



СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЕ Ce₂S₃ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.

Азизов Вохидхужа Зоҳид угли - Наманганский инженерно-технологический институт, кафедры химии, старший преподаватель.

Электронная почта: yohidcheek1995@gmail.com

Тел: +998881150405

Аннотация: Соединение сульфидных церия (α -Ce₂S₃) синтезировали из оксида CeO₂ методом «Высокотемпературной обработки веществ в потоке сульфидирующих газов» и соединение γ -Ce₂S₃ получили при обработки α -модифицированных соединений сульфида самария – по методом «Термообработки токами высокой частоты».

Ключевые слова: Сульфид, лантаноид, структура, спектроскопия, полупроводник, церий, дифактограмма, α - γ -модификации.

ВВЕДЕНИЕ

Соединение Ln₂S₃, являются широкозонными полупроводниками, прозрачными в ИК-областях спектра. Соединение Ln₂S₃ (Ln=Ce-Dy) существуют в виде низкотемпературном ромбическом структуре типа α -Ln₂S₃ и высокотемпературном кубическом типе γ -Ln₂S₃ [1,4]. Особый интерес для этих соединений заключается в том, что термическая стабильность сульфидов очень высока как таковая сама по себе или в присутствии других веществ. Сульфиды редкоземельных металлов являются полупроводниковыми материалами, и моносульфид самария (SmS) является наиболее изученным среди сульфидов редкоземельных металлов. Он обладает уникальными свойствами, которые отличают его не только от сульфидных полупроводников редкоземельных металлов, но и от полупроводниковых материалов в целом [2].

Редкоземельные металлы в сульфидах обычно имеют степень окисления +3. В структуре Ln₃S₄ (где Ln = Sm, Eu, Yb) лантаноид одновременно находится в состоянии Ln²⁺ и Ln³⁺. Ce, Pr и Tb (LnS₂) также характеризуются степенью окисления +4 [3-11].

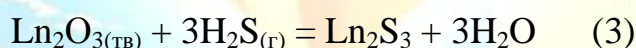
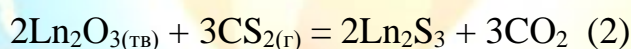
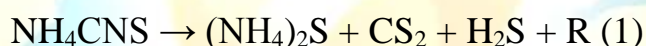
Образцы α -модификации Ln_2S_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [4-5] переводят в γ -модификацию путем нагревания сульфида в графитовом тигле в атмосфере аргона при температуры 1000-2000°C в течение 2 - 3 мин.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы исследовали методом РФА (Рентгенофазовый анализ) (дифрактометр ДРОН-6). Параметры ячеек рассчитываются с помощью компьютерной программы High Score Plus и значения пиков дифрактограммы устанавливаются с помощью программы PDWin 4.0. (сбор данных для набора ДРОН-6) с точностью $\pm 0,001$ и $\pm 0,0001$ нм для ромбических и кубических структур соответственно [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез α - Ce_2S_3 . Сульфидные соединения редкоземельной церии, то есть соединение α - Ce_2S_3 , были синтезированы из его оксида (CeO_2) термообработкой в потоке сульфидных газов ($\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$) при 1050–1100°C (1323–1373 К):



В качестве исходного материала для получения α - Ce_2S_3 использовали оксид церия CeO_2 (класс чистоты 99.95%).

Оксид церия используется в виде порошка. Взвешенные образцы оксида оксид церия помещали в реактор и подвергали термообработке в течение 5 часов при температуре 1333 К (1060°C) для получения α -модифицированного сульфида церия (рис. 1).

Полученный образец был подготовлен к качественному анализу и исследован методом рентгеноструктурного анализа (РФА). Полученную дифрактограмму образца рассчитывали с помощью программы High Score Plus, а значения пиков дифрактограммы устанавливали с помощью программы PDWin 4.0. Результаты показали, что образец был однофазным, то есть 100% α - Sm_2S_3 .

