

О.В. Осадчук, В.В. Мартинюк, Т.І. Сидорук, О.О. Семенова

Фізичні параметри синтезованої комплексної сполуки кобальту(II) з n,n'-біс(саліциліден)семикарбазидом

Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна, gyrav16@gmail.com

Синтезовано новий матеріал стронцій тетрааквади [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтат(II)] дигідрат (I) такого складу: $\text{Sr}[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де $\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$.

Молярна маса виділеної та зневодненої комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5)_2]$ дорівнює 838,07 г/моль, а кількість валентних електронів в одній молекулі – 256. Для проведення експериментальних досліджень використовували циліндричний зразок масою 0,09 г та об'ємом $17,67 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3$.

Проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного синтезованого матеріалу. Розраховано густину речовини $\rho = 5,093 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, масу однієї молекули $m_0 = 139,167 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$, кількість молекул в об'ємі досліджуваного циліндричного зразка $N_{\text{мол}} = 6,467 \cdot 10^{19} \text{ молек.}$, кількість валентних електронів $N = 8,38 \cdot 10^7$, ширину забороненої зони $\Delta E = 0,78 \text{ eV}$. Доведено, що даний матеріал є напівпровідником. Отримано залежності питомої провідності, густини струму, опору, сталої Холла та концентрації носіїв заряду від температури.

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

Подано до редакції 16.10.2020; прийнято до друку 15.12.2020.

Вступ

Метою дослідження є розробка нового сенсора на основі синтезованої гетерометалічної комплексної сполуки стронцій тетрааквади [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтату(II)] дигідрату.

З літератури [1-6] відомо, що такі гетерометалічні комплексні сполуки в твердому спресованому стані володіють широким спектром електропровідних властивостей, які залежать від природи центрального атома, гетероатома та хелатуючого і місткового лігандів і змінюється в широкому інтервалі від діелектрика до низькоомного напівпровідника. На практиці такі сполуки можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів.

I. Теоретичні та експериментальні дослідження

З метою пошуку нових гетерометалічних комплексних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями була розроблена методика синтезу гетерометалічного комплексу стронцій тетрааквади [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтату(II)] дигідрату (I), такого складу $\text{Sr}[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де $\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-біс(саліциліден)семикарбазид}$.

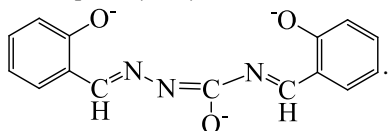
Синтез стронцію тетрааквади [N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтату(II)] дигідрату. Наважку семикарбазону саліцилового альдегіду 1,79 г (0,01 моль) розчиняли в 20 мл етанолу на водяній бані ($t \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$). В отриманий

розчин вносили 2,39 г (0,01 моль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиненого в 20 мл етанолу та 1,22 г (0,01 моль) саліцилового альдегіду. Отриману суміш нагрівали до 60°C та витримували на водяній бані 30 - 40 хв при інтенсивному перемішуванні. В нагріту реакційну суміш ($t \sim 60^\circ\text{C}$) поступово додавали водно-етанольний (1 : 1) розчин $\text{Sr}(\text{OH})_2$ до $\text{pH} = 9 - 10$. При цьому колір реакційної суміші постійно змінювався з зеленого (при $\text{pH} = 8$) на коричневий (при $\text{pH} = 10$) з утворенням кінцевого дрібнокристалічного осаду. Реакційну суміш витримували на водяній бані впродовж години далі охолоджували, фільтрували на фільтрі Шотта, ретельно промивали холодним етанолом, етером і сушили в ексікаторі над CaCl_2 до постійної маси при кімнатній температурі. Отримали дрібнокристалічну сполуку коричневого кольору з практичним виходом 2,62 г, що складає 60 % від теоретично розрахованого.

Виділений комплекс I нерозчинний у воді, бензені, хлороформі, ацетонітрилі, етері, погано розчинні в аліфатичних спиртах і ацетоні, краще в ДМФА і ДМСО.

На основі даних елементного аналізу та фізико-хімічних методів дослідження (рентгенофазовий аналіз, ІЧ-спекроскопія, кондуктометрія, магнетохімія, термогравіметрія) встановлено склад гетерометалічної координаційної сполуки кобальту(II) і стронцію з $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидом, який відповідає такій хімічній формулі [7]:

$\text{Sr}[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де $\text{L}' = \text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3$ або



Молярна маса виділеної та зневодненої комплексної сполуки $\text{Sr}[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5)]_2$ дорівнює 838,07 г/моль, а кількість валентних електронів в одній молекулі – 256.

