

## Структура та фізичні властивості композитів, сформованих на основі сульфїду молібдену

Л.С. Яблонь<sup>1,\*</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, М.В. Карпець<sup>2</sup>, В.В. Стрельчук<sup>3</sup>, С.І. Будзуляк<sup>3</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>,  
О.М. Хемій<sup>1</sup>, О.В. Морушко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,  
вул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Академіка Кржижановського, 3, Київ-142, Україна, 03680

<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ-28, Україна

(Одержано 23.02.2016, опубліковано online 21.06.2016)

З'ясовано, що у композиті MoS<sub>2</sub>/C зі збільшенням вмісту вуглецю зростає параметр решітки *c*. У спектрах КРС даного композиту виявлено дві інтенсивні фононні смуги першого порядку G і D при ~ 1591 см<sup>-1</sup> і 1354 см<sup>-1</sup>, відповідно, які зумовлені непружним розсіюванням світла на коливаннях sp<sup>2</sup>-зв'язаних атомів вуглецю. Встановлено, що при нагріванні сульфїду молібдену при температурі 650 °C спостерігається екзотермічний ефект, спричинений десорбцією кисню та води. Показано, що механічне змішування нанопористого вуглецю з дисульфїдом молібдену приводить до різкого зростання питомої електропровідності отриманого композиту.

**Ключові слова:** Композит MoS<sub>2</sub>/C, Нанопористий вуглець, Комбінаційне розсіювання світла, Питома електропровідність

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02029](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02029)

PACS numbers: 82.45.Yz, 82.47.Uv, 71.20.Tx

### 1. ВСТУП

Матеріали, які володіють шаруватою структурою, широко використовуються в якості електродів літій-йонних джерел струму та суперконденсаторів, завдяки наявності в них гостьових позицій у міжшаровому просторі, що дає можливість здійснювати інтеркаляційне впровадження йонів електроліту. До таких матеріалів відносяться халькогеніди перехідних металів, графіт. Особливий інтерес, у цьому плані, представляє сульфід молібдену, який, володіючи шаруватою структурою, в якій у самому шарі між атомами існує ковалентний зв'язок, а між шарами має місце слабка Ван-дер-ваальсова взаємодія, демонструє властивості, які є визначальними при використанні даного матеріалу в генеруючих і накопичувальних пристроях. Зокрема, це кристалічна структура з доступними гостьовими позиціями та мала енергія утворення дефектів, які додатково збільшують концентрацію гостьових центрів. Крім того, сульфід молібдену володіє достатньо високою, у порівнянні з аналогічними шаруватими структурами, питомою електропровідністю, яка, в залежності від умов отримання, може змінюватися більше ніж у 10<sup>6</sup> раз [1]. Такий великий розкид може бути спричинений, насамперед, дефектами структури та неконтрольованими домішками. При цьому матеріал демонструє напівпровідникові властивості, тобто з ростом температури зростає і його питома електропровідність. Очевидно, що на величину електропровідності впливає і розмір зерен, збільшення якого приводить до зменшення кількості міжзеренних контактів. Ємність пристроїв, створених на основі дисульфїду молібдену, в основному, забезпечується швидкими оборотними фарадеївськими реакціями за рахунок дифузії йонів електроліту в шарувату структуру, що сприяє підвищенню величини накопи-

ченого заряду [2].

Нами для підвищення питомих ємнісних та енергетичних характеристик електрохімічних пристроїв проведено дослідження структури та фізичних властивостей композиту сульфід молібдену/нанопористий вуглець з метою встановлення механізмів, які приводять до збільшення питомої площі поверхні та електропровідності матеріалу, що є відповідальними за величину вказаних характеристик.

### 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У дослідженнях використовувалась механічна суміш полікристалічного MoS<sub>2</sub> і нанопористого вуглецю у співвідношеннях 1 : 9, 2 : 8 та 3 : 7, відповідно. Кристалічна структура чистого сульфїду молібдену та композитів на його основі вивчалась за допомогою X-променевого дифрактометричного аналізу (CuK<sub>α</sub>-випромінювання) в діапазоні кутів 10° < 2θ < 90°. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджуваних матеріалів отримані за допомогою потрійного спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащеного конфокальним мікроскопом Olympus VХ41 та термоелектрично-охолоджуваним ПЗЗ детектором. Спектри записані в геометрії зворотного розсіювання при кімнатній температурі. Для збудження спектрів КРС використовувалась лінія Ar-Kg лазера з довжиною хвилі λ<sub>аб</sub> = 514,5 нм. Фокусування збуджуючого випромінювання на поверхню зразка здійснювалося з допомогою об'єктиву 50х/0.75. Для з'ясування зміни маси і тепла використовувалась метод термогравіметрії для сульфїду молібдену та композиту MoS<sub>2</sub>/C при їх нагріванні в температурному інтервалі 20-1000 °C на повітрі зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв. Дослідження проводились на синхронному термічному аналізаторі STA449F3 Jupiter.