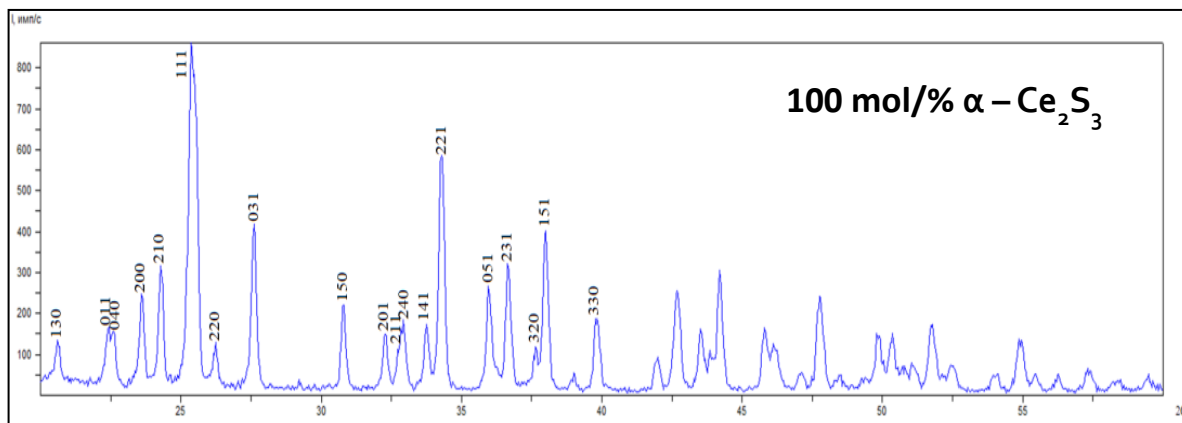


Рисунок 3. Дифрактограмма пробы образца α - Ce_2S_3 после синтеза в потоке $\text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ при 1060°C , ДРОН – 6, CuK_α излучение, Ni – фильтр. Нач. угол по $2\theta^\circ = 20,00^\circ$; Кон. угол по $2\theta^\circ = 60,00^\circ$; Шаг = 0.050; Экспоз. = 2.0 сек.

Синтез γ - Ce_2S_3 . Для синтезирования соединения γ - Ce_2S_3 , образец α - Ce_2S_3 помещается в графитовый тигель и собирается в реакторе. Образец переходили γ -модификацию с помощью серой при температуре 1300°C (1573 K) в течение 4-5 минуты. Синтез проводили методом «Термообработки токами высокой частоты». Результаты показали, что образец был однофазным, то есть 100% γ - Ce_2S_3 . (рисунок 2).

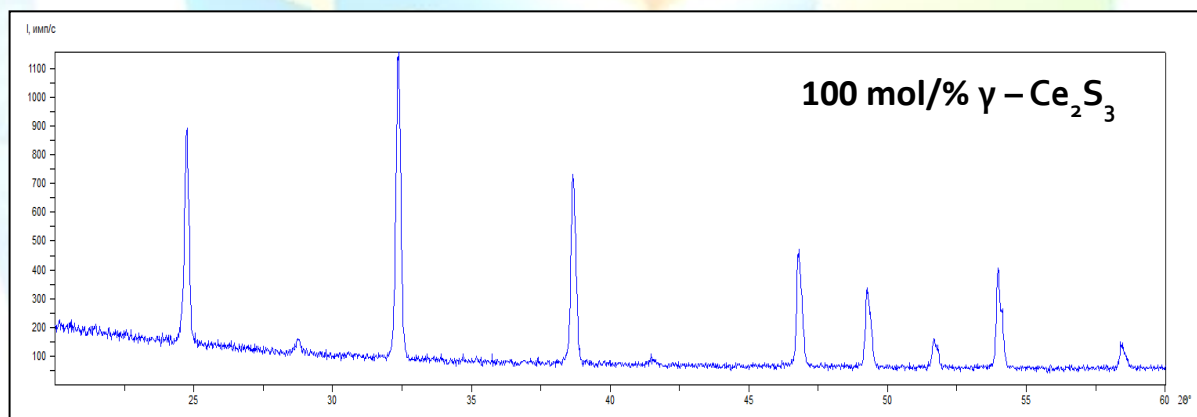


Рисунок 3. Дифрактограмма пробы образца γ - Ce_2S_3 после обработки методом «Термообработки токами высокой частоты» при 1300°C , ДРОН – 6, CuK_α излучение, Ni – фильтр. Нач. угол по $2\theta^\circ = 20,00^\circ$; Кон. угол по $2\theta^\circ = 60,00^\circ$; Шаг = 0.050; Экспоз. = 2.0 сек.