Оскільки синтезована гетерометалічна координаційна сполука кобальту(II) і стронцію з $\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидом містить у своєму складі кристалізаційні молекули води, то вимірювання електропровідних властивостей проводили після витримання її в сушильній шафі при 105°C до припинення зміни маси зразка.

Дослідження електропровідних властивостей сполуки I у вигляді спресованого циліндричного зразка показало, що при температурі 20°C її питомий опір складає $8 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а при підвищенні температури від 20°C до 150°C для неї спостерігається типова для напівпровідникових матеріалів прямолінійна залежність між величиною питомого опору (ρ) і температурою (T). Розраховані значення температурного коефіцієнту опору (ТКО) при 60°C для сполуки I ($-10,55\% \text{ K}^{-1}$) та чутливості (В) напівпровідникових матеріалів (9055 K) дають можливість стверджувати, що вона є напівпровідником середньої чутливості в інтервалі робочих температур $20 - 150^\circ\text{C}$ у порівнянні з іншими аналогічними матеріалами [8].

Експериментальні дослідження проводилися в інтервалі температур від 293 K до 423 K , на їх основі було побудовано математичну модель, що дала змогу провести моделювання в більш широкому діапазоні від 273 K до 493 K .

Для проведення експериментальних досліджень використовували циліндричний зразок масою 0,09 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:

$$\rho = m / v = 5,093 \cdot 10^3 \text{ кг} / \text{м}^3, \quad (1)$$

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

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

$$m_0 = M / N_A = 139,167 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad (2)$$

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).

$$N_{\text{мол}} = m / m_0 = 6,467 \cdot 10^{19} \text{ молек.} \quad (3)$$

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

Кількість валентних електронів знайшли поділивши кількість заряду, що проходить через досліджуваний циліндр за одиницю часу, на величину заряду електрона (4):

$$N = \frac{q_{\Sigma}}{q_e} = 8,38 \cdot 10^7. \quad (4)$$

При температурі 373 K , розраховали концентрацію носіїв заряду в структурі з розмірами $0,5 \times 0,5 \times 0,15 \text{ мм}$:

$$n = N / V = 2,3568 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}. \quad (5)$$

Проведені дослідження електропровідних властивостей синтезованого, зневодненого та спресованого стронцій тетрааквади[$\text{N,N}'$ -біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтату(II)] дигідрату в інтервалі температур $293 - 423 \text{ K}$ показали, що при збільшенні температури його питомий опір різко зменшується від $8 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ до $6 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Експериментальні вимірювання дали можливість розрахувати питому провідність матеріалу для цих температур. Для $T_1 = 293 \text{ K}$ – $\sigma_1 = 12,5 \cdot 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, а для $T_2 = 423 \text{ K}$ – $\sigma_2 = 16,6 \cdot 10^{-8} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$. Дані експериментальні дослідження дали можливість визначити ширину забороненої зони:

$$\Delta E = \frac{k \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} = 1,249 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 0,78 \text{ eV}, \quad (6)$$

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

Виходячи з розрахунків, отримали підтвердження, що даний матеріал є напівпровідником [9].

Знаючи ширину забороненої зони даного матеріалу, та опираючись на експериментальні дані, було розраховано залежність питомої провідності від температури [10]. Графік логарифмічної залежності

провідності від температури подано на рис. 1.

Як видно з рис. 1, питома провідність досліджуваної структури зростає від $1,3 \cdot 10^{-12} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$ до $3,46 \cdot 10^{-6} \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$, при зростанні температури від 273 К до 493 К.

Зміна питомого опору даного матеріалу від температури подана на рис. 2.