\* [yablon\\_lyubov@ukr.net](mailto:yablon_lyubov@ukr.net)

Електропровідність досліджуваних матеріалів вивчалась за допомогою вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT12. Вимірювання дійсної  $Z'$  та уявної  $Z''$  частин комплексного опору  $Z = Z' - jZ''$  проводилось в діапазоні частот  $f = 10^2 \dots 10^5$  Гц при напрузі 1 мВ. Значення питомих опорів розраховано згідно рівняння:

$$\rho = \rho' - j\rho'',$$

де  $\rho' = \frac{Z'S}{l}$  – дійсна, а  $\rho'' = \frac{Z''S}{l}$  – уявна частини комплексного питомого опору,  $l$  – товщина досліджуваного зразка,  $S$  – площа його поверхні.

Комплексна питома електропровідність визначалась за формулою:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma' + j\rho''\sigma'', \quad (1)$$

де  $\sigma' = \frac{\rho'}{M}$  – дійсна частина, а  $\sigma'' = \frac{\rho''}{M}$  – уявна частина комплексної питомої електропровідності, для обчислення яких використовувався параметр  $M = |Z|^2 \left(\frac{S}{l}\right)^2$  [3-4].

Значення повної питомої електропровідності досліджуваних матеріалів визначено за формулою:

$$\sigma = \sqrt{(\sigma')^2 + (\sigma'')^2}. \quad (2)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Як відомо, йони  $S^{2-}$  володіють великими радіусами 1,82 Å, а, отже, і легкою здатністю поляризуватися, тоді як йон  $Mo^{4+}$ , який має йонний радіус 0,65 Å, є сильно поляризуючим йоном [1]. При таких умовах, коли аніон легко поляризується, а катіон володіє сильними поляризуючими властивостями, у сполуках типу  $MeS_2$  ( $Me$  – перехідний метал) утворюються шаруваті структури, які характеризуються тим, що шар атомів катіона розташовується між двома шарами атомів аніона, в результаті чого утворюються пакети з потрійних шарів. Зв'язки всередині потрійних шарів значно сильніші, ніж між двома тришаровими пакетами. Сульфід молібдену є представником саме такого типу шаруватих структур, кристалічна структура якого вивчалась нами шляхом X-променевого дифрактометричного аналізу.

Експериментальна дифрактограма  $MoS_2$  суттєво відрізняється від теоретично розрахованої (рис. 1), зокрема співвідношенням інтенсивностей піків. Так, рефлекс (002) за висотою у кілька разів перевищує відповідний розмір теоретичного. Також значно вища інтенсивність інших піків з сімейства (001). Аналіз експериментальної дифрактограми за допомогою програми PowderCell показав, що дана програма не дає можливості наблизити її теоретичною дифрактограмою, зокрема рефлексів сімейства (001). Причиною цього, очевидно, є наведена в процесі приготування зразка до зйомки

текстура, існування якої є можливим, виходячи із симетрії  $MoS_2$  –  $R\bar{3}m$  (гексагональна сингонія).

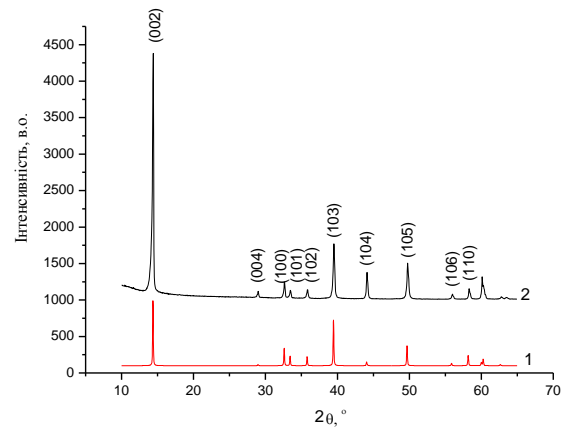


Рис. 1 – X-променева дифрактограма  $MoS_2$  (1 – теоретична, 2 – експериментальна)

Для коректного аналізу експериментальної дифрактограми використовувалася модель текстури Марча-Далласа [5], яка описується формулою:

$$T_{hkl} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \tau^2 \cos^2 \phi_{hkl}^i + \frac{1}{\tau} \sin^2 \phi_{hkl}^i \right)^{-3/2},$$

де  $T_{hkl}$  – коефіцієнт нормування для корекції піку інтенсивності площини ( $hkl$ );  $N$  – кількість симетричних еквівалентних рефлексів;  $\phi_{hkl}^i$  – кут між напрямком базису і нормаллю до площини ґратки;  $\tau$  – змінний параметр Марча, який визначає частину зерен, орієнтованих у зразку випадковим чином:

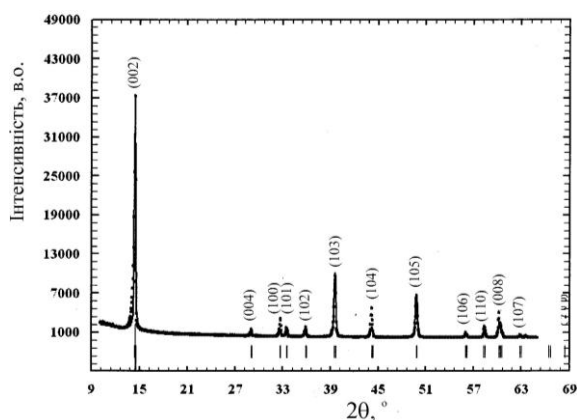
- $\tau < 1$  – кристали пластинчасті ( $T_{||} > T_{\perp}$ );
- $\tau = 1$  – система розупорядкована ( $T_{||} = T_{\perp}$ );
- $\tau > 1$  – кристали голчасті ( $T_{||} < T_{\perp}$ ).

