmis savybėmis, o esant kambario temperatūrai galimos ir kelios jo modifikacijos. Pritaikomumas grindžiamas savybių, kintančių priklausomai nuo struktūros, gausa. Žemesnėje temperatūroje struktūra – triklininė, o aukštesnėje – romboedrinė.

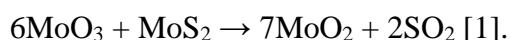
2.3. Molibdeno junginiai, jų gavimas ir taikymas

MoS₂ – pilkos spalvos medžiaga, kristalai, kuriems būdingos diamagnetikų ir paramagnetikų savybės [2]. Kristalai gali būti keleto formų – nanovamzdeliai, nanovielos, gėlytės [26].

MoS₂ pasižymi labai geru atsparumu radiacijai [24]. Lydosi 1185 °C. Geba oksiduotis veikiamas HNO₃, o kaitinant ore 350 °C temperatūroje, vakuume (>1100 °C) skyla. Vienas iš gavimo būdų – sieros garams arba H₂S reaguojant su molibdeno trioksidu arba MoO₃, tačiau šiam sintezės metodui reikalinga aukšta temperatūra – 600 – 800 °C [2]. Kaitinant MoS₂ ore susidaro MoO₃:



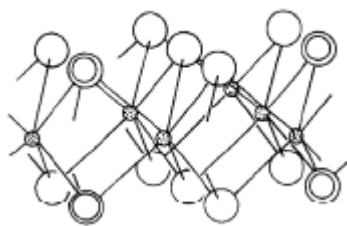
kuris su MoS₂ sudaro Mo(IV) oksidą:



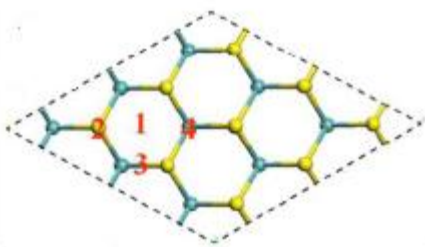
Molibdeno (IV) junginiai yra amfoteriniai, gali sudaryti anijoninius ir katijoninius kompleksus [15].

Junginyje MoS₂ atomų išsidėstymas – S – Mo – S. Atomai jungiasi stipriu kovalentiniu ryšiu [24], veikia van der Valso jėgos [27]. MoS₂ pasižymi sluoksniuota struktūra, kurią sieja stiprūs ryšiai viduje sluoksnių ir silpni ryšiai tarp susiformavusių sluoksnių [26].

MoS₂ pasižymi glaudžia heksagonine struktūra, kristalinei gardelei būdinga artimoji sanglauda [24]. Sudaro sluoksniuotą struktūrą. Natūraliai kristalizuojasi į dvi formas – trikampio ir šešiakampio [28].



13 pav. MoS₂ struktūra [29]



14 pav. MoS₂ struktūra iš viršaus [30]

Dažniausiai molibdeno disulfidas gaunamas: metalo organinio cheminio garų nusodinimo, cheminio nusodinimo iš garų fazės, impulsinio elektrocheminio nusodinimo metu bei mikrobangės sintezės metu. Rečiau naudojamas nusodinimo iš tirpalų metodas, nes reikalingas metalo jonų šaltinis iš kompleksinio junginio, taip pat chalkogenidai, reikalinga ir tam tikra tirpalo koncentracija [27].

MoS₂ gali būti gaunamas metodais ir tokiais kaip: hidroterminė sintezė, γ - spinduliavimas, mechaninė aktyvacija ir kt. Taip pat gali būti naudojama CVD krosnis, tačiau šiuo atveju sintezė tampa sudėtingesnė, nes reikia azoto atmosferos, aukštos temperatūros, ilgo kaitinimo [26].

Atsiradus C₆₀ ir anglies nanovamzdeliams, atsirado poreikis sintetinti neorganinius junginius, kurie savo struktūra ir savybėmis būtų panašūs į fullereną. Per pastaruosius metus labai prasipletė pereinamųjų metalų dichalkogenidų sintezė, kurie gali būti panaudojami elektrochemijoje, kaip katodo medžiaga įkraunamose ličio baterijose, saulės elementuose, elektros transporte [31].

Šių medžiagų nanodalelių sintezė susilaukė didelio susidomėjimo, nes jas lengviau pritaikyti nano prietaisų ir kitų funkcinių medžiagų gamybai. Lyginant su mikro medžiagomis, nano medžiagos pasižymi geresnėmis optinėmis, mechaninėmis, terminėmis savybėmis [32].

MoS₂ gali būti naudojamos aukšto tankio baterijose, nes pasižymi geru elektriniu laidumu. Tai lengvai pritaikoma medžiaga puslaidininkių, tribologinių tirpalų gamyboje [27]. Tai medžiaga, pasižyminti labai maža trintimi ir nusidėvėjimu [28], todėl panaudojama vakuumo aplinkoje, kur skysti tepalai yra gana neefektyvūs [27]. Bandymais nustatyta, kad molibdeno disulfido elastinės ir elektrinės savybės kinta kintant slėgiui [28].

MoS₂ panaudojama ir saulės baterijų gamyboje, nes geba konvertuoti saulės energiją, vykstant puikiems elektrolitų mainams [29].

MoS₂ gali būti naudojamas kaip neorganinis, kietos formos katalizatorius, aktyvus plačiame pH intervale bei esant santykinai mažam viršįtampiui. Taip pat laikomas kaip alternatyva platinos elektrodui vandens elektrolizės sistemose [23].

Mo₂S₃ – tamsiai ruda, kieta, netirpi vandenyje medžiaga [33]. Šis junginys savo fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis panašus į MoS₂. Pasižymi labai geromis tepamosiomis savybėmis, todėl dažnai naudojamas kaip priedas tepaluose [34].

Kadangi Mo₂S₃ pasižymi didele savitąja talpa, jos nano dalelės pritaikomos kaip medžiaga, tinkanti Li jonų baterijoms, kuriose naudojama kaip katodą sudaranti medžiaga. Molibdenas, priešingai nei anksčiau naudotas kobaltas, suteikia ličio jonų baterijai geresnę ilgaamžiškumą, greitesnę pakrovimą, didesnę energijos tankį [35].

Mo₂S₃ įeina į fermentų sudėtį. Taip pat gali formuoti stabilius kompleksinius junginius su azotu, siera, deguonimi. Šio junginio Schiff bazės kompleksai yra vieni iš efektyviausių katalizatorių

homogeninėje ir heterogeninėje terpėje [36]. Iš šio junginio taip pat gaminami kompleksiniai katalizatoriai, kurie pasižymi išskirtiniu selektyvumu oksidacijos reakcijose [34].

Molibdeno (VI) oksido žinomos skirtingos struktūros, kurios skirstomos į keturias fazes: termiškai stabili ortorombinė (arba α -) fazė, metastabili (arba β -) fazė, metastabili fazė aukštame slėgyje ($\text{MoO}_3\text{-II}$), heksagoninė fazė (h-MoO_3). Visose struktūrose pagrindinis vienetas yra MoO_6 , o jo išsidėstymas lemia struktūrinius MoO_3 skirtumus [37].

MoO_3 – geltonos, gali būti ir šviesiai melsvos spalvos, labiausiai paplitęs molibdeno junginys. Aptinkama trys modifikacijos: α – MoO_3 , β – MoO_3 , h – MoO_3 . Jų struktūroje jungiasi MoO_6 oktaedrai. MoO_3 pasižymi labai geru terminiu ir cheminiu stabilumu, geru elektriniu laidumu [38]. Taip pat dideliu fotoluminescenciniu efektyvumu, selektyvia absorbcijos juosta regimosios šviesos ilgio intervale [39].

MoO_3 dažniausiai gaunamas hidrotermine sinteze, kuri turi trūkumų, tokių kaip reakcijose naudojama aparatūra, jos sudėtingumas. Kiti gavimo metodai – tai sočiojo amonio heptamolibdato rūgštinimas, liepsnos sintezės, švitinant molibdeną infraraudonaisiais spinduliais ir kt. Dažniausiai aprašoma reakcija – etilenglikolio su amonio molibdato tetrahidratu, tačiau šiam procesui reikalinga aukšta temperatūra ir ilgoka reakcijos trukmė [40].

Molibdeno oksidai pritaikomi išmaniųjų langų, didelės raiškos ekranų gamyboje. Tiriamas pritaikomumas optinių laikmenų, jutiklių, katalizatorių gamyboje. Taip pat fotochrominiuose prietaisuose. Pritaikomi nano prietaisuose [41]. Geba sumažina antibakterinį aktyvumą, galima nusodinti ant implantų iš titano paviršiaus siekiant kovoti su bakterijomis [42]. Taip pat MoO_3 naudojamas kaip veiksmingas buferinis sluoksnis OLED tarp organinio sluoksnio ir metalo elektrodo. Sumažina darbinę įtampą, pagerina stabilumą, išvengiama stipraus aplinkos užteršimo (priešingai organinėms medžiagoms) [43].

Labiausiai paplitusi yra α – MoO_3 . Pasižymi dvisluoksne struktūra, o tarp sluoksnių veikia van der Valso jėgos [42]. α – MoO_3 turi daug nano struktūrų, įskaitant pavyzdžiui, 1D nano juosteles, 2D nano sluoksnius, 3D nano daleles. Gali būti gaunamas – zolio-gelio metodu [42], oksiduojant Mo metalą kambario temperatūroje [40].

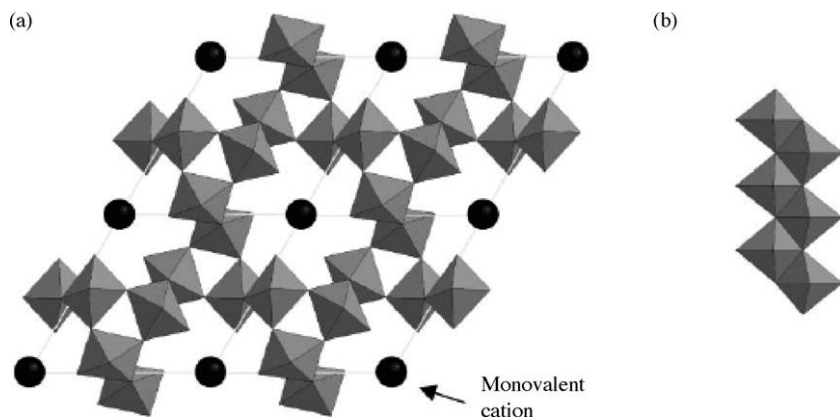
α – MoO_3 įdomus dėl anizotropinės struktūros ir praktinės vertės. Jis yra termodinamiškai stabilus, sujungtas kovalentiniais ryšiais; skaidrus plačiame spektro intervale, jo paviršius – aktyvus. Pasižymi optinių ir elektrinių savybių gausa, taip pat aukštu kristališkumu [41].

Panaudojamas gaminant cheminius ir biologinius jutiklius, energijos saugojimui, nanoelektronikos srityje ir fotonikos [42]. α – MoO_3 naudojamas ličio jonų baterijose kaip aktyvioji elektrodų medžiaga. Baterijoms suteikia savybių, tokių kaip energijos saugojimas, maža kaina,

pakankamai paplitęs, draugiškas aplinkai (priešingai organinėms medžiagoms). MoO_3 nano dalelės yra kaip alternatyva grafito elektrodams [44].

β – MoO_3 nėra pakankamai ištirtas. Žinoma, kad struktūra panaši į ReO_3 [45].

h – MoO_3 pasižymi sluoksniuota struktūra, cheminiu stabilumu, elektrocheminiu aktyvumu. Ši fazė dar nėra gerai ištirta dėl savo metastabilumo. Sintzei reikalinga aukšta apdorojimo temperatūra ir ilga trukmė. Ieškoma būdų, kaip šią sintezę palengvinti [46]. Struktūra – zigzaginė



15 pav. h – MoO_3 struktūra, a – projekcija (xy) MoO_3 , b – dviguba grandinė [46]

3. NAUDOTOS MEDŽIAGOS

3.1. Reagentai ir medžiagos

Darbe naudotos 10×10 ir 20×20 mm² stiklo plokštelės.

3.1.1. Reagentai

Tirpalų ruošimui naudotas distiliuotas vanduo, „analiziškai gryni“, „chemiškai gryni“ reagentai. Sierinimui naudota analiziškai gryna elementinė siera.

3.1.2. Tirpalai

Cu²⁺/Cu⁺druskų tirpalas. Darbe naudotas 0,4 M CuSO₄ tirpalas su 0,1 mol/l priedu – reduktoriumi hidrochinonu. Tirpalo pH \approx 3. Pirmiausia distiliuotame vandenyje ištirpinamas vario sulfatas po to dedamas hidrochinonas. Tirpalo spalva iš mėlynos pasikeičia į žaliai mėlyną.