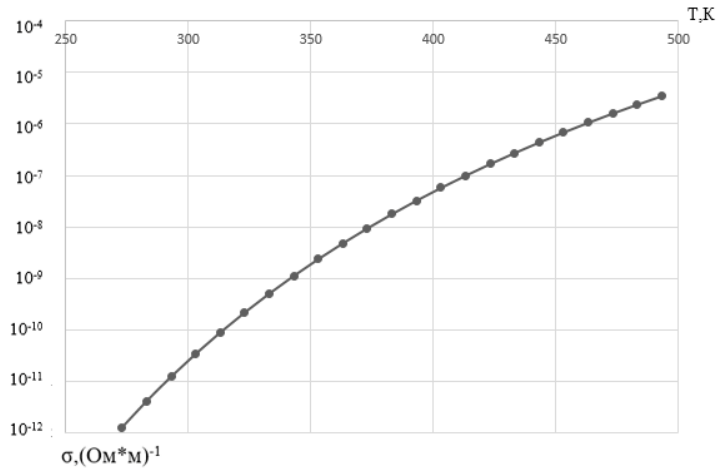


Рис. 1. Логарифмічна залежність питомої провідності матеріалу від температури.

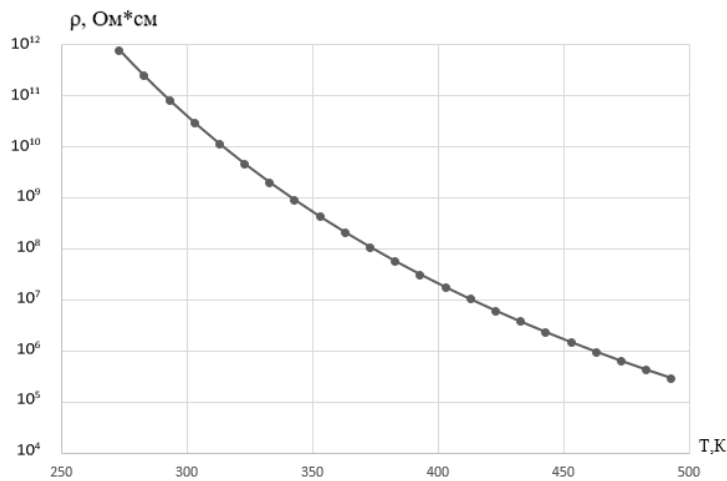


Рис. 2. Логарифмічна залежність питомого опору від температури.

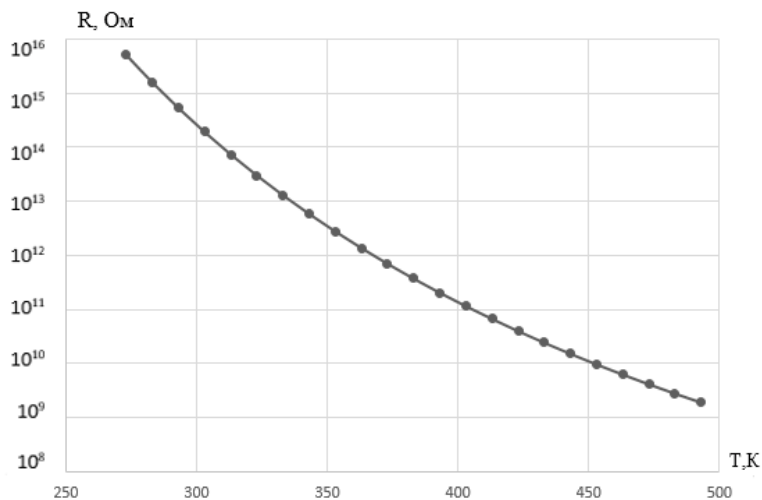


Рис. 3. Логарифмічна залежність опору матеріалу від температури.

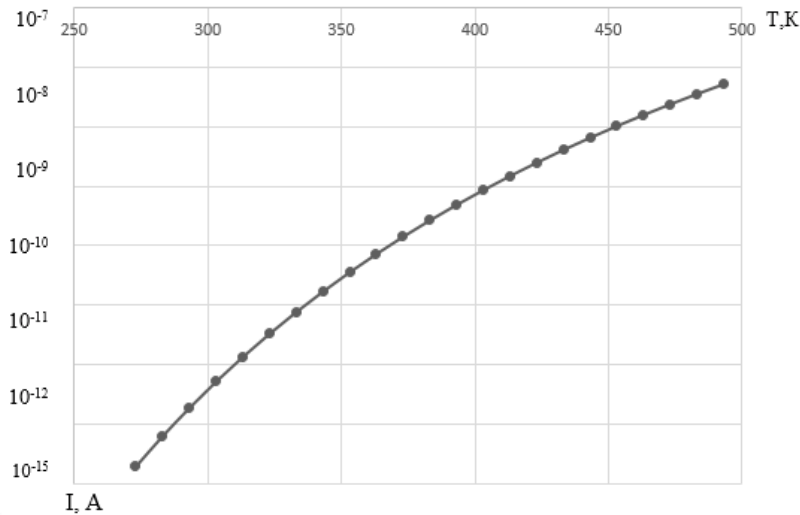


Рис. 4. Логарифмічна залежність величини струму від температури.