Використання моделі Марча-Далласа в програмі PowderCell шляхом наближення дало можливість знайти значення параметра  $\tau$ , яке в нашому випадку дорівнює 0,63, тобто кристалики  $MoS_2$  є пластинчасті. Врахування текстури також дало можливість обчислити точніше параметри ґратки:  $a = 3,1630$  Å,  $c = 12,2948$  Å.

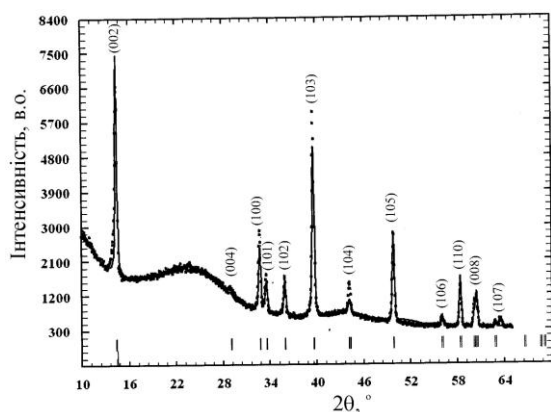
Виходячи із складного фону на X-променевих дифрактограмах і неможливості його коректного наближення в програмі PowderCell, нами також використовувалася програма FullProf, яка дає можливість задавати фон різними способами. На рис. 2 представлено результати наближення експериментальних дифрактограм даною програмою у випадку чистого  $MoS_2$  із врахуванням текстури за моделлю Марча-Далласа (а) та для композиту при наявності у ньому 90 % вуглецю (б).

Як видно з рис. 2б, на дифрактограмі композиту  $MoS_2/C$  присутні всі характерні піки чистого  $MoS_2$ , інтенсивність яких спадає. Механічне змішування сульфиду молібдену з нанопористим вуглецем приводить до утворення аморфного гало при кутах 16-30°, та до зникнення текстури, що пов'язано із можливістю орієнтації кристалів  $MoS_2$  в аморфній

матриці у довільних напрямках. Визначені методом Рітвельда за допомогою програми FullProf параметри ґратки композитів MoS<sub>2</sub>/C з різним відсотковим вмістом сульфиду молібдену представлено на рис. 3.



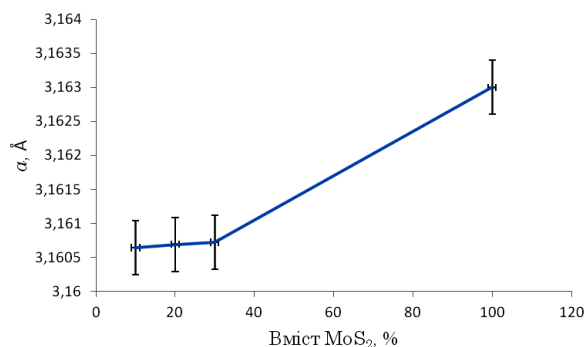
а



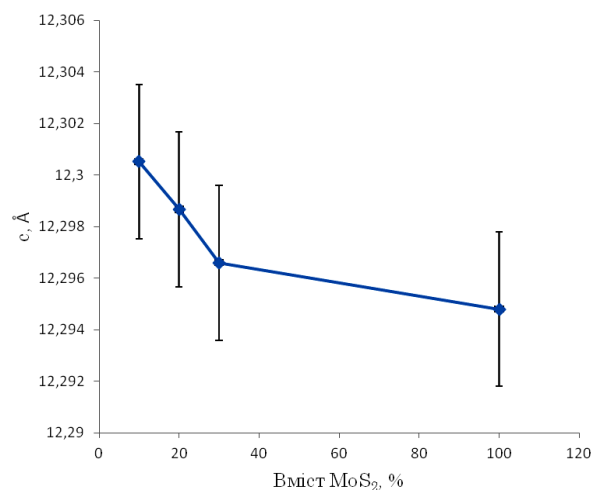
б

Рис. 2 – Наближення експериментальних дифрактограм програмою FullProf: а – чистий MoS<sub>2</sub> із врахуванням текстури за моделлю Марча-Далласа; б – композит MoS<sub>2</sub>/C, вміст вуглецю в якому – 90 %

Із збільшенням вмісту вуглецю у композиті параметр *c* зростає (рис. 3б), тобто відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що пов'язано з слабкою Ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S. Крім того, наявність вуглецю у композитах приводить до зменшення параметра *a* (рис. 3а), що пов'язано із появою внутрішніх напруг у структурі.



