

О.В. ОСАДЧУК, В.В. МАРТИНЮК, М.В. ЄВСЄЄВА, О.О. СЕЛЕЦЬКА

Вінницький національний технічний університет

МАГНІТОЧУТЛИВИЙ СЕНСОР НА ОСНОВІ ГЕТЕРОМЕТАЛЕВОЇ КОМПЛЕКСНОЇ СПОЛУКИ

Синтезовано матеріал μ -метоксо(купрум(II), бісмут(III)) ацетилацетонат, такого складу: $Cu_3Bi(AA)_4(OCH_3)_5$, де $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$, проведено експериментальні вимірювання та теоретичні розрахунки основних фізичних параметрів даного матеріалу. Доведено, що даний матеріал є напівпровідником, причому з носіями заряду обох знаків. Отримано залежності концентрації носіїв заряду та сталого Холла від температури. В діапазоні температур від $50^\circ C$ до $220^\circ C$ концентрація носіїв заряду зростає від $8,21 \cdot 10^{23} m^{-3}$ до $4,36 \cdot 10^{35} m^{-3}$, а стала Холла зменшується від $8,9 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot Кл^{-1}$ до $1,6 \cdot 10^{-17} m^3 \cdot Кл^{-1}$. Отримано залежності напруги Холла та напруженості електричного поля, всередині пластини розмірами $0,5 \times 0,5 \times 0,15$ мм, від індукції магнітного поля.

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

O.V. OSADCHUK, V.V. MARTINYUK, M.V. EVSEEVA, O.O. SELETSKA

Vinnitsia National Technical University

MAGNETICALLY SENSITIVE SENSOR BASED ON HETEROMETAL COMPLEX COMPOUND

The synthesis of the material μ -methoxy (cupram(II), bismuth(III)) acetylacetonate, composition $Cu_3Bi(AA)_4(OCH_3)_5$, where $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$, experimental measurements and theoretical calculations of the basic physical parameters of this material are carried out. It is proved that this material is a semiconductor, and with the carriers of the charge of both signs. The dependences of the concentration of charge carriers and the constant Hall on temperature are obtained. In the temperature range from $50^\circ C$ to $220^\circ C$, the concentration of charge carriers increases from $8,21 \cdot 10^{23} m^{-3}$ to $4,36 \cdot 10^{35} m^{-3}$, and the Hall's value decreases from $8,9 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot Cl^{-1}$ to $1,6 \cdot 10^{-17} m^3 \cdot Cl^{-1}$. The dependences of the Hall voltage and the intensity of the electric field, in the middle of the plate $0,5 \times 0,5 \times 0,15$ mm, on the induction of the magnetic field were obtained.

Key words: induction, magnetic field, concentration, semiconductor, heterometal coordination compounds.

Вступ

Вимірювання параметрів магнітного поля є актуальною науково-технічною задачею. На сьогоднішній день промисловістю серійно виготовляються велике розмаїття первинних перетворювачів магнітного поля (сенсорів). Вони відрізняються як за принципом дії, так і за робочими параметрами [1–3].

Проблема створення нових матеріалів зі спеціальними електрофізичними властивостями, для виготовлення сенсорів магнітного поля, існує досить давно. З цієї точки зору особливий інтерес викликають матеріали, створені на основі комплексних сполук, які, з одного боку, володіють значно більшою розмаїтістю структурних і фізико-хімічних властивостей в порівнянні з традиційними неорганічними напівпровідниками і металами, а з іншого – з можливістю їх хімічного модифікування. Тут слід особливо виділити важливий спосіб модифікування комплексних сполук, пов'язаний зі створенням композиційних матеріалів на їх основі, що дозволяє плавно і в потрібному напрямку змінювати механічні та електрофізичні характеристики цих речовин.

Створення нових електропровідних матеріалів дозволяє реалізувати нові фізичні принципи, що, в свою чергу, має підвищити якість, надійність, ефективність і значно знизити матеріаломісткість багатьох виробів.

