

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ СТРОНЦІЙВМІСНОЇ ГЕ- ТЕРОМЕТАЛІЧНОЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II)

¹ Вінницький національний технічний університет;

Анотація

Синтезовано новий матеріал стронцій ді[N,N'-біс(саліциліден)тіосемікарбазидатокупрат(II)] тетрагідрат такого складу: $Sr[CuL']_2 \cdot 4H_2O$, де $L' = C_{15}H_{10}N_3O_2S$.

Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного матеріалу. Розраховано густину речовини $\rho = 5,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, масу однієї молекули $m_0 = 134,07 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, кількість молекул в об'ємі досліджуваного циліндричного зразка $N_{\text{мол}} = 7,46 \cdot 10^{19}$ молек., кількість валентних електронів $N = 1566,69 \cdot 10^{19}$, ширину забороненої зони $\Delta E = 1,33 \text{ eV}$. Доведено, що даний матеріал є напівпровідником.

Ключові слова: індукція, магнітне поле, концентрація, напівпровідник, гетерометалічні координаційні сполуки.

Abstract

A new material of strontium di[N,N'-bis(salicylidene)thiosemicarbazidatocuprate(II)] tetrahydrate with composition $Sr[CuL']_2 \cdot 4H_2O$, where $L' = C_{15}H_{10}N_3O_2S$ has been synthesized.

The basic physical parameters of the material have been experimentally measurements and theoretically calculated. There have been calculated density of the substance $\rho = 5,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, mass of one molecule $m_0 = 134,07 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, the number of molecules in the test cylindrical specimen $N_{\text{mol}} = 7,46 \cdot 10^{19}$ молек., the number of valence electrons $N_{\text{mol}} = 7,46 \cdot 10^{19}$ молек., the bandgap width $\Delta E = 1,33 \text{ eV}$. The material has been proved to be a semiconductor.

Keywords: induction, magnetic field, concentration, semiconductor, heterometallic coordination compounds

Вступ

Велике різноманіття сенсорів неелектричних величин в наш час є, безумовно, наслідком синтезу нових комплексних сполук які володіють напівпровідниковим типом провідності. Сенсори температури та магнітного поля не є виключенням. І хоча елементи чутливі до цих величин виготовляють з великої різноманітності матеріалів, але найбільш застосовувані це напівпровідники [1-3].

Проблема створення нових комплексних сполук з наперед заданими характеристиками, з яких можна виготовляти сенсори магнітного поля або температури, існує досить давно. Розв'язком цієї проблеми можуть бути матеріали створені на основі гетерометалічних координаційних сполук, які, з одного боку, володіють значно більшою розмаїтістю структурних і фізико-хімічних властивостей, в порівнянні з неорганічними напівпровідниками, а з іншого - можливістю їх хімічного модифікування.

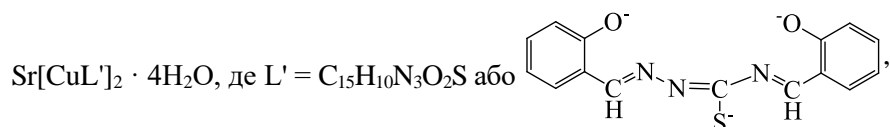
Результати дослідження

З метою пошуку нових гетерометалічних комплексних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями була розроблена методика синтезу гетерометалічного стронцій ді[N,N'-біс(саліциліден)тіосемікарбазидатокупрату(II)] тетрагідрату (I), такого складу $Sr[CuL']_2 \cdot 4H_2O$, де $H_3L = N,N'$ -біс(саліциліден)тіосемікарбазид.

Стронцій ді[N,N'-біс(саліциліден)тіосемікарбазидатокупрат(II)] тетрагідрат (I) синтезували шляхом змішування тіосемікарбазону саліцилового альдегіду 1,95 г (10 ммоль) розчиненого в 20 мл водно-етанольної суміші (1 : 1) з водним розчином $Sr(OH)_2$ до pH = 9 – 10, саліциловим альдегідом 1,22 г (10 ммоль) та $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 1,71 г (10 ммоль) розчиненого в 20 мл етанолу при постійно-

му перемішуванні і нагріванні ($t = 60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$). При цьому спостерігали утворення дрібнокристалічного осаду спочатку темно-зеленого, а потім коричневого кольору. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж години, далі охолоджували. Осад залишали на ніч під маточним розчином, а потім фільтрували на фільтрі Шотта, промивали холодним етанолом та етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 до постійної маси. Практичний вихід дорівнює 2,5 г, що складає 57 % від теоретично розрахованого. Виділена гетерометалічна комплексна сполука (I), є дрібнокристалічним коричневим порошком, який добре розчинний в ДМФА та ДМСО, гірше – етанолі, ацетоні, практично нерозчинний в воді, хлороформі, ацетонітрилі та тетрахлорметані.

На основі даних елементного аналізу, ІЧ-спектроскопічного, магнетохімічного, термогравіметричного досліджень і даних молярної електропровідності встановлено склад гетерометалічної комплексної сполуки (I), який відповідає такій хімічній формулі:



Для проведення експериментальних досліджень використовували циліндричний зразок масою 0,1 г та об'ємом $17,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$, який виготовляли з зневодненої комплексної сполуки (I) методом пресування. Виходячи з цих даних за формулою (1) було розраховано густину речовини:

$$\rho = m / v = 5,65 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3, \quad (1)$$

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

Для знаходження маси однієї молекули розглянутої сполуки (I) використали формулу (2):

$$m_0 = M / N_A = 134,07 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad (2)$$

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

Скориставшись формулою (3), змогли розраховувати загальну кількість молекул в об'ємі досліджуваного циліндричного зразка, що заповнений сполукою (I).