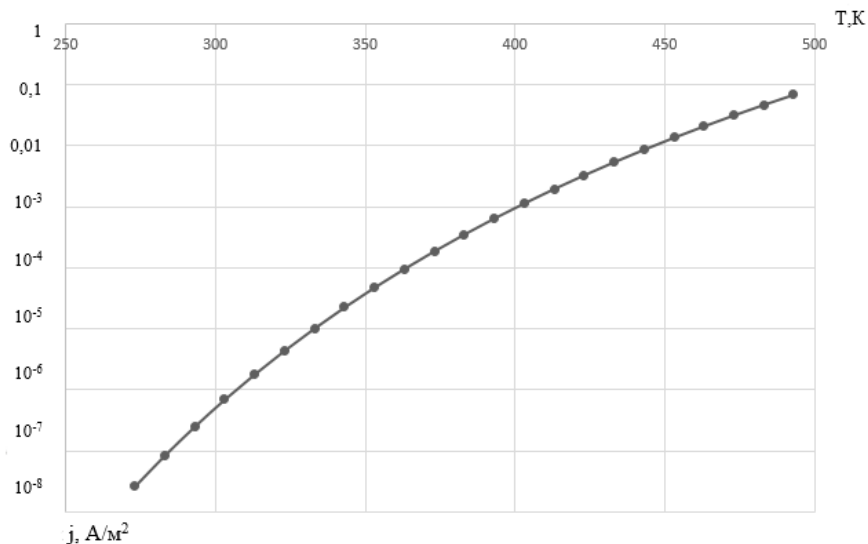


Рис. 5. Логарифмічна залежність густини струму від температури.

Як видно з графіка питомий опір зменшується від $7,69 \cdot 10^{11}$ Ом·м до $2,88 \cdot 10^5$ Ом·м.

Розрахунки залежності опору напівпровідника розмірами $0,5 \times 0,5 \times 0,15$ мм від температури подано на рис. 3.

З рисунку 3 видно, що опір матеріалу зменшується з $5,127 \cdot 10^{15}$ Ом, при температурі 273 К, до $1,92 \cdot 10^9$ Ом, при температурі 493 К.

Графік залежності величини струму від температури подано на рис. 4.

Як видно з графіка величина струму через даний циліндр, при напрузі живлення 10 В, змінюється від $1,95 \cdot 10^{-15}$ А до $5,19 \cdot 10^{-9}$ А.

Логарифмічну залежність густини струму від температури, при напрузі живлення 10 В, подано на рис. 5.

Як видно з графіка густина струму, в температурному діапазоні від 273 К до 493 К, зростає на 6 порядків: від $2,6 \cdot 10^{-8}$ А/м до $6,9 \cdot 10^{-2}$ А/м.

Розрахунок ширини забороненої зони та

залежності концентрації носіїв заряду напівпровідника від температури, дає можливість отримати графік зміни концентрації носіїв заряду від температури, який в логарифмічному вигляді подано на рис. 6.

Як видно з рис. 6, концентрація носіїв заряду, на температурному діапазоні від 273 К до 493 К, зростає від $3,25 \cdot 10^{14}$ м⁻³ до $8,66 \cdot 10^{20}$ м⁻³.

Розрахунок сталої Холла при 373 К дав такі результати:

$$R_H = 1/nq = 2,66 \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}, \quad (7)$$

де q – заряд електрона; n – концентрація носіїв заряду.

Скориставшись формулою (8), обрахували квантову сталу Холла:

$$R_{кв} H = -3\pi / 8nq = 3,12 \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}. \quad (8)$$

Об'єднавши рівняння залежності концентрації носіїв заряду від температури та формулу (8), отримали залежність константи Холла від температури (9):

$$R_{кв\ H} = -\frac{3\pi}{8qn_0} \cdot e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (9)$$

На основі цієї формули отримано логарифмічну залежність квантової константи Холла від температури:

Як видно з графіка (рис. 7), величина квантової константи Холла для такої комплексної сполуки при зростанні температури від 273 до 493 К зменшується від $2,26 \cdot 10^4 \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$ до $8,49 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$.