а



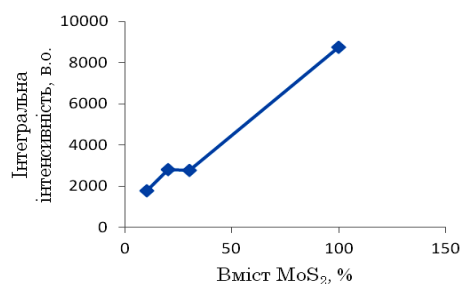
б

Рис. 3 – Параметри ґратки композитів MoS<sub>2</sub>/C (а – для параметру *a*; б – для параметру *c*)

Інтегральна інтенсивність рефлексу (002) із збільшенням вмісту вуглецю зменшується (рис. 4), причиною чого є зміни законів погасання X-променів при входженні в ґратку сульфиду молібдену атомів вуглецю, а його інтегральна ширина – зростає, що пов'язано з різним ступенем деформації ґратки у різних місцях.

Оскільки, як було сказано вище, MoS<sub>2</sub> належить до просторової групи P63/ mnc (точкова група D6h), з елементарною коміркою, що складається з двох атомів Mo в позиціях з точковою групою D3h, і чотирьох атомів S в позиціях з точковою групою C3v [6], піки інтенсивності комбінаційних спектрів відрізняються від таких же максимумів для малочастотних сульфідів молібдену [7], навіть, якщо вони виходять від подібних коливальних мод. Відомо [8], що основними особливостями раманівського спектру більшості вивчених сульфідів молібдену є наявність чотирьох мод, а саме,  $E_{2g}^2$  (32 см<sup>-1</sup>),  $E_{1g}$  (286 см<sup>-1</sup>),  $E_{2g}^1$  (383 см<sup>-1</sup>),  $A_{1g}$  (408 см<sup>-1</sup>).

Спектр КРС досліджуваного сульфиду молібдену (рис. 5) характеризується наявністю двох явно виражених максимумів, що відносяться, відповідно, до  $E_{2g}^1$  (381 см<sup>-1</sup>) та  $A_{1g}$  (407 см<sup>-1</sup>) мод.  $E_{2g}^1$  є однією із мод оптичного коливання атомів S-Mo-S в базисній площині, а  $A_{1g}$  мода відповідає коливанням атомів S перпендикулярно площині шару MoS<sub>2</sub> [9].



а

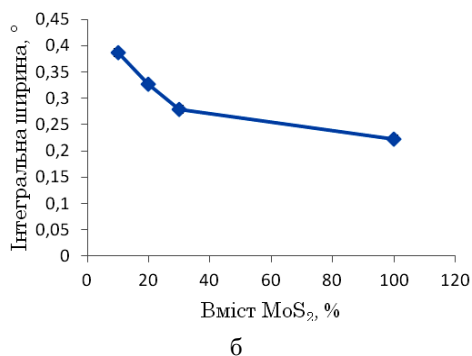


Рис. 4 – Залежність інтегральної інтенсивності (а) та інтегральної ширини (б) рефлексу (002) композитів MoS<sub>2</sub>/C

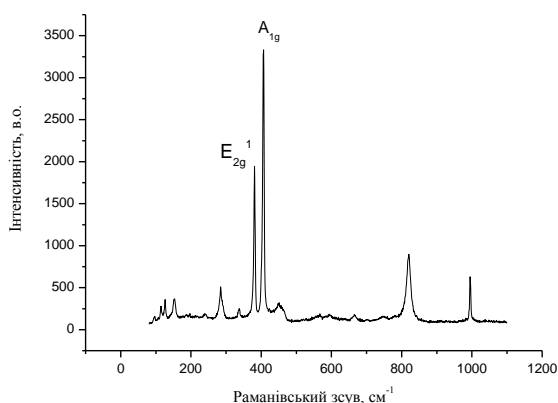


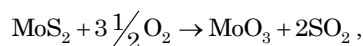
Рис. 5 – Спектр комбінаційного розсіювання MoS<sub>2</sub>

У табл. 1 наведено положення наявних максимумів КРС для досліджуваного матеріалу при використанні збуджуючого лазера з довжиною хвилі 514,5 нм та потужністю 100 мВт.

Таблиця 1 – Положення максимумів КРС MoS<sub>2</sub>

| Мода                                | $E_{2g}^1$ | $E_{1g}$ | $E_{2g}^1$ | $A_{1g}$ | $E_{1u}^2$<br>$A_{2u}$ | $2 A_{1g}$ | $A_g$<br>$B_{1g}$ |
|-------------------------------------|------------|----------|------------|----------|------------------------|------------|-------------------|
| Раманівський зсув, см <sup>-1</sup> | 153        | 284      | 381        | 407      | 452                    | 820        | 995               |

Як бачимо, така достатньо висока потужність лазера (100 мВт) дозволяє виявити нові групи смуг на 995 та 820 см<sup>-1</sup>. Ці смуги, ймовірно, представляють коливні енергетичні стани MoO<sub>3</sub> [8], що вказують на окислення, зокрема, згідно такої реакції:



яке індуковане високою потужністю лазера.