Gauto tirpalo sudėtis nustatyta jodometriškai. Tai Cu(II/I) druskų mišinys, kuriame yra 0,34 mol/l Cu (II) ir 0,06 mol/l Cu (I) druskų [47].

Mo⁴⁺ druskos tirpalas. Darbe naudotas 0,05 M amonio heptamolibdato tetrahidrato, (NH₄)₆Mo₇O₂₄ × 4H₂O, tirpalas su priedu – hidroksilamonio hidrochloridu (0.009M). Tirpalo pH \approx 2. Hidroksilamonio hidrochloridas ištirpinamas 5 ml 2 N druskos rūgštyje. Distiliuotame vandenyje, šildant ir maišant, ištirpinamas amonio heptamolibdatas ir į jį sulašinamas hidroksilamonio hidrochlorido ir druskos rūgšties mišinys.

4. EKSPERIMENTAS

4.1. Eksperimento atlikimas

Sieros sluoksnio gavimui viena stiklinės plokštelės pusė padengiama sieros ir acetono suspensija ir pakaitinama.

Cu_xS sulfidų sudarymui sierra padengtos stiklinės plokštelės buvo įmerkiamos į 40 ar 60 °C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalą ir laikomos 5 – 20 min. Po to bandiniai nuplaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami.

MoS_x sudarymui vario sulfidais padengtos stiklinės plokštelės buvo įmerkiamos į 40 °C Mo(IV) tirpalą ir laikomos 10 min. Po to bandiniai nuplaunami distiliuotu vandeniu ir išdžiovinami.

4.2. Stiklo bandinių paruošimas ir sierinimas

Stiklo plokštelės paviršius prieš sierinimą buvo atitinkamai paruošiamas: nuvalomas ir nuplaunamas. Tuo tikslu bandiniai pirmiausia buvo nuplauti skystu muilu, tada valomi 10 min 100°C temperatūroje 1 M chromo rūgštyje, nuplaunami distiliuotu vandeniu ir valomi 10 min 40°C temperatūroje ultragarso vonelėje „sweep“ režimu, naudojant acetoną. Išimti bandiniai nuplaunami distiliuotu vandeniu ir išdžiovinami.

Sieros sluoksniui sudaryti naudota sieros ir acetono suspensija. Stiklo plokštelės paviršius plonu sluoksniu padengiamas suspensija ir bandinys kaitinamas 10 min 160 °C Binder BD 115 termostate.

4.3. Vario sulfidų dangų sudarymas stiklo paviršiuje

Cu_xS dangų sudarymui stiklo paviršiuje buvo naudojamas Cu(II/I) druskų tirpalas. Stiklo plokštelės su sieros sluoksniu buvo veikiamos nemišomu 40 °C ar 60 °C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalu, išimant bandinius po 5, 10 ar 20 min.

Pirmoje lentelėje pateiktos stiklo su sieros sluoksniu veikimo vario(II/I) druskų tirpalu sąlygos.

Lentelė 1. Apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpale sąlygos

Bandinio Nr.	1	2	3	4	5	6
Cu(II/I) druskų tirpalo temperatūra, °C	40			60		
Apdorojimo Cu(II/I) druskų tirpalu trukmė, min	5	10	20	5	10	20

4.4. Molibdeno sulfidų dangų sudarymas stiklo paviršiuje

Molibdeno sulfido dangų sudarymui stiklo paviršiuje buvo naudojamas Mo(IV) tirpalas. Stiklo bandiniai su Cu_xS danga buvo veikiami nemaišomu Mo(IV) druskų tirpalu 40 °C temperatūroje, išimant bandinius po 10 min.

5. TYRIMŲ IR ANALIZĖS METODIKA

5.1. Dangų morfologijos ir sudėties tyrimai SEM – EDS metodu

Gautų dangų paviršius analizuotas aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu Quanta 200 FEG su Šotki tipo elektronų patranka. Dangų kiekybinė elementinė analizė atlikta elektroninės dispersinės spektroskopijos metodu naudojant Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX EDS sistemą su Bruker XFlash[®] 4030 Rentgeno spindulių energijos dispersijos detektoriumi. Elementų kiekiams įvertinti buvo naudojamos EDS spektruose esančios K_{α} juostos.

5.2. Dangų cheminės ir fazinės sudėties nustatymas

5.2.1. Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė

Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (RFES) spektrai buvo užrašyti VG firmos spektrometru ESDALAB MKII, naudojant dvigubo XR4 anodo spinduliuotę, kurio galia 300 W. Analizinėje kameroje slėgis buvo mažesnis nei 5×10^{-7} Pa. Spektrai buvo užrašyti naudojant tokias

rezoliucijas: siauresniems matavimams elektronų perdavimo analizės energija lygi 20 eV, o platesniems – 100 eV. Visi spektrai užrašyti 90° kampu ir kalibruojami nuo užteršimo angliavandeniliais naudojant C 1s smailes ties 284,6 eV. Spektrų kalibravimas, apdorojimas ir braižymas buvo atliekama naudojant „Avantage“ (5.918) programinę įrangą, sukurtą Thermo VG Scientific. Mo3d, Cu 2p3 ir S2p pikai buvo analizuojami remiantis Shirley-tipu, o elementinės sudėties skaičiavimas buvo atliekamas remiantis Scofield’s santykinio jautrumo faktoriais.

5.2.2. Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Rentgeno difrakcinė analizė atlikta Rentgeno difraktometru D8 Advance (Bruker AXS, Karlsruhe, Vokietija), srovė vamzdyje 40 mA, darbinė įtampa 40 kV, Cu K_α spinduliuotė, Ni filtras. Bandiniai skenuojami intervale 2θ=3-70°, 6° skenavimo greitis 1/min, naudojamas 2θ/θ skenavimas. Difrakcinės kreivės užrašytos Bragg-Brentano geometriniais parametrais naudojant greitai einantį vienadimensinį detektorių Bruker LynxEye remiantis silicio technologija. Difraktometru tiekiamas kartu su programinės įrangos paketu „DIFFRAC.SUITE“. Rentgeno difrakcinės analizės duomenys apdoroti kompiuterinėmis programomis: Search Match, ConvX, Xfit and Microsoft Excel.

5.3. Optinių savybių tyrimas

Bandinių sugerties spektrai užrašyti naudojant Lambda 35 UV-Vis spektrometrą (Perkin Elmer Instruments Co. Ltd., USA), turintį 50 mm apdorojančią Spectralon® sferą. Etalonu naudotas BaSO₄ diskas, t.y. kaip baltas standartas. Spektrų plotis nuo 300 iki 800 nm. Draustinės juostos plotis buvo apskaičiuotas naudojantis formule:

$$\alpha = \left(\frac{A}{hv}\right) (hv - E_g)^n \quad (1)$$

čia: α – sugerties koeficientas,

hv – fotono energija,

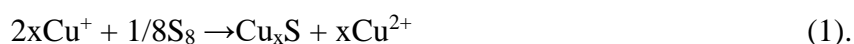
A – sugerties konstanta,

n – koeficientas; tiesioginiam šuoliui $n = 1/2$, netiesioginiam – $n=2$.

6. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

6.1. Sulfidų dangų gavimas stiklo paviršiuje

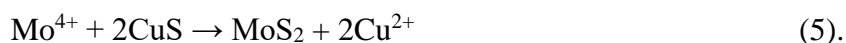
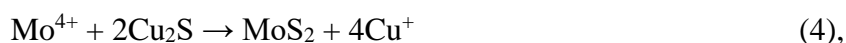
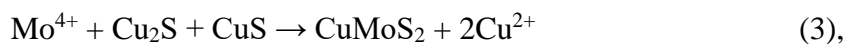
Stiklo plokštelės buvo padengiamos siera, gautą sluoksnį paveikus vario(II/I) druskų tirpalu, ant stiklo sudaromos vario sulfidų (Cu_xS) dangos. Vykstant heterogeninei oksidacijos ir redukcijos reakcijai tarp Cu(I) jonų, esančių vario druskų tirpale, ir elementinės sieros stiklo paviršiuje, susidaro vario sulfidas [8]:



Mo(IV) druskos tirpalas ruoštas pagal lygtį:

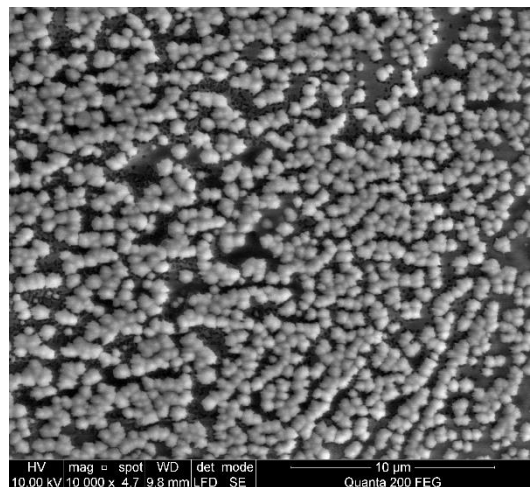
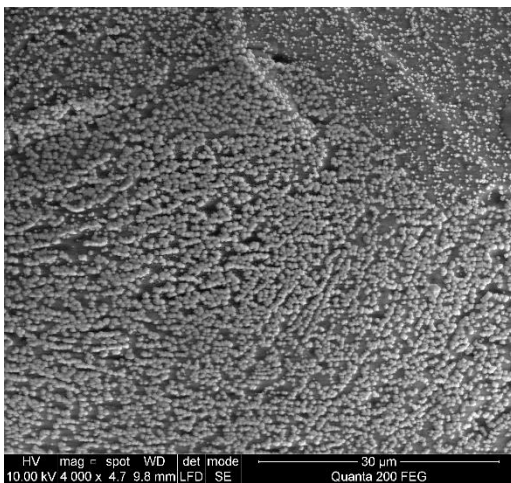


Gautą dangą paveikus Mo(IV) druskų tirpalu, vyksta heterogeninė redokso reakcija tarp vario jonų, esančių Cu_xS sluoksnyje, ir molibdeno jonų, esančių Mo(IV) druskų tirpale. Šių reakcijų metu gali susidaryti molibdeno disulfidas ar mišrus vario-molibdeno sulfidas:

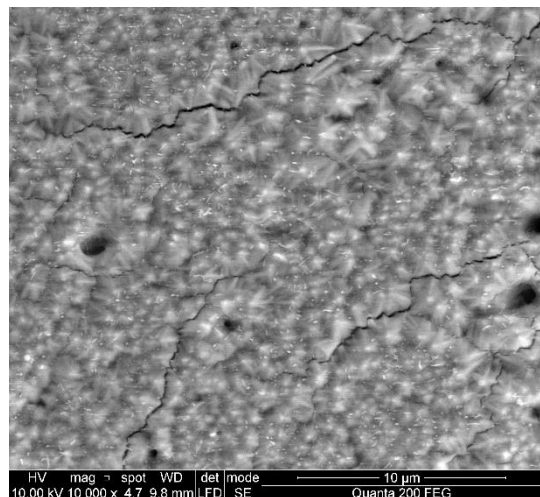
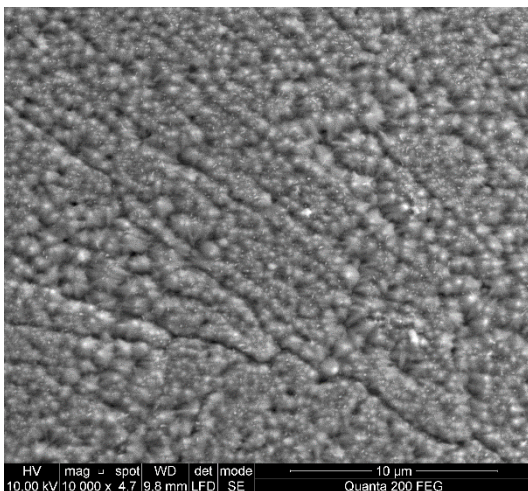


6.2. Gautų dangų paviršiaus morfologija ir elementinė sudėtis

SEM analizė suteikia informaciją apie sudarytų sluoksnių morfologiją. 16 ir 17 paveiksluose pateiktos gautų sluoksnių SEM nuotraukos. 16 paveiksle matyti, kad gautoji danga yra nevienalytė, turinti grūdėtą struktūrą. Didesnio didinimo nuotraukoje matyti, jog danga sudaryta iš atskirų sulfidų grūdelių.



