

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОРЕЗИСТИВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ (КУПРУМ, НЕОДИМ)ВМІСНОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТУ

¹ Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький національний медичний університет ім. М. І. Пирогова

Анотація

Досліджено новий матеріал тетракіс- μ_3 -(метоксо)(метанол)-пентакіс(ацетилацетонато) (трикупрум(II), неодим(III)) метанол (I), такого складу: $[\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{AA})_5(\text{OCH}_3)_4\text{CH}_3\text{OH}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, де $\text{HAA} = \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$. Для даної комплексної сполуки розраховано молярна маса, яка дорівнює 985,5 г/моль; кількість валентних електронів в одній молекулі – 270; масу однієї молекули - $163,65 \cdot 10^{-20}$ кг; загальну кількість молекул в об'ємі циліндричного зразку масою 0,125 г та об'ємом $17,74 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ - $7,638 \cdot 10^{13}$ молек; загальну кількість валентних електронів - $20,6232 \cdot 10^{15}$. В інтервалі температур 303 – 423 К питомий опір пресованого зразка зменшується від $2 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^4$ Ом·см, це підтверджує, що виділена сполука є напівпровідником, з шириною забороненої зони 1,6125 eV.

Ключові слова: температура, концентрація, напівпровідник, електропровідні властивості, гетерометалічні комплексні сполуки.

Abstract

A new material tetrakis- μ_3 -(methoxy)(methanol)-pentakis(acetylacetonato) (tricuprum(II), neodymium(III)) methanol (I) with the composition: $[\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{AA})_5(\text{OCH}_3)_4\text{CH}_3\text{OH}] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ was studied, where $\text{HAA} = \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$. For this complex compound, the molar mass was calculated, which is equal to 985.5 g/mol; the number of valence electrons in one molecule is 270; mass of one molecule - $163,65 \times 10^{-20}$ kg; the total number of molecules in the volume of a cylindrical sample with a mass of 0.125 g and a volume of $17.74 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ - $7.638 \cdot 10^{13}$ molec; the total number of valence electrons - $20.6232 \cdot 10^{15}$. In the temperature range of 303 – 423 K, the resistivity of the pressed sample decreases from $2 \cdot 10^{12}$ to $5 \cdot 10^4$ Ω -cm, which confirms that the isolated compound is a semiconductor with a band gap of 1,6125 eV.

Key words: temperature, concentration, semiconductor, conductive properties, heterometallic complex compounds.

Вступ

Більшість промислових типів терморезисторів з негативним температурним коефіцієнтом опору (ТКО) виготовляють з використанням напівпровідникових матеріалів на основі оксидів 3d-металів [1-6]. В промисловості такі напівпровідникові матеріали отримують способом сумісного осадження а пізніше методом мокрого змішування вихідних речовин з подальшим подрібненням в кульових млинах і тривалим високотемпературним спіканням основних компонентів [5, 6]. Однак, такі оксидні напівпровідникові матеріали володіють рядом недоліків: зміна складу матеріалу при протіканні струму, хімічна нестабільність матеріалу в інтервалі робочих температур та висока чутливість до забруднювачів, які можуть зустрічатися при виготовленні терморезистора, невисока здатність до відтворювання вихідних параметрів (значень номінального опору та ТКО). Крім того, на практиці використання оксидних напівпровідників не дозволяє отримувати матеріали з широким діапазоном зміни питомого опору, що обмежує можливість виготовлення виробів однакових габаритів з широким діапазоном значень номінального опору. Тому, актуальним є синтез нових напівпровідникових матеріалів, які володіють значною провідністю і високими значеннями ТКО, що дозволить на їх основі розробляти терморезистори з високою чутливістю до змін температури.

В функції розробки нових функціональних матеріалів важлива роль належить комплексним сполукам, в яких β -дикетон є хелатуючим а в деяких випадках і містковим лігандом [7-14].

Результати дослідження

Метою даної роботи є дослідження гетерометалічного (купрум, неодим)вмісного ацетилацетонату а саме його терморезистивних властивостей.