Визначимо рухливість носіїв заряду, для квантового випадку:

$$\mu_n = R_{кв\ H} \cdot \sigma = 2,94 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1} \quad (10)$$

Підставляючи в (10) залежність питомої провідності та константи Холла від температури було визначено, що рухливість носіїв заряду не залежить від температури.

Розрахунок залежностей Холлівської напруженості електричного поля всередині

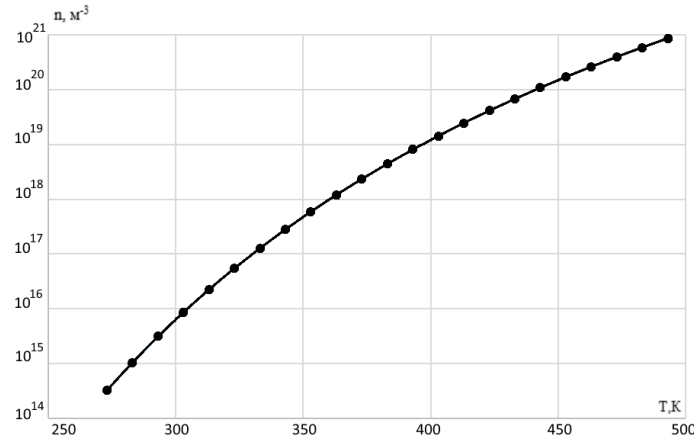


Рис. 6. Логарифмічна залежність концентрації носіїв заряду від температури.

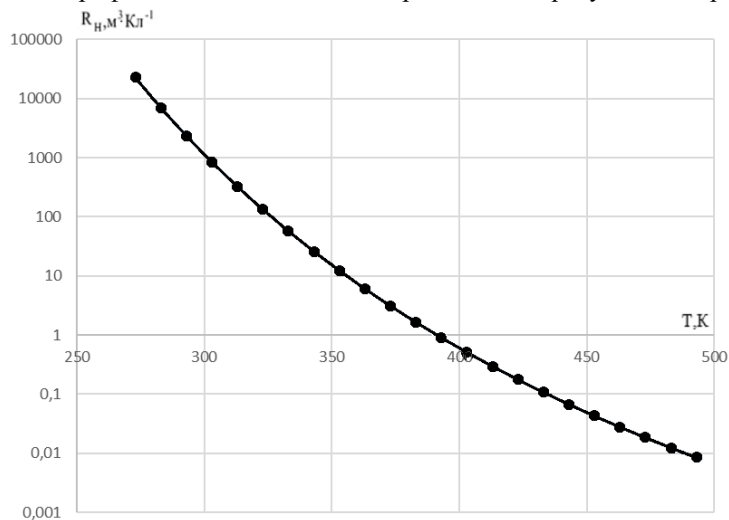


Рис. 7. Логарифмічна залежність квантової константи Холла від температури.

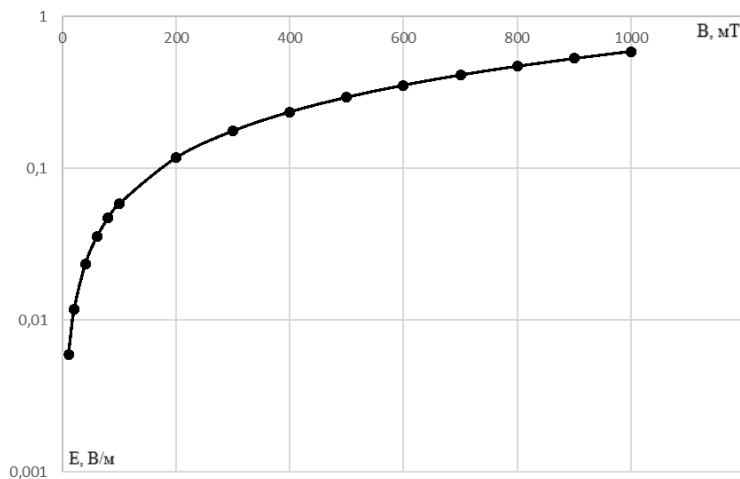


Рис. 8. Логарифмічна залежність напруженості електричного поля всередині напівпровідник від індукції магнітного поля.