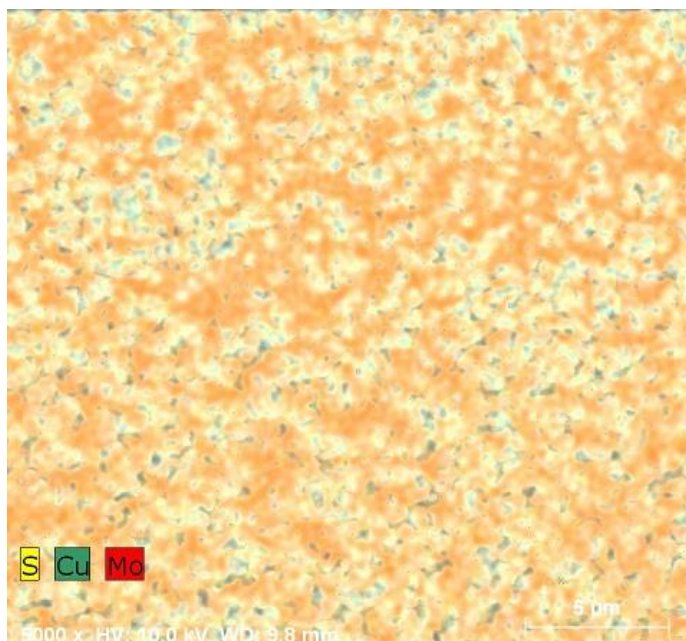
16 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo SEM nuotraukos; bandinys Nr. 2. Didinimas: a – x 4000, b – x 10000 kartų.



17 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo SEM nuotraukos: a – bandinys Nr. 5, b – bandinys Nr. 6. Didinimas: x 10000 kartų.

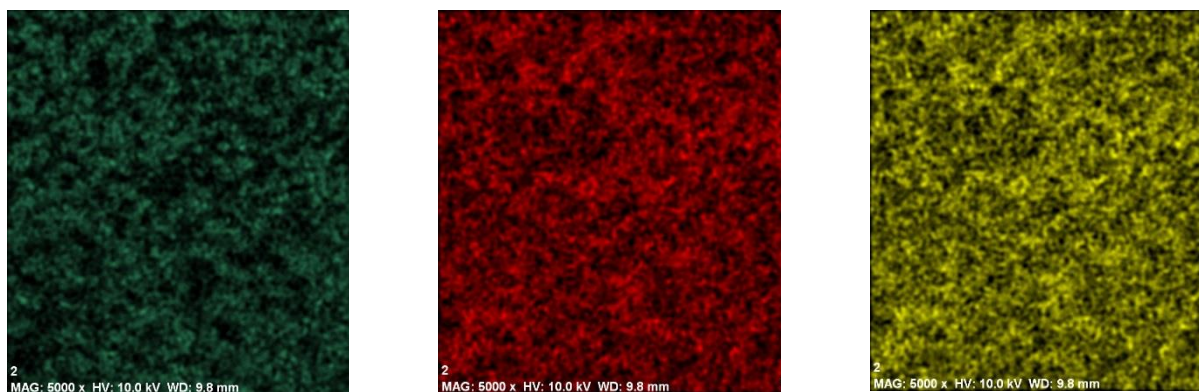
17 paveiksle matyti, kad sudarant sulfidų dangą aukštesnėje temperatūroje (60 °C Cu(II/I) druskų tirpale), ji yra tankesnė, todėl galime teigti, kad tomis sąlygomis danga formuojasi greičiau. Tačiau gautoji danga yra grublėta, paviršiuje yra iškilimų ir įdubimų. Pateiktose nuotraukose matyti, kad sulfidai formuojasi ne tik grūdelių, bet ir smulkių kristalitų pavidalu, kad sulfidų grūdeliai yra didesni ir glaudžiau išsidėstę, o kristalitai yra netaisyklinių formų ir netolygiai pasiskirstę dangos paviršiuje. Esant ilgesnei veikimo vario druskų tirpale trukmei (17b pav.) gaunama dar tolygesnė danga, sudaryta iš aglomeruotų sulfidų dalelių, bet joje stebime įtrūkimus, kuriuos galėjo sukelti įvairūs mikroįtempiai dangoje.

Apibendrinant galima teigti, kad keičiantis dangų sudarymo sąlygoms, keičiasi ir dangos dalelių forma, dydis ir jų pasiskirstymas dangoje.



18 pav. Mo – Cu – S dangos elementų žemėlapis; bandinys Nr. 2

18 paveiksle pateiktas elementų žemėlapis, bandinio, kuris buvo veikiamas 10 min 40 °C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalu. Jame matyti, kad elementai dangoje pasiskirstę netolygiai. Rudame molibdeno disulfido sluoksnyje yra žalių vario sulfido kristalėlių. Taip pat stebime nemažai nesureagavusios elementinės sieros.



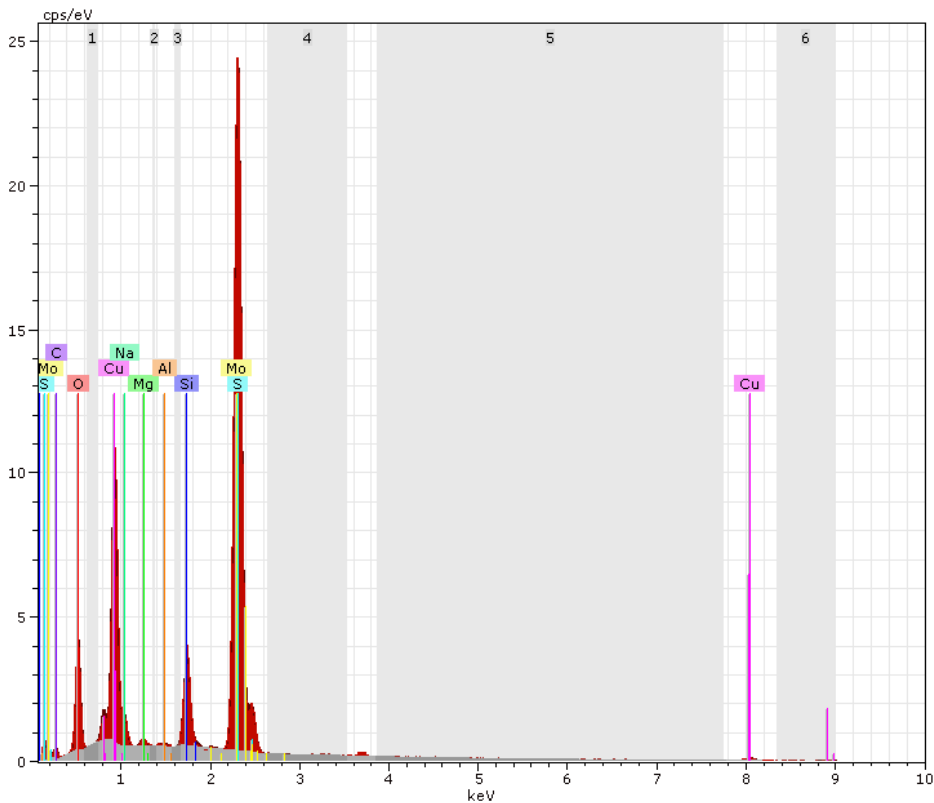
19 pav. Elementinės sudėties žemėlapis: varis – žalia, molibdenas – raudona, siera – geltona spalva.

Bandinys Nr. 2

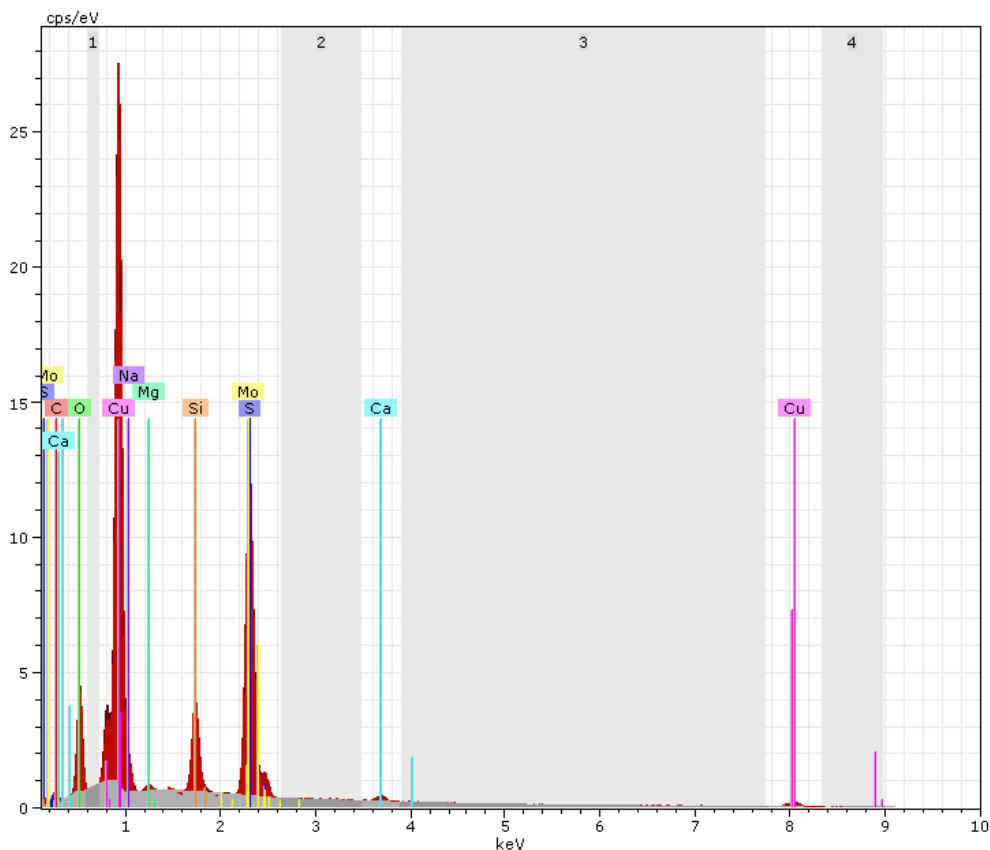
Iš 19 paveiksle pateiktų nuotraukų matyti, kad tankiausias sluoksnis yra elementinės sieros. Todėl galima teigti, kad apdorojimo Cu (II/I) ir Mo(IV) tirpalais trukmė (10 min) ir temperatūra (40 °C) yra nepakankamos, kad sureaguotų visa sierra ir susidarytų sulfidai.

Bandinių paviršiaus elementinė sudėtis tirta elektroninės dispersinės spektroskopijos metodu. 20 ir 21 paveiksluose pateikti bandinių Nr. 2 ir Nr. 5 EDS spektrai. Pateiktuose paveiksluose stebime ryškias vario, molibdeno ir sieros smailes, tik molibdeno ir sieros smailes spektruose persidengia ties 2,3 keV. Manome, kad bandinyje Nr.2 yra likę daugiau nsureagavusios sieros, todėl Mo – S smailė yra intensyvi, o vario – ne (20 pav.). Pakėlus apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu temperatūrą iki 60°C, vario kiekis dangoje didėja (21 pav.). Tai rodo intensyvesnės smailes, priskirtos variui.

Paveiksluose stebime ir deguonies bei silicio smailes. Šių smaيليų buvimą galima paaiškinti tuo, kad Cu-Mo-S dangas sudarėme ant stiklo ir gautų dangų paviršius nebuvo tolygus.



20 pav. Bandinio Nr. 2 EDS spektras



21 pav. Bandinio Nr. 5 EDS spektras

EDS spektruose matome ir kitų elementų priemaišų, pavyzdžiui, nedidelį kiekį anglies ir silicio. Anglies buvimas gali būti paaiškintas tuo, kad dujos iš oro adsorbuojasi dangos nelygumuose. 2 lentelėje pateikta Mo – Cu – S dangų elementinė sudėtis.

Lentelė 2. Mo – Cu – S dangų elementinė sudėtis (išskyrus O, Si ir C)

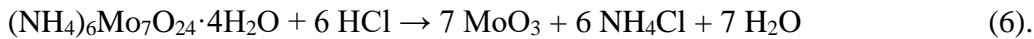
Bandinio Nr.	2	3	5	6
S (at. %)	42,6	27,4	19,1	20,4
Cu (at. %)	14,8	35,9	38,5	38,3
Mo (at. %)	11,5	13,6	11,9	12,4

Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad keliant apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu temperatūrą, vario kiekis dangoje didėja. Lieka mažiau nesureagavusios sieros, tai matyti iš sumažėjusio sieros kiekio. Veikiant stiklą su sieros sluoksniu 60 °C temperatūros vario (II/I) druskų tirpalu 10 ar 20 min stebime nesikeičiantį vario kiekį. Tai galima paaiškinti tuo, kad formuojasi kompaktiška Cu_xS danga, kuri atskiria reaguojančias medžiagas, t.y. vario druskos tirpalą ir sierą.

Tačiau ir per susidariusį sluoksnį ribotas vario jonų kiekis patenka ir reaguoja su siera, ypač esant žemesnei vario druskų temperatūrai, nes ilginant apdorojimo trukmę (2-3 bandiniai) vario kiekis dangoje didėja [8]. Molibdeno kiekis dangoje didėja, esant ilgesnei apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu trukmei.

