

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

Навчально-науковий інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Кафедра електроніки і енергетики

Оптичні і електричні властивості плівок $MnCo_2O_4$,
виготовлених методом спреї піролізу

Дипломна робота

Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)

Виконав:

студент 4 курсу, групи 433ск

спеціальності 141–“Електроенергетика,
електротехніка та електромеханіка

(назва спеціальності)

Семенюк Олександр Валентинович

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Керівник доц. кафедри електроніки та
енергетики Орлецький Іван Григорович

(науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

До захисту допущено:

Протокол засідання кафедри № ____

від „__” _____ 2024 р.

зав. кафедри _____ доц. Майструк Е.В.

Чернівці – 2024

Анотація

Методом спреї-піролізу водних розчинів солей $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при температурі підкладок $T_S = 350$ °C отримані тонкі плівки p -типу MnCo_2O_4 із питомим опором $\rho = 530$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Плівки MnCo_2O_4 мають коефіцієнт пропускання світла $T \approx 23$ % і в них реалізуються прямі оптичні переходи. Оптична ширина забороненої зони плівок MnCo_2O_4 $E_g = 1.3$ eV. Плівки проявляють сенсорні властивості в газових середовищах ацетону і етанолу - опір плівок зменшується на порядок.

Ключові слова: тонка плівка, спреї-піроліз, газовий сенсор, заборонена зона, опір.

Annotation

By the method of spray pyrolysis of aqueous solutions of $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ salts at a substrate temperature of $T_S = 350$ °C, p -type MnCo_2O_4 thin films with a specific resistance of $\rho = 530$ $\Omega \cdot \text{cm}$ were obtained. MnCo_2O_4 films have a light transmission coefficient $T \approx 23\%$ and direct optical transitions are realized in them. The optical band gap of MnCo_2O_4 films $E_g = 1.3$ eV. Films exhibit sensory properties in gas environments of acetone and ethanol - the resistance of the films decreases by an order of magnitude.

Keywords: thin film, spray pyrolysis, gas sensing, band gap, resistance.

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів наукових досліджень інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ О.В. Семенюк

(підпис)

ЗМІСТ

Вступ.....	4
Розділ I. Аналіз фізичних властивостей тонких плівок бінарних оксидів металів та прилади на їх основі	5
1.1. Електропровідність при кімнатній температурі кобальтитової шпінелі $MnCo_2O_4$	5
1.2. Вплив методу синтезу плівок $MnCo_2O_4$ на їх енергетичні (оптичні) і електричні властивості	9
1.3. Оптичні газові сенсори на основі тонких напівпровідникових плівок $MnCo_2O_4$	13
1.4. Електричні газові сенсори на основі тонких напівпровідникових плівок $ZnFe_2O_4$	19
Розділ II. Експериментальні результати та їх обговорення	32
2.1. Метод спреї-піролізу тонких плівок $MnCo_2O_4$ і методика вимірювання їх оптичних і електричних властивостей.....	32
2.2. Оптичні коефіцієнти пропускання і поглинання світла тонких плівок $MnCo_2O_4$, виготовлених методом спреї-піролізу	33
2.3. Температурна залежність питомого опору і енергія активації провідності тонких плівок $MnCo_2O_4$, виготовлених методом спреї-піролізу	36
2.4. Газ-сенсорні властивості плівок $MnCo_2O_4$	38
Висновки.....	41
Список літератури.....	42
Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	45

Вступ

Оксиди перехідних металів зі структурою шпінелі привертають увагу в широкій галузі досліджень завдяки унікальним магнітним, електричним та оптичним властивостям. Достатньо висока електропровідність MnCo_2O_4 сприяє застосуванню матеріалу для створення електронних приладів [1]. Зокрема, тонкі плівки MnCo_2O_4 були визнані як придатний матеріал катода у датчиках небезпечних газів завдяки його високій провідності та tunable структурним властивостям. На основі оптичних властивостей плівок MnCo_2O_4 створені оптичні газові сенсори для етанолу і ацетону [2].

Для виготовлення якісного матеріалу з бажаними фізико-хімічними характеристиками дуже важливий метод синтезу. При синтезі різноматітних наноструктурованих шпінелей використовуються золь-гель метод [3,4], мікроемульсійний метод [5], , метод спреї-піролізу [6]. Для структури шпінелі MnCo_2O_4 найбільш застосовуваними методами є oxidation precipitation and crystallization. [7,8], гідро-термічний метод [9], combustion synthesis [10]. Слід зазначити, що для застосування плівок MnCo_2O_4 як датчинів газів вибір методу виготовлення дуже важливий. При реакції осадження плівки віддається перевага методам при яких отримується велика ефективна площа поверхні. Метод спреї піролізу дозволяє отримувати плівки напівпровідників із розвинутою активною поверхнею.

У даній кваліфікаційній роботі представлено методику одержання спреї-піролізом тонких плівок кобальтиту марганцю MnCo_2O_4 із електричними властивостями, які придатні для створення газових сенсорів. Аналізуються результати оптичних і електричних досліджень тонких плівок MnCo_2O_4 , які були виготовлені методом спреї-піролізу.

Розділ I. Аналіз фізичних властивостей тонких плівок бінарних оксидів металів та прилади на їх основі

1.1 Електропровідність при кімнатній температурі кобальтитової шпінелі MnCo_2O_4

Результат вимірювання провідності постійного струму (rDC) отримано з вимірювання змінного струму на низькій частоті ($f = 100$ Гц) для цього зразка, що показано на рис. 1.1а. У всьому діапазоні температур [200–440 К] провідність зростає зі збільшенням температури, що підтверджує природу поведінки напівпровідника (немає переходу метал–напівпровідник), а провідність rDC демонструє квазінасичення при $T = 320\text{К}$.

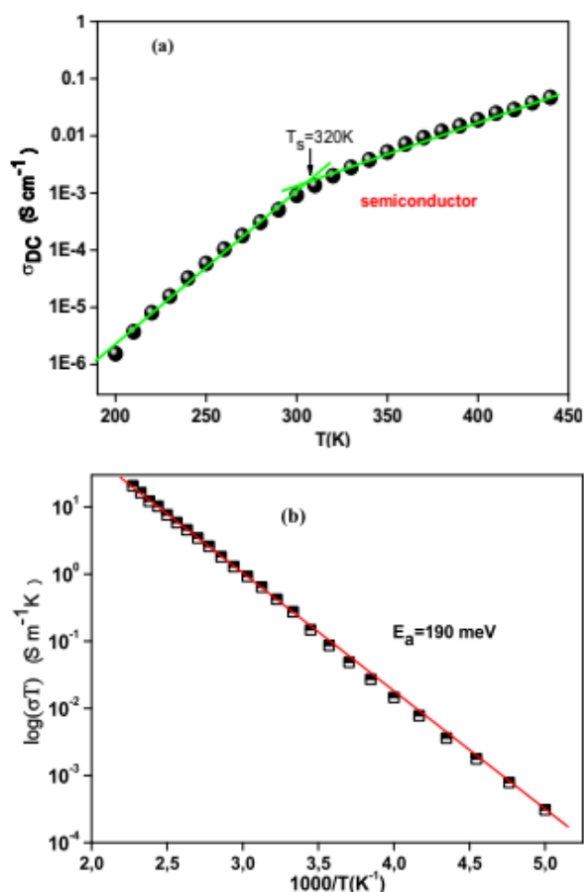


Рис. 1.1 (а) Температурна зміна провідності (постійний струм) для MnCo_2O_4 , (б) зміна логарифму (σT) як функція ($1000/T^4$) для кобальтиту MnCo_2O_4

Збільшення провідності може бути зумовлене зростанням дрейфової рухливості та частоти стрибків носіїв заряду. Обидва механізми стрибків $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і

$\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ сприяють транспортному процесу пояснення зменшення резистивного характеру.

Отже, марганцево-кобальтитова шпінель (MnCo_2O_4) демонструє відмінну електропровідність $6,10^{-3}$ См-1 при кімнатній температурі порівняно з іншими зазначеними значеннями, підсумованими в Таблиці 1.1.

Зразки	$r(\text{см}^{-1})$ при 300К	ϵ' до 10 ⁵ Гц при 300К	$E_a(\text{eV})$	
Таб лиця 1.1 Пор	MnCo_2O_4	$6 \cdot 10^{-3}$	800	0,18
	$\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$4 \cdot 10^{-5}$	–	0,43
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	$5 \cdot 10^{-4}$	–	0,28
	$\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$	$1 \cdot 10^{-5}$	180	0,42
	NiCo_2O_4	10^{-4}	100	0,53

івняння зареєстрованих значень провідності та діелектричної проникності при кімнатній температурі для MCo_2O_4 та інших шпінелей

Зазвичай електропровідність при високій температурі описується законом Арреніуса:

$$\sigma_{DC}T = \sigma_0 \cdot \exp - \frac{E_a}{k_B T}, \quad (1.1)$$

де σ_0 – константа, T – абсолютна температура, E_a – енергія активації, k_B – стала Больцмана.

На рисунку 1.1b показано зміну логарифму електропровідності ($r_{DC}T$) як функцію ($1000/T$) для сполуки MnCo_2O_4 . Ця зміна є лінійною у всіх температурних діапазонах, особливо при високих температурах, що підтверджує механізм термоактивованих малих поляронових (SPH) стрибків. Енергія активації E_a , розрахована за значенням нахилу лінійного графіка, дорівнює 190 меВ.

На рисунку 1.2a показані спектри електропровідності при різних температурах. Ці спектри складаються з двох областей: області I та області II. На низьких частотах (область I) я відзначаю існування плато, яке називається r_{DC} , де провідність не залежить від частоти та активується термічно. На високих частотах

(область II) в діапазоні низьких температур (200–340 K) σ_{AC} зростає з частотою демонструючи поведінку напівпровідника (рис. 1.2b).

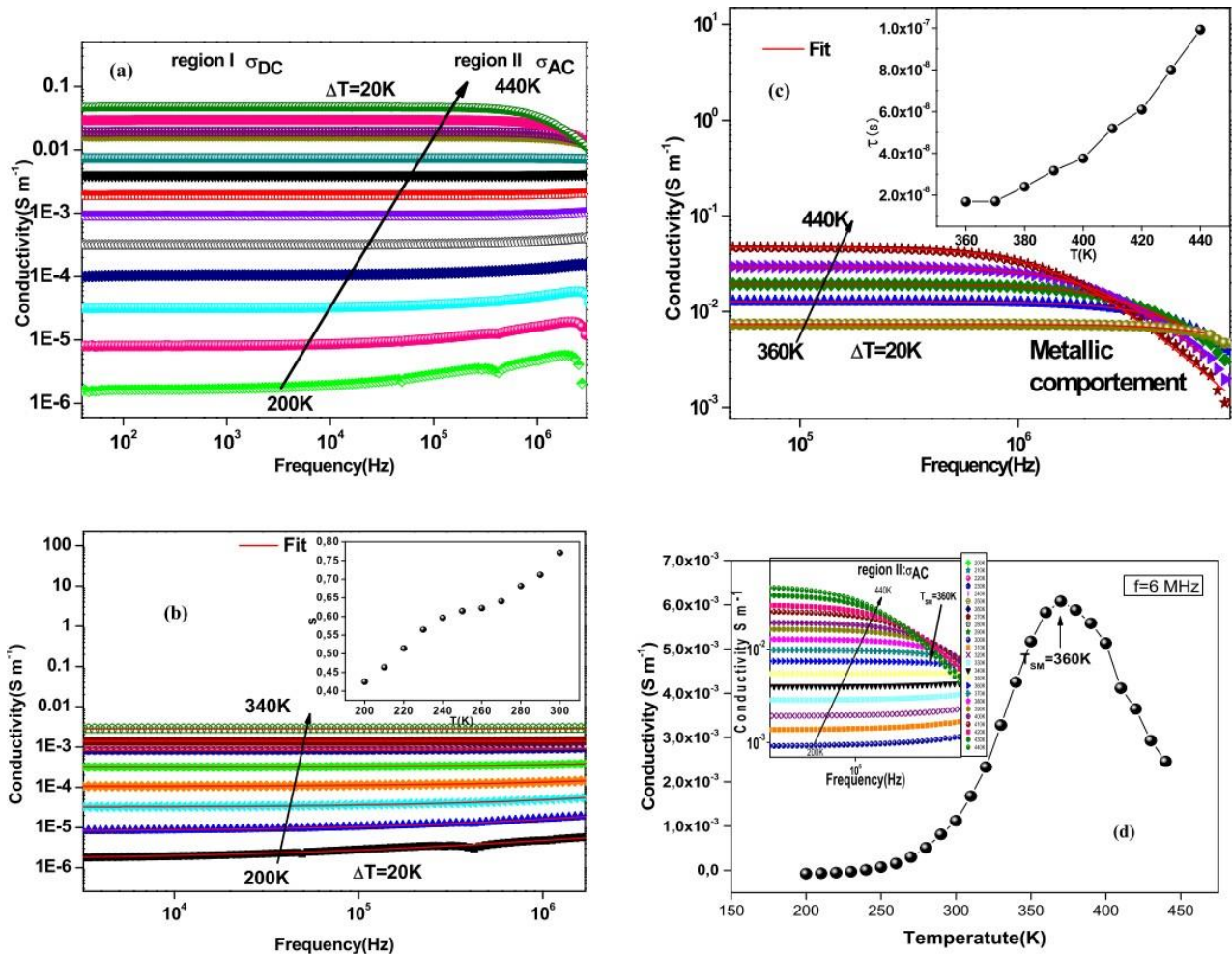


Рисунок 1.2 Частотна залежність провідності (a) у всіх діапазонах температур [200–440K], (b) при низьких температурах [200–340K] з відповідною посадкою за допомогою моделі Йоншера (червоні лінії), вставка показує температурну залежність параметра S , отриманого з Eq.(3). (c) При високих температурах з відповідною підгонкою за допомогою моделі Друде (червоні лінії) вставка показує температурну залежність часу релаксації τ , отриманої з Eq. Температурна еволюція провідності на високій частоті (6 МГц), вставка показує збільшення спектрів на високій частоті (область II).

Відповідно, провідність змінного струму можна описати степеневим законом Йоншера:

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A(T)\omega^S \quad (1.2)$$

Константа A залежить тільки від температури і описує силу поляризованості структури кубічної шпінелі, а показник степеня описує ступінь взаємодії між носіями заряду в кристалічній решітці.

Параметри підгонки Джоншера наведені в таблиці 1.2.