$$N_{\text{мол}} = m / m_0 = 7,46 \cdot 10^{19} \text{ молек.}, \quad (3)$$

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

Кількість валентних електронів знайшли з формули (4):

$$N = 210 \cdot N_{\text{мол}} = 1566,69 \cdot 10^{19}. \quad (4)$$

При температурі 323 К, розраховували концентрацію носіїв заряду в структурі з розмірами $0,5 \times 0,5 \times 0,15 \text{ мм}$:

$$n = N / V = 1,26 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}. \quad (5)$$

Проведені дослідження електропровідних властивостей синтезованого, зневодненого та спресованого *стронцій ди[N,N'-біс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрату(II)]* в інтервалі температур 323 – 413 К показали, що при збільшенні температури його питомий опір різко зменшується від $1,2 \cdot 10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ до $3,6 \cdot 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Експериментальні вимірювання дали можливість розрахувати питому провідність матеріалу для цих температур. Для $T_1 = 323 \text{ К}$ – $\sigma_1 = 8,33 \cdot 10^{13} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, а для $T_2 = 413 \text{ К}$ –

$\sigma_2 = 2,77 \cdot 10^{-8} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$. Дані експериментальні дослідження дали можливість визначити ширину забороненої зони:

$$\Delta E = \frac{k \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 2,1297 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,33 \text{ eВ}, \quad (6)$$

де T – абсолютна температура; σ – питома провідність матеріалу; k - стала Больцмана.

Виходячи з розрахунків отримали підтвердження, що даний матеріал є напівпровідником.

Знаючи ширину забороненої зони даного матеріалу, та опираючись на експериментальні дані, було розраховано залежність питомої провідності від температури. Графік логарифмічної залежності провідності від температури подано на рис. 1

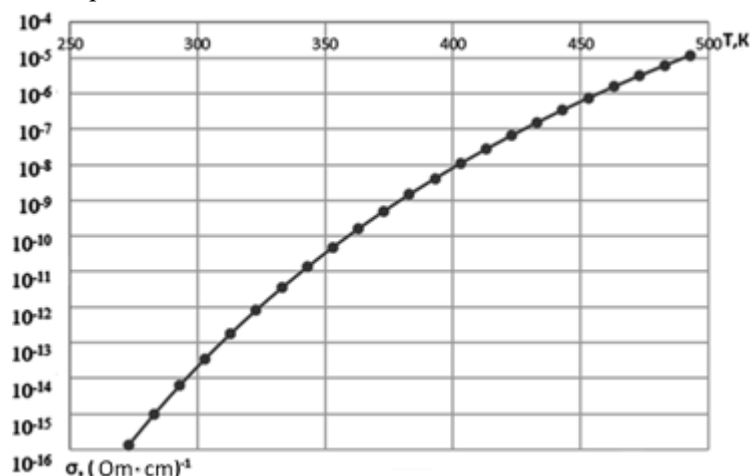


Рис. 1. Залежність питомої провідності матеріалу від температури

Як видно з рис. 2, питома провідність досліджуваної структури зростає від $1,32 \cdot 10^{-16} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ до $1,2 \cdot 10^{-5} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$, при зростанні температури від 273 К до 493 К.

Висновки

Розроблена методика синтезу гетерометалічного стронцій бiс(саліциліден)тіосемикарбазидатокупрату(II) тетрагідрату (I), такого складу $\text{Sr}[\text{CuL}']_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, де $\text{H}_3\text{L} = \text{N},\text{N}'\text{-біс(саліциліден)тіосемикарбазид}$.

Розраховано розраховано густину речовини $\rho = 5,65 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3$; масу однієї молекули $m_0 = 134,07 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$; ширину забороненої зони $\Delta E = 1,33 \text{ eВ}$.

Отримали залежність питомої провідності матеріалу від температури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Осадчук В.С. Сенсори тиску і магнітного поля / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук // Вінниця: «Універсум-Вінниця» - 2005. – 207 с.
2. 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.

3. 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.

4. Redayan M. A. Synthesis, Spectroscopic and Antibacterial Studies of Zinc(II) Complexes Derived from Salicylaldehyde, Leucylalanine and Glycylglycine / M. A. Redayan // Baghdad Science Journal. – 2012. – Vol. 9, No 3. P. 532–540.

5. Synthesis, Structures, and Antimicrobial Activity of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Schiff Bases Derived from 3-bromosalicylaldehyde / [L. W. Xue, X. W. Li, G.Q. Zhao, W. C. Yang] // Russian J. of Coord. Chem. – 2013. – Vol. 39, № 12. – P. 872–876.

6. Photo- and electroluminescent properties of zinc(II) complexes with tetradentate Schiff bases, derivatives of salicylic aldehyde / [A. A. Vashchenko, L. S. Lepnev, A. G. Vitukhnovskii et al.] // Optics and Spectroscopy. – 2010. – Vol. 108, Iss. 3. – P. 463–465.

Мартинюк Галина Іванівна — аспірант, факультет інформаційних електронних систем, Вінницький національний технічний університет, Вінниця, e-mail: martunyuk@gmail.com

Мартинюк Володимир Валерійович — канд. техн. наук, доцент кафедри загальної фізики, Вінницький національний технічний університет

Науковий керівник: **Осадчук Володимир Степанович** — д-р техн. наук, професор, Вінницький національний технічний університет, м. Вінниця

Martyniuk Halyna I.— Department of Information Electronic Systems, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia, email : martunyuk@gmail.com

Martyniuk Volodymyr V.— Cand. Sc. (Eng), Assistant Professor of general Physics, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia

Supervisor: **Osadchuk Volodymyr S.** — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Vinnytsia National Technical University, Vinnytsia