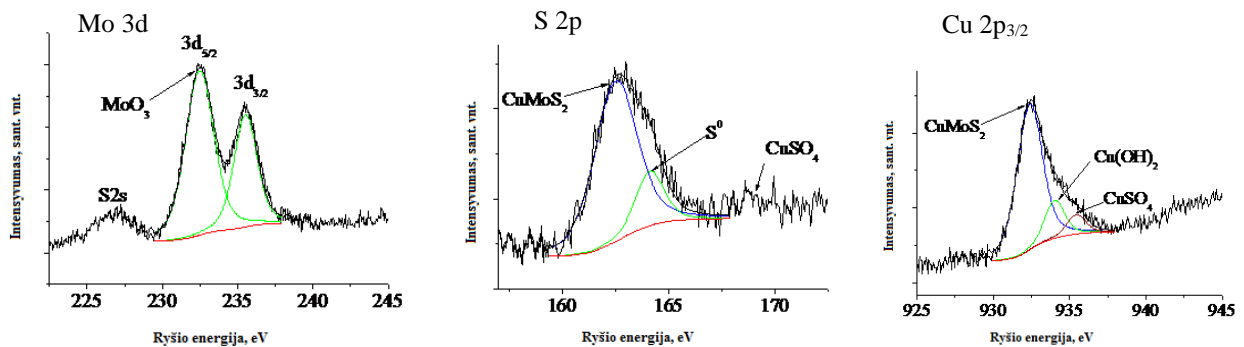
6.3. Mo – Cu – S dangų cheminė sudėtis

Gautos dangos buvo tirtos Rentgeno fotoelektroninės spektrinės analizės metodu. Bandinio Nr. 2 rezultatai pateikti 22 paveiksle. Paveikslo a dalyje matomos dvi intensyvios smailės, atskirtos 3,25 eV, pažymincios Mo 3d_{5/2} ir Mo 3d_{3/2} [29]. Smailė ties 232,35 eV priskirtina Mo 3d_{5/2} MoO₃ junginyje. Tai rodo, kad oksidacijos-redukcijos reakcija (2) pilnai neįvyksta, todėl dangoje yra MoO₃ [48]:



Paveikslo b dalyje matyti viena intensyvi smailė ties 162,9 eV, žyminti S 2p, priskirtina sulfidams, galimai dangoje susidariusiems vario ir molibdeno sulfidams ar vario-molibdeno sulfidui, CuMoS₂ [29]. Ši smailė turi “petį“ ties 164 eV, kuris priskirtinas S⁰. Ties 169 eV matyti nežymi smailė, priskirtina sulfatams, SO₄²⁻; galimai dangos nelygumuose buvo likę vario sulfato.

Paveikslo c dalyje matyti labai intensyvi smailė ties 932,75 eV, žyminti Cu 2p_{3/2} ir priskirtina Cu(I), esančiam vario-molibdeno sulfide CuMoS₂. Ši smailė turi du “pečius“: vienas ties 934,35 eV, priskirtinas Cu(OH)₂, kuris susidaro dėl vario sulfato hidrolizės ir nusėda dangos nelygumuose, o kitas ties 935,9 eV rodo bandinyje esantį CuSO₄.

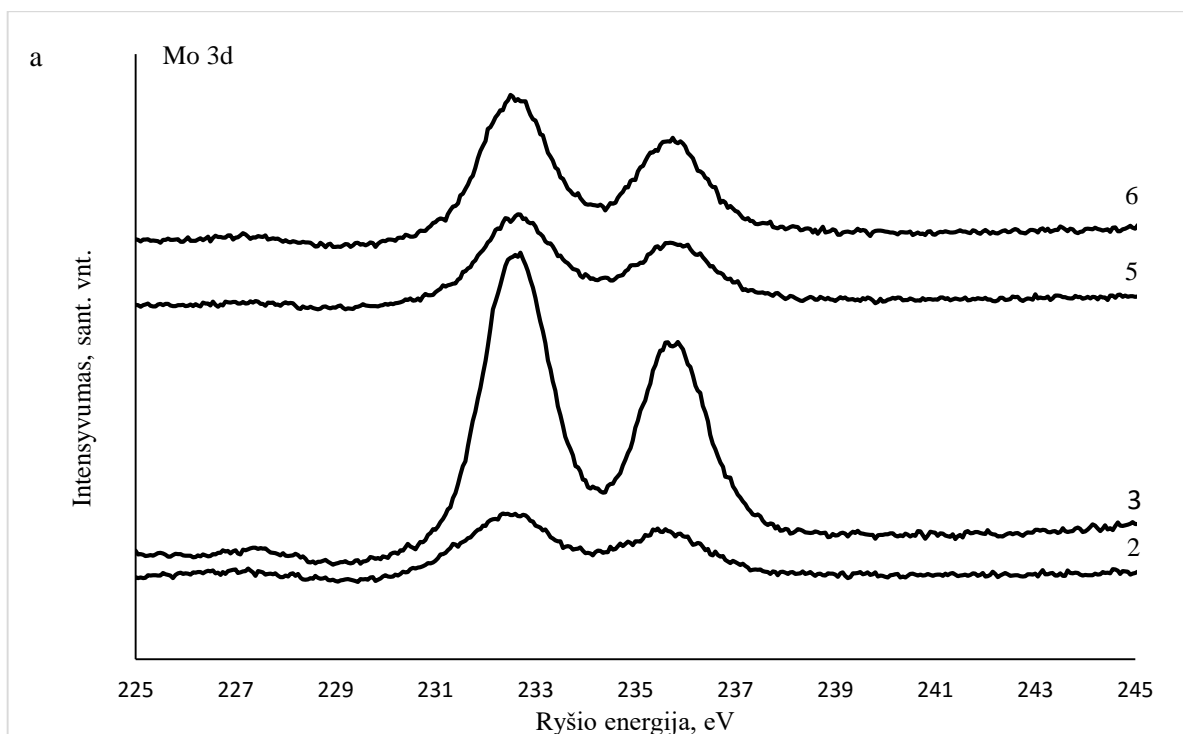


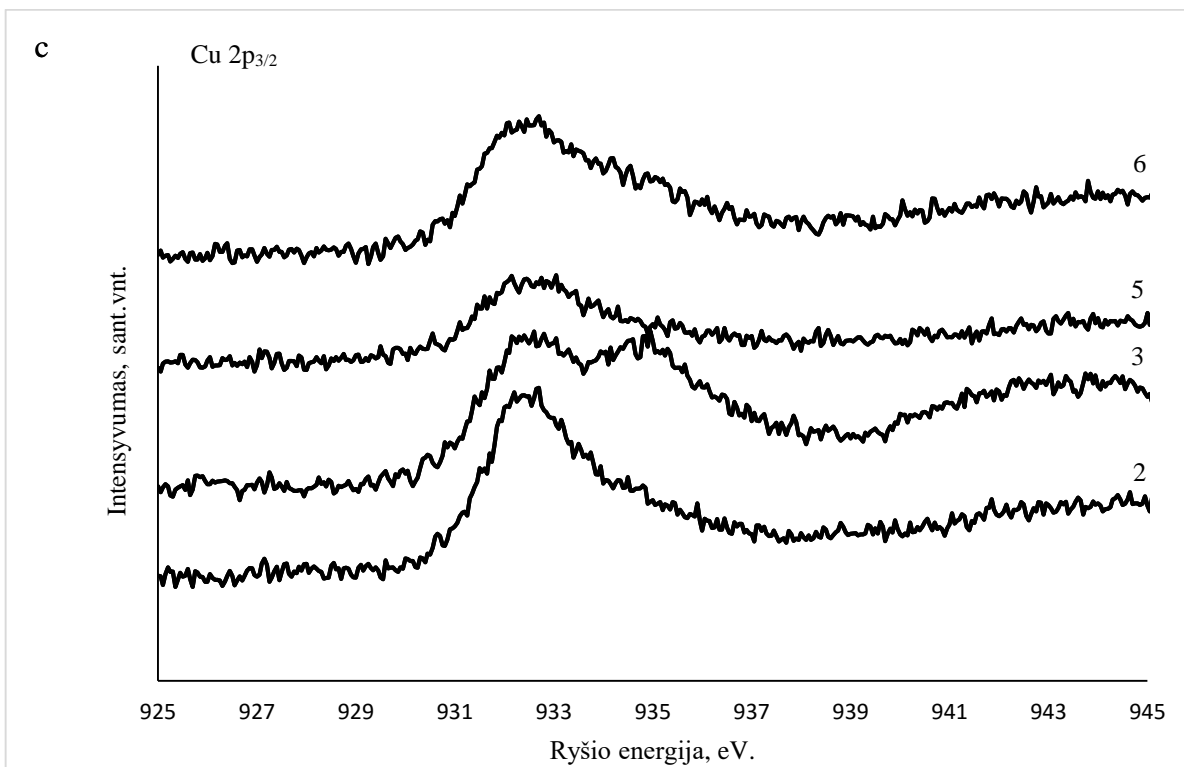
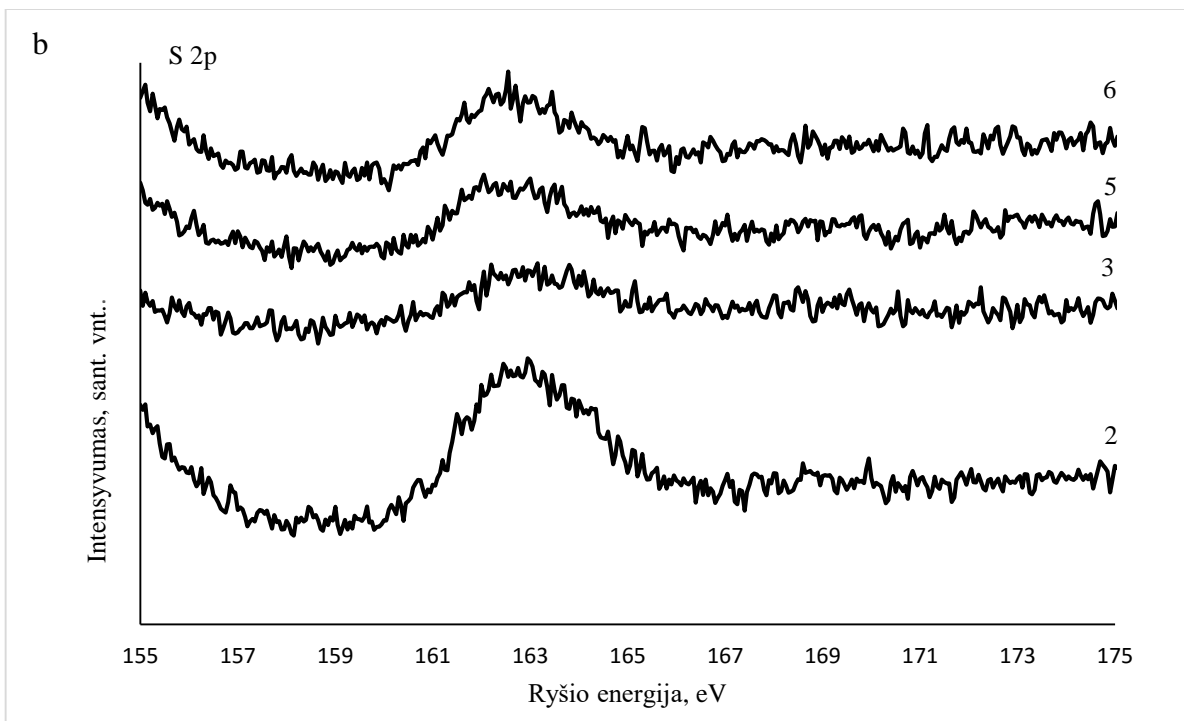
22 pav. RFES spektrai bandinio Nr. 2: 40 °C vario (II/I) druskų tirpale veikta 10 min.

Visų analizuotų bandinių rezultatai pateikti 23 paveiksle. Paveikslo a dalyje stebime Mo 3d smailes, išskaidytas į dubletus [49]. Intensyviausios smailės matyti antroje kreivėje, kurių ryšio energijos skiriasi 3 eV. Smailė ties 232,6 eV priskirtina Mo 3d MoO₃ junginyje. Smailė ties 235,85 eV priskirtina MoS₂. Palyginus paveiksle pateiktas kreives galima teigti, kad ilgėjant variavimo trukmei, Mo 3d smailės intensyvėja.