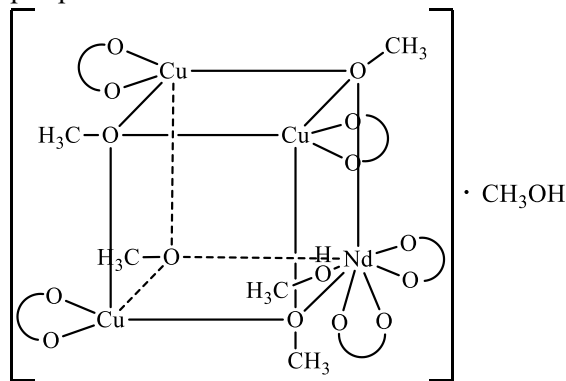


Рис. 1. Схема розміщення хімічних зв'язків в тетракіс- μ_3 -(метоксо)(метанол)пентакіс(ацетилацетонато)(трикупрум(II), неодим(III)) метанол (I)

Для вимірювання електропровідності виділеної сполуки у вигляді порошку використовували спеціально розроблену пресувальну установку, за допомогою якої виготовили циліндричний зразок масою 0,125 г та об'ємом $17,74 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$. На основі цих даних за формулою (1) розраховано густину виготовленого експериментального зразка в спресованому стані:

$$\rho = m / v = 7,046 \cdot 10^3 \text{ кг / м}^3, \quad (1)$$

де ρ – густина речовини; m – маса експериментального зразка; V – об'єм експериментального зразка.

Для комплексної сполуки $[\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{AA})_5(\text{OCH}_3)_4\text{CH}_3\text{OH}]$ (I) розраховано молярна маса, яка дорівнює 985,5 г/моль та кількість валентних електронів в одній молекулі – 270.

Для знаходження маси однієї молекули, використали формулу (2)

$$m_0 = M / N_A = 163,65 \cdot 10^{-20} \text{ кг}, \quad (2)$$

..... де M – молярна маса сполуки (I); m_0 – маса однієї молекули сполуки (I); N_A – число Авогадро

Загальну кількість молекул в об'ємі циліндричного зразка масою 0,125 г та об'ємом $17,74 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$ розраховували за формулою (3):

$$N_{\text{мол}} = m / m_0 = 7,638 \cdot 10^{13} \text{ молек.}, \quad (3)$$

де $N_{\text{мол}}$ – загальна кількість молекул; m_0 – маса однієї молекули сполуки (I); m – маса експериментального зразка.

Загальну кількість валентних електронів:

$$N = 270 \cdot N_{\text{мол}} = 20,6232 \cdot 10^{15}. \quad (4)$$

Експеримент показав, що в інтервалі температур 303 – 423 К питомий опір пресованого зразка досліджуваного матеріалу сполуки (I) зменшується від $2 \cdot 10^{12}$ до $5 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, тобто виділена сполука є напівпровідником. Виходячи з експериментальних даних, розраховано питому провідність сполуки для цих температур. Для $T_1 = 303 \text{ К}$ – $\sigma_1 = 5,0 \cdot 10^{-11} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, а для $T_2 = 423 \text{ К}$ – $\sigma_2 = 2,0 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. На основі цих даних була розрахована ширина забороненої зони

$$\Delta E = \frac{k \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,58 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,6125 \text{ eV}, \quad (5)$$

де ΔE – ширина забороненої зони комплексної сполуки $[\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{AA})_5(\text{OCH}_3)_4\text{CH}_3\text{OH}]$ (I); k – стала Больцмана; T – абсолютна температура; σ – питома провідність матеріалу.

Розрахунки підтверджують, що даний матеріал є дійсно напівпровідником, причому з носіями струму обох знаків.

Для використання даної сполуки у якості термочутливого елемента, досліджуваний зразок було перепресовано у вигляді SMD терморезистора, типу 0402, з геометричними розмірами $1 \cdot 10^{-3} \text{ м} \times 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м} \times 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Висновки