Наявність асиметричного максимуму при 452 см<sup>-1</sup> автори [10] пояснюють як суперпозицію процесів другого порядку, а саме, поздовжнє акустичне розсіювання фононів (мода  $E_{1u}^2$ ) та резонансний ефект (мода  $A_{2u}$ ). Цей максимум також можна пояснити як наявність у зразку включень MoO<sub>2</sub> [11].

У спектрах КРС композитів MoS<sub>2</sub>/C з різним вмістом вуглецю (рис. 6) додатково появляються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку КРС, так

звані G (“Graphitic”) і D (“Defect”) смуги при ~ 1591 см<sup>-1</sup> і 1354 см<sup>-1</sup>. G смуга зумовлена однофононим процесом непружного розсіювання світла на валентних коливаннях sp<sup>2</sup>-зв’язаних атомів вуглецю ( $E_{2g}$  мода) [12]; D смуга, яка є забороненою для ідеальної структури ( $I_D = 0$ ) і стає активною лише при наявності розупорядкування, зумовлена, ймовірно, розорієнтацією кристалів MoS<sub>2</sub> в аморфному вуглеці, внаслідок їх механічного змішування ( $A_{1g}$  мода).

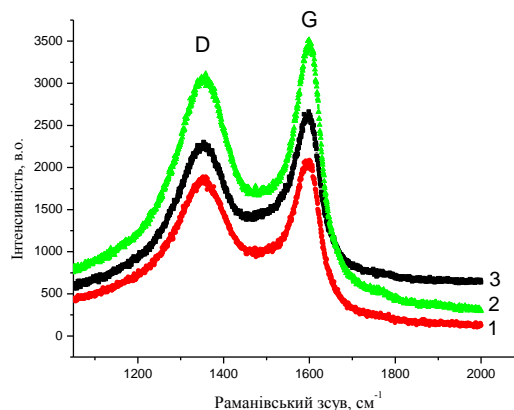


Рис. 6 – D і G смуги у спектрах мікро-КРС композитів MoS<sub>2</sub>/C з різним відсотковим вмістом: 1 – 10 : 90 %, 2 – 20 : 80 %, 3 – 30 : 70 %

Відношення інтенсивностей G і D смуг  $I_D/I_G$  у композитах зі збільшенням сульфиду молібдену зростає з 0,87 до 0,89, що зумовлено збільшенням кількості дефектів структури.

Для в’яснення змін маси і тепла, що відбуваються під час нагрівання досліджуваних матеріалів на повітрі, проводився диференціально-термічний аналіз. Як видно з рис. 7, при нагріванні процеси окислення відбуваються вже в околі 125 °С, що підтверджується літературними даними для нанокристалічних порошоків MoS<sub>2</sub> [13] та відповідає ендотермічному ефекту (рис. 7), який спостерігається при даній температурі. Ендотермічний ефект в околі 350 °С, найбільш ймовірно, пов’язаний з перебудовою в системі гостьових позицій із-за втрати води. При зростанні температури втрата маси поступово збільшується і виходить на плато при температурі 600 °С. На кривій диференціально-термічного аналізу спостерігається яскраво виражений екзотермічний ефект з максимумом у 650 °С, який спричинений десорбіцією кисню і води, адсорбованими на поверхні сульфиду молібдену при контакті з навколишнім середовищем. Його існування, у відносно широкому інтервалі температур (табл. 2), вказує на можливе лімітування процесів окислення кінетичними факторами.

З аналізу даних термогравіметричних досліджень композитів MoS<sub>2</sub>/C з різним відсотковим вмістом (табл. 2) видно, що зі збільшення вмісту вуглецю у композитах пік ендотермічного ефекту пересувається в бік зменшення температури, що пов’язано з виділенням частини сорбованих форм води, яка міститься у нанопористому вуглеці [14]. Для композиту MoS<sub>2</sub>/C з відсотковим вмістом 10 : 90 % (табл. 2) спостерігається тільки один ендотермічний ефект в околі 110 °С, при цьому втрата маси даного композиту в інтервалі тем-

ператур 250-350 °C спричинена в основному вигоранням вуглецю, хоча певний вклад в її зменшення вносить декомпозиція сульфиду молібдену.