Paveikslo b dalyje matome S 2p smailes. Smailė ties 162,45 eV, priskirtina sulfidinei sierai, esančiai Cu_xS, MoS₂ ar vario-molibdeno sulfide. Iš [29, 48, 49] šaltiniuose pateiktų duomenų galima teigti, kad S 2p ir Mo 3d_{5/2} smailių pozicijos puikiai atitinka susidariusį MoS₂. Minėta smailė turi “petį“, kurį galima būtų priskirti elementinei sierai ir kuris, ilgėjant apdorojimo Cu (II/I) druskų tirpale trukmei bei keliant temperatūrą, mažėja.

Paveikslo c dalyje pateikti Cu 2p_{3/2} RFES spektrai. Lyginant 1 ir 2 bei 3 ir 4 kreives matyti, kad ilgėjant apdorojimo Cu (II/I) druskų tirpale trukmei, Cu 2p smailės intensyvėja. Visose kreivėse matyti smailė ties 932,7 eV, kuri priskirtina Cu (I) junginiams, pavyzdžiui, CuMoS₂ ar vario sulfidams, tačiau antrajame spektre stebime dar vieną ryškią smailę ties 935 eV, priskirtiną Cu(OH)₂. Gauti rezultatai rodo, kad esant ilgesnei apdorojimo Cu (II/I) druskų tirpale trukmei (20 min) smailės yra intensyvesnės.



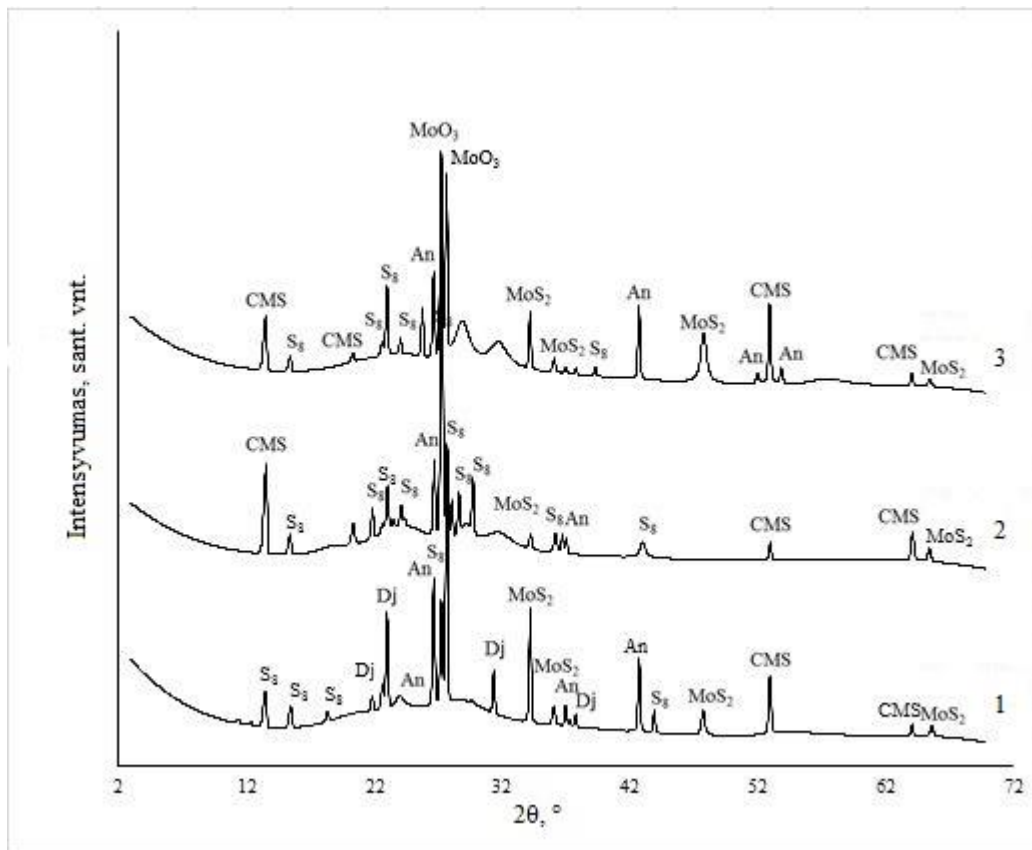


23 pav. Mo – Cu – S dangos ant stiklo RFES kreivės: a – molibdeno, b – sieros, c – vario.

6.4. Mo – Cu – S dangų fazinė sudėtis

Sluoksnio fazinei sudėčiai nustatyti naudojama Rentgeno difrakcinė analizė. Atlikus tyrimą pastebėta, kad dangos yra polikristalinės. Dangos fazinė sudėtis buvo lyginama su žinomų mineralų RDA duomenimis [50]. Yra ištirtos daugelio mineralų struktūros, o šiame darbe aptikti: anilitas Cu_7S_4 , djurlitas $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, molibdeno disulfidas MoS_2 , mišrus vario – molibdeno sulfidas $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$.

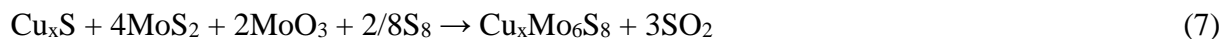
Bandinių, apdorotų vario (II/I) druskų tirpalu $40\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, RDA rezultatai pateikti 24 paveiksle.



24 pav. Sudarytų dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₈ – sieras S₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (42 – 564), An – anilitas Cu_7S_4 (72 – 617), MoS_2 – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario – molibdeno sulfidas, $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (84 – 239), MoO_3 – molibdeno trioksidas (76 – 1003)). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo $40\text{ }^\circ\text{C}$ Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.

24 paveiksle pateiktose rentgenodifraktogramose matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 5 – 20 min $40\text{ }^\circ\text{C}$ vario (II/I) druskų tirpalu, gautų dangų sudėtis yra panaši. Pirmojoje difraktogramoje matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu apdorojus Cu (II/I) druskų tirpalu tik 5 min gausu sieros S₈ (78

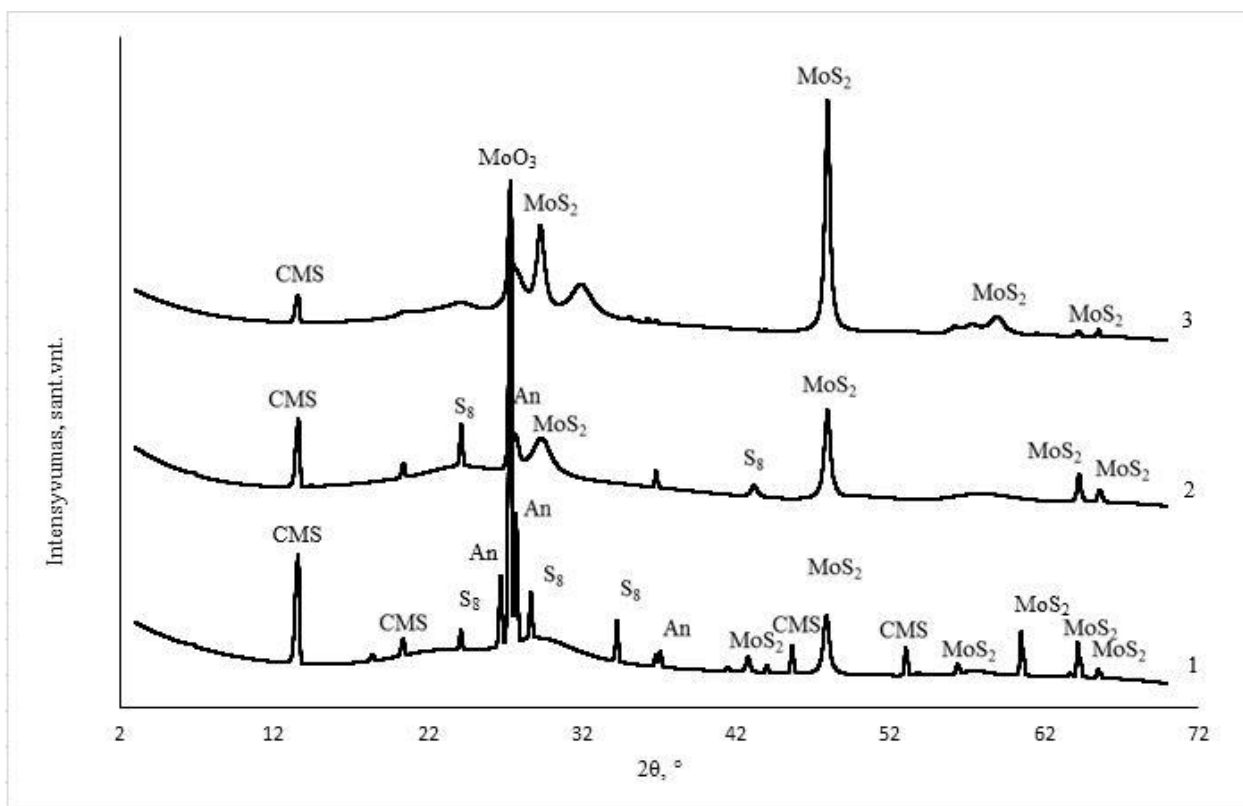
– 1888) smailių ties $2\theta = 13,37; 15,38; 18,28; 27,11; 43,85^\circ$; tarplokštuminiai atstumai (d) atitinkamai lygūs 6,61; 5,76; 4,81; 3,29; 2,06 Å [51]. Bandinyje intensyviausia smailė yra ties $2\theta = 27,62^\circ$, ji priskirtina MoO_3 (76 – 1003, $d=3,26$ Å) [52]. Minėtoje difraktogramoje stebimos smailės ties $2\theta = 52,92; 64,05^\circ$, priskirtinos mišriajam vario–molibdeno sulfidui, $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($d = 1,73; 1,46$ Å) [53]. Šis vario-molibdeno sulfidas gali susidaryti vykstant kietafazei reakcijai tarp reakcijų produktų:



Molibdeno disulfido MoS_2 (77 – 341) fazės smailės stebimos ties $2\theta = 34,14; 35,99; 47,69; 65,60^\circ$, $d = 2,63; 2,49; 1,89; 1,43$ Å [54]. Bandiniuose matyti ir vario sulfidų smailių: anilito Cu_7S_4 (72 – 617) ties $2\theta = 23,91; 26,58; 36,96; 42,68^\circ$, tarplokštuminiai atstumai (d) atitinkamai lygūs 3,71; 3,35; 2,43; 2,12 Å [55] ir djurlito $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (42 – 564) ties $2\theta = 21,76; 22,39; 22,94; 31,29; 37,74^\circ$, tarplokštuminiai atstumai (d) atitinkamai lygūs 4,07; 3,96; 3,88; 2,86; 2,38 Å [56, 57].

Antroje difraktogramoje matyti dangos, gautos 10 min apdorojus vario druskų tirpale, fazinė sudėtis. Joje stebimi tie patys vario sulfidai, mišrusis vario – molibdeno sulfidas, siera S_8 . Dominuojanti fazė – siera S_8 , ties $2\theta = 15,43; 23,65; 24,21; 26,71; 27,93; 28,25; 28,72; 29,79; 36,23; 43,09^\circ$, tarplokštuminiai atstumai (d) atitinkamai lygūs 5,74; 3,75; 3,68; 3,18; 3,14; 3,09; 2,99; 2,47; 2,09 Å [51]. Matyti intensyvi smailė ties $2\theta = 13,54^\circ$ ($d = 6,49$ Å), priskirtina $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ [53]. Difraktogramoje intensyviausia smailė ties $2\theta = 27,33^\circ$ ($d = 3,26$ Å) vėlgi priskirtina molibdeno trioksidui, MoO_3 [52].

Trečioje difraktogramoje matyti dangos, gautos 20 min apdorojus Cu(II/I) druskų tirpale, fazinė sudėtis. Intensyviausia smailė ties $2\theta = 27,26^\circ$ (d lygus 3,26 Å) taip pat priskirtina molibdeno trioksidui, MoO_3 [52]. Taigi, ilgėjant apdorojimo vario druskų tirpale trukmei, dangoje mažėja sieros S_8 smailių ir intensyvėja vario sulfidų, molibdeno disulfido bei mišriojo vario – molibdeno sulfido smailės. Visose difraktogramose intensyviausia smailė priskirtina molibdeno trioksidui.



25 pav. Sudarytų dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₈ – sieras S₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu₃₁S₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu₇S₄ (72 – 617), MoS₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario – molibdeno sulfidas, Cu_{1,8}Mo₆S₈ (84 – 239), MoO₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.