T (K)	A	$\sigma_{DC}(Cm^{-1})$	s
200	8.972E-9	1.545E-6	0,425
210	8.677E-9	3.677E-6	0,464
220	6.658E-9	7.922E-6	0,515
230	4.848E-9	1.611E-5	0,565
240	4.435E-9	3.192E-5	0,597
250	4.308 E-9	6.010E-5	0,615
260	1.211 E-8	1,040 E-4	0,623
270	1.225 E-8	1.836 E-4	0,641
280	3,705 E-8	3.158 E-4	0,682
290	1.814E-8	5.034 E-3	0,712
300	1.703E-9	6.125 E-3	0,771

Таблиця 1.2: Параметри уточнення за допомогою моделі Джоншера для $MnCo_2O_4$. Очевидно, що зі збільшенням температури показник s зростає, як показано на рис. 1.2б. Таким чином, процес провідності описується неперекриваючим режимом малого поляронного тунелювання (NSPT), що узгоджується з літературою. The експоненту s було обчислено таким чином:

$$s = 1 + \frac{4K_B T}{w_H} \quad (1.3)$$

де w_H – енергія зв'язку носія заряду.

Точніше, коли $0 < s < 1$, стрибок електрона передбачає трансляційне зміщення з раптовими стрибками, і цей параметр не залежить від частоти, але залежить як від температури, так і від типу матеріалу. У цьому випадку експонента « s » менше 1 для всіх температур, що вказує на те, що домінує стрибковий механізм. У процесі провідності братимуть участь як дірки, так і електрони, утворені подвійним валентним обміном між різними іонами металів (Co^{2+}/Co^{3+} і Mn^{3+}/Mn^{4+}). При

високих температурах (360–440 К) провідність зменшується через збільшення термічного перемішування, що є впливом поведінки металу, рис. 6b. Тоді провідність можна визначити за моделлю Друде:

$$\sigma_{AC} = \frac{\sigma_{DC}}{1 + \omega^2 \tau_s^2} \quad (1.4)$$

де τ_s — час зіткнення між двома послідовними зіткненнями.

На рисунку 1.2b показано σ_{AC} , підігнаний за рівнянням (1.4) для MnCo_2O_4 . Значення τ_s , отримані підгонкою, показані на вставці рис. 1.2b. Як добре видно, τ_s зростає з підвищенням температури, що підтверджує металевий характер досліджуваного матеріалу. Подібна поведінка спостерігалася у феритової шпінелі $\text{ZnNiFe}_2\text{O}_4$.

Зі спектрів провідності в досліджуваному діапазоні температур, показаних на рис. 1.2c, ми можемо зробити висновок, що система MnCo_2O_4 змінює поведінку від напівпровідника до металевого при підвищенні температури. Таким чином, перехід напівпровідник–метал з'являється приблизно при $T_{SM} = 360$ К, виділеному з області II (на високій частоті).

1.2. Вплив методу синтезу плівок MnCo_2O_4 на їх енергетичні (оптичні) і електричні властивості

В останні роки питання енергозабезпечення, безперечно, стало одним з головних викликів, які стоять перед людством. Оскільки викопне паливо залишається основним джерелом енергії, відновлювані джерела енергії привертають все більше уваги, оскільки дослідники прагнуть знайти екологічно чисті та стійкі альтернативні джерела енергії. За даними Міжнародного енергетичного агентства (МЕА), загальне світове споживання первинної енергії у 2014 році становило 13,7 млрд тонн нафтового еквіваленту. З них 31,3% припадає на нафту, 28,5% - на вугілля, 21,2% - на природний газ, а решта - на відновлювані, ядерні та інші джерела енергії. З відновлюваних джерел енергії 72,8% припадає на біопаливо, а

решта - на гідроенергію, енергію вітру, припливів і відливів, сонячну та геотермальну енергію.

Водень привертає увагу дослідників, оскільки він може виступати в якості вектора енергії, не виробляючи забруднюючих речовин при спалюванні. Одним з найвідоміших процесів отримання водню є розщеплення води, де водень виробляється безпосередньо шляхом розщеплення води на її елементи; енергія, необхідна для розриву зв'язків Н-О-Н, може бути отримана з різних джерел енергії: електрики (електричний струм), тепла (теплова енергія) і світла (електромагнітне випромінювання). Енергію, необхідну для фотокаталітичного розкладання води (1,23 eV), забезпечують напівпровідникові матеріали, які можуть поглинати енергію фотонів і перетворювати її на хімічну енергію. У реакцію розщеплення води вводять реагенти-жертви для швидкого поглинання фотогенерованих дірок. Наприклад, метанол, молочна кислота і триетаноламін зазвичай використовуються як поглиначі дірок для отримання H_2 . Цей фотокаталітичний процес вивчався багато разів, були запропоновані нові механізми і матеріали. Було досліджено багато металооксидних напівпровідників. Першим і на сьогоднішній день найбільш використовуваним фотокаталізатором є TiO_2 , який має ширину забороненої зони (різницю між зоною провідності і валентною зоною) 3,2 eV і не є активним під дією сонячного світла, оскільки ця реакція не відбувається сама по собі термодинамічно. Інші матеріали, які показали хороші результати, включають групу фотокаталізаторів на основі $SrTiO_3$, $Zn/In/S$, Ta/O , $Cd/S/Zn$, $K/Ti/O$ і $Ga/Zn/O$, кожен з яких має свої сильні і слабкі сторони. Для покращення ефективності деяких фотокаталізаторів повідомлялося про використання легованих металів, таких як платина, срібло, золото та інші цінні метали. Це зменшує електронно-паро-діркову рекомбінацію і дає хороші результати фотокаталітичної активності, але в багатьох випадках висока вартість процесу не є перевагою; приготування композитів $AgNbO_3/g-C_3N_4$ і фотокаталітичне виробництво H_2 , які показали кращі результати, ніж чистий $g-C_3N_4$ або $AgNbO_3$ показали кращі результати, ніж чистий $g-C_3N_4$ та $AgNbO_3$.

Крім того приготували композити $\text{KTa}_{0.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_3$ (КТN)/g- C_3N_4 за допомогою мікрохвильового нагрівання і подвоїли продуктивність g- C_3N_4 , використання Ag_2S для покращення продуктивності K-g- C_3N_4 . Нещодавно Lv та ін. підготували цеолітні фотокатализатори NaY з CdS і Pt для покращення здатності до електронно-діркового розділення, додавання катіонів (Na^+ , K^+ , Mg^+ і Al^+) і Pd значно підвищує фотокаталітичну активність нанолістів TiO_2 . Існує декілька біметалічних оксидних матеріалів з пропелентами, які є корисними для фотокаталітичних процесів виробництва водню. Ці напівпровідники є шпінельними матеріалами, і їх застосування є мало вивченим. Їх склад, AB_2O_4 (A і B - іони металів), дозволяє їм утворювати дуже великі родини, що містять один або кілька металевих елементів, і майже всі метали, включаючи перехідні, зустрічаються в цих матеріалах. Завдяки своєму різноманітному складу, електронним конфігураціям і валентним станам шпінелі проявляють магнітні, оптичні, електричні та каталітичні властивості, що робить їх придатними для широкого спектру застосувань. Однією з найпоширеніших систем типу шпінелі є сполука заліза, більш відома як металевий ферит. Його оптичні властивості показали, що його можна використовувати як фотокатализатор для виробництва водню шляхом фотокаталітичного розщеплення води. Металеві ферити, представлені загальною формулою MFe_2O_4 , є високоомними діелектриками з потенційним застосуванням у високочастотній електроприводній техніці завдяки низькій провідності та низьким втратам струму порівняно з плівками металевих сплавів, а також високій намагніченості насичення та температурі Кюрі. Найпоширенішими прикладами феритів типу шпінелі є: CuFe_2O_4 , BaFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 і CaFe_2O_4 , де ферити Ba, Ca і Sr використовуються в каталітичних реакціях для розкладання забруднювачів, а ферити Zn, Co і Ba - у фотоелектричних реакціях, що вивчаються для хімічного розділення води. Вони також мають значення енергії забороненої зони, придатні для активності у видимому світлі, і мають ту перевагу, що заборонена зона інших матеріалів може бути налаштована при використанні в якості носія або домішки. Як і ферити, кобальтати можуть демонструвати подібні

властивості з багатообіцяючими результатами. Кобальтати в основному використовуються в електрохімічних та електрокаталітичних процесах і як каталізатори. Деякі з цих кобальтатів демонструють придатні властивості як каталізатори, на додаток до низьких витрат на синтез, високої поширеності, хорошої електричної/іонної провідності та важливих окисно-відновних реакцій. Найвідомішими кобальтатами є: NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , MgCo_2O_4 і ZnCo_2O_4 , які мають ширину забороненої зони 2-2,2 eV. Кобальтати є шпінелеподібними матеріалами і не були оцінені як фотокаталізатори. Основні застосування відрізняються між електрохімічними та електрокаталітичними процесами, як зазначено вище У 2013 році досліджували електрохімічні характеристики марганець-кобальтатної шпінелі (МКО) в літій-іонних акумуляторах У 2015 році виготовили безвуглецевий негативний електрод методом синтезу кобальтату кобальту з кобальту. Модифікували метод синтезу і продовжили його застосування. Нещодавно вони розширили застосування цього матеріалу в якості анода і катода в літій-іонних батареях, змінивши його морфологію і вимірявши вплив цього на продуктивність. Кілька недавніх досліджень спробували використати цей кобальтат як суперконденсатор: у 2018 році досліджували вплив зміни іона металу М ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Zn}$) на ємнісні властивості шпінельних структур MCo_2O_4 ; у 2017 році, стало відомо що МКО добре працюють як суперконденсатори і все ще вивчаються на практиці; синтезували МКО з графеном, щоб протестувати їх як аноди в суперконденсаторах і поліпшити їхню продуктивність і зберігання енергії.

Існує мало інформації про кобальтати металів для цього застосування. Тому метою цього дослідження є вивчення застосування МКО як фотокаталізаторів для виробництва водню Повідомляється, що МКО є менш складним матеріалом для синтезу, і можна використовувати існуючі методи MnCo_2O_4 був синтезований кількома методами, включаючи співосадження, мікрохвильову плазму, кульовий млин і методи розпилювального піролізу. Він був синтезований кількома методами. Однак розмір, морфологія, склад, дисперсність і поверхневі

властивості частинок MnCo_2O_4 не відповідають потребам більш просунутих практичних фотокаталітичних застосувань, а дослідження щодо застосування частинок MnCo_2O_4 різної архітектури та їх структурного розвитку є відносно обмеженими. Крім того, гідротермальний/сольвотермальний метод широко використовується для синтезу матеріалів завдяки своїм важливим перевагам над традиційними методами, описаними вище, таким як простота експлуатації, низька температура і енергоспоживання, легкий контроль морфології і росту кристалітів, рівномірний контроль розміру і форми частинок. Хімічна чистота порошкових матеріалів при цьому методі синтезу є вищою.

1.3. Оптичні газові сенсори на основі тонких напівпровідникових плівок MnCo_2O_4

Було досліджено чутливість MnCo_2O_4 до етанолу та ацетону. Спектральні характеристики виготовлених сенсорів для різних концентрацій етанолу та газоподібного ацетону (0-500 ppm). Концентрації Y на цих графіках - це інтенсивність для кожної концентрації етанолу в графах. Видно, що для газоподібного етанолу є три максимуми при 684, 776 і 962 нм, які можна порівняти з піком якості волокна. Аналогічно, для газоподібного ацетону спостерігаються піки за 688, 782 і 967 нм. У всіх випадках відносна інтенсивність піка в районі 684 нм вища, ніж у інших піків. Під час дослідження цих спектральних відгуків було помічено, що інтенсивність спектрального відгуку зменшується зі збільшенням концентрації етанолу та ацетону, що пов'язано з оптичною поглинаючою здатністю різних концентрацій газу. Зміна оптичних характеристик детектувального матеріалу в присутності газу ідентифікується як електропровідність (імобілізація електронів провідності), що відповідає іонам кисню, адсорбованим на поверхні детектувального матеріалу (MnCo_2O_4). У повітряному середовищі на поверхні детектувального матеріалу MnCo_2O_4 адсорбуються молекули кисню (O_e , O_2 , O_2), які захоплюють електрони зі своїх смуг провідності та знижують

концентрацію носіїв. У будь-якому разі, у газовому середовищі молекули газу реагують з іонами кисню, адсорбованими на цій поверхні, з утворенням CO_2 і H_2O , які сприяють вивільненню електронів, захоплених у смузі провідності (збільшення концентрації носія), і покращують поглинання світла. Таким чином, концентрація носіїв у чутливому матеріалі відкрито пов'язана з поглинанням молекул газу. На основі адсорбції загасаючої хвилі газова чутливість визначається як відгук датчика, що характеризується зміною інтенсивності спектра, поділений на концентрацію газу. Зміна інтенсивності при 684 нм залежно від концентрації етанолу та ацетону, і встановлено, що відповідна чутливість характерна для наночастинок. Вихідні спектри показують, що адсорбція молекул газу на чутливому матеріалі (MnCo_2O_4) посилюється за рахунок наявності більшої кількості активних центрів на першій поверхні, що призводить до покращення властивостей виявлення газів етанолу та ацетону. Ідеальний синтетичний сенсор має високу чутливість, високу лінійність, низький гістерезис і час реакції. Характеристики часу відгуку сенсора на спектральному піку 684 нм за впливу 500 ppm етанолу й ацетону, що демонструють хорошу оборотність. Час відгуку (10%-90%) і час відновлення (90%-10%) для газоподібного етанолу становили приблизно 65 і 45 хвилин відповідно. Аналогічно, для газоподібного ацетону вони становили 70 і 55 хвилин відповідно. Така повільна реакція може бути пояснена артефактами експериментальної техніки. Це пояснюється тим, що пари, які утворюються з розчину, пропускалися через газову камеру без газу-носія. Стабільність матеріалу датчика перевірялася шляхом повторення вимірювань з інтервалом у 10 днів протягом 60 днів. На рис. 3.4 показано результати випробувань датчика на основі наночастинок MnCo_2O_4 на стійкість до етанолу та ацетону, відповідно. Наночастинки MnCo_2O_4 показали хорошу відтворюваність щодо етанолу та ацетону. Таблиця 1: Порівняння реакції наявних сенсорів з тими, про які повідомляється в літературі. Більшість інших сенсорів показали високу чутливість за високих робочих температур, і тільки в кількох звітах було показано чутливість до

етанолу за кімнатної температури. Як видно, гідротермальний датчик MnCo_2O_4 продемонстрував високу чутливість при подальшому аналізі кількості циклів. Після кількох циклів реакції середній час реакції та відновлення для газоподібного ацетону становив 65 і 50 секунд відповідно. Аналогічно, газоподібний етанол мав відносно короткий час спрацьовування і відновлення - 60 і 40 секунд відповідно. Крім того, однією з основних вимог до датчиків є довгострокова стабільність. Тут представлені інші волоконно-оптичні датчики на основі оксидів.