Теоретичні та експериментальні дослідження

Метою дослідження є розробка нового магніточутливого елемента на основі синтезованого напівпровідникового матеріалу.

З літератури [4–6] відомо, що гетерометалеві комплексні сполуки володіють напівпровідниковим типом провідності, інтервал робочих температур яких залежить від природи центральних атомів, місткових лігандів, стереохімії метал-лігандного оточення, і можуть бути використані як напівпровідниковий матеріал для виготовлення терморезисторів.

З метою пошуку нових гетерометалевих комплексних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями була розроблена методика синтезу гетерометалевого μ -метоксо (купрум (II), бісмут (III)) ацетилацетонату (I), такого складу: $Cu_3Bi(AA)_4(OCH_3)_5$, де $HAA = H_3C-C(O)-CH_2-C(O)-CH_3$.

Гетерометалеву комплексну сполуку (I) отримано в конічній колбі з оборотним водяним холодильником за такою методикою: до суміші 4,05 г (30 ммоль) безводного купрум (II) хлориду і 3,16 г (10 ммоль) бісмут (III) хлориду додавали 120 мл абсолютного метилового спирту, який містив 2,04 мл (40 ммоль) ацетилацетону. При безперервному перемішуванні нагрівали на водяній бані ($\sim 50^\circ C$) до розчинення вихідних речовин і після цього в реакційну суміш вводили невеликими порціями піперидин до $pH = 8$. Далі реакційну масу продовжували нагрівати на водяній бані ($\sim 50^\circ C$) при безперервному перемішуванні впродовж двох годин. Після охолодження утворювався однорідний дрібнокристалічний осад блакитного кольору, який фільтрували на скляному фільтрі, промивали невеликою кількістю абсолютного метанолу, діетиловим етером і висушували у вакуум-ексикаторі над силікагелем. Практичний вихід дорівнює 7,79 г, що складає 82% від теоретичного. Виділена комплексна сполука (I) являє собою

дрібнокристалічний порошок, який розчинний в суміші диметилформаміду з хлороформом (1:1), важко розчинний в спиртах, етері, краще розчиняється в диметилсульфоксиді, диметилформаміді, у воді руйнується.

Склад, будова та фізико-хімічні властивості синтезованого гетерометалевого μ -метоксо(купрум(II), бісмут(III)) ацетилацетонату доведено на основі даних елементного, рентгенофазового аналізів, магнетохімічного, ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного досліджень [7]. Для виділеної комплексної сполуки (I) на основі проведених досліджень встановлений склад та запропоновано таку схему розміщення хімічних зв'язків (рис. 1) [7]:

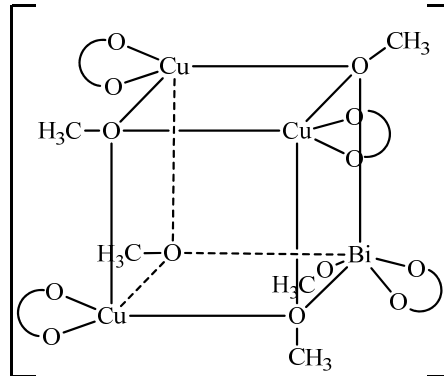


Рис. 1. Схема розміщення хімічних зв'язків в μ -метоксо (купрум (II), бісмут (III)) ацетилацетонаті

Для виділеної комплексної сполуки $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{AA})_4(\text{OCH}_3)_5$ (I) розраховано молярна маса, яка дорівнює 950,5 г/моль та кількість валентних електронів в одній молекулі – 229.