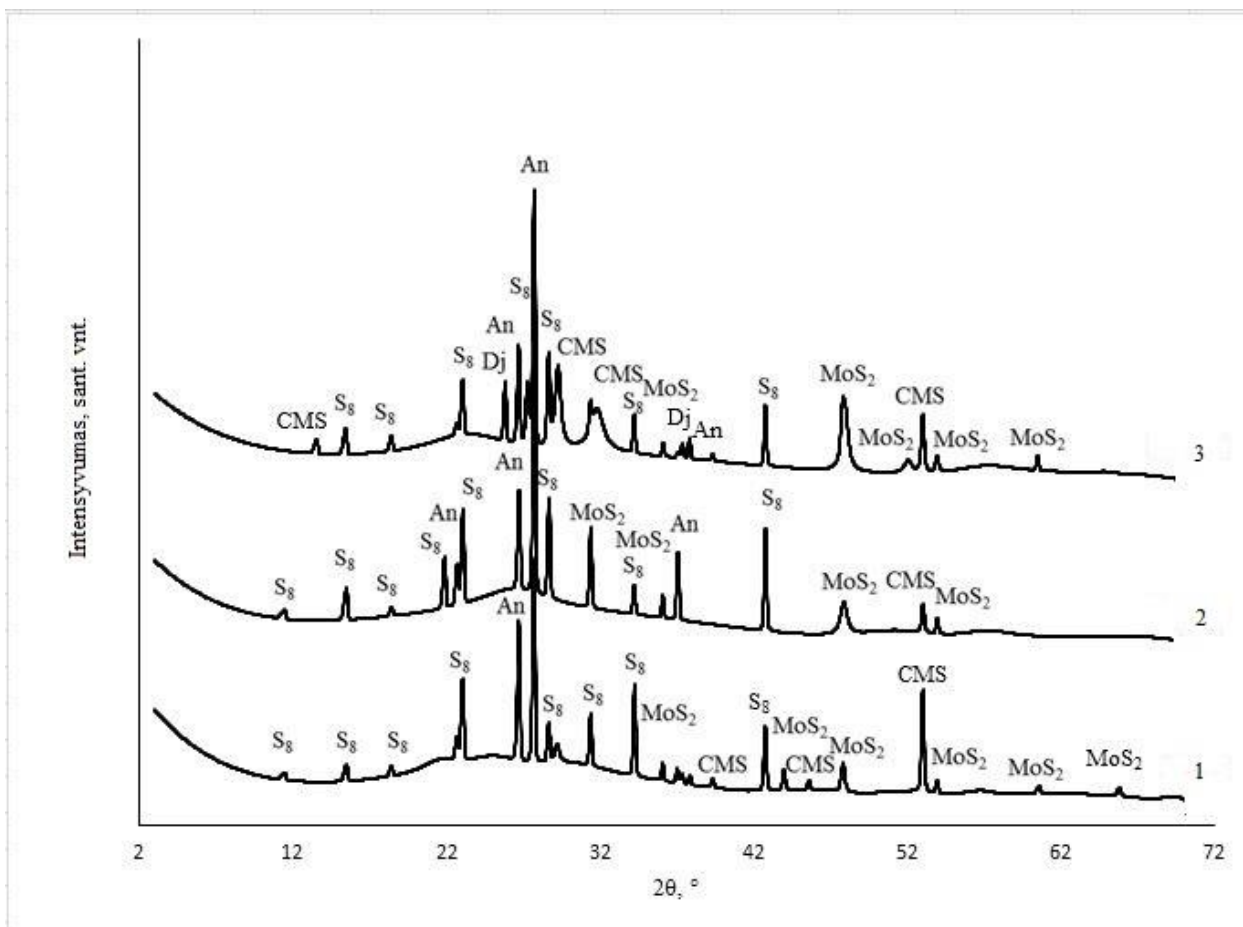
25 paveiksle pateiktose rentgenodifraktogramose matyti, kad stiklą su sieros sluoksniu paveikus 5 – 20 min 60 °C temperatūros vario (II/I) druskų tirpalu, gautų dangų sudėtis yra panaši, kaip ir sudarant dangas 40 °C temperatūroje [8]. Pirmoje difraktogramoje pateikta dangos fazinė sudėtis, apdorojant 5 min apdorojus vario (II/I) druskų tirpalu. Lyginant šią difraktogramą su esančiomis 24 paveiksle, galima teigti, kad apdorojant 60 °C temperatūroje, susidaro daugiau molibdeno disulfido MoS₂ (77 – 341) smaيليų ir jos yra intensyvesnės. Šios fazės smailes stebime ties 2θ = 42,78; 43,99; 47,86; 56,39; 60,53; 64,23; 65,54°; tarpplotštininiai atstumai (d) atitinkamai lygūs 2,13; 2,05; 1,89; 1,64; 1,53; 1,44; 1,43 Å [54]. Difraktogramoje stebime tik vienos vario sulfido fazės – anilito, Cu₇S₄ (72 – 617), smailes ties 2θ = 26,68; 27,87; 36,98°; d = 3,33; 3,19; 2,42 Å [55]. Mišriojo vario – molibdeno sulfido Cu_{1,8}Mo₆S₈ (84 – 239) smailes matome ties 2θ = 13,52; 20,38; 45,64; 53,03° (d atitinkamai lygūs 6,49; 4,41; 1,98; 1,73 Å) [53], iš jų intensyviausia yra ties 2θ = 13,52°. Kaip ir ankstesniuose bandiniuose labai intensyvi smailė ties 2θ = 27,31° (d = 3,27 Å) yra molibdeno trioksido, MoO₃ (76 – 1003) [52].

Antrojoje difraktogramoje matyti dangos fazinė sudėtis, gauta apdorojus stiklą su sieros sluoksniu 10 min 60 °C temperatūroje. Difraktogramoje matyti tik dvi sieros S₈ (78 – 1888) smailės ties $2\theta = 24,16; 43,17^\circ$; d atitinkamai lygūs 3,67; 2,09 Å [51]. Stebime gana intensyvią MoS₂ smailę ties $2\theta = 47,93^\circ$, $d = 1,89$ Å [54], kuri yra žymiai intensyvesnė nei apdorojant 5 min Cu (II/I) druskų tirpalu. Intensyviausia smailė ties $2\theta = 27,35^\circ$ ($d = 3,27$ Å) priskirtina MoO₃ (76 – 1003) [52].

Trečiojoje difraktogramoje pateikta dangos fazinė sudėtis, stiklą su sieros sluoksniu paveikus 20 min 60 °C temperatūros Cu(II/I) druskų tirpalu. Difraktogramoje nelieka sieros smailių, nes ji sureaguoja, susidaro daug MoS₂ (77 – 341), kuris tampa dominuojančia faze. Pati intensyviausia šios fazės smailė yra ties $2\theta = 47,94^\circ$ ($d = 1,90$ Å) [54]. O MoO₃ smailės intensyvumas sumažėjęs.

Apibendrinant 25 paveiksle pateiktus duomenis galima teigti, kad stiklą su sieros sluoksniu apdorojant 60 °C temperatūroje Cu (II/I) druskų tirpalu, susidaro daugiau molibdeno disulfido, mišriojo vario – molibdeno sulfido, o pailgėjus apdoravimo trukmei sumažėja ar visai išnyksta sieros S₈ fazės smailės. MoS₂ tampa dominuojančia faze.

Norint sumažinti amorfiškumą gautose dangose bandiniai buvo kaitinti 16 valandų inertinėje atmosferoje (N₂) 100 °C temperatūroje. Gauti Rentgeno difrakcinės analizės rezultatai pateikti 26 – 27 paveiksluose.

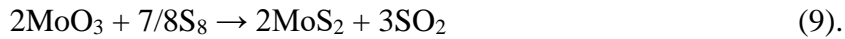


26 pav. Iškaitintų inertinėje atmosferoje dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S₈ – sieras S₈ (78 – 1888), Dj – djurlitas Cu₃₁S₁₆ (42 – 564), An – anilitas Cu₇S₄ (72 – 617), MoS₂ – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario–molibdeno sulfidas Cu_{1,8}Mo₆S₈ (84 – 239), MoO₃ – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 40 °C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.

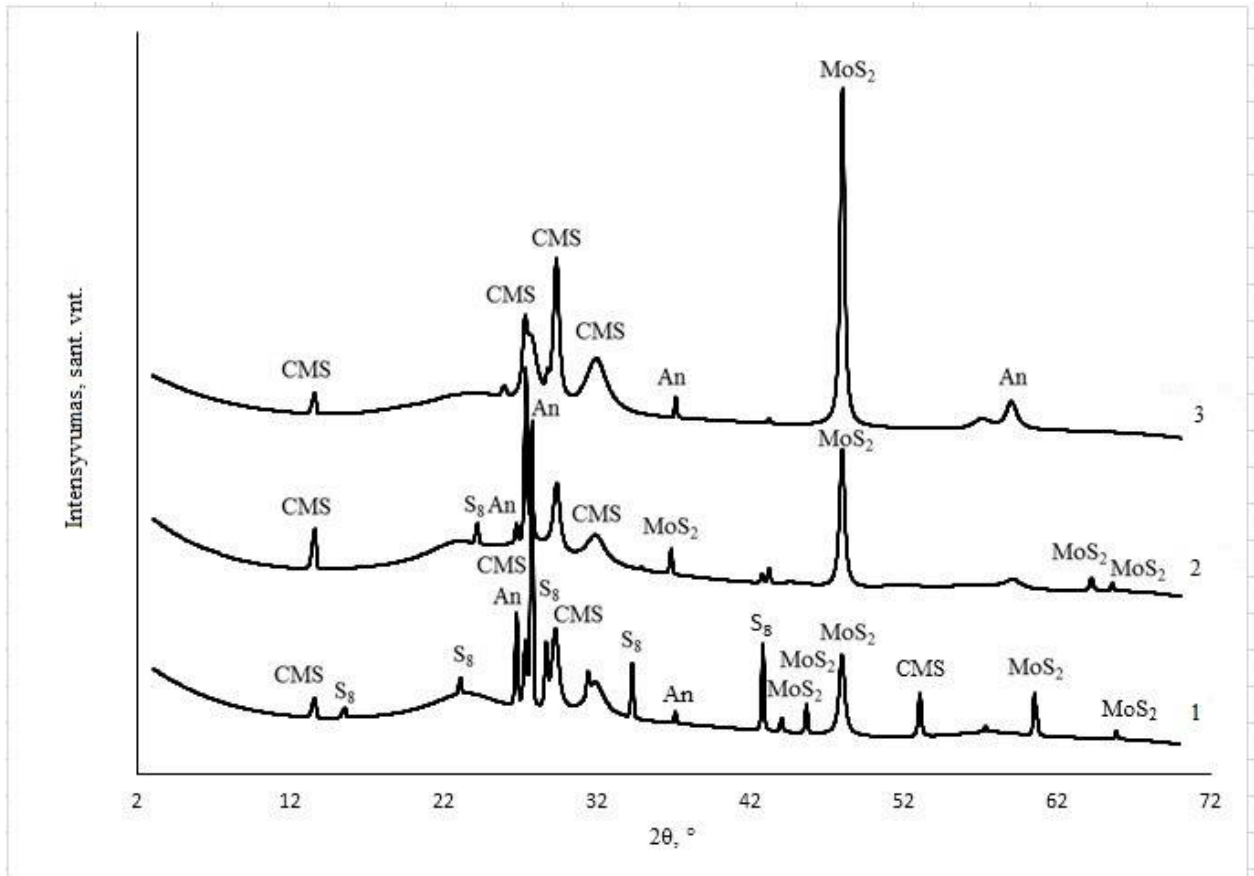
Lyginant su 24 paveiksle pateiktais rezultatais, matyti, kad iškaitintus bandinius inertinėje atmosferoje intensyviausia smailė ties $2\theta = 27,70^\circ$ (d lygus 3,21 Å) priskirtina ne molibdeno trioksidui, o vario sulfidui anilitui, Cu₇S₄ (72 – 617) [55]. Manome, kad aukštesnėje temperatūroje vyksta kietafazė reakcija tarp elementinės sieros ir susidariusių įvairių vario sulfidų, Cu_xS, pagal (7) lygtį [58], susidarant stabiliai anilito fazei:



Ilginant apdorojimo 40 °C vario (II/I) druskos tirpale trukmę, mažėja sieros S₈ (78 – 1888) smailių kiekis ir smailių intensyvumas. Iškaitintuose inertinėje aplinkoje bandiniuose nelieka MoO₃, kuris aukštesnėje temperatūroje reaguoja su sluoksnyje esančia elementine sierą [59]:



Dėl šios priežasties iškaitintuose bandiniuose padaugėja MoS_2 fazės. Aukštesnėje temperatūroje greičiau vyksta ir (6) reakcija, todėl daugėja $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ fazės smailių ir jos intensyvėja. Taip pat bandiniuose beveik nelieka amorfiškumo.