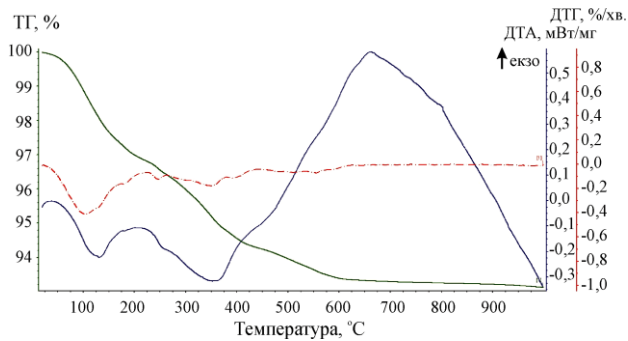


Рис. 7 – Криві диференціально-термічного аналізу MoS<sub>2</sub>

Таблиця 2 – Результати диференціально-термічного аналізу MoS<sub>2</sub> та композитів MoS<sub>2</sub>/C

| Сполука                            | Ендотермічні ефекти   |                     |                     |            | Екзотермічні ефекти   |                     |                     |        |
|------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|------------|-----------------------|---------------------|---------------------|--------|
|                                    | T <sub>max</sub> , °C | T <sub>1</sub> , °C | T <sub>2</sub> , °C | ΔT, °C     | T <sub>max</sub> , °C | T <sub>1</sub> , °C | T <sub>2</sub> , °C | ΔT, °C |
| MoS <sub>2</sub>                   | 125<br>350            | 50<br>250           | 200<br>450          | 150<br>200 | 650                   | 500                 | 900                 | 400    |
| MoS <sub>2</sub> /C<br>(10 : 90 %) | 110<br>–              | 50<br>–             | 150<br>–            | 100<br>–   | 500                   | 200                 | 900                 | 700    |
| MoS <sub>2</sub> /C<br>(20 : 80 %) | 115<br>325            | 50<br>250           | 150<br>350          | 100<br>100 | 525                   | 400                 | 900                 | 500    |
| MoS <sub>2</sub> /C<br>(30 : 70 %) | 120<br>325            | 50<br>250           | 200<br>400          | 150<br>150 | 550                   | 500                 | 900                 | 400    |

Залежність питомої електропровідності, значення якої обчислено за формулою (2), від частоти для сульфиду молібдену та його композиту представлено на рис. 8. У [15] вказано три механізми, які впливають на зміну електропровідності у високочастотному діапазоні:

– перенесення збуджених носіїв з додаткових підзон поблизу зони провідності або валентної зони. Залежність питомої електропровідності від частоти описується формулою Друде:

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2},$$

де  $\tau$  – час релаксації, який становить  $\sim 10^{-15}$  с,  $\sigma(\omega)$  і  $\sigma(0)$  – електропровідності на змінному струмі та постійному струмі, відповідно;

– вклад носіїв з локалізованих станів поблизу валентної зони і зони провідності:

$$\sigma(\omega) = \sigma'(0) \omega \ln \left( \frac{\gamma_{ph}}{\omega} \right)^4,$$

де  $\sigma'(0)$  – стала величина. У цьому випадку  $\sigma(\omega)$  активується, оскільки  $\gamma_{ph}$  є функцією температури;

– вклад носіїв поблизу рівня Фермі. Електропровідність зростає за степеневим законом  $\omega^n$ , де  $0 < n < 1$  (для MoS<sub>2</sub>  $n = 0,8$  [15]). У даному випадку змінна провідність не залежить або слабо залежить від температури. Цей третій механізм, характерний для стрибкоподібного зростання провідності у розупорядкованих твердих тілах [16] згідно з

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[ 1 + \left( \frac{\omega}{\omega_c} \right)^n \right],$$

де  $\omega_c$  – середня частота стрибків носіїв заряду, добре підтверджує отримані нами експериментальні результати при частотах вище  $10^4$  Гц (рис. 8а).

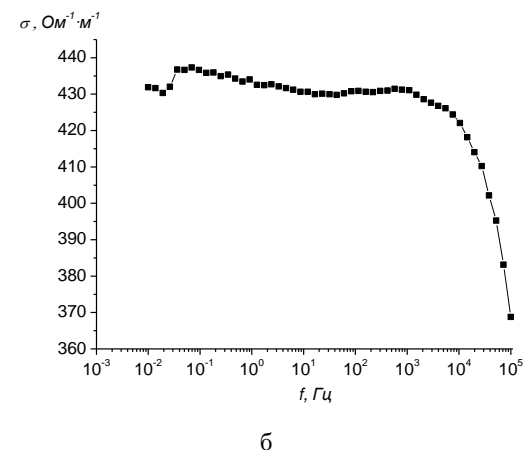
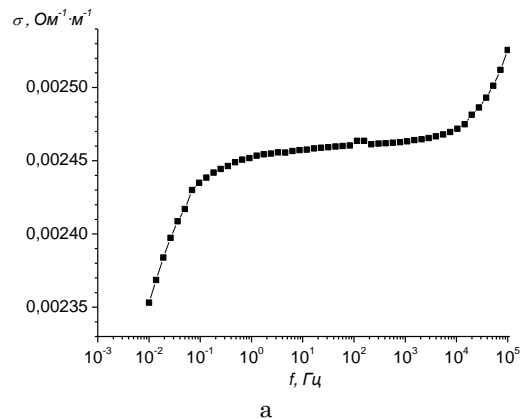


Рис. 8 – Частотні залежності повної електропровідності для чистого сульфиду молібдену (а) та композиту MoS<sub>2</sub>/C з вмістом вуглецю 90 %