Структурну досконалість і розмір зерен зразків аналізували за допомогою порошкового рентгеноструктурного аналізу. На рис. 1 наведено XRD-приклад наночастинок MnCo_2O_4 . Усю дифракцію можна впорядкувати до кубічного MnCo_2O_4 з просторовою групою $Fd-3m$ (227). Результати добре узгоджуються зі стандартними даними JCPDS (картка № 23-1237). Піків домішок не виявлено, що свідчить про високу чистоту синтезованих зразків. Середні кристалічні розміри чистих і чистих мікросфер MnCo_2O_4 були розраховані за допомогою рівняння Шеррера, де d — середній розмір кристаліту, K — коефіцієнт форми, прийнятий за 0,89, λ — довжина хвилі падаючого променя, β — повна ширина на половині максимуму, а θ — кут Брегга. Розрахований середній розмір кристалів становить 27 нм для наночастинок MnCo_2O_4 .

Морфологію та склад прекурсора та отриманих наночастинок MnCo_2O_4 досліджено методами ПЕМ та ЕДС. Зображення ПЕМ із малим збільшенням на рис. 2а показує, що MnCo_2O_4 має сферичну форму із середнім розміром частинок приблизно 35–55 нм. Збільшене зображення, показане на рис. 2 б), також показує, що сферичний MnCo_2O_4 має пухку та пористу морфологію. Він складається з великої кількості агрегованих наночастинок. Така мезопориста структура може забезпечувати значно збільшені активні центри та проходи для транспортування кисню. Це помітна перевага для покращення газочутливих характеристик чутливого матеріалу. Роздільні смуги решітки, показані на рис. 2 с), становлять приблизно 0,24 і 0,47 нм, які можна віднести до площин кубічної фази MnCo_2O_4 .

Цей результат додатково підтверджує утворення кристалічного MnCo_2O_4 і узгоджується з картиною XRD. Крім того, відповідна картина дифракції електронів (SAED) вказує на монокристалічний характер наночастинок. На рис. 2 d) представлені зображення карт EDS для елементів Mn, Co та O, що показують хороший розподіл елементів в отриманих продуктах. В отриманих продуктах присутні елементи Mn, Co, O. Спектр EDX на рис. 2 d) показує, що лише підтверджує його високу чистоту. Молярне співвідношення Mn/Co дуже близько до стехіометричного молярного співвідношення MnCo_2O_4 .

Питомі площі поверхні наночастинок MnCo_2O_4 були досліджені вимірюваннями адсорбції-десорбції азоту, як показано на рис. 3. Показано ізотерму типу IV з очевидною петлею гістерезису, що свідчить про існування мезопористої структури. Розрахована площа поверхні Брунауера-Еммета-Теллера (BET) становить $65,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Крім того, розраховане на основі адсорбційної гілки методом Барретта-Джойнера-Халенди (BJH), розподіл розмірів пор на рис. 3b (вставка) не є рівномірним і здебільшого центрується на 28 нм , що добре узгоджується з зернистістю розмір, розрахований за результатами XRD.

Елементний склад і хімічний стан сполуки аналізували за допомогою дослідження XPS. Різні елементи, присутні в сполуці, показані в оглядовому спектрі. Щоб отримати більш детальну інформацію про валентний стан і хімічний склад Co 2p і Mn 2p, спектри високої роздільної здатності були проаналізовані. Можна побачити, що пік Co 2p розділений на два основних піки, що відповідають Co 2p_{1/2} і Co 2p_{3/2} з енергією спин-орбітального розщеплення $\sim 14 \text{ eV}$. Перший пік з'явився при $778,77 \text{ eV}$, що, ймовірно, пов'язано з характеристиками іонів Co^{3+} . Наступний пік близько $784,01 \text{ eV}$ пов'язаний з піком характеристик іонів Co^{2+} . Таким чином, наведені вище результати підтверджують присутність у сполуці двох типів іонів Co. Для визначення ступеня окиснення марганцю використовували спектри Mn 2p та Mn 3s. Пік Mn 2p розбивається на два піки, що відповідають Mn 2p_{1/2} і Mn 2p_{3/2} зі спин-орбітальною енергією розщеплення $\sim 11,6 \text{ eV}$. Пік енергії зв'язку з'явився при $641,2 \text{ eV}$, що пояснюється піком Mn

$2p_{3/2}$, а енергія спин-орбітального розщеплення ($Mn\ 2p_{1/2}-Mn\ 2p_{3/2}$) $\sim 11,6$ еВ пов'язана з іонами Mn^{3+} . Спектр високої роздільної здатності O 1s, записаний для зразків. Було відмічено, що пік близько 531 еВ є типовим для кисню в групі ОН і суттєво підтверджує присутність гідроксильних форм, таких як $CoOOH$ і $MnOOH$. В якості сенсорної камери використовувалася спеціально розроблена металева камера. Був передбачений невеликий отвір для входу та виходу газу на додаток до портів для вставлення оптоволоконного зонда. Перед тестуванням детектування газу всередині камери було створено вакуум за допомогою підключеного до неї обертового насоса. Джерело білого світла з довжиною хвилі випромінювання від 100 нм до 1100 нм було введено у волокно, а спектрометр був використаний на вихідному кінці волокна для запису спектру шляхом його взаємодії з ПК для заданої концентрації газу в волокні. палата. Багатомодове пластикове (ПММА) ступінчасте оптичне волокно (довжина 22 см, діаметр 550 мкм і числова апертура 0,55) використовується зі сколеними кінцями. Із середньої частини волокна довжиною приблизно 22 см було видалено приблизно 1 см оболонки. Ядро без оболонки було очищено водою Millipore та ацетоном перед нанесенням покриття. Потім ділянку волокна заповнювали підготовленими нанопорошками $MnCo_2O_4$ (чутливий матеріал) методом занурення, а потім сушили на повітрі. Товщина покриття становила близько 35 мкм. Концентрацію газоподібного етанолу та ацетону змінювали від 0 до 500 ppm. Експеримент проводився при кімнатній температурі та відносній вологості близько 73%.

Сенсорні властивості етанолу та ацетону $MnCo_2O_4$ мають стабільність чутливих матеріалів, перевіряючи повторення вимірювань з інтервалом 10 днів протягом 60 днів. На рис. 3.4 показано тест на стабільність сенсора наночастинок $MnCo_2O_4$ для газів етанолу та ацетону відповідно. Наночастинки $MnCo_2O_4$ демонструють хорошу відтворюваність щодо газів етанолу та ацетону. Для етанолу зміна чутливості становила менше 3%, тоді як для газоподібного ацетону вона становить близько 5%. Таблиця 1. Більшість інших датчиків показали високу чутливість при високій робочій температурі, і лише кілька звітів показали

чутливість до етанолу при кімнатній температурі. Як видно, гідротермальний датчик MnCo_2O_4 показує високу чутливість, відмінний відгук і час відновлення порівняно з MnCo_2O_4 і досліджуваним. Спектральні характеристики виготовлених сенсорів для різних концентрацій етанолу та газоподібного ацетону (0–500 ppm). На цьому графіку Y-концентрація вказує на інтенсивність, оцінену в підрахунках, для кожної концентрації етанолу. Можна побачити, що в газоподібному етанолі є три максимуми на 684, 776 і 962 нм, що порівнюється з піками якості волокна. Так само для газоподібного ацетону піки спостерігалися при 688, 782 і 967 нм. В обох випадках інтенсивність відносних піків є вищою біля 684 нм порівняно з іншими максимумами. З цих досліджень спектрального відгуку ми помітили, що інтенсивність спектрального відгуку зменшується зі збільшенням концентрації газу етанолу та ацетону, що пов'язано зі здатністю поглинання світла різною концентрацією газу. Зміна оптичного виконання на матеріалах детектування за наявності газу ідентифікується з електропровідністю (фіксація електронів провідності), яка відповідає адсорбованим іонам кисню на поверхні матеріалу детектування (MnCo_2O_4). У повітряному середовищі поверхня детекторного матеріалу MnCo_2O_4 адсорбує молекули кисню (O_e , O_2 та O_2), захоплюючи електрони зі своєї зони провідності, і зменшує концентрацію носія. У будь-якому випадку, у газовому середовищі молекули газу відповідають цими адсорбованими на поверхні іонами кисню, що призводить до утворення CO_2 і H_2O , що спонукає до вивільнення електронів, захоплених зоною провідності (підвищуючи концентрацію носія), що покращить світло поглинання. Таким чином, концентрація носіїв чутливих матеріалів відкрито пов'язана з поглинанням молекули газу. На основі адсорбції безперервної хвилі чутливість до газу визначається як відповідь датчика, що характеризується зміною інтенсивності спектру, поділеної на концентрацію газу. Чутливість = кількість/ppm. На рис. 3.2 а) показана зміна інтенсивності при 684 нм залежно від концентрації етанолу та ацетону, а відповідна чутливість виявилася для наночастинок MnCo_2O_4 –55 і –34 відліку/500 ppm. Контур панелі чутливості додатково показаний на рис. 3.2 б). Вихідні спектри демонструють, що адсорбція молекул газу на детектуючих

матеріалах (MnCo_2O_4) може бути посилена більш активним центром на першій поверхні, що призводить до покращення детектуючих властивостей газів етанолу та ацетону. Ідеальний синтетичний датчик мав би високу чутливість, велику лінійність; малий гістерезис і час реакції. Таким чином, підготовлені зразки були додатково перевірені на дослідження часу відгуку та відновлення. На рис. 3.3 (а і b) показані характеристики тимчасового відгуку датчика на спектральному піку 684 нм для впливу 500 ppm етанолу та ацетону, демонструючи хорошу оборотність. Було встановлено, що час відгуку (10%–90%) і час відновлення (90%–10%) газоподібного етанолу становить близько 65 і 45 хвилин відповідно. Подібним чином, для газоподібного ацетону було знайдено 70 і 55 хвилин відповідно. Повільна відповідь пояснюється артефактом експериментального підходу, оскільки пари, що утворилися з розчинів, пропускалися в газову камеру без газу-носія. Чутливу реакцію датчика додатково піддавали певній кількості циклів.

1.4. Електричні газові сенсори на основі тонких напівпровідникових плівок ZnFe_2O_4

Зріджений вуглеводневий газ (LPG) є легкозаймистим газом і представляє собою безліч небезпек як для людини, так і для довкілля. Чутливість до ЗВГ є цікавою темою досліджень, як у плані фундаментальних досліджень, так і в плані промислового застосування. Чутливість до LPG є дуже важливою для ліквідації наслідків стихійних лих, тому ці дослідження є актуальними для комерційних застосувань. Напівпровідники на основі оксидів металів мають різні типи морфології та слугують сенсорними матеріалами. Вони активно вивчаються протягом тривалого часу завдяки таким важливим властивостям, як стабільність, хороша чутливість до умов навколишнього середовища та простота виготовлення.

Оксидні напівпровідники типу шпінелі є альтернативним матеріалом для недорогих і надійних сенсорних систем завдяки своїй хорошій хімічній і термічній стабільності в робочих умовах. Вивчення властивостей феритів для

виявлення газів наразі є темою, що викликає зростаючий інтерес. Ферит має дуже хорошу поверхневу реакційну здатність і має залежну від температури морфологію поверхні. Вони також виявляють чудові каталітичні властивості в реакціях окислення завдяки високій рухливості іонів кисню на поверхні мембрани, що становить великий інтерес для розроблення сенсорів. Останнім часом композитні оксиди, такі як шпінель AB_2O_4 і перовскіт ABO_3 , виявилися привабливішими, ніж оксиди окремих металів, завдяки їхній чудовій селективності та чутливості до певних газів. Зокрема, структуровані шпінелі $ZnFe_2O_4$, у яких перехідний метал Zn включений у решітку вихідної структури ($Fe_2\uparrow Fe_3\uparrow O_4$), виявилися перспективними матеріалами для виявлення відновлювальних газів. Інші попередні повідомлення про застосування фериту цинку як матеріалу для виявлення газів охоплюють частинки $ZnFe_2O_4$ для H_2S , безпосередньо осажені плівки для CO, легований CdO $ZnFe_2O_4$ для етанолу та товсті плівки $ZnO/ZnFe_2O_4$ для пропанолу і т. д.

Напівпровідникові властивості оксидів металів слугують основою для їхнього використання як газових сенсорів, оскільки кількість вільних носіїв заряду та електропровідність в оксидах металів обернено пропорційні їхній взаємодії з навколишньою газовою атмосферою. [У сенсорних додатках наноструктурних матеріалів перенесення заряду відбувається в результаті адсорбції або хемосорбції молекул газу на поверхні сенсора або дифузії газів в об'єм сенсорного матеріалу. Оскільки механізм сенсора ґрунтується на хемосорбційних реакціях, що протікають на поверхні оксиду металу, збільшення питомої поверхні чутливої мембрани призводить до збільшення кількості адсорбційних майданчиків для навколишніх газів. Механізм сприйняття відновлювальних газів полягає у зміні електричного опору внаслідок хімічної реакції між молекулами газу та киснем, адсорбованим на поверхні оксиду металу. Стан і кількість кисню, адсорбованого на поверхні матеріалу, сильно залежить від мікроструктури матеріалу, тобто від питомої площі поверхні, розміру частинок і морфологічної структури поверхні. Оскільки сенсорні явища відбуваються в

основному на поверхні чутливого елемента, морфологія поверхні відіграє важливу роль у чутливості сенсора. Крім того, чутливість сенсора залежить від методу отримання наночастинок, а ефективність хімічного сенсора збільшується зі зменшенням розміру частинок.

Автори вже досліджували продуктивність, чутливість і відгук сенсора на скраплений газ для таких систем, як ZnO, TiO₂, ZnO-TiO₂, ZnO-Nb₂O₅ і Fe₂O₃. Результати були задовільними, але не значними для промислового застосування. У даному дослідженні товсті плівки наноструктурованого фериту цинку були отримані методом трафаретного друку та використані як сенсори LPG при кімнатній температурі. Середній діаметр кристалітів ZnFe₂O₄ становив 4 нм, про що не повідомлялося в опублікованій літературі. Крім того, чутливість було покращено в 1,5 раза порівняно з попередніми системами. Таким чином, дане дослідження є прогресом на шляху до створення датчика LPG.

Морфологію поверхні чутливого матеріалу у формі плівки досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа. SEM-зображення плівки ZnFe₂O₄ на мікромасштабі та наномасштабі відповідно. SEM-зображення в мікромасштабі показує, що деякі частинки поєднуються одна з одною, утворюючи кластери, залишаючи деякі простори як пори. Рівномірно розподілені пори випадкового розміру також можна побачити на SEM-зображенні на нанорозмірі. Ці пори служать місцями адсорбції газу, і чутливість до газу залежить від їх глибини та розміру. Реакція датчиків на газ в основному зумовлена взаємодією між цільовим газом і поверхнею датчика. Таким чином, очевидно, що для більшої питомої площі поверхні для адсорбції зрідженого газу взаємодія між адсорбованими газами та поверхнею сенсора буде сильнішою, в результаті чого відгук сенсора буде вищим.