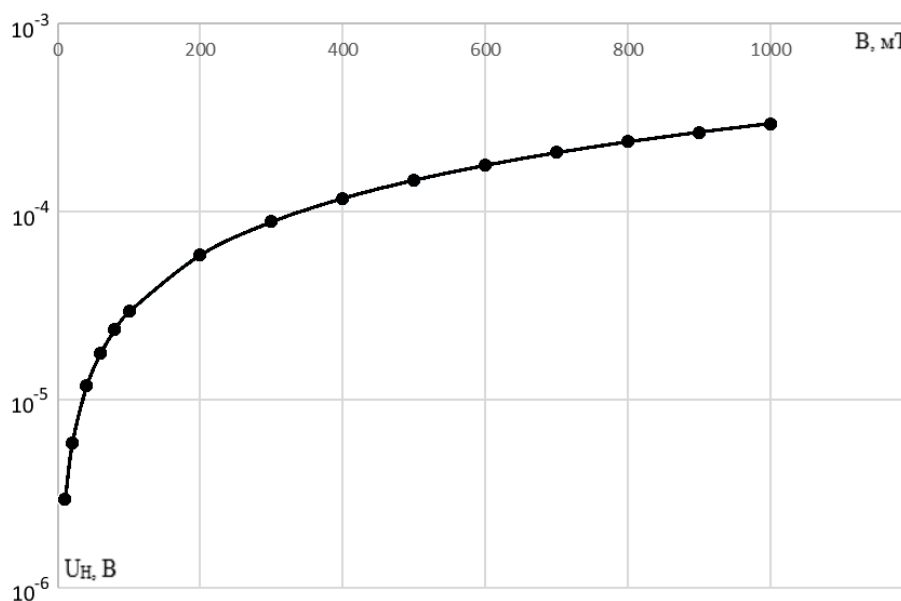


Рис. 9. Логарифмічна залежність напруги Холла від індукції магнітного поля.

напівпровідника, з розмірами 0,5×0,5×0,15 мм, що виникає під дією магнітного поля всередині напівпровідника подано на рисунку 8.

Як видно з рис. 8, в діапазоні від 10 до 1000 мТ напруженість збільшується від 5,8·10⁻³ до 0,58 В/м.

Логарифмічну залежність напруги Холла від індукції магнітного поля, для досліджуваної сполуки, подано на рисунку 9.

З графіка видно, що в діапазоні від 10 до 100 мТ напруга Холла зростає від 2,94·10⁻⁶ до 2,94·10⁻⁵ В, від 100 до 400 мТ – від 2,94·10⁻⁵ В до 1,17·10⁻⁴ В і від 400 мТ до 1000 мТ – Холлівська напруга зростає від 1,17·10⁻⁴ до 2,94·10⁻⁴ В.

Висновки

Розроблено новий чутливий елемент на основі синтезованої гетерометалічної комплексної сполуки *стронцій тетрааквади[N,N'-біс(саліциліден)семикарбазидатокобальтату(II)] дигідрату*. Наведено методику синтезу цього матеріалу та досліджено вплив температури і магнітного поля на фізичні властивості такого напівпровідника.

Дослідження електропровідних властивостей синтезованого матеріалу в інтервалі температур 273 - 493 К, у спресованому вигляді, показало, що при збільшенні температури його питомий опір різко зменшується від 7,69 · 10¹¹ Ом·м до 2,88·10⁵ Ом·м, а ширина забороненої зони становить 078 еВ, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Розкладання хімічної сполуки відбувається з 523 К, концентрація носіїв заряду зростає з 3,25·10¹⁴ м⁻³ при 273 К до 8,66·10²⁰ м⁻³ при 493 К, при цьому квантова константа Холла при збільшенні температури від 273 К до 493 К зменшується від 2,26·10⁴ м³·Кл⁻¹ до 8,49·10⁻³ м³·Кл⁻¹, напруга Холла в діапазоні магнітного поля від 0 до 1000 мТ змінюється від 2,94·10⁻⁶ до 2,94·10⁻⁴В.