У низькочастотному діапазоні (рис. 8а) проявляється вплив зерен, що пов'язано з неоднорідністю зразка: всередині зерен опір нижчий, ніж між ними. Добре відомо, що такі неоднорідності приводять до ефектів Максвелла-Вагнера [15], які для полікристалів можуть проявлятися внаслідок процесів поляризації у міжкристалічній області. В діапазоні частот  $10^{-1}$ - $10^4$  Гц крива залежності електропровідності від частоти для чистого сульфиду молібдену практично виходить на плато, що, ймовірно, пов'язано з механізмом поверхневої провідності, а саме, у зв'язку з особливим розміщенням площин у пластинчастій структурі MoS<sub>2</sub>, текстура якого підтверджена X-променевим дифрактометричним аналізом, електропровідність у паралельній до поверхні площини на декілька порядків вища, ніж у площині, перпендикулярній до поверхні. Крім того у [17] таку слабку залежність (практично незалежність) електропровідності від частоти пояснено тим, що на низьких частотах електропровідність на постійному струмі набагато вища ніж внесок доданка  $(\omega/\omega_c)^{0,8}$ .

Механічне змішування нанопористого вуглецю з сульфідом молибдену приводить до різкого зростання значення питомої електропровідності (рис. 8б), оскільки, як показує X-променеви́й дифрактометричний аналіз, параметр  $c$  зростає, тобто відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що приводить до покращення провідності досліджуваних матеріалів. Відсутність частотної залежності електропровідності в діапазоні частот  $10^{-2}$ - $0,5 \cdot 10^4$  Гц для вуглецевих матеріалів пояснюється наявністю у них електропровідних сіток з дублюючими ланцюжками фізично зв'язаних частинок [4]. Різкий спад електропровідності при частотах  $0,5 \cdot 10^4$  Гц викликаний зменшенням часу прискорення носіїв заряду, що як вважають автори [4] може бути спричинене розподілом висоти стрибкових бар'єрів для транспорту зарядів (тунелюванням) внаслідок формування пористої структури матеріалу та скороченням довжини вільного пробігу електронів у результаті утворення діелектричних шарів гетероатомами кисню, розривів струмопровідних і формування глухих каналів.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Показано, що зі збільшенням вмісту вуглецю у композиті відстань між потрійними шарами S-Mo-S збільшується, що пов'язано з слабкою ван-дер-ваальсовою взаємодією між шарами S-S, тоді як па-

раметр ґратки  $a$  зменшується, що пов'язано із появою внутрішніх напруг у структурі.

2. Виявлено, що у спектрах КРС композитів MoS<sub>2</sub>/C з різним вмістом вуглецю додатково появляються дві інтенсивні фононні смуги першого порядку G і D при  $\sim 1591$  см<sup>-1</sup> і  $1354$  см<sup>-1</sup>, відповідно. G смуга зумовлена однофононним процесом непружного розсіяння світла на валентних коливаннях sp<sup>2</sup>-зв'язаних атомів вуглецю ( $E_{2g}$  мода); D смуга зумовлена розорієнтацією кристалів MoS<sub>2</sub> в аморфному вуглеці, внаслідок їх механічного змішування ( $A_{1g}$  мода).

3. Показано, що у чистому MoS<sub>2</sub> при температурах 125, 350 та 650 °C мають місце ендотермічні ефекти, спричинені перебудовою в системі гостьових позицій та десорбцією кисню і води. Для композиту MoS<sub>2</sub>/C з відсотковим вмістом 10 : 90 % спостерігається тільки один ендотермічний ефект в околі 110 °C, при цьому втрата маси даного композиту в інтервалі температур 250-350 °C спричинена в основному вигоранням вуглецю, хоча певний вклад в її зменшення вносить декомпозиція сульфиду молибдену.

4. Встановлено, що механічне змішування нанопористого вуглецю з сульфідом молибдену приводить до різкого зростання значення питомої електропровідності, у порівнянні з чистим MoS<sub>2</sub>.

### Структура и физические свойства композитов, сформированных на основе сульфида молибдена

Л.С. Яблонь<sup>1</sup>, І.М. Будзуляк<sup>1</sup>, М.В. Карпець<sup>2</sup>, В.В. Стрельчук<sup>3</sup>, С.І. Будзуляк<sup>3</sup>, І.П. Яремій<sup>1</sup>, О.М. Хемій<sup>1</sup>, О.В. Морушко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ГВУЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», ул. Шевченка, 57, 76018 Івано-Франківськ, Україна

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАН України, ул. Академіка Кржижановського, 3, 03680 Київ-142, Україна

<sup>3</sup> Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ-28, Україна

Показано, что с увеличением содержания углерода в композите MoS<sub>2</sub>/C параметр решетки  $c$  возрастает. В спектрах КРС данного композита обнаружены две интенсивные фононные полосы первого порядка G и D с максимумами  $\sim 1591$  см<sup>-1</sup> и  $1354$  см<sup>-1</sup>, соответственно, обусловленные неупругим рассеянием света на колебаниях sp<sup>2</sup>-связанных атомов углерода. Установлено, что при нагревании сульфида молибдена в интервале 20-1000 °C при температуре 650 °C наблюдается экзотермический эффект, вызванный десорбцией кислорода и воды. Показано, что механическое смешивание нанопористого углерода с дисульфидом молибдена приводит к резкому росту удельной электропроводности полученного композита.