У цьому дослідженні покращені характеристики чутливості зразка можна пояснити їхньою пористою сферичною структурою та розміром кристалітів. Пори в наносферах можуть діяти як канали для дифузії газу LPG і, таким

чином, створювати більш активні центри, де молекули LPG поглинаються та реагують з поверхневими речовинами (O_2 , O_2 —, O —). Це покращує реакцію LPG з адсорбованим на поверхні киснем і є обов'язковим параметром щодо чутливості датчика.

Після експозиції LPG на плівці морфологія його поверхні була змінена, як показано на SEM-зображенні, показаному на рисунку 1.3. З огляду на морфологію поверхні датчика, взаємодія з газом відбувалася на геометричній поверхні та пористих шарах, де весь об'єм забезпечує площу активної поверхні.

Абсорбційна спектроскопія в УФ-видимому діапазоні є дуже корисною технікою для характеристики оптичних та електронних властивостей різних матеріалів, таких як тонкі плівки, фільтри та пігменти. Тут оптичну характеристику чутливого матеріалу проводили за допомогою УФ-видимого спектрофотометра (Varian, Cary-50Bio). Електронну заборонену зону зразка оцінювали за даними спектрофотометра. Існує різке збільшення поглинання при енергіях, близьких до забороненої зони, що проявляється як край поглинання в УФ-видимому спектрі поглинання.

Для аналізу поглинання в УФ-видимому діапазоні як розчинник використовували чисту дистильовану воду. Синтезований порошок розчиняли у воді й далі обробляли ультразвуком протягом 15–20 хв при 80 °C. Цей оброблений ультразвуком розчин використовувався для аналізу поглинання в УФ-видимому діапазоні. УФ-видимий спектр $ZnFe_2O_4$ в ультрафіолетовому та видимому діапазонах показаний на рисунку 1.4. Наночастинки $ZnFe_2O_4$ через спектр виявляють сильну зміну свого оптичного поглинання, коли їхні розміри зменшуються. Пік спонукального поглинання в УФ-видимому спектрі поглинання спостерігався при довжині хвилі 650 нм. Знайдено, що відповідна ширина забороненої зони становить 1,91 eV. Це значення оптичної забороненої смуги добре збігається з Джангом

та ін. . Низький стимулюючий пік близько 380 нм відповідає чистій воді (розчиннику), як повідомили Робін та ін. .

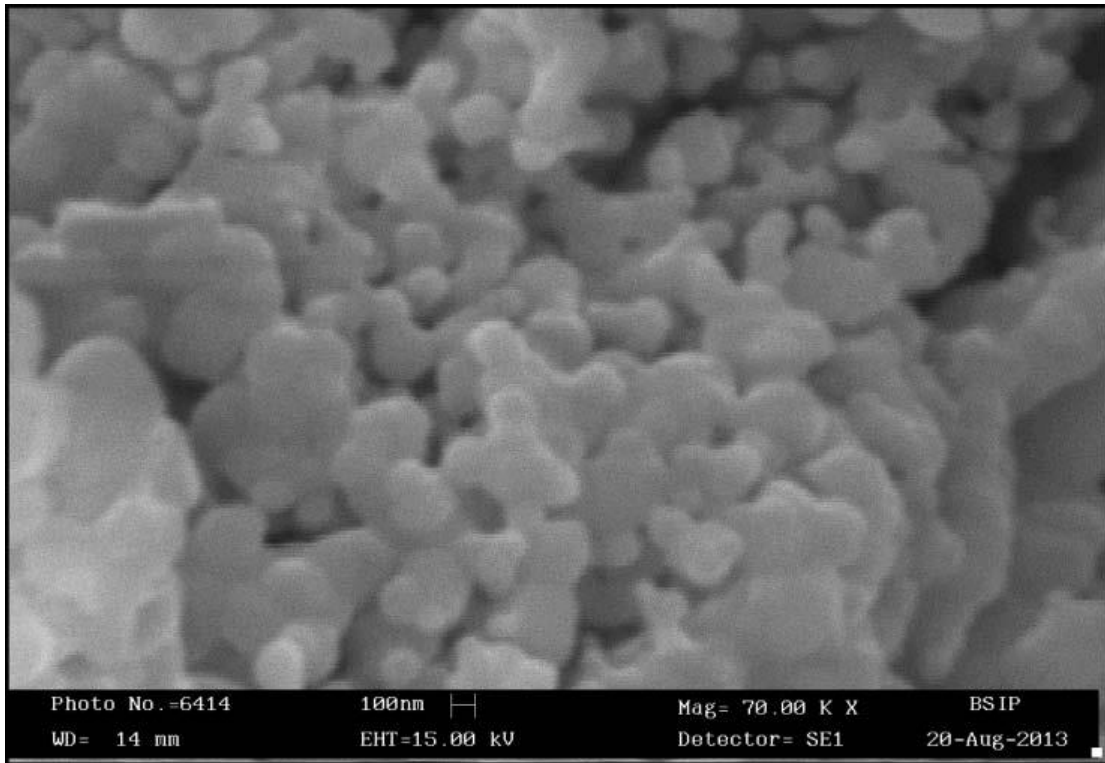


Рисунок 1.3. SEM зображення плівки $ZnFe_2O_4$ після впливу LPG.

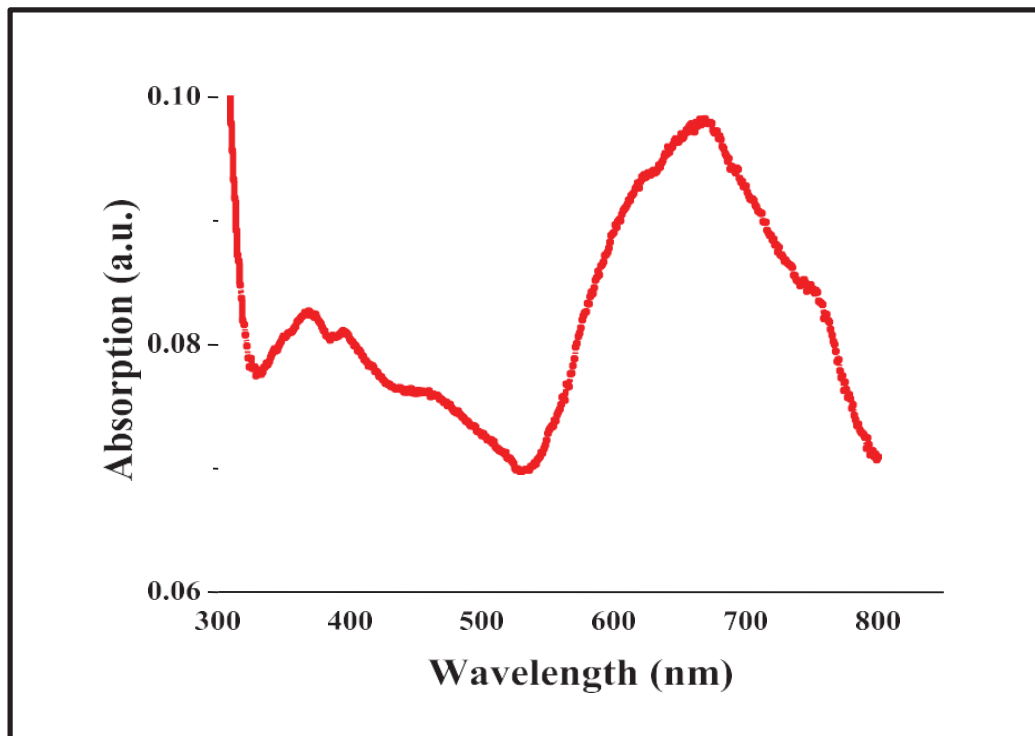


Рисунок 1.4. УФ-видимий спектр поглинання $ZnFe_2O_4$.

Кристалічна структура та фазова ідентифікація матеріалу аналізувалися за допомогою рентгенівського дифрактометра з Cu Ka випромінюванням як джерелом з довжиною хвилі $1,5418 \text{ \AA}$. Середній розмір кристалітів (D) чутливого матеріалу можна розрахувати за формулою Дебая-Шеррера. На рисунку 1.5 показано рентгенограму зразка, яка показує, що основні піки мають ZnFe_2O_4 з ZnO та Fe_2O_3 . Було встановлено, що мінімальний розмір кристаліту ZnFe_2O_4 становить 4 нм, що відповідає площині (311) при $2\theta = 35^\circ$ з напівмаксимумами повної ширини (FWHM) $2,47^\circ$. Більш широкі піки призводять до дрібних кристалів фериту цинку, які надзвичайно корисні для отримання точного посилення чутливості датчика.

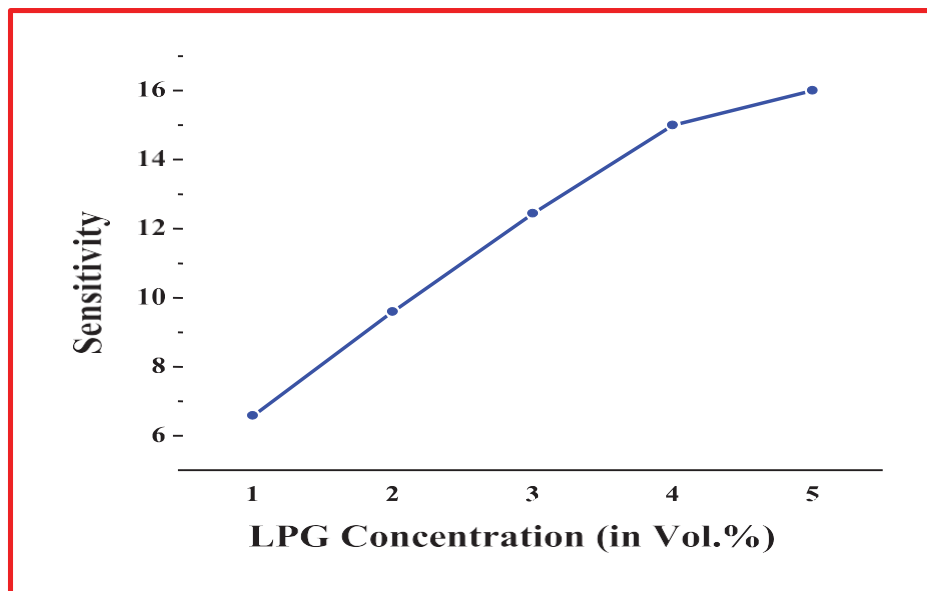


Рисунок 1.5. Рентгенівська дифрактограма ZnFe_2O_4 .

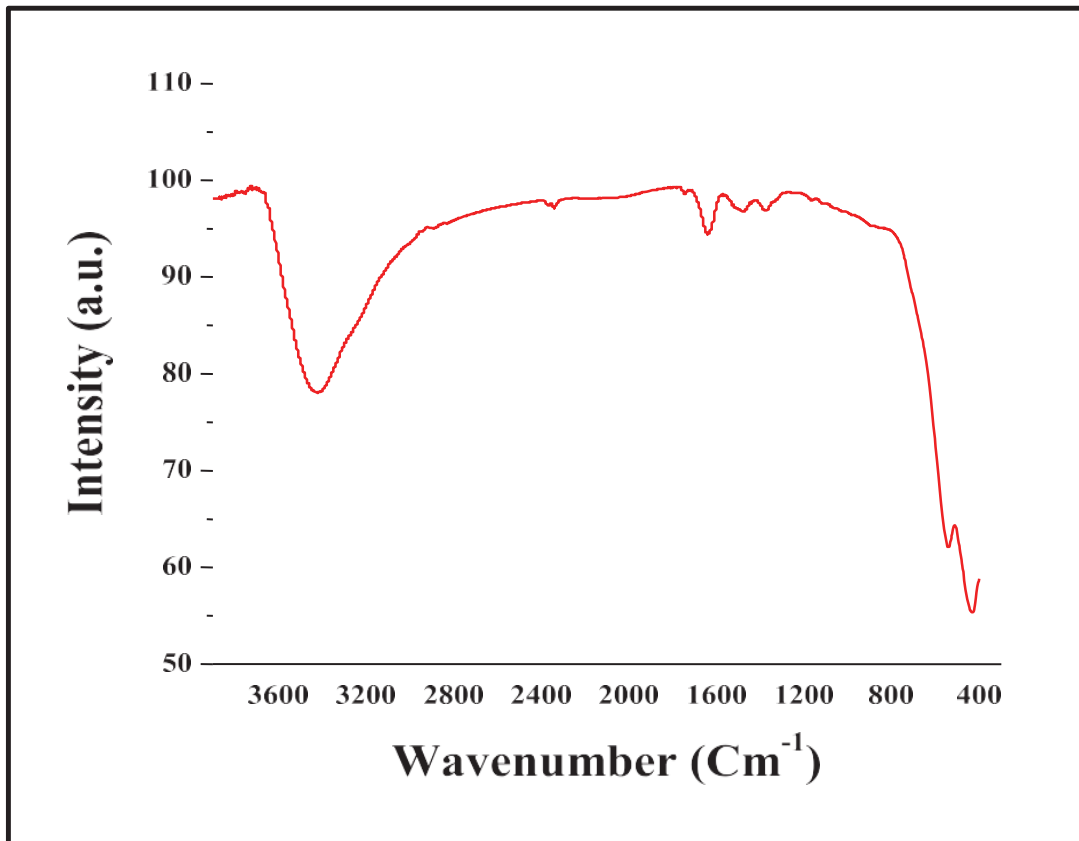
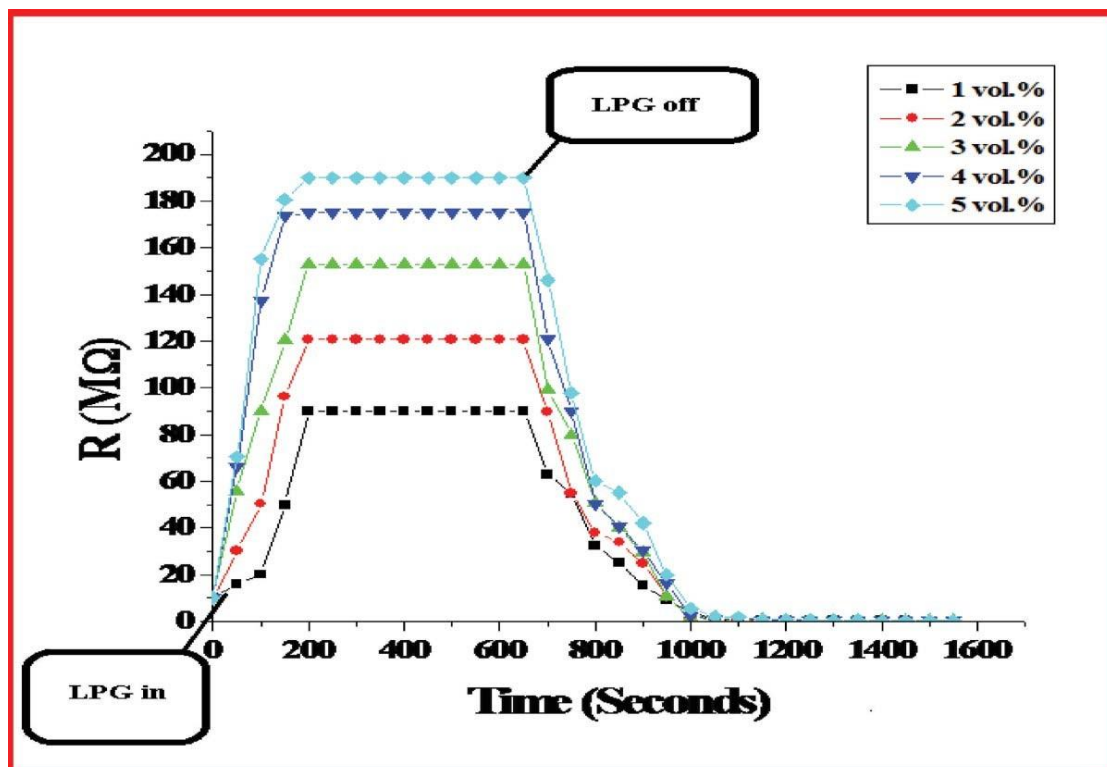
Рисунок 1.6. FTIR спектр ZnFe₂O₄.