Осадчук О.В. – професор, д.т.н., завідувач кафедри радіотехніки;
Мартинюк В.В. – к.т.н, доцент кафедри електроніки та наносистем;
Сидорук Т.І. – к.т.н, доцент кафедри хімії та хімічної технології;
Семенова О.О. – к.т.н, доцент кафедри телекомунікаційних систем та телебачення.

- [1] M.A.Redayan, Baghdad Science Journal 9(3), 532 (2012) (doi: <https://doi.org/10.21123/bsj.2012.9.3.532-540>).
- [2] L.W. Xue, X.W. Li, G.Q. Zhao, W.C. Yang, Russian J. of Coord. Chem. 39(12), 872 (2013) (doi: <https://doi.org/10.1134/S1070328413110092>).
- [3] A.A. Vashchenko, L.S. Lepnev, A.G. Vitukhnovskii et al., Optics and Spectroscopy 108(3), 463 (2010) (doi: <https://doi.org/10.1134/S0030400X10030227>).
- [4] Н.В. Гэрбэлэу, В. Б. Арион, Темплатный синтез макроциклических соединений (Штинца, Кишинев, 1990).
- [5] A.V. Pardhi, A.D. Bansod, A.R. Yaul, A.S. Aswar, Координац. Химия 36(4), 298 (2010) (doi: <https://doi.org/10.1134/S107032841004010X>).
- [6] И.В. Шабанова, Т.П. Стороженко, В.И. Зеленев и др., Экологический вестник научных центров ЧЭС 3, 91 (2004).

- [7] А.П. Ранський, М.В. Євсєєва, Т.І. Панченко, О.А. Гордієнко, Укр. хім. Журнал 79(2), 74 (2013) (http://nbuv.gov.ua/UJRN/UKhJh_2013_79_1-2_16).
- [8] T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy, Chem. & Chem. Technology 8(3), 243 (2014).
- [9] O. Osadchuk, V. Martyniuk, I. Osadchuk et al., 2020 IEEE 15th International Conference on Advanced Trends in Radioelectronics, Telecommunications and Computer Engineering (TCSET) (Lviv-Slavske, Ukraine, 2020). P. 511 ([doi: 10.1109/TCSET49122.2020.235485](https://doi.org/10.1109/TCSET49122.2020.235485)).
- [10] О.В. Осадчук, В.В. Мартинюк, М.В. Євсєєва, О.О. Селецька, Вісник Хмельницького національного університету (3), 97 (2019).
- [11] О.В. Осадчук, В.В. Мартинюк, М.В. Євсєєва, О.О. Селецька, Вісник Вінницького політехнічного інституту 4(145), 80 (2019).
- [12] О.В. Осадчук, В.В. Мартинюк, М.В. Євсєєва, Т.І. Сидорук, Вісник Хмельницького національного університету 5, 169 (2019).

O.V. Osadchuk, V.V. Martyniuk, T.I. Sydoruk, O.O. Semenova

Physical Parameters of the Synthesized Complex Compound of Cobalt (II) with N, N'-Bis(salicylidene)semicarbazide

Vinnitsia National Technical University, Vinnitsa, Ukraine, gyravl6@gmail.com

A new material of strontium tetraaquad[N, N'-bis(salicylidene)semicarbazidatocobalt(II)] dihydrate (I) with the following composition: $\text{Sr}[\text{CoL}(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, where $\text{H}_3\text{L} = \text{N,N}'\text{-bis(salicylidene)semicarbazide}$ was synthesized.

The molar mass of the extracted and dehydrated complex compound $\text{Sr}[\text{Co}(\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_5)]_2$ is 838.07 g/mol, and the number of valence electrons in one molecule is 256. A cylindrical sample with a mass of 0.09 g and a volume of $17.67 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ was utilized for experimental studies.

Experimental measurements and theoretical calculations for main physical parameters of the synthesized material were performed. Such quantities were calculated: the substance density $\rho = 5,093 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, the molecule mass $m_0 = 139,167 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, the number of molecules in the test cylindrical sample $N_{mol} = 6,467 \cdot 10^{19} \text{ molec.}$, the number of valence electrons $N = 8,38 \cdot 10^7$, the bandgap $\Delta E = 0,78 \text{ eV}$. Dependences of specific conductivity, current density, resistance, the Hall coefficient and charge carrier concentration on temperature were obtained.

Key words: induction, temperature, magnetic field, concentration, semiconductor, heterometallic complex compounds.