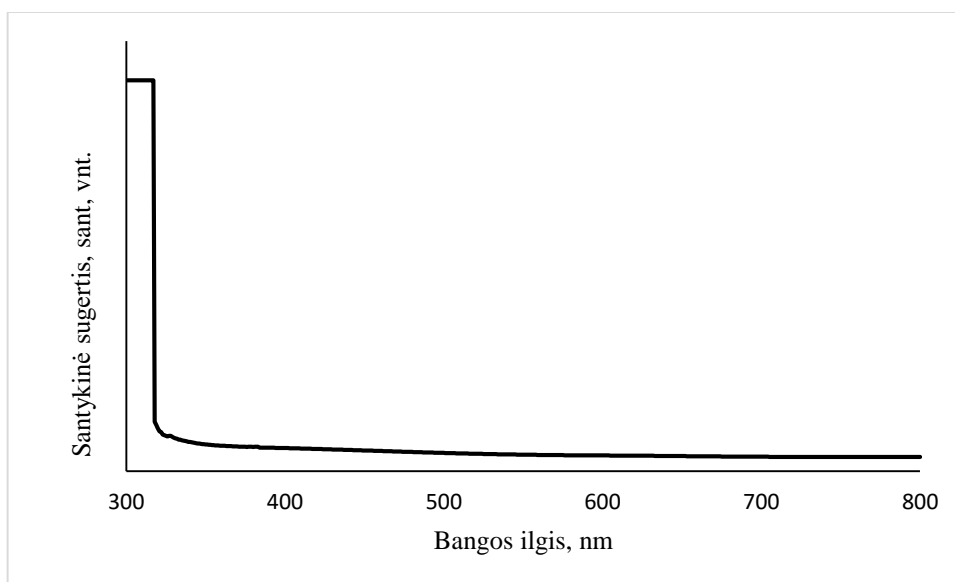
27 pav. Iškaitintų inertinėje atmosferoje dangų ant stiklo rentgenodifraktogramos (smailės: S_8 – siera S_8 (78 – 1888), Dj – djurlitas $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ (42 – 564), An – anilitas Cu_7S_4 (72 – 617), MoS_2 – molibdeno disulfidas (77 – 341), CMS – vario–molibdeno sulfidas $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (84 – 239), MoO_3 – molibdeno trioksidas (76 – 1003). Stiklo su sieros sluoksniu apdorojimo 60°C Cu (II/I) druskų tirpale trukmė, min: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20.

27 paveiksle pateiktose rentgeno difraktogramose matyti, kad iškaitinus inertinėje atmosferoje bandinius, sieros S_8 smailių beveik nelieka. Molibdeno disulfido MoS_2 (77 – 341) smailė ties $2\theta = 47,98^\circ$ (d lygus 1,89 Å) [54] tampa vis intensyvesnė, o bandinyje, apdorotame 20 min vario druskų tirpale, minėta smailė tampa dominuojančia. Stebime ir gausesnes bei intensyvesnes mišraus vario – molibdeno sulfido $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ smailes.

Apibendrinant galima teigti, kad iškaitinus bandinius inertinėje atmosferoje, dėl vykusių kietafazių reakcijų pasikeitė dangų sudėtis. Dangose buvo aptikta kur kas daugiau molibdeno disulfido MoS_2 , kurio smailės apdorojant $60\text{ }^\circ\text{C}$ vario (II/I) druskų tirpalu buvo intensyviausios. Bandiniuose sumažėjo sieros S_8 , kuri galimai sureagavo su MoO_3 , todėl susidarė daugiau molibdeno sulfido, o pastarasis galėjo reaguoti su vario sulfidais ir sudaryti daugiau mišriojo vario – molibdeno sulfido.

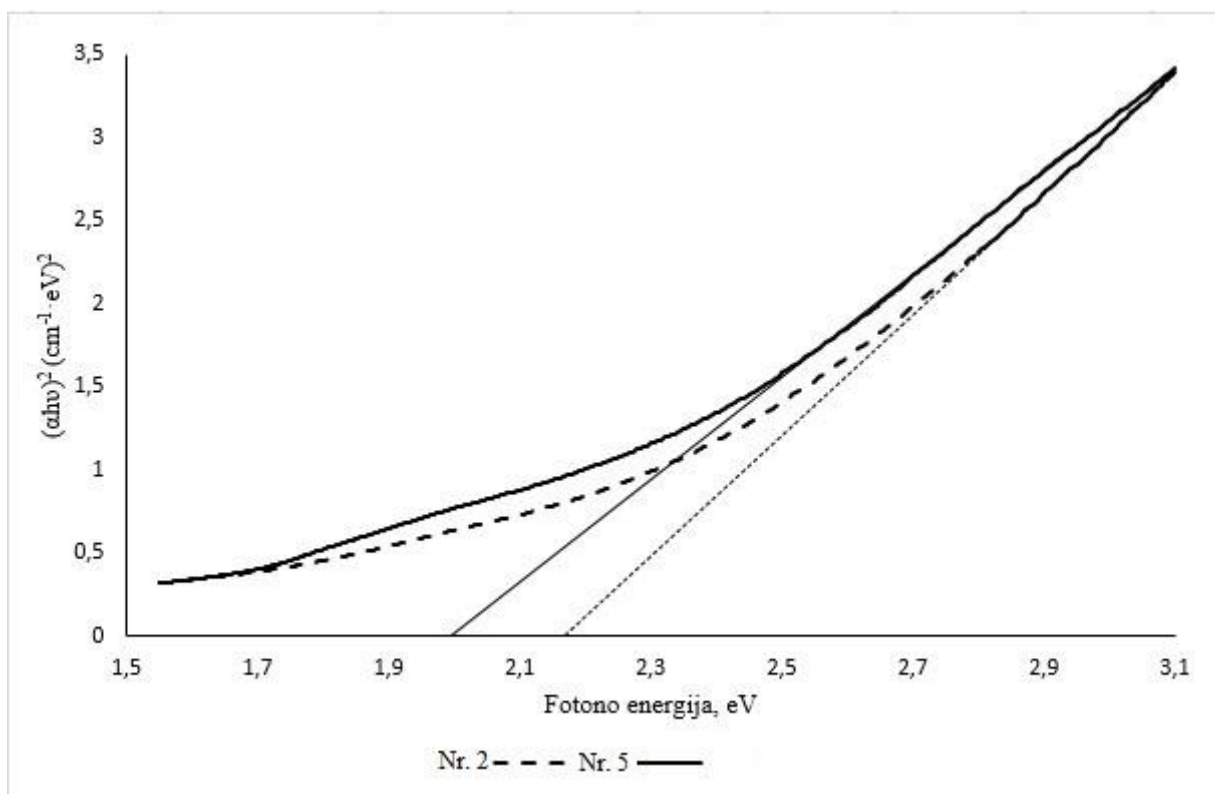
6.5. Mo – Cu – S dangų optinės savybės

Optinės Mo – Cu – S dangų ant stiklo savybės tirtos naudojant UV-Vis absorbcijos spektroskopijos metodą [61]. 28 paveiksle pateiktas bandinio Nr. 2 sugerties spektras. Sugertis matuota 300 – 800 nm bangos ilgio intervale. Matyti, kad matuojamame intervale nėra sugerties smailių.



28 pav. Bandinio Nr 2 sugerties spektras

Draustinės juostos plotis E_g buvo apskaičiuotas naudojantis (1) formule ir braižant grafinę priklausomybę $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$. Draustinės juostos pločio vertė gauta nubrėžus liestinę tiesinei daliai (tarp 2,3 – 3,1 eV). E_g vertė gaunama toje vietoje, kur liestinė kerta x ašį.



29 pav. $(\alpha h\nu)^2$ priklausomybės nuo fotono energijos grafikas. Bandiniai Nr. 2 ir Nr. 5

3 lentelėje pateiktos visų bandinių draustinės juostos pločio vertės. Literatūros šaltinyje [61] teigiama, kad tiesioginio šulio Cu_xS E_g vertės kinta nuo 1,2 iki 2,53 eV, o [62] šaltinyje rašoma, kad MoS_2 E_g vertės gali būti 1,8 – 1,9 eV. Vario sulfidų ir molibdeno disulfido netiesioginio šulio draustinės juostos pločio vertės yra kur kas mažesnės, pavyzdžiui, MoS_2 kinta nuo 1,2 [49] iki 1,74 eV [29]. Iš lentelėje pateiktų tiesioginio šulio rezultatų matyti, kad bandinių E_g vertės yra didesnės nei MoS_2 ir nepasiekia maksimalios vertės, būdingos Cu_xS , todėl galima teigti, kad susidariusios dangos yra mišrios ir joms būdingos tiek MoS_2 , tiek Cu_xS laidumo savybės. Matyti, kad ilgėjant apdorojimo Cu (II/I) druskų tirpale trukmei (1 – 3 bandiniai), draustinės juostos pločio vertės mažėja. Tai galima paaiškinti molibdeno kiekio sluoksnyje didėjimu (EDS rezultatai, 2 lentelė). Pakėlus Cu (II/I) druskų tirpalo temperatūrą iki 60 °C (4 – 6 bandiniai), E_g vertės dar labiau sumažėja ir artėja prie literatūroje pateiktų MoS_2 verčių. Įvertinus gautus rezultatus galima teigti, kad gauti dangos yra mišrios, kad jų sudėtyje yra ir vario sulfidų, ir molibdeno disulfido.

Lentelė 3. Mo – Cu – S dangų tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės

Bandinio Nr.	1	2	3	4	5	6
E_g , eV	2,33	2,17	2,06	2,04	1,99	2,04

4 lentelėje pateiktos netiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės, kurios yra mažesnės nei tiesioginio laidumo E_g vertės. Iš pateiktų duomenų matyti, kad ilgėjant apdorojimo Cu (II/I) druskos tirpale trukmei (1 – 3 bandiniai), E_g vertės mažėja. Vadinasi, ilginant apdorojimo trukmę, daugiau susidaro vario sulfidų (1 lygtis), o pastariesiems reaguojant su Mo(IV) jonais (4 ir 5 lygtys), daugiau susidaro molibdeno disulfido, tačiau, kaip rodo EDS ir RDA rezultatai, dangose dar esama ir vario sulfidų, ir mišraus vario-molibdeno sulfido.

**Lentelė 4.** Mo – Cu – S dangų netiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės

Bandinio Nr.	1	2	3	4	5	6
E_g , eV	1,72	1,39	1,18	1,13	1,05	1,13

4 lentelėje vėlgi matome, kad apdorojant 60 °C Cu (II/I) druskos tirpalu, E_g vertės dar mažesnės. Tai galima paaiškinti didesniu MoS₂ kiekiu gautose dangose.

7. IŠVADOS

1. Mo – Cu – S dangos gautos nesudėtingu metodu, sieros sluoksniui gauti naudojant elementinės sieros ir acetono suspensiją. Esant ilgesnei apdorojimo vario (II/I) druskų tirpalu trukmei, susidaro daugiau vario sulfidų, kurie reaguoja su Mo(IV) jonais ir molibdeno kiekis dangoje didėja.
2. Gautos dangos yra nevienalytės, turinčios grūdėtą struktūrą. Aukštesnėje temperatūroje (60 °C Cu (II/I) druskų tirpale) sudaryta danga yra tankesnė, bet grublėta, turinti iškilimų, įdubimų ir įtrūkimų.
3. Rentgeno fotoelektroninė spektrinė analizė parodė, kad dangose yra įvairių molibdeno, vario, sieros ir deguonies junginių: MoS₂, CuMoS₂, CuSO₄, Cu(OH)₂, elementinės sieros.
4. Rentgeno difrakcine analizė patvirtino, kad sudarytos dangos yra mišrios. Fazinė dangų sudėtis priklauso nuo vario (II/I) druskų tirpalo temperatūros ir apdorojimo trukmės. Dangose identifikuotos tokios fazės: elementinė sierra S₈, MoO₃, molibdeno disulfidas MoS₂, vario sulfidai – anilitas Cu₇S₄ ir djurlitas Cu₃₁S₁₆, vario – molibdeno sulfidas Cu_{1,8}Mo₆S₈. Inertinėje atmosferoje kaitintuose bandiniuose dominuoja anilito, molibdeno disulfido ir vario-molibdeno sulfido fazės.
5. Optinių savybių tyrimas parodė, kad tiesioginio šuolio draustinės juostos pločio vertės kinta nuo 1,99 iki 2,33 eV, o netiesioginio – nuo 1,05 iki 1,72 eV, kad dangos yra mišrios, joms būdingos Cu_xS ir MoS₂ optinės savybės.