Рисунок 1.7. Зміна опору плівки з часом після експозиції для різних об.% LPG.

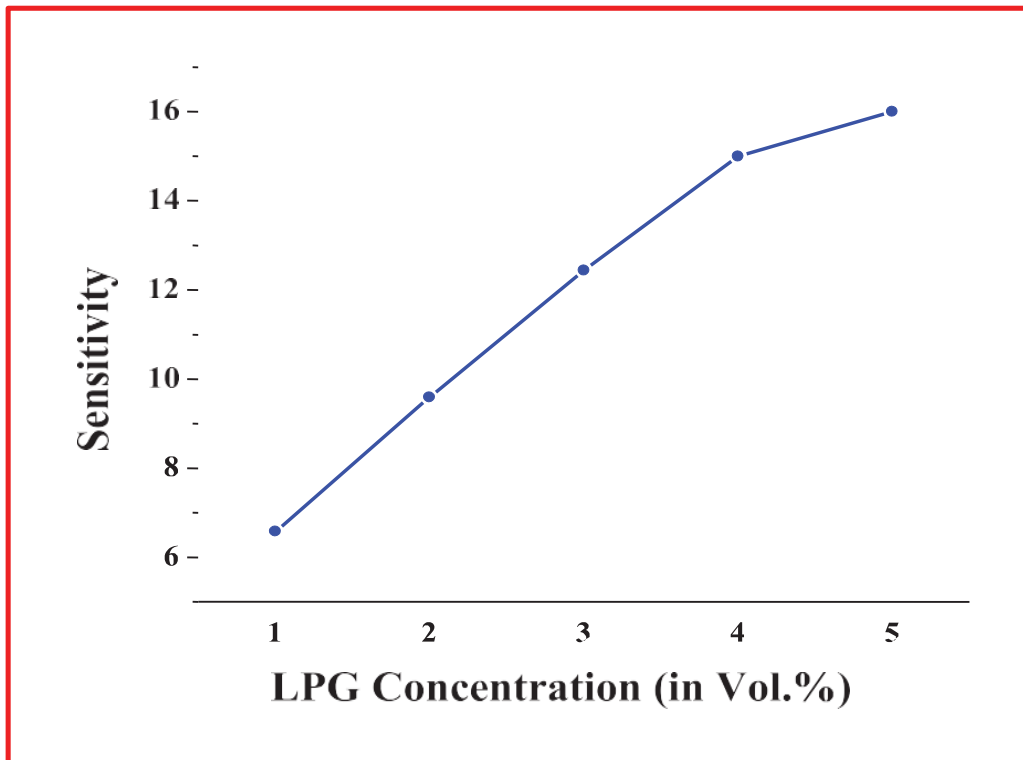


Рисунок 1.8. Варіації середньої чутливості з різною концентрацією LPG.

Спектр інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FTIR) плівки цинкового фериту показаний на рисунку 1.6, який демонструє типові смуги поглинання для структури шпінелі, розташовані при 431 і 539 cm^{-1} . Ці смуги пояснюються валентними коливаннями, що утворюються в результаті взаємодії іонів металу в тетраедричних і октаедричних вузлах з киснем. Смуги поглинання, виявлені при 3423, 1638 і 1475 cm^{-1} , приписують воді (режим розтягування) і модам розтягування і вигину в площині ОН-груп, що поглинаються поверхнею, відповідно, які зникають після термічної обробки.

Для чутливої характеристики зрідженого газу газовій камері дозволили стабілізуватися при кімнатній температурі протягом 15–20 хвилин, а стабілізований опір було прийнято за R_a . Коли опір плівки стабілізується, різні концентрації зрідженого газу пропускаються в камеру, і спостерігаються варіації опору з часом для різних концентрацій зрідженого газу.

Рисунок 1.7 ілюструє варіації опору плівки з часом для різних об'ємних % LPG при кімнатній температурі. Крива 1 для 1 об.% LPG показує,

що опір зростає до 90 МВ, після чого стає постійним. Нарешті, коли вихідний отвір було відкрито, опір зменшився до R_a (стабілізований опір у повітрі). Подібним чином, криві 2, 3, 4 і 5 демонструють однакову поведінку, але варіації опору постійно збільшувалися. Максимальні варіації опору були виявлені для 5 об.% LPG.

Іншим важливим фактором для кожного газового датчика є час його реакції та відновлення, коли датчик піддається впливу газового середовища, а потім вилучається з нього. Тут час відгуку, необхідний для того, щоб значення відгуку досягло 90% від свого максимального значення, менший (120 с) для плівки з фериту цинку. Коли подачу зрідженого газу вимкнули, відгук плівки швидко впав, що вказує на те, що для цієї плівки було отримано хороше відновлення опору. Час, потрібний сенсорним елементам для повернення у вихідний стан після видалення зрідженого газу, виявляється довшим (150 с).

На рисунку 1.8 представлені варіації середньої чутливості зі збільшенням концентрації LPG, і було виявлено, що зі збільшенням концентрації LPG (в об'ємних %) середня чутливість датчика швидко зростає до 4 об'ємних % LPG, пізніше він повільно зростає через насичення експозиції. Лінійний приріст чутливості датчика є суттєвим фактором для виготовлення пристрою. Максимальна отримана чутливість датчика становить 16.

Було помічено, що зі збільшенням концентрації LPG середня чутливість спочатку лінійно зростає, а пізніше стає насиченою. Лінійний зв'язок між чутливістю та концентрацією газу можна пояснити наявністю достатньої кількості чутливих зон на поверхні плівки для впливу на LPG. Низька концентрація передбачає нижче покриття поверхні молекулами газу, що призводить до меншої поверхні реакції між адсорбованими на поверхні формами кисню та молекулами газу. Збільшення концентрації LPG збільшує поверхневу реакцію через велике покриття поверхні. Подальше збільшення концентрації LPG не збільшує поверхневу реакцію, і врешті-решт

відбувається насичення. Таким чином, максимальна чутливість була отримана при 5 об.%. Лінійність середньої чутливості для зрідженого газу (<4 об.%) свідчить про те, що товста плівка з цинкового фериту, надрукована трафаретним друком, може бути надійно використана для моніторингу зрідженого газу в цьому діапазоні концентрації в основному з метою виявлення витоків. Криві відгуку датчика для різних концентрацій LPG показані на рисунку 1.9. Максимальне значення відгуку датчика було 1785 для 5 об.% LPG. На рисунку 1.10 показана крива відтворюваності датчика після двох місяців виготовлення плівкового датчика. Було виявлено, що через два місяці він видає 90% даних від початкової продуктивності.

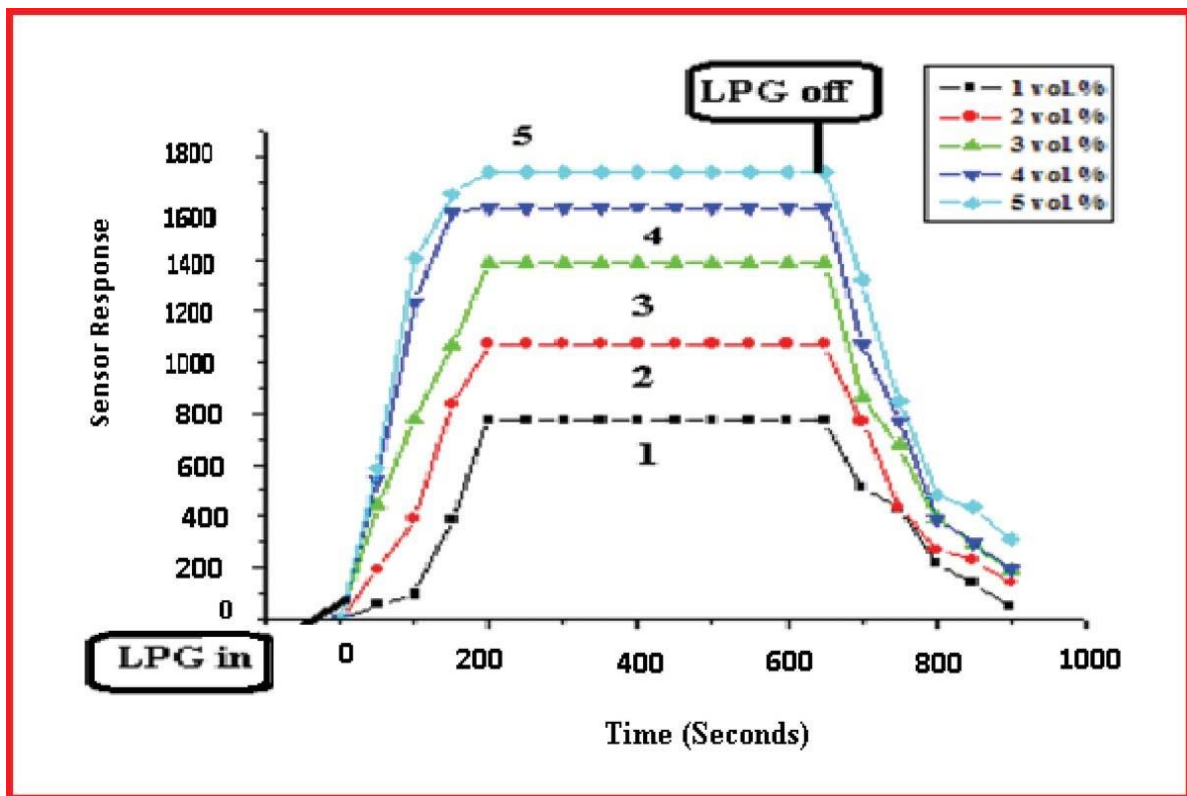


Рис. 1.9. Варіації реакції датчика для різного часу експозиції.

Механізм чутливості газу датчика зрідженого газу на основі фериту цинку є явищем, контрольованим поверхнею, тобто він заснований на площі поверхні плівки, на якій молекули зрідженого газу адсорбуються та реагують з попередньо адсорбованими молекулами кисню. Як згадувалося раніше, товста плівка для трафаретного друку є пористою. Тому центри хемосорбції кисню, а саме. Під час синтезу на поверхні утворюються кисневі вакансії,

локалізовані донорні та акцепторні стани та інші дефекти. Ці центри заповнюються шляхом адсорбції кисню з повітря. Через деякий час досягається рівноважний стан між киснем оксиду заліза та атмосферним киснем через процес хемосорбції при кімнатній температурі. Стабілізований опір у поточному стані відомий як опір у присутності повітря (R_a). Плівка взаємодіє з киснем шляхом перенесення електронів із зони провідності до адсорбованих атомів кисню, що призводить до утворення іонних форм, таких як O_2 , O^- , O^{2-} або O_2^{2-} . Кінематику реакції можна пояснити наступними реакціями:



Перенесення електронів із зони провідності до хемосорбованого кисню призводить до зменшення концентрації електронів на поверхні плівки. Як наслідок, спостерігається підвищення опору плівки. Процес провідності при вимірюванні газу є електронним, і хемосорбція атмосферних газів відбувається лише на поверхні оксиду заліза. Загальна провідність у чутливому елементі, який контролюватиме опір датчика, визначається поверхневими реакціями в результаті процесів перенесення заряду з чутливим елементом. Наприклад, ефект іонсорбції кисню як O^{2-} або O^- буде полягати у формуванні негативного заряду на поверхні, що збільшує поверхневий опір чутливої плівки. У молекулах зрідженого газу відновні види водню зв'язані з вуглецем; отже, зріджений газ легше дисоціює на реакційноздатні відновні компоненти на поверхні плівки. Коли товста плівка, надрукована трафаретним друком, піддається впливу відновного газу, такого як LPG, LPG реагує з хемосорбованим киснем і адсорбується на поверхні чутливої плівки, тоді відбудеться обмін електронами між LPG і поверхнею оксиду під час адсорбції, тобто. утвориться шар поверхневого заряду. Коли зріджений нафтовий газ реагує з поверхневими іонами кисню, тоді продукти

згоряння, такі як вода, відходять і створюється потенційний бар'єр для транспортування заряду, тобто цей механізм передбачає витіснення адсорбованих форм кисню шляхом утворення води. Загальна реакція LPG з хемосорбованим киснем може відбуватися, як показано нижче: де C_nH_{2n+2} представляє різні вуглеводні. Ці вивільнені електрони рекомбінуються з основними носіями (дірками) чутливої гранули, що призводить до зниження провідності.

Утворення бар'єру відбувається за рахунок зменшення концентрації носіїв провідності і, таким чином, призводить до збільшення опору чутливого елемента з часом. Оскільки тиск газу всередині камери збільшується, швидкість утворення такого продукту збільшується, і потенційний бар'єр для транспортування заряду стає сильним, що зупиняє подальше утворення води, що становить константу опору. Вільні носії заряду повинні подолати поверхневі бар'єри, що виникають на поверхні зерен.