**Ключевые слова:** Композит MoS<sub>2</sub>/C, Нанопористый углерод, Комбинационное рассеивание света, Удельная электропроводность.

## The Structure and Physical Properties of Composites Formed from Molybdenum Sulfide

L.S. Yablon<sup>1</sup>, I.M. Budzulyak<sup>1</sup>, M.V. Karpets<sup>2</sup>, V.V. Strelchuk<sup>3</sup>, S.I. Budzulyak<sup>3</sup>, I.P. Yaremiy<sup>1</sup>,  
O.M. Hemiy<sup>1</sup>, O.V. Morushko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Vasyl Stefanyk Precarpathion National University 57, Shevchenko St., 76018 Ivano-Frankivsk, Ukraine*

<sup>2</sup> *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science*

<sup>3</sup> *V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41, Nauki Prosp., 03028 Kyiv-28, Ukraine*

It was found that the composite MoS<sub>2</sub>/C with increasing carbon content increases parameter of lattice *c*. In this composite Raman spectra revealed two intense phonon bands first order G and D at ~ 1591 cm<sup>-1</sup> and 1354 cm<sup>-1</sup>, respectively, which are caused by inelastic scattering of light by fluctuations sp<sup>2</sup>-bound carbon atoms. Established that the molybdenum sulphide at a temperature of 650 °C is observed exothermic effect caused by desorption of oxygen and water. It is shown that the mechanical mixing nanoporous carbon disulfide molybdenum leads to a sharp increase in conductivity resulting composite.

**Keywords:** Composite MoS<sub>2</sub>/C, Nanoporous carbon, Raman, Electrical conductivity.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.Л. Калихман, Я.С. Уманский, *Усп. физ. наук* **108**, 503 (1972) (V.L. Kalikhman, Ya.S. Umanskiy, *Sov. Phys. Usp.* **15**, 728 (1973)).
2. Guofu Ma, Hui Peng, Jingjing Mu, Haohao Huang, Xiaozhong Zhou, Ziqiang Lei, *J. Power Source.* **229**, 72 (2013).
3. T. Nakamura, Ch. Miyake, *J. Alloy. Compd.* **233** № 1-2, 1 (1996).
4. М.М. Кузишин, І.М. Будзуляк, Б.К. Остафійчук, Б.І. Рачій, Р.В. Ільницький, Л.О. Мороз, *Фізика і хімія твердого тіла* **15** № 3, 497 (2014) (M.M. Kuzyshyn, I.M. Budzulyak, B.K. Ostafiychuk, B.I. Rachiy, R.V. Il'nyts'kyu, L.O. Moroz, *Phys. Chem. Solid State* **15** No 3, 497 (2014)).
5. Emil Zolotoyabko, *J. Appl. Crystallograpy* **42**, 513 (2009).
6. X. Zhang, W.P. Han, J.B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q.Q. Li, A.C. Ferrari, P.H. Tan, *Phys. Rev. B* **87**, 115413 (2013).
7. H. Li, Q. Zhang, Ch. Chong Ray Yap, Beng Kang Tay, Teo Hang Tong Edwin, Aurelien Olivier, and Dominique Baillargeat, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 1385 (2012).
8. Bret C. Windom, W.G. Sawyer, David W. Hahn, *Tribol. Lett.* **42**, 301 (2011).
9. P.A. Bertrand, *Phys. Rev. B* **44**, 5745 (1991).
10. G.L. Frey, R. Tenne, M.J. Matthews, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **60** № 121, 2883 (1999).
11. L. Ma, W.-X. Chen, Z.-D. Xu, J.-B. Xia, X. Li, *Nanotechnology* **17**, 571 (2006).
12. A.C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
13. Л.М. Куликов, Н.Б. Кєниг, Л.Г. Аксельруд, В.Н. Давыдов, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології* **7** № 2, 467 (2009) (L.M. Kulikov, N.B. Konig, L.G. Aksel'rud, V.N. Davydov, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnology* **7** No 2, 467 (2009)).
14. О.Д. Магомета, Б.К. Остафійчук, Я.Т. Соловко, *Фізика і хімія твердого тіла* **11** № 4, 864 (2010) (O.D. Magometa, B.K. Ostafiychuk, Ya.T. Solovko, *Phys. Chem. Solid State* **11** No 4, 864 (2010)).
15. O.E. Beqqali, I. Zorkani, F. Rogemond, H. Chermette, R. Ben Chaabane, M. Gamoudi, G. Guillaud, *Synthetic Metals* **90**, 165 (1997).
16. C.J.F. Bottcher, P. Bordewijk, *Theory of Electric Polarisation* Vol. II (Elsevier: Amsterdam: 1978).
17. С.М. Махно, *Хімія, фізика та технологія поверхні* **5** № 1, 23 (2014) (S.M. Makhno, *Him. Fiz. Tehnol. Poverhni.* **5** No 1, 23 (2014)).