8. LITERATŪROS ŠARAŠAS

- [1] B. Matulis, V. Janickis. Metalai, metaloidai ir nemetalai Kaunas, Technologija. 2010. P. 118-120, 137-139, 196. ISBN: 9789955258629
- [2] R. Mudėnienė, S. Čižauskaitė et. al. Chemijos enciklopedija. Vilnius: mokslo ir enciklopedijų leidybos centras, 2015. P. 448-450; 725-728. ISBN: 9785420017531
- [3] V. Janickis. Deguonis, siera, selenas, telūras ir polonis. Kaunas: Technologija, 1994. ISBN: 9986131499
- [4] V. Yavorsky. New Principles In the Polymeric Surfur Technology Chemistry and chemical technology. 2 (2008) No. 2. P. 129-131. ISSN 1996-4196
- [5] B. Meyer. Elemental sulfur. *Chemical Reviews*. 76 (1976) No. 3. New York, 1965
- [6] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A 25. *Starch and Other Polysacharides to Surfactants*. Germany, VCH, 1994. P. 508-510, 565. ISBN: 3527201254
- [7] D. Brazauskienė, D. Pukelienė. Neorganinė chemija. Vilnius: Mokslas, 1989. P. 259-261. ISBN: 5420002574
- [8] A. Bakutytė. Vario sulfidų sluoksnių ant stiklo sudarymas ir tyrimas. Bakaloro darbas, 2014. P. 1-43.
- [9] <http://nobel.scas.bcit.ca/resource/ptable/sallo.htm> [interaktyvus] peržiūrėta 2013, balandžio 4.
- [10] https://www.google.lt/search?q=beta+s8&biw=1366&bih=657&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwiXpab93_TLAhVIWYwKHZhCDS4Q_AUIBigB#tbm=isch&q=%CE%B2+monoclinic+sulfur&imgsrc=-e8AJI-QmbDu6M%3A [interaktyvus] peržiūrėta 2016 balandžio 4
- [11] J.O. Aguilar, O. Gomez-Daza, et al. Optical and mechanical characteristics of clear and solar control laminated glass using zinc sulphide and copper sulphide thin films. *Surface & Coatings Technology*. 200 (2005) 2557–2565
- [12] Q. Xu, B. Huang, et al, Crystal and electronic structures of Cu_xS solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*. 100 (2012) 061906. doi:10.1063/1.3682503
- [13] U. Shamraiz, R. Azadar, et al., Fabrication and applications of copper sulfide (CuS) nanostructures *Journal of Solid State Chemistry*. 238 (2016) 25–40. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.02.04>

- [14] M Li, J. et al. Preparation of CuS with Flower-Like Morphology by Water/Ethanol Solvothermal Synthesis. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 46 (2016), 1415–1421. doi: 10.1080/15533174.2015.1137011
- [15] Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. Москва. Металлургия. 1972.
- [16] Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, A 16, *Magnetic Materials to Mutagenic Agents*. Germany. VCH, 1990. P. 657. ISBN: 3527201165
- [17] Fu K., Lin H., Mo X., et.al. Studies on surface deformation of copper sulphide thin films by holographic interferometry technique. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 19 (2012) No. 10 886-892. doi: i:10.1016/j.ijleo.2010.06.044
- [18] S. Boursicot, V. Bouquet, et al. Synthesis of Cu₂Mo₆S₈ powders and thin films from intermediate oxides prepared by polymeric precursor. *Solid State Sciences*. 14 (2012) 719-724. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.03.013
- [19] N. Leme'e, M. Guilloux-Viry, et al. Influence of the deposition parameters on the characteristics of CuxMo6S8 thin films in situ grown by pulsed laser deposition. *Materials Science and Engineering*. B72 (2000) 47–55
- [20] S. Chen, Y. Feng, S. Li, Y. XIE. Influences of MoS₂ contents on sintering process and properties of Cu-MoS₂ composites. *Journal of materials science and engineering USA* (2008) Vol. 2, No. 13. 7-12. ISSN1934-8959
- [21] J. Zhang, W. Chen, et al. A supra-cubane-like Mo/S/Cu cluster: Cation-directed synthesis, crystal structure and nonlinear optical property. *Polyhedron* 101 (2015) 1–5. doi: 10.1016/j.poly.2015.07.044
- [22] B. Ge , S. Liu , et al. Applying One-Stage Grinding and Flotation to Improving Copper Recovery of a Fine-Grained Cu-Mo Sulphide Ore. *Separation Science and Technology*. 48:12, (2013) 1900-1905. doi:http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2012.753633
- [23] G. Carlos, et al. Amorphous Molybdenum Sulfides as Hydrogen Evolution Catalysts. *Acc. Chem. Res*. 47 (2014), 2671–2681. dx.doi.org/10.1021/ar5002022 |
- [24] R. Bailif, K. Yvon et al. The Triclinic Structure of Cu_{1,8}Mo₆S₈ in the Superconducting State. *Journal of low temperature physics* (1979) Vol. 37, No ½. 231-236
- [25] S. A. Alterovitz, J.A.Woollam et al. Hall effect and magnetoresistivity in the ternary molybdenum sulfides. *Journal of Low Temperature Physics*. (1978) Vol. 30, No. 5/6. P.797-812. doi:10.1016/0375-9601(78)90778-8
- [26] Q. Zhang , Z. Xu, et al. Synthesis of MoS₂ Nanosheets by Solid-State Reaction in CVD Furnace. *Integrated Ferroelectrics*., (2011) 128:125–129. doi: 10.1080/10584587.2011.576612

- [27] K.M. Garadkara, A.A. Patil, et al. MoS₂: Preparation and their characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. 487 (2009) 786–789. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.069
- [28] L. Wei, et al. Electronic and elastic properties of MoS₂. *Physica B* 405 (2010) 2498–2502. doi:10.1016/j.physb.2010.03.022
- [29] P. Roy, S.K. Srivastava. Chemical bath deposition of MoS₂ thin film using ammonium tetrathiomolybdate as a single source for molybdenum and sulphur. *Thin Solid Films*. 496 (2006) 293–298. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.368.
- [30] Z. He, W. Que. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction. *Applied Materials Today*. 3 (2016) 23–56. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001
- [31] L. Chang, H. Yang, et al. Simple synthesis of MoS₂ inorganic fullerene-like nanomaterials from MoS₂ amorphous nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 43 (2008) 2427–2433. doi:10.1016/j.materresbull.2007.07.043
- [32] Y. Tian, J. Zhao, W. Fu, Y. Liu, Y. Zhu, Z. Wang. A facile route to synthesis Of MoS₂ nanorods. *Materials Letters*. 59 (2005) 3452 – 3455. doi:10.1016/j.matlet.2005.06.012
- [33] https://en.wikipedia.org/wiki/Molybdenum_trisulfide [interaktyvus] žiūrėta 2016. kovo 26d.
- [34] M. Bagherzadeh et al. New molybdenum (VI) catalyst for the epoxidation of alkenes and oxidation of sulfides: An experimental and theoretical study. *Inorganica Chimica Acta*. 411 (2014) 61–66. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2013.11.026
- [35] J. Wang, et al. Characterization of Nanosize Molybdenum Trisulfide for Lithium Batteries and MoS₃ Structure. *Confirmation via Electrochemistry Electrochemical and Solid-State Letters*. 10 (9) 204–207 (2007) doi: 10.1149/1.2750227
- [35] M. R. Maurya, S. Dhaka, F. Avecilla. Synthesis, characterization and catalytic activity of dioxidomolybdenum(VI) complexes of tribasic pentadentate ligands. *Polyhedron*. 67 (2014) 145–159. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2013.08.050
- [37] N.H.H. Phuc et al. Simple method to prepare new structure of metastable molybdenum (VI) oxide. *Materials Letters*. 76 (2012) 173–176. doi:10.1016/j.matlet.2012.02.108
- [38] P.M. Ette et al. Self-assembled lamellar alpha-molybdenum trioxide as high performing anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 278 (2015) 630–638. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.103
- [39] K. Suzuki, T. Fukuda, Y. Liao. Electrosprayed Molybdenum Trioxide Aqueous Solution

and Its Application in Organic Photovoltaic Cells. www.plosone.org (2014) 1-9.

doi:10.1371/journal.pone.0106012.t001

[40] T.H. Chiang, H.C. Yeh. A novel synthesis of α -MoO₃ nanobelts and the characterization *Journal of Alloys and Compounds*. 585 (2014) 535–541.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.137>

[41] O Lupan, V Trofim, et al., Investigation of optical properties and electronic transitions in bulk and nano-microribbons of molybdenum trioxide. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 085302 (8pp). doi:10.1088/0022-3727/47/8/085302

[42] S. Shafaei et al. Enhancement of the antimicrobial properties of orthorhombic molybdenum trioxide by thermal induced fracturing of the hydrates. *Materials Science and Engineering C*. 58 (2016) 1064–1070. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.09.069>

[43] W.-J. Shin et al. Bulk and interface properties of molybdenum trioxide-doped hole transporting layer in organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 9 (2008) 333–338.

doi:10.1016/j.orgel.2007.12.001

[44] X. Zhang et al. Copolymer-assisted synthesis and electrochemical properties of α -MoO₃ nanoparticles. *Materials Letters*. 109 (2013) 120–123.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.07.066>

[45] J. Song, et al. Synthesis of metastable h-MoO₃ by simple chemical precipitation. *Materials Chemistry and Physics*. 102 (2007) 245–248. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.12.011

[46] C.V. Ramana et al. Low-temperature synthesis of morphology controlled metastable hexagonal molybdenum trioxide (MoO₃), *Solid State Communications*. 149 (2009) 6-9.

doi:10.1016/j.ssc.2008.10.036

[47] I. Ancutiene, V. Janickis, S. Grevys. Modification of polyethylene film sulfurized in a solution of higher polythionic acids by layers of copper sulfides. *Chemija*. (1997) 3–10

[48] Y. Tian, X. Zhao, L. Shen, F. Meng, L. Tang, Y. Deng, et al. Synthesis of amorphous MoS₂ nanospheres by hydrothermal reaction. *Mater. Lett.* 60 (2006) 527–529.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.029>

[49] G. Nagaraju, C.N. Tharamani, G.T. Chandrappa. J. Livage. Hydrothermal synthesis of amorphous MoS₂ nanofiber bundles via acidification of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 461–468. doi:10.1007/s11671-007-9087-z

[50] I. Ancutiene. Morphology and composition of silver sulphide layers prepared by chemical conversion technique. *CHEMIJA*. Vol. 26. No. 4. Lietuvos mokslų akademija, 2015

225–228. ISSN 0235-7216

- [51] S.J. Rettig, J. Trotter. Refinement of the structure of orthorhombic sulfur, S₈. *Acta Crystallogr. Sect. C*. 43 (1987) 2260–2262. doi:10.1107/S0108270187088152
- [52] L. Kihlborg. Least-squares refinement of the crystal structure of Mo trioxide. *Ark. Foer Kemi*. 21 (1963) 357–364.
- [53] R. Bailif, K. Yvon, et al, The triclinic structure of Cu_{1.8}Mo₆S₈ in the superconducting state. *Journal of Low Temperature Physics*. 37 (1979) 2319. doi:10.1007/BF00114069
- [54] Y. Takeuchi, W. Nowacki. Detailed crystal structure of rhombohedral MoS₂ and systematic deduction of possible polytypes of molybdenite. *Schweizerische Mineral. Und Petrogr. Mitteilungen*. 44 (1964) 105–120
- [55] K. Koto, N. Morimoto, Crystal structure of anilite. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem*. 26 (1970) 915–924. doi:10.1107/S0567740870003370
- [56] H.T. Evans Jr., Djurleite (Cu_{1.94}S) and low chalcocite (Cu₂S): new crystal structure studies. *Sci. (Washington, DC, United States)*. 203 (1979) 356–358. doi:10.1126/science.203.4378.356
- [57] H.T. Evans Jr. The crystal structures of low chalcocite and djurleite. *Zeitschrift Fuer Krist*. 150 (1979) 299–320. doi:10.1524/zkri.1979.150.1-4.299
- [58] I. Ancutiene, J.G. Navea, J. Baltrusaitis. Structural, chemical and optical properties of the polyethylene–copper sulfide composite thin films synthesized using polythionic acid as sulfur source. *Appl. Surf. Sci*. 347 (2015) 520–527. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.114.
- [59] Q. Zhang, Z. Xu, et al. Synthesis of MoS₂ Nanosheets by Solid-State Reaction in CVD Furnace. *Integrated Ferroelectrics*. 128 (2011) 125–129. doi:10.1080/10584587.2011.576612
- [60] L Chang, H. Yang et al. Simple synthesis of MoS₂ inorganic fullerene-like nanomaterials from MoS₂ amorphous nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. 43 (2008) 2427–2433. doi:10.1016/j.materresbull.2007.07.043
- [61] L. Isac, et al. Copper Sulfide (Cu_xS) Thin Films as Possible p-Type Absorbers in 3D Solar Cells. *Energy Procedia*. 2 (2010) 71–78
- [62] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, and S. G. Louie. Optical Spectrum of MoS₂: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States. *Physical Review Letters*. 111 (2013) 216805. doi:10.1103/PhysRevLett.111.216805