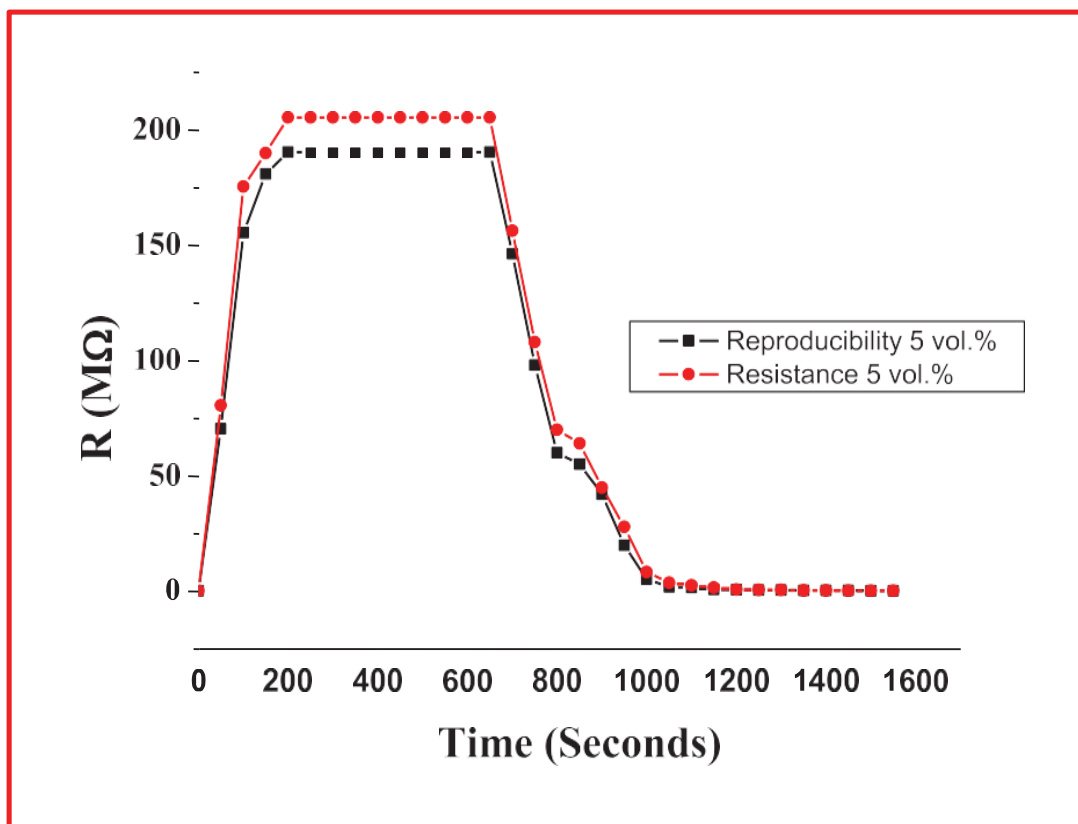


Рис. 1.10. Крива відтворюваності датчика після двох місяців виготовлення.

Розділ 2. Експериментальні результати та їх обговорення

2.1. Метод спреї-піролізу тонких плівок MnCo_2O_4 і методика вимірювання їх оптичних і електричних властивостей

Тонкі плівки MnCo_2O_4 виготовлялися методом спреї-піролізу суміші водних розчинів солей cobalt(II) chloride hexahydrate $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and manganese(II) chloride tetrahydrate $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 0.1 М при співвідношенні компонентів $\text{Co/Mn} = 2$. The pyrolysis temperature was $T_S = 350$ °C. Compressed air was used as the carrier gas. При приготуванні розчинів використовувалася бідистильована вода. Окремо приготовлені 0.1 М розчини солей марганцю і кобальту (пропорція $\text{Co/Mn} = 2$) змішувалися магнітною мішалкою протягом 1 години при кімнатній температурі. В якості підкладок використовувалися діелектрична склокераміка розміром $1 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ і прозоре натрій-кальцієве скло ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$). Обидва типи підкладок перед нанесенням тонких плівок MnCo_2O_4 очищували від можливих органічних забруднень у аміачно-перекисному розчині $\text{H}_2\text{O}_2:(\text{NH}_2)\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 2:1:4$. Після знежирення підкладки оброблялися 5%-м розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у сірчаній кислоті H_2SO_4 (85%). Остаточо підкладки промивалися у бідистильованій воді і висушувалися у потоці стинутого газу азоту. При спреї піролізі плівки MnCo_2O_4 одночасно наносилися на підкладки скла і

склокераміки. Тривалість вирощування плівок з товщиною $\sim 0.3 \mu\text{m}$ була близько 10 хв. Для вимірювання товщини плівок мікроінтерферометром Лінника МІІІ-4 на поверхні керамічних підкладок за допомогою тінювих масок формувалася ділянки з відсутньою плівкою (для утворення сходинки плівка-підкладка).

Після виготовлення плівок MnCo_2O_4 на підкладках кераміки їх питомий електроопір при кімнатній температурі вимірювався чотиризондовим методом. Для детальнішого дослідження температурних залежностей електричних властивостей використовувалися металеві індієві контакти. Омичність даних контактів досліджувалася тризондовим методом, який описаний у роботі [11]. Питомий опір індієвих контактів до плівок MnCo_2O_4 не перевищував величини $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$. Це значення на декілька порядків менше спостережуваної величини опору плівок..

Опір R зразків плівок MnCo_2O_4 вимірювався між контактами 1 і 2 (рис.2.1) омметром Щ300.

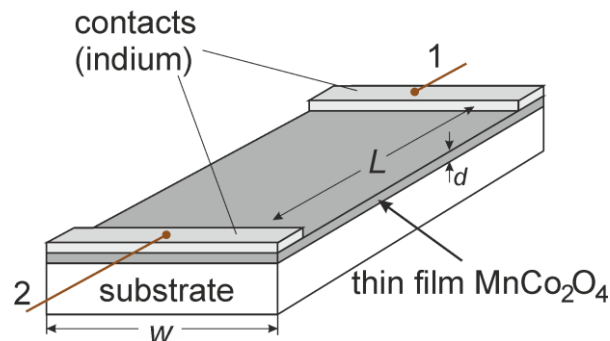


Рис.2.1. Зразки плівок MnCo_2O_4 на склокерамічних підкладках для вимірювання електроопору з метою розрахунку питомого опору

При розрахунку питомого опору враховувалися товщина плівки d , довжина струмопровідної ділянки плівки L і ширина керамічної підкладки w :

$$\rho = (R \cdot w \cdot d) / L. \quad (2.1)$$

Тип носіїв заряду у плівці визначався полярністю термоерс. За даними досліджень плівки MnCo_2O_4 володіли p -типом провідності.

Коефіцієнт пропускання випромінювання у діапазоні довжин хвиль 400 – 1100 nm досліджувався на спектрофотометрі СФ-2000.

2.2. Оптичні коефіцієнти пропускання і поглинання світла тонких плівок MnCo_2O_4 , виготовлених методом спреї-піролізу

Спектральна залежність коефіцієнта пропускання для плівок MnCo_2O_4 з товщиною $d = 0.3 \mu\text{m}$, які виготовлені при температурі скляних підкладок $T_S = 350^\circ\text{C}$ показана на рис.2.2. Коефіцієнт пропускання зростає при довжинах хвиль $\lambda > 830 \text{ nm}$ і при $\lambda = 1100 \text{ nm}$ досягає значення $T \approx 23 \%$. При довжинах хвиль $\lambda < 800 \text{ nm}$ коефіцієнт пропускання дорівнює нулю через власне поглинання світла у напівпровідниковій плівці MnCo_2O_4 .

Експериментальні дані спектральної залежності коефіцієнта пропускання T використовувалися для розрахунку коефіцієнта оптичного поглинання α для плівок кобальтиту марганцю MnCo_2O_4 за формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right], \quad (2.2)$$

де d – товщина плівки, R – коефіцієнт відбивання світла від поверхні плівки. При розрахунку використовувалося значення $R \approx 10\%$, яке характерне для досліджуваної області спектру у плівок оксидів металів, які виготовляються методом спреї піролізу і мають відмінну від глянцевої та ближчу до матової поверхню [12].

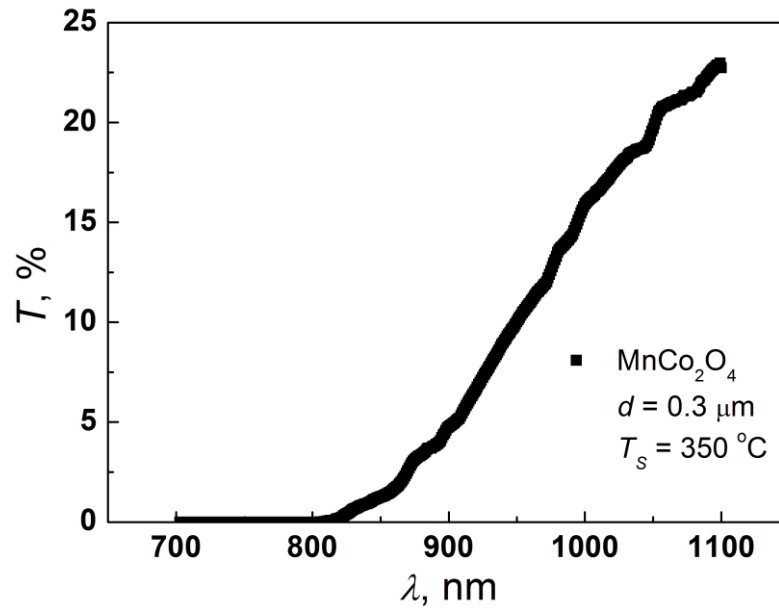


Рис.2.2. Залежність коефіцієнта пропускання тонкої плівки MnCo_2O_4 від довжини хвилі випромінювання.

Коефіцієнт поглинання плівок MnCo_2O_4 аналізувався на основі виразу для α у напівпровідниках:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \alpha = \frac{a_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu}, \quad (2.3)$$

де α_0 – константа, n – показник, який залежить від типу оптичного переходу який реалізується при власному поглинання світла у напівпровіднику. Для прямих оптичних переходів електронів із валентої зони в зону провідності $n = 1/2$.

Для прямих оптичних переходів формули (2.3) може бути записана у вигляді:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} (\alpha h\nu)^2 = a_0^2 (h\nu - E_g). \quad (2.4)$$

Вираз (2.4) є рівнянням прямої лінії в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. На рис.2.3 показана залежність коефіцієнта поглинання від енергії квантів світла у координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для плівок кобальтиту марганцю MnCo_2O_4 , виготовлених методом спреї-піролізу. За аналізом згідно формули (2.4) екстраполяція прямолінійної ділянки залежності $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ до осі абцис $(\alpha h\nu)^2$

= 0 дозволяє визначити оптичну ширину забороненої зони плівок MnCo_2O_4 , яка дорівнює $E_g = 1.3 \text{ eV}$. Визначена величина E_g добре узгоджується з даними в літературі [13-15].

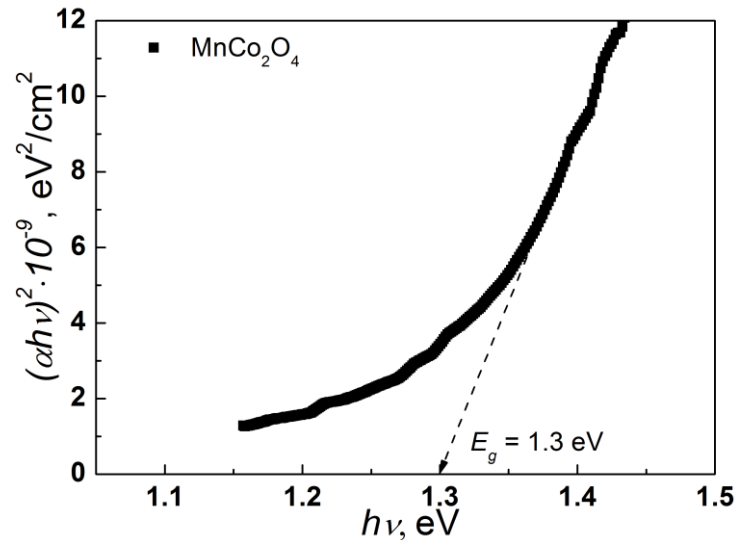


Рис. 2.3. Залежність $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$ плівок MnCo_2O_4 і визначення оптичної ширини забороненої зони E_g

2.3. Температурна залежність питомого опору і енергія активації провідності тонких плівок MnCo_2O_4 , виготовлених методом спреї-піролізу

Значення питомого опору $\rho \approx 530 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ тонких плівок MnCo_2O_4 при кімнатній температурі $T = 293 \text{ K}$ зберігається незмінним після термічного нагрівання при дослідженні температурної залежності. Це вказує на температурну стабільність властивостей вирощених методом спреї-піролізу плівок MnCo_2O_4 . Залежність питомого електроопору ρ від температури у діапазоні $293 \text{ K} < T < 383 \text{ K}$ показана на рис.2.4. Значення питомого опору як при нагріванні плівок, так і при їх охолодженні співпадали. При зростанні температури від 293 K до 383 K питомий опір плівок MnCo_2O_4 зменшується більше, як на порядок - від $\rho \approx 530 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ до $\rho \approx 20 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, що свідчить про яскраво виражені напівпровідникові властивості вирощених плівок.

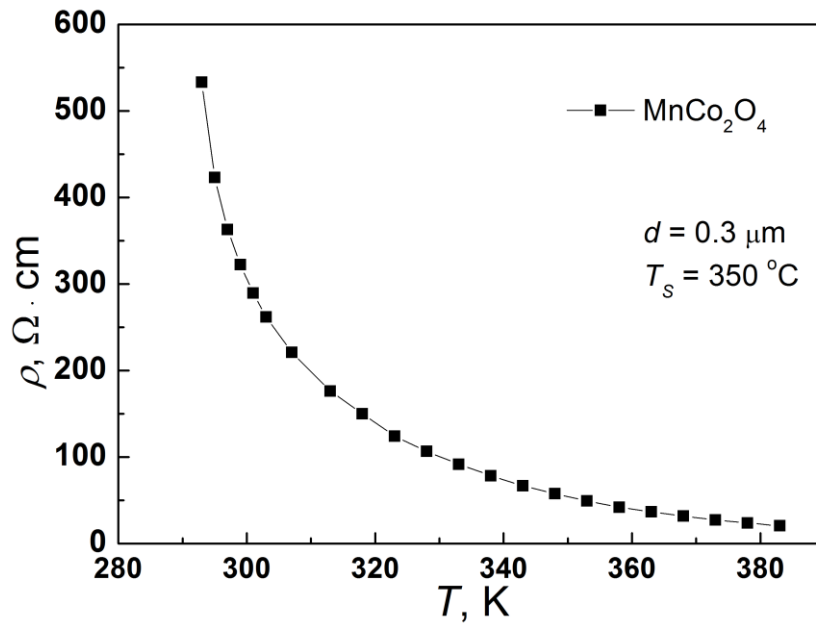


Рис.2.4. Залежність питомого опору ρ плівок MnCo_2O_4 від температури у діапазоні $293 \text{ K} < T < 383 \text{ K}$

Енергія активації E_a електропровідності у тонких плівках MnCo_2O_4 може бути визначена з аналізу виразу електропровідності напівпровідникових матеріалів [16]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2.5)$$

де σ_0 – константа; T – абсолютна температура.