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 комплексної сполуки (I) методом пресування. Виходячи з цих даних за формулою (1) було розраховано густину речовини:

$$\rho = m / v = 5,659 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3, \quad (1)$$

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

Масу однієї молекули досліджуваної сполуки (I) розраховували за формулою (2):

$$m_0 = M / N_A = 157,837 \cdot 10^{-20} \text{ кг}, \quad (2)$$

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

Загальну кількість молекул в об'ємі досліджуваного циліндричного зразка, заповненого сполукою (I) розраховували за формулою (3):

$$N_{\text{мол}} = m / m_0 = 6,335 \cdot 10^{13} \text{ молек.}, \quad (3)$$

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

Загальну кількість валентних електронів:

$$N = 229 \cdot N_{\text{мол}} = 1450,715 \cdot 10^{13}. \quad (4)$$

Що дало змогу розрахувати концентрацію носіїв заряду при температурі 50°C:

$$n = N / V = 82,1 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}. \quad (5)$$

Дослідження електропровідних властивостей μ -метоксо (купрум (II), бісмут (III)) ацетилацетонату в спресованому вигляді в інтервалі температур 50 – 120°C показало, що при підвищенні температури його питомий опір різко зменшується від $8 \cdot 10^9$ до $7 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Виходячи з експериментальних вимірювань було розраховано питому провідність матеріалу для цих температур. Для 50°C ($T_1 = 323 \text{ К}$) $\sigma_1 = 1,25 \cdot 10^{-8} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$, а для 120°C ($T_2 = 393 \text{ К}$) $\sigma_2 = 1,4 \cdot 10^{-2} (\text{Ом}\cdot\text{м})^{-1}$. На основі цих даних була визначена ширина забороненої зони

$$\Delta E = \frac{k \ln \frac{\sigma_1}{\sigma_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = 3,49 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 2,18 \text{ eВ}, \quad (6)$$

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

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

Знаючи ширину забороненої зони напівпровідника та використавши формулу залежності концентрації носіїв заряду від температури, отримали графік, який в логарифмічному вигляді подано на рис. 2.

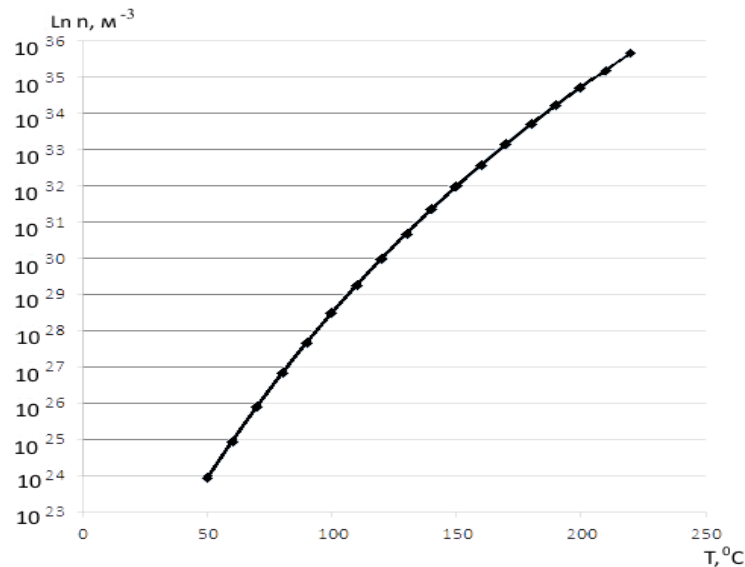


Рис. 2. Логарифмічна залежність концентрації носіїв заряду від температури

Як видно з рис. 2 концентрація носіїв заряду на температурному діапазоні в 170 °С зростає від $8,21 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ при 50°С до $4,36 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$ при 220°С, тобто на 11 порядків.

Розрахунок сталої Холла при 50 °С показує такі результати:

$$R_H = 1/nq = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \times \text{Кл}^{-1}, \quad (7)$$

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

Обчислення квантової сталої Холла проведено за формулою (8):

$$R_{кв\ H} = -3\pi/8nq = -8,949 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \times \text{Кл}^{-1}. \quad (8)$$

При використанні формули (8) та рівняння залежності концентрації носіїв заряду від температури, отримано формулу (9), яка показує залежність сталої Холла від температури:

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

За даною формулою (9) побудовано логарифмічну залежність квантової сталої Холла від температури, яку надано на рис. 3