Дослідження електропровідних властивостей гетерометалічного (купрум, неодим)вмісного ацетилацетонату в спресованому вигляді в інтервалі температур 273 – 493 К показало, що при підвищенні температури його питомий опір різко зменшується від $1,76 \cdot 10^{13}$ до $0,94 \text{ Ом}\cdot\text{м}$, що є типовим для напівпровідникових матеріалів опір зразка стрімко падає: так при температурі 273 К він рівний $7,04 \cdot 10^{16} \text{ Ом}$, а при 303 К – $7,99 \cdot 10^{13} \text{ Ом}$, тоді як при 493 К – $3763,02 \text{ Ом}$, при 273 К питома провідність становила $5,67 \cdot 10^{-14} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, а при 493 К – $1,063 (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Шефтель И. Т. Терморезисторы. Электропроводность 3d-окислов параметры, характеристики и области применения / И. Т. Шефтель. - М.: Наука. 1973. – 416 с.
2. Зайцев Ю. В. Полупроводниковые резисторы в электротехнике / Ю. В. Зайцев, А. Н. Марченко, И. И. Ващенко. - М.: Энергоатомиздат. 1988. . – 136 с.
3. Вуйцік В., Готра З. Ю., Григор'єв В. В., Каліта В., Мельник О. М., Потенцік Є. Мікроелектронні сенсори фізичних величин. За ред. Готри З. Ю. Том 1. – Львів: Ліга-Прес. 2003. – 473 с.
4. Вуйцік В., Готра З. Ю., Готра О. З., Григор'єв В. В., Каліта В., Мельник О. М., Потенцік Є. Мікроелектронні сенсори фізичних величин. За ред. Готри З. Ю. Том 2. - Львів: Ліга-Прес. 2003. – 595 с.
5. Готра О.З. Мікроелектронні елементи та пристрої для термометрії. -Львів: Ліга-Прес. 2001. - 487 с.
6. Романов В. П. Перспективы развития полупроводниковых датчиков и измерителей температуры // Электронные компоненты и системы. –2001. –№ 4. – С. 7–8.
7. Н. В. Золотарева, В. В. Семенов. //Дикетонаты и их производные в золь–гель-процессах // Успехи химии, Т.80, №10, – 2013, – С. 964-987.
8. Layfield, R. A. Organometallic Single-Molecule Magnets // Organometallics. – 2014. – V. 33.– P. 1084–1099.
9. Escobar, L. B. L., Guedes, G. P., Soriano S., Cassaro, R. A. A., Marbey J., Hill, S., Novak, M. A., Andruh, M. and Vaz, M. G. F. Synthesis, Crystal Structures, and EPR Studies of First Mn Ln Hetero-binuclear Complexes // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – N. 1. – P. 326–334.
10. В. В. Крисюк, С. Уркасым кызы, И. А. Байдина, Г. В. Романенко, И. В. Корольков, Т. П. Корецкая, Н. И. Петрова, А. Е. Тургамбаева // Структура и термические свойства гетерометаллических комплексов для газофазного осаждения CU-PD пленок // Журнал структурной химии 2017– №8 –С. 1573-1580.
11. Krisyuk V. V., Tkachev S. V., Baidina I. A., Korolkov I. V., Turgambaeva A. E. and Igumenov I. K. Volatile Pd–Pb and Cu–Pb heterometallic complexes: structure, properties, and trans-to-cis isomerization under cocrystallization of Pd and Cu β -diketonates with Pb hexafluoroacetylacetonate // Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – V. 68. – N. 11. – P. 1890–1902.
12. Гетероядерные комплексные соединения железа(III) и неодима(III) с оксикислотами как исходные вещества для синтеза наноматериалов / [И. В. Шабанова, Т. П. Стороженко, В. И. Зеленев и др.] // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2004. – №3. – С. 91–94.
13. Toward a General Strategy for the Synthesis of Heterobimetallic Coordination Complexes for Use as Precursors to Metal Oxide Materials: Synthesis, Characterization, and Thermal Decomposition of $\text{Bi}_2(\text{Hsal})_6 \cdot \text{M}(\text{Acac})_3$ (M = Al, Co, V, Fe, Cr) / [J. H. Thurston, D. Trahan, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire] // Inorg. Chem. – 2004. – T. 43, №10. – P. 3299–3505.
14. Синтез складних оксидів з гетероядерних β -дикетонатних комплексів 3d-4f-металів / [Л. І. Слюсарчук, Л. І. Железна, Т. В. Павленко, С. В. Счастливцев] // Тези доповіді на XX Українській конференції з неорганічної хімії. – м. Дніпро, 2018. – С.74.
15. Осадчук О. В. Магніточутливий сенсор на основі гетерометалевої комплексної сполуки / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, М. В. Євсєєва, О. О. Селецька] // Вісник Хмельницького національного університету. – 2019 – №3. – С. 97–101.
16. Осадчук О. В. Дослідження впливу температури на фізичні параметри напівпровідника μ -метоксо(купрум(II), бісмут(III)) ацетилацетонату / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, М. В. Євсєєва, О. О. Селецька] // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – 2019 – №4 (145). – С.80–86.
17. Гетероядерные μ -метоксо(медь, иттрий или лантаноид) ацетилацетонаты / [Н. М. Самусь, М. В., Гандзий, В. И. Цапков,] // Журнал общей химии.– 1992. – Т. 62, В. 3. – С. 510-515.

Володимир Валерійович Мартинюк — канд. техн. наук, доцент кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, e-mail: gyrav16@gmail.com

Василь Харитонович Касіяненко — д-р ф.-м. наук, проф., завідувач кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет, Вінниця

Марія Василівна Євсєєва — к.х.н., доц., Вінницький національний медичний університет імені М.І.Пирогова, Вінниця

Volodymyr V. Martyniuk, — Ph.D., As. prof., Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, e-mail: gyrav16@gmail.com

Vasyl Kh. Kasiyanenko — Ph.D. Sciences, prof., head of the department of general physics, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Maria V. Evseeva— Ph.D., As. prof., Vinnytsia National Pirogov Memorial Medical University, Vinnytsia