При використанні для визначенні енергії активації температурної залежності питомого електроопору $\rho(T)$ з урахуванням співвідношення $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ використовується вираз:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT). \quad (2.6)$$

Вираз (2.6), який представлений у вигляді:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + E_a/kT, \quad (2.7)$$

або

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \ln \rho = \ln \rho_0 + \frac{E_a}{10^3 \cdot k} \cdot \frac{10^3}{T}, \quad (2.8)$$

є рівнянням прямої лінії у координатах $\ln\rho = f(10^3/T)$, тангенс кута нахилу якої до осі $10^3/T$ буде дорівнювати:

$$\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \text{tg}\alpha = \frac{E_a}{10^3 \cdot k} \quad (2.9)$$

Звідки

$$\alpha = \frac{\alpha_0(h\nu - E_g)^n}{h\nu} E_a = 10^3 \cdot k \cdot \text{tg}\alpha \quad (10)$$

Для одержання енергії активації E_a у розмірності eV у виразі (2.10) зручно використовувати значення постійної Больцмана $k = 0.86 \cdot 10^{-4}$ eV/K. Тоді $E_a = 0.086 \cdot \text{tg}\alpha$. Розрахована за графічною залежністю $\ln\rho = f(10^3/T)$ у інтервалі температур $293 \text{ K} < T < 383 \text{ K}$ (рис.2.5) енергія активації E_a провідності тонких плівок MnCo_2O_4 , виготовлених спреї-піролізом при температурі $T_s = 350$ °C дорівнює $E_a = 0.31$ eV. Дане значення вказує на глибину залягання у забороненій зоні акцепторних рівнів відносно валентної зони, так як плівки володіють дірковою електропровідністю. Отримане значення E_a добре узгоджується з даними для енергії активації електропровідності плівок MnCo_2O_4 у літературі [1, 17,18].

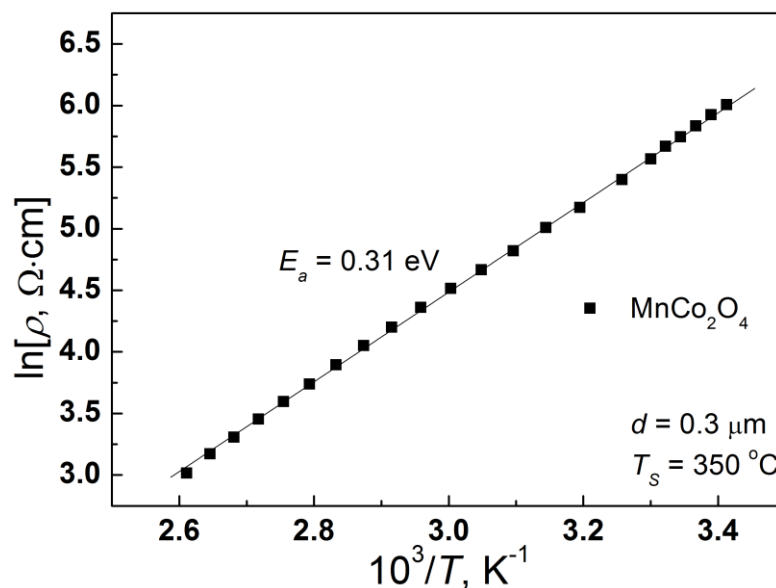


Рис.2.5. Температурна залежність питомого опору плівок MnCo_2O_4 у координатах $\ln\rho = f(10^3/T)$

2.4. Газ-сенсорні властивості плівок $MnCo_2O_4$

Для дослідження сенсорних властивостей тонких плівок $MnCo_2O_4$ до впливу випаровувань ацетону і етанолу використовувалася камера із устаткуванням, яке зображене на рис.2.6. Зразки плівок на керамічній підкладці 1 з розмірами (згідно рис.1) $L = 20 \text{ mm}$, $w = 10 \text{ mm}$, $d = 0.3 \text{ }\mu\text{m}$ припаювався до низькоомних провідників та зпа допомогою клем 9 і 10 з'єднувався з приладом для вимірювання опору Щ300. Плівки розташовувалися у герметичній камері 2 із щільною кришкою 7. Температурного режим для плівок задавався нагрівачем 3 і контролювався термометром 4. За допомогою ємності 5 рухомих поршнем з об'єму 6 на нагріте дно камери подавався рідкий ацетон або етанол, які миттєво випаровувалися. Для видалення утворених газів з камери використовувався вентиль 8.

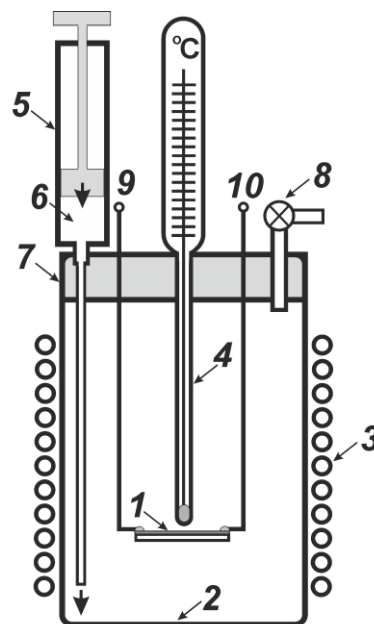


Рис.2.6. Камера для дослідження сенсорних властивостей плівок $MnCo_2O_4$ у газових середовищах ацетону і етанолу

При випаровуванні 1 ml ацетону, що відповідає вмісту 0.36 % від об'єму камери, опір нагрітих до температури 50 °C плівок $MnCo_2O_4$ збільшується з 9.55 MΩ до 51.1 MΩ (рис.2.7). При температурі плівок 100 °C опір збільшується від 1.94 MΩ до 11 MΩ. Зміна опору плівок відбувається протягом часу не більшого 2 секунд. Зміна опору плівок $MnCo_2O_4$ в середовищі етанолу (рис.2.8) подібна до реакції на

ацетон, із відмінністю більш тривалого (10 секунд) відновлення опору до попереднього значення.

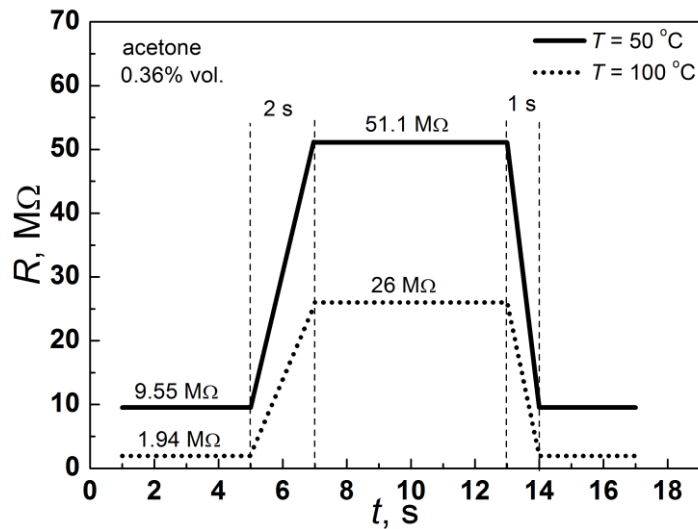


Рис.2.7. Динаміка зміни опору плівок MnCo_2O_4 у у парах ацетону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (0.36 % vol.).

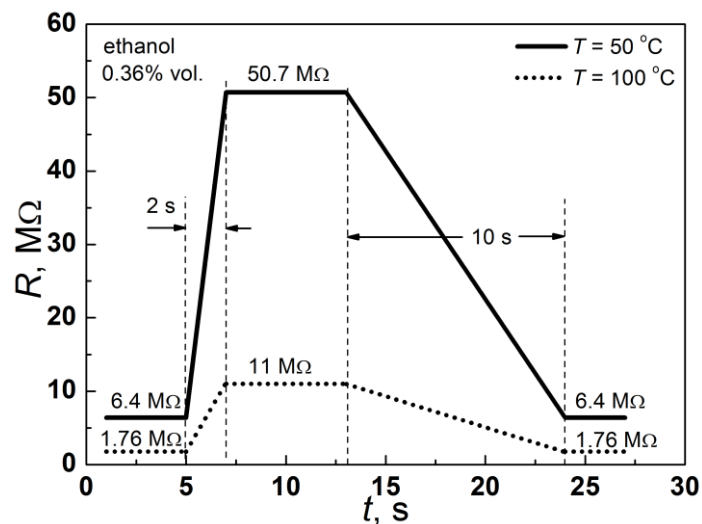
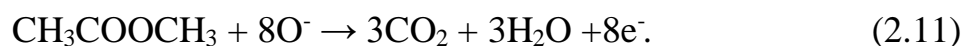


Рис.2.8. Динаміка зміни опору плівок MnCo_2O_4 у у парах етанолу $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (0.36 % vol.).

Сенсорні властивості плівок MnCo_2O_4 пояснюються процесами реакції на поверхні нагрітих плівок адсорбованого кисню з цільовим газом. Рівняння реакції, наприклад при випаровуванні ацетону, має вигляд [19]:



При захопленні молекул ацетону у приповерхневій області плівки утворюються електрони, які в результаті рекомбінації з дірками, які є основними зарядами у плівках MnCo_2O_4 , зменшують концентрацію останніх, що призводить до зростання

електроопору. Чутливість до випаровувань ацетону і етанолу при відносно низьких температурах 50 °С виготовлених спреї-піролізом тонких плівок MnCo_2O_4 сприяє їх застосуванню в якості газових сенсорів.

Висновки

1. Методом спреї-піролізу водних розчинів солей $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією 0.1 М при співвідношенні атомів $[\text{Co}]:[\text{Mn}] = 2:1$ при температурі підкладок $T_S = 350$ °С виготовлені тонкі плівки MnCo_2O_4 *p*-типу електропровідності.

2. Плівки MnCo_2O_4 володіють коефіцієнтом пропускання світла $T \approx 23$ % при довжині хвилі $\lambda = 1100$ nm. Аналіз спектрів оптичного поглинання виявив прямі оптичні між зонні переходи. Ширина забороненої зони плівок MnCo_2O_4 дорівнює $E_g = 1.3$ eV.

3. Питомий опір при $T = 293$ К становить $\rho = 530$ $\Omega \cdot \text{cm}$. Енергія активації провідності MnCo_2O_4 $E_a = 0.31$ eV в інтервалі температур $293 \text{ K} < T < 283 \text{ K}$ вказує на глибину залягання акцепторних рівнів у забороненій зоні відносно стелі E_V валентної зони.

4. У середовищі випаровувань ацетону і етанолу опір виготовлених методом спреї-піролізу плівок MnCo_2O_4 збільшується на порядок, що робить їх придатними для використання в якості газових сенсорів.

Список літератури

- [1] A. Zaouali, A. Dhahri, A. Boughariou, E. Dhahri, Régis Barillé, B.F.O. Costa, K. Khirouni, High electrical conductivity at room temperature of MnCo_2O_4 cobaltite spinel prepared by sol–gel method, *J Mater Sci: Mater Electron* 32 (2021) 1221–1232. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04895-2>.
- [2] S. Vadivel, G. Balaji, S. Rathinavel, High performance ethanol and acetone gas sensor based nanocrystalline MnCo_2O_4 using clad-modified fiber optic gas sensor, *Optical Materials* 85 (2018) 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.08.067>.
- [3] P. Lavela, J.L. Tirado, C. Vidal-Abarca, Sol–gel preparation of cobalt manganese mixed oxides for their use as electrode materials in lithium cells, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7986–7995. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.066>.
- [4] S. Zahi, M. Hashim, A.R. Daud, Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni–Zn ferrite by sol–gel technique, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.05.033>.

- [5] A. Košak, D. Makovec, A. Žnidaršič, M. Drogenik, Preparation of MnZn-ferrite with microemulsion technique, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 959–962. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00524-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00524-7).
- [6] A. Takayama, Spray pyrolysis deposition of NiZn ferrite thin films, *Solid State Ionics* 172 (2004) 257–260. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.040>.
- [7] M. Velmurugan, S.-M. Chen, Synthesis and Characterization of Porous MnCo₂O₄ for Electrochemical Determination of Cadmium ions in Water Samples, *Sci Rep* 7 (2017) 653. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00748-x>.
- [8] C. Li, X. Han, F. Cheng, Y. Hu, C. Chen, J. Chen, Phase and composition controllable synthesis of cobalt manganese spinel nanoparticles towards efficient oxygen electrocatalysis, *Nat Commun* 6 (2015) 7345. <https://doi.org/10.1038/ncomms8345>.
- [9] A. Mondal, S. Das, J. Manam, Hydrothermal synthesis, structural and luminescent properties of a Cr³⁺ doped MgGa₂O₄ near-infrared long lasting nanophosphor, *RSC Adv.* 6 (2016) 82484–82495. <https://doi.org/10.1039/C6RA15119A>.
- [10] Y. Zhang, H. Xuan, Y. Xu, B. Guo, H. Li, L. Kang, P. Han, D. Wang, Y. Du, One-step large scale combustion synthesis mesoporous MnO₂/MnCo₂O₄ composite as electrode material for high-performance supercapacitors, *Electrochimica Acta* 206 (2016) 278–290. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.04.137>.
- [11] I. Orletskyi, I. Koziarskyi, E. Maistruk, D. Koziarskyi, "Optical and Electrical Properties of Prepared by Spray Pyrolysis CuMnO₂ Thin Films," 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Krakow, Poland, pp. MTFC03-1-MTFC03-4, 2022.
- [12] I.G. Orlets'kyi, M.I. Ilashchuk, E.V. Maistruk, H.P. Parkhomenko, P.D. Maryanchuk, "Electrical properties and energy parameters of photosensitive n-Mn₂O₃/n-CdZnTe heterostructures", *Ukr. J. Phys.*, vol.66, pp.792-802, 2021.
- [13] J.A. Jiménez-Miramontes, J.L. Domínguez-Arvizu, F.A. Gaxiola-Cebreros, B.C. Hernández-Majalca, J.C. Pantoja-Espinoza, J.M. Salinas-Gutiérrez, V.H. Collins-Martínez, A. López-Ortiz, Effect of the synthesis method on the MnCo₂O₄ towards the

photocatalytic production of H₂, *REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE* 61 (2022) 654–672. <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0263>.