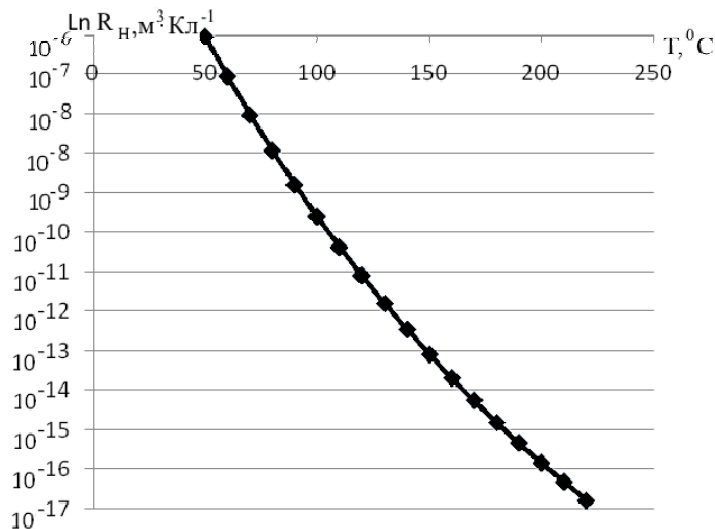


Рис. 3. Логарифмічна залежність квантової сталої Холла від температури

Як видно з рис. 3 величина квантової сталої Холла для такого матеріалу при збільшенні температури від 50 до 220 °С зменшується від $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$ до $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$.

Для знаходження рухливості носіїв заряду з експериментальних даних питомого опору, при 50°С, $\rho = 8 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, була розрахована питома провідність $\sigma = 1,25 \cdot 10^{-8} \text{ сім/м}$.

$$\mu_n = R_H \cdot \sigma. \quad (10)$$

Визначимо рухливість носіїв заряду для квантового випадку:

$$\mu_n = R_{кв\ H} \cdot \sigma = 11,186 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3 \times (\text{В} \times \text{с})^{-1}. \quad (11)$$

В ході підстановки залежностей сталої Холла від температури та питомої провідності від температури було визначено, що рухливість носіїв заряду є величина стала $\mu = 1,12 \times 10^{-13} \text{ м}^3/(\text{В} \cdot \text{с})$ і не залежить від температури.

Для розрахунку Холлівської напруженості електричного поля всередині напівпровідника та напруги, що виникає під дією магнітного поля, візьмемо пластинку з розмірами $0,5 \times 0,5 \times 0,15$ мм. Логарифмічна залежність Холлівської напруженості електричного поля всередині напівпровідника від індукції магнітного поля надано на рис. 4.

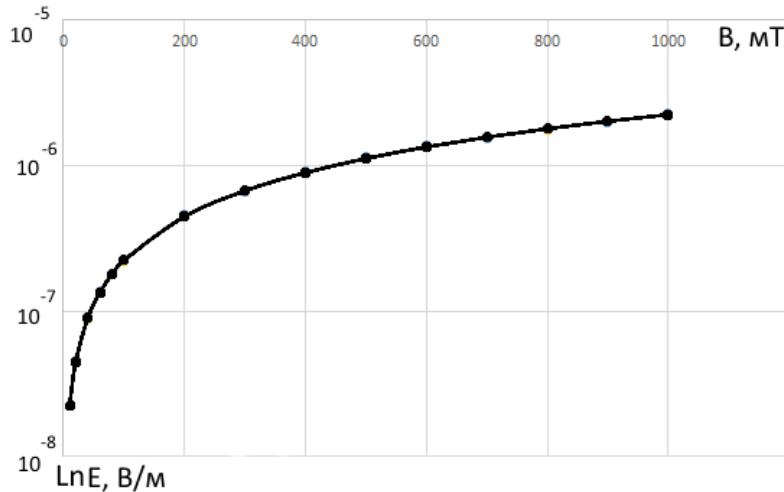


Рис. 4. Логарифмічна залежність напруженості електричного поля всередині напівпровідника від індукції магнітного поля

Як видно з графіка в діапазоні від 0 до 100 мТ напруженість збільшується в 10 разів, а в діапазоні від 400 до 100 мТ графік набуває лінійного характеру і напруженість майже не змінюється.