ВЫВОДЫ



Если сероводород получается непосредственно в реакторе при синтезе, то используются муфельные печи. Сульфиды водорода и углерода, которые помогают в синтезе сульфидов редкоземельных металлов, образуются при разложении родонита аммония и отправляются в реактор. Сульфидные газы ($H_2S + CS_2$), отправляемые по трубке, помогают сульфидирование. Синтез следует проводить инертным способом. Выход реакции зависит от скорости газа, проходящего через трубку, температуры и размера частиц исходного материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alif Sussardi, Takaho Tanaka, A. Ullah Khan, Louis Schlapbach, Takao Mori. Enhanced thermoelectric properties of samarium boride // Journal of Materiomics. – 2015. – P. 196-204.
2. Liang Li, Shinji Hirai, Yohei Tasaki. Synthesis and sintering of samarium rich SmS_x and its electrical property // Journal of Rare earths. – 2016. – V. 34. - №. 10 – p. 1042.
3. Golikov Yu.V., Balakirev V.F., Titova S.G., Fedorova O.M. Heterogeneous Equilibria in Mn – Ln – O Systems (Ln = Sm, Eu, and Gd) in Air // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – T. 77. - № 12. – С. 2070-2072.
4. Каминский В.В., Соловьев С.М. Тепловые эффекты, возникающие в монокристаллах сульфида самария под действием равномерного нагрева // Письма в ЖТФ. – 2005. – том 31. – вып. 14.
5. Русейкина А.В. Кристаллическая структура соединений α – и β - $EuDyAgS_3$ // Журнал Современные проблемы науки и образования. – 2015. – Т 58. - № 2-2. – стр. 866.
6. Andreev O.V., Ivanov V.V., Gorshkov A.V., Chemistry and Technology of Samarium Monosulfide// Eurasian Chemico-Technological Journal, P. 246-249, 2015.
7. Kumbhar V.S., Jagadale A.D., Gaikwad N.S., Modified chemical synthesis of porous alpha- Sm_2S_3 thin films // Materials Research bulletin, P. 39-44, 2014.
8. Супоницкий Ю. Л., Кузьмичёва Г. М., Елисеев А. А. Оксосульфиды редкоземельных элементов. // Успехи химии 1988г. Т.57, № 3. С. 367 - 384.



9. Соловьев С. М. Особенности электрических и термоэлектрических свойств моносulfида самария, связанные с переменной валентностью ионов самария. Автореферат диссертации и диссертация на соискание ученой степени к. ф.-м. н. Санкт-Петербург, -2007.

10. Mikuskiewicz. Marta, Migas Damian, Moskal Grzegorz. Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium // Journal of Surface & Coatings Technology. – 2018. – V. 354 – p. 66 – 75.

11. Маловицкий Ю.Н., Миронов К.Е., Соколов В.В. Термодинамический анализ процессов при выращивании кристаллов стехиометрического полупроводника сульфид лантана // Физика и химия редкоземельных полупроводников: сб. статей. – Новосибирск: Наука, - 1990. – С. 55-60.

12. Samadov A.R. Andreev O.V, Azizov V.Z. THE RESULT OF THE STUDY OF EUTECTICS IN THE SYSTEM $Sm_2O_2S-Sm_3S_4$ // EUROPEAN MULTIDISCIPLINARY JOURNAL OF MODERN SCIENCE – V. 5. 2022

13. Azizov V.Z.. Nuriddinov O.K. YUQORI HARORATLARDA SULFIDLI GAZ OQIMIDA $\alpha-Sm_2S_3$ SINTEZI // INTERNATIONAL SCIENTIFIC JOURNAL «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2021: CENTRAL ASIA». - NUR-SULTAN, KAZAKHSTAN, JUNE 2021.