- [14] T.L. Le, S. Guillemet-Fritsch, P. Dufour, C. Tenailleau, Microstructural and optical properties of spinel oxide MxCo_{2-x}MnO₄ (M= Ni, Zn or Cu; 0 < x < 1) thin films prepared by inorganic polycondensation and dip-coating methods, *Thin Solid Films* 612 (2016) 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.030>.
- [15] Michel, C.R. Photoresponse in the ultraviolet–visible–NIR range of octahedral MnCo₂O₄ microparticles synthesized by the solution method. *J Mater Sci: Mater Electron* 34, 1779 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11215-x>
- [16] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [17] B. Talic, P.V. Hendriksen, K. Wiik, H.L. Lein, Thermal expansion and electrical conductivity of Fe and Cu doped MnCo₂O₄ spinel, *Solid State Ionics* 326 (2018) 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.09.018>.
- [18] D. Szymczewska, S. Molin, P. Hendriksen, P. Jasiński, Microstructure and Electrical Properties of Fe,Cu Substituted (Co,Mn)₃O₄ Thin Films, *Crystals* 7 (2017) 185. <https://doi.org/10.3390/cryst7070185>.
- [19] Q. Ni, L. Sun, E. Cao, W. Hao, Y. Zhang, L. Ju, Enhanced acetone sensing performance of the ZnFe₂O₄/SnO₂ nanocomposite, *Appl. Phys. A* 125 (2019) 796. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3102-y>.

ДОДАТОК:

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Системний підхід до охорони праці, профілактика травматизму на виробництві

Під безпекою розуміють такий стан умов праці, при якому виключена можливість дії на людину шкідливих і небезпечних виробничих факторів.

Методологічною основою охорони праці є системний підхід, який забезпечує комплексне вивчення проблеми з урахуванням усіх взаємозв'язків і взаємовпливів. При використанні системного підходу в першу чергу формується мета й виробничі критерії оптимізації. Перед цим необхідно оцінити стан охорони праці в галузі, тому що корисна діяльність людини завжди пов'язана з потенційною небезпекою.

Тому завданням охорони праці є виключення шкідливого й небезпечного впливу факторів виробничого середовища на людину або зведення цього впливу до мінімуму.

У процесі аналізу стану охорони праці визначаються кількісні значення факторів, які характеризують умови праці, що порівнюються з їх нормативними значеннями. Аналіз починається з виявлення потенційно небезпечних і шкідливих

факторів для даної галузі, поділу всього виробничого процесу або системи на "підсистеми" з метою визначення їх взаємного впливу.

Основним об'єктом охорони праці є робоче місце - простір, в якому може знаходитись людина при виконанні виробничо-технологічних функцій. Будь-який технологічний процес реалізується через систему робочих місць.

Робоче місце - основна підсистема виробничого процесу. У результаті аналізу умов функціонування різних підсистем складається перелік потенційно небезпечних і шкідливих факторів галузі і розраховується їх вплив з урахуванням рівня значущості фактора (часу дії, кількості людей, характеру наслідків); визначаються завдання, які забезпечують виконання цілей, що сформульовані на першому етапі.

При виборі оптимального за критерієм безпеки варіанта виробничого процесу необхідно враховувати, що головним у роботі з охорони праці є соціальний ефект, який виявляється в збереженні й зміцненні здоров'я, підвищенні ступеня задоволення працею, зміцненні трудової дисципліни, підвищенні престижу ряду професій, зростанні виробничої активності, формуванні відношення до праці.

Під умовами праці розуміють сукупність факторів виробничого середовища, які впливають на здоров'я і працездатність людини в процесі праці.

Дослідження умов праці показали, що факторами виробничого середовища в процесі праці є:

- санітарно-гігієнічні умови, що визначають зовнішнє середовище в робочій зоні: мікроклімат, механічні коливання, випромінювання, температура, освітлення тощо, як результат дії обладнання, сировини, матеріальних і технологічних процесів, які застосовуються;

- психофізіологічні елементи: робоча поза, фізичне навантаження, нервово-психологічне напруження та інші, які обумовленні самим процесом праці;

- естетичні елементи: оформлення виробничих приміщень, обладнання, робочі місця, інструменти тощо;

- соціально-психологічні елементи – складові характеристики психологічного клімату.

Зазначені фактори з точки зору дії на людину поділяються на:

- активні - ті, що містять у собі енергетичний ресурс (кінематична енергія, термічні, електричні, електромагнітні, хімічні, біологічні фактори);

- активно-пасивні - ті, що активізуються за рахунок енергії людини або стану обладнання (гострі нерухомі елементи, нерівні або з малим тертям поверхні тощо);

- пасивні - ті, що діють посередньо, побічно (корозія, недостатня міцність, підвищені навантаження).

При організації умов праці необхідно також враховувати дію на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів, які можуть призвести до травмування або погіршення стану здоров'я.

Шкідливі й небезпечні фактори поділяються на чотири групи:

- фізичні (рухомі машини й механізми, падаючі предмети, коливання температури, підвищення шуму, вібрація, випромінювання, електричний струм, гострі краї обладнання, робота на висоті тощо);

- хімічні (хімічні речовини);

- біологічні (бактерії, віруси, гриби); психофізіологічні (фізичні навантаження і нервово-психічні перевантаження).

Аналіз показує, що основними причинами виробничого травматизму в галузі є такі:

- організаційні - відсутність або низька якість проведення інструктажу, порушення вимог охорони праці, відсутність контролю, невчасний ремонт або заміна несправного обладнання, незабезпечення санітарно-гігієнічних вимог тощо;

- технічні - невідповідність вимогам охорони праці або несправність виробничого обладнання, інструмента та засобів захисту;

- психофізіологічні - помилкові дії внаслідок втоми працюючих, монотонність праці, хвороби, необережність. Звідси впливає, що першочерговими напрямками профілактики виробничого травматизму в галузі є:

- аналіз причин травматизму;

- визначення найбільш травмонебезпечних ділянок та робочих місць і встановлення за ними постійного контролю;

- забезпечення високої дисципліни праці, шляхом призначення відповідних працівників відповідальними за стан охорони праці на всіх рівнях управління галуззю;

- впровадження автоматизованої системи управління охороною праці в галузі;

- підвищення рівнів навчання, атестації, інструктажів згідно з розробленим положенням про навчання працівників охорони праці в галузі;

- виконання комплексних заходів усіх структурних підрозділів щодо досягнення встановлених норм безпеки, гігієни праці та виробничого середовища, підвищення рівня охорони праці, запобігання випадкам виробничого травматизму, професійних захворювань і аварій.

Для зменшення втомленості і створення комфортних умов праці необхідно організувати:

- раціональний режим праці і відпочинку (тривалість робочого дня, вихідні дні, обідні перерви, технічна перерва, відпустка);
- кабінети професійної діагностики, де здійснюється перевірка працівників на відповідність їх фізіологічних, психологічних і антропометричних показників характеру робіт;
- періодичні медогляди;
- естетику виробництва; робочі місця, обладнання, інструменти;
- нормальний психологічний клімат. Недотримання вищезазначених вимог або порушення їх призводять до травматизму.

Захист від ураження електричним струмом

Аналіз травматизму свідчить, що більше половини електротравм спостерігаються при дотику до струмоведучих частин обладнання. Застосування тільки захисних технічних засобів не може створити умови повної безпеки при монтажі, експлуатації та ремонті обладнання. Це можливо лише тоді, коли до цих засобів додаються організаційні засоби (інструкція, навчання, перевірка знань).

Усі захисні засоби можна умовно поділити на дві групи.

Перша група забезпечує захист від ураження електричним струмом працівників у випадку дотику до струмоведучих частин: контроль за станом ізоляції, блокування й захисні огороження, оптимальне розташування обладнання, сигналізація, маркування, попереджувальні плакати, захист від

переходу високої напруги до низької, застосування малих напруг 12; 36; 42 В, застосування індивідуальних захисних засобів.

Друга група забезпечує захист від ураження електричним струмом при дотику до корпусів електроустановок у випадку пробою ізоляції: захисне заземлення, занулення, захисне вимкнення, подвійна ізоляція, застосування розділювальних трансформаторів.

Електроізоляція струмоведучих частин. Фізична суть ізоляції як захисного заходу полягає в обмеженні струму в тілі людини до безпечної величини. Як правило, електротехнічне обладнання має робочу ізоляцію, яка повинна

витримувати граничнодопустимі механічні, електричні й теплові навантаження. Для запобігання пошкодження ізоляції необхідно не тільки в процесі експлуатації, але й при введенні і ремонті електрообладнання проводити її перевірку. На підприємствах зв'язку проводиться замірювання ізоляції електродвигунів, трансформаторів, масляних вимикачів, роз'єднувачів, комплексних розподільних пристроїв, конденсаторних установок, вторинних мереж, електропроводки до 1000 В, акумуляторних батарей, заземлюючих пристроїв, кабельних ліній.

Основними приладами вимірювання в установках до 1000 В є: в мережах змінного струму - мегометри, в мережах постійного струму - вольтметри. Для постійного контролю ізоляції використовують прилади захисного вимкнення, реле вимикання, прилади контролю ізоляції.

Огородження, розміщення на недоступній висоті, блокування, сигналізація безпеки і маркування відносяться до методів зменшення небезпечних факторів. Захисні огороження мають бути стійкими, як суцільними, так і сітчастими, у вигляді ящиків, шаф і закриватися на замок. Постійні (суцільні) огороження застосовують на електротехнічному обладнанні, а сітчасті - в генераторних.

Для захисту від дотику струмоведучі частини розміщуються на недоступній висоті, всередині приміщення 3,5 м, назовні - 6 м.

Блокування є надійним і ефективним засобом захисту від дотику й застосовується при роботі з підвищеною небезпекою: електроустановки радіопідприємств, радіолінійних станцій, телецентрів, підприємств проводового зв'язку, радіо- і телевізійних передавачах. Системи блокування мають бути побудовані за принципом самоконтролю, тобто в нормальному стані схема повинна перебувати під струмом. Про порушення в схемі свідчать датчики, які працюють на розрив мережі, тобто установка автоматично вимикається.

Радіотехнічні пристрої з напругою вищою за 350 В, які не мають дистанційного управління, можуть мати одне електричне блокування з блок-контактами, що безпосередньо розривають мережу первинної обмотки анодного трансформатора. На радіопередавальних станціях живлення блокування здійснюється від загальних шин передавача через окремий ізолюючий трансформатор, до якого заборонено під'єднувати інших споживачів, переважно напругою 110 В. За принципом дії блокування поділяються на електричне, механічне, комбіноване.

Електроблокування. Здійснюється розривання електричної мережі спеціальними датчиками, які встановлені на огороженнях, кожухах. Блокконтакти під'єднуються до кола живлення або керування пускової апаратури - магнітного пускача. У трифазній мережі блокування ставиться в кожній фазі напруги, а при однофазному живленні - у кожному проводі живлення. Струми, які проходять через блокувальні контакти, не повинні перевищувати 100 А. Електроблокування легко реалізується. Воно чутливе, надійне, малогабаритне, здійснює самоконтроль, але легше розблоковується, бо залежить від стану електросхеми. Тому обладнання підвищеної потужності в установках з напругою вищою за 1000 В повинно мати два види блокування: електричне і механічне.

Механічне блокування застосовується в рубильниках, пускачах, автоматизованих вимикачах і при цьому подача напруги можлива тільки при закритому замку або заціпці, які механічно зв'язані з вимикачем. Механічне блокування застосовують в однокорпусних потужних електро- і радіоустановках зі струмами навантаження вищими за 100 А.

Для зняття залишкових зарядів при блокуванні встановлюються додаткові заземлювачі, які заземлюють від'єднані струмоведучі частини одночасно з дією блокувальних контактів: електромагнітні замикачі й розрядні опори.

Зняття залишкових зарядів повинно застосовуватись в установках з напругою вищою за 250 В, в яких існують:

- фільтри джерел живлення;
- лінії, що формуються штучно;
- накопичувальні ємності.

Сигналізація не є засобом безпосереднього захисту, але вона звертає увагу, дозволяє своєчасно застосувати засоби безпеки або попередити неправильні дії персоналу (світлова, звукова, приладна).

Існують такі види сигналізації:

- сигналізація положення, коли подана або, навпаки, відсутня напруга;
- оперативна (вказує на послідовність виконання робіт);
- попереджувальна (повідомляє про перебої в роботі);
- аварійна;
- вказівна.

Як пристрої сигналізації застосовуються контрольно-вимірювальні прилади, реле, звукові зумери, дзвінки, сирени, різнокольорові лампочки (для установок з напругою вищою за 250 В - червоні), датчики та регулятори температури, тиску.

Маркування (попереджувальні написи, розмічування, фарбування) окремих частин обладнання має велике значення для забезпечення безпеки праці. Як правило, розподільні пристрої й щитки, кабелі і вводи повинні маркуватись.

Особливе значення має маркування в електротехнічних установках радіопідприємств і телецентрів, де існує велика кількість електромереж із різними напругами на струмах різного роду (змінний, постійний). Для розпізнавання фаз шини змінного струму при вертикальному розташуванні фарбуються: верхня фаза "А" - у жовтий колір, середня фаза "В" - у зелений, нижня фаза "С" - у червоний; при горизонтальному розташуванні шин у жовтий колір фарбується найвіддаленіша від персоналу фаза "А", у зелений - середня "В" і в червоний - найближча до персоналу фаза "С". Нульові типи фарбуються в білий колір при ізолюваній нейтралі, в чорний - при заземленій нейтралі.

При постійному струмові плюсова шина - червона, мінусова - синя, заземлювальна траса - чорного кольору.

При напрузі 8-12 В і при опорі тіла людини 1 кОм струм, який проходить через людину, не перевищує 1-1,5 мА, що безпечно для людини. Тому для виробничої мети в приміщеннях із підвищеною небезпечкою для переносного електроінструменту застосовується напруга 42 В; в особливо небезпечних приміщеннях 36 В; у переносних електросвітільниках - 12 В.

Джерелом малої напруги найчастіше є знижувальні трансформатори. Застосування автотрансформаторів заборонено тому, що мережа низької напруги в цьому випадку виявляється електрично зв'язаною з мережею високої напруги, що в знижувальних трансформаторах буває тільки при пошкодженні ізоляції між обмотками. У мережах трифазного струму напругою вищою за 1000 В з ізолюваною нейтраллю захист від можливого переходу напруги з високовольтною на низьковольтну обмотку здійснюється за допомогою пробивного запобіжника, який встановлений у нейтралі або фазі з боку нижчої напруги в режимі з ізолюваною нейтраллю мережі. З напругою більшою від 1000 В і заземленою нейтраллю мережі з напругою до 1000 В необхідне заземлення вторинної обмотки.