Аналогічна залежність спостерігається і для Холлівської напруги. Логарифмічну залежність Холлівської напруги від індукції магнітного поля надано на рис. 5.

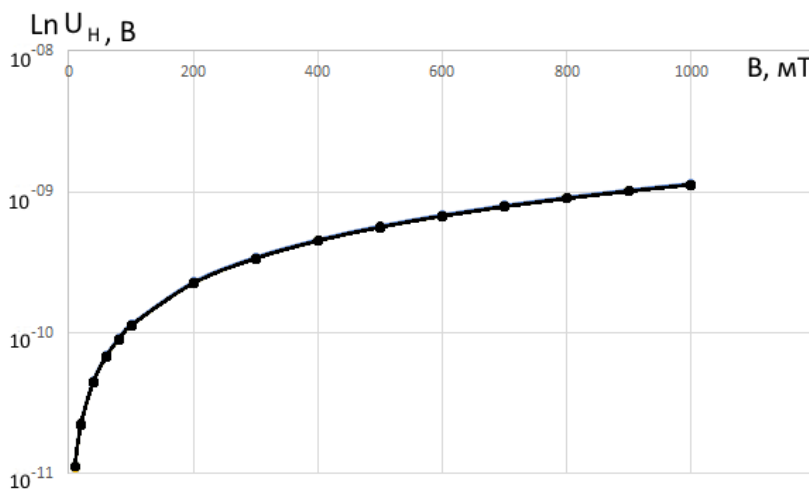


Рис. 5. Логарифмічна залежність Холлівської напруги від індукції магнітного поля

З графіка видно, що в діапазоні від 0 до 200 мТ Холлівська напруга зростає від $1,12 \cdot 10^{-11}$ до $2,24 \cdot 10^{-10}$ В, від 200 до 600 мТ – від $2,24 \cdot 10^{-10}$ В до $6,73 \cdot 10^{-10}$ В і від 600 мТ до 1000 мТ – Холлівська напруга зростає від $6,73 \cdot 10^{-10}$ до $1,12 \cdot 10^{-9}$ В.

Висновки

Розроблено новий магніточутливий елемент на основі синтезованого напівпровідникового матеріалу. Дослідження електропровідних властивостей μ -метоксо (купрум (II), бісмут (III)) ацетилацетонату в спресованому вигляді в інтервалі температур 50 – 120°C показало, що при підвищенні температури його питомий опір різко зменшується від $8 \cdot 10^9$ до $7 \cdot 10^3$ Ом·см, що є типовим для напівпровідникових матеріалів. Інтервал робочих температур складає від +50 до +220°C, причому розкладання хімічної сполуки відбувається з 260°C, концентрація носіїв заряду зростає від $8,21 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ при 50°C до $4,36 \cdot 10^{35} \text{ м}^{-3}$ при 220°C, при цьому стала Холла при збільшенні температури від 50 до 220 °C зменшується від $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$ до $1,6 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$, напруга Холла в діапазоні магнітного поля від 0 до 1000 мТ змінюється від $1,12 \cdot 10^{-11}$ до $1,12 \cdot 10^{-9}$ В.

Література

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. Перетворювач магнітного поля на основі магніточутливого діода та активно-індуктивного елемента / [О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, О. М. Жагловська, Л. В. Крилик] // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 2017. – № 1. – С. 93–98.
3. Осадчук В.С. Сенсори магнітного поля на основі польових транзисторів / В. С. Осадчук, О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк // *Materialy VII Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Naukowa mysl informacyjnej powieki – 2011»* – Sp. z.o.o. «Nauka i studia». – 2011. – S. 38–42.
4. Синтез і властивості гетерометалевих координаційних сполук купруму(II), ніколу(II) або кобальту(II) і лужноземельних елементів з N, N'-біс(саліциліден)семикарбазидом / [А. П. Ранський, М. В. Євсєєва, Т. І. Панченко, О. А. Гордієнко] // *Укр. хім. журн.* – 2013. – Т. 79, № 2. – С. 74–79.
5. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N'-bis(salicylidene) thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // *J. Chem. & Chem. Technology.* – 2014. – V. 8, № 3. – P. 243–248.
6. Гетерометаллические (лантаноид или иттрий, р- или d-элемент) содержащие N, N'-этилен-бис-салicyлиденимины / Н. М. Самусь, И. В. Хорошун, И. В. Синица, М. В. Гандзий // *Коорд. химия.* – 1993. – Т. 19, № 9. – С. 729–732.
7. Самусь Н. М. Гетерометаллические μ -алкокс(медь, висмут) содержащие ацетилацетонаты / Н.М. Самусь, В. И. Цапков, М. В. Гандзий // *Журнал общей химии.* – 1993. – Т. 63, № 1. – С. 177–182.
8. Осадчук В. С. Мікроелектронний перетворювач магнітної індукції з частотним виходом / В.С. Осадчук, О. В. Осадчук, В. В. Мартинюк, О. П. Стівбчата // *Вісник Вінницького політехнічного інституту.* – 2011. – № 5. – С. 157–163.

References

1. Osadchuk V.S. Sensory tysku i mahnitnoho polia / V. S. Osadchuk, O. V. Osadchuk. – Vinnytsia : «Universum-Vinnytsia», 2005. – 207 s.
2. Osadchuk O. V. Peretvoriuvach mahnitnoho polia na osnovi mahnitochutlyvoho dioda ta aktyvno-induktyvnoho elementa / [O.V. Osadchuk, V. V. Martyniuk, O. M. Zhahlovska, L. V. Krylyk] // *Vymiriuvalna ta obchysliuvalna tekhnika v tekhnolohichnykh protsesakh.* – 2017. – № 1. – S. 93–98.
3. Osadchuk V.S. Sensory mahnitnoho polia na osnovi polovykh tranzystoriv / V. S. Osadchuk, O. V. Osadchuk, V. V. Martyniuk // *Materialy VII Miedzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji «Naukowa mysl informacyjnej powieki – 2011»* – Sp. z.o.o. «Nauka i studia». – 2011. – S. 38–42.
4. Syntez i vlastyvosti heterometalevykh koordynatsiinykh spoluk kuprumu(II), nikolu(II) abo kobaltu(II) i luzhnozemelnykh elementiv z N, N-bis(salitsyliden)semykarbazydom / [A. P. Ranskiy, M. V. Yevsieieva, T. I. Panchenko, O. A. Hordiienko] // *Ukr. khim. zhurn.* – 2013. – Т. 79, № 2. – S. 74–79.
5. Panchenko T. Copper(II) and nickel(II) with N,N-bis(salicylidene) thiosemicarbazide heterometal complex compounds / T. Panchenko, M. Evseeva, A. Ranskiy // *J. Chem. & Chem. Technology.* – 2014. – V. 8, № 3. – R. 243–248.
6. Geterometallicheskie (lantanoid ili ittrij, r- ili d-element) sodержashie N, N'-etilen-bis-salicylideniminy / N. M. Samus, I.V. Horoshun, I. V. Sinica, M. V. Gandzij // *Koord. himiya.* – 1993. – Т. 19, № 9. – S. 729–732.
7. Samus N. M. Geterometallicheskie μ -alkokso(med, vismut) sodержashie acetilacetonaty / N. M. Samus, V. I. Capkov, M.V. Gandzij // *Zhurnal obshej himii.* – 1993. – Т. 63, № 1. – S. 177–182.
8. Osadchuk V. S. Mikroelektronnyi peretvoriuvach mahnitnoi induktsii z chastotnym vykhodom / V. S. Osadchuk, O. V. Osadchuk, V. V. Martyniuk, O. P. Stovbchata // *Visnyk Vinnytskoho politekhnichnoho instytutu.* – 2011. – № 5. – S. 157–163.

Рецензія/Peer review : 22.3.2019 р.

Надрукована/Printed : 2.6.2019 р.
Рецензент: д.т.н., проф. Петрук В. Г.