

**Міністерство освіти і науки України**  
**Чернівецький національний університет**  
**імені Юрія Федьковича**

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

**Кафедра електроніки і енергетики**

**Властивості плівок  $Mn_2O_3$  для фотоелектричних**  
**перетворювачів енергії**

**Дипломна робота**

**Рівень вищої освіти - перший (бакалавр)**

Виконав:

студент 4 курсу, групи 433  
спеціальності 141–“Електроенергетика,  
електротехніка та електромеханіка  
(назва спеціальності)

Білий Віталій Дмитрович

(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

У кваліфікаційній роботі приводяться результати із досліджень оптимального режиму отримання методом спреї-піролізу напівпровідникових плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  електронної провідності та високим питомим опором і якісною адгезією на підкладаках скла і склокераміки. Описано одержання плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  з водного розчину солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при нагріванні підкладок до  $T_S = 350$  °С. Плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  мають коефіцієнт пропускання  $T \approx 30 \div 35$  %. Оптичне значення ширини забороненої зони  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  становить  $E_g = 2.21$  eV.

**Ключові слова:** спреї-піроліз, тонка плівка, коефіцієнт поглинання, питомий опір.

## Annotation

The qualification paper presents the results of the optimal mode of research using the spray-pyrolysis method of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  semiconductors with electronic conductivity and high resistivity and high-quality adhesion on glass and glass-ceramic substrates. The preparation of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  films from an aqueous solution of the  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  salt when the substrates are heated to  $T_S = 350$  oC is described.  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  films have a transmission coefficient  $T \approx 30 \div 35\%$ . The optical value of the band gap of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  is  $E_g = 2.21$  eV.

**Key words:** spray pyrolysis, thin film, absorption coefficient, resistivity.

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

\_\_\_\_\_  
(підпис) В.Д. Білий

## ЗМІСТ

Вступ.....	4
<b>Розділ I. Методи одержання, фізичні властивості і застосування плівок <math>Mn_2O_3</math> .....</b>	<b>5</b>
1.1. Осадження тонких плівок методом спреї-піролізу.....	5
1.2. Фазові модифікації плівок $Mn_2O_3$ .....	13
1.3. Вплив відпалу на структурні та оптичні властивості тонких плівок $Mn_2O_3$ виготовлених хімічним спреї-піролізом .....	18
1.4. Гетероструктури з використанням плівок $Mn_2O_3$ .....	22
1.5. Використання плівок $Mn_2O_3$ і якості газових сенсорів .....	31
<b>Розділ II. Експериментальні результати та їх обговорення .....</b>	<b>35</b>
2.1. Виготовлення тонких плівок $Mn_2O_3$ методом спреї-піролізу .....	35
2.2. Оптичні коефіцієнти пропускання і поглинання тонких плівок $Mn_2O_3$ , виготовлених спреї-піролізом .....	38
2.3. Температурна залежність електроопору тонких плівок $Mn_2O_3$ , виготовлених спреї-піролізом .....	40
<b>Висновки.....</b>	<b>46</b>
<b>Список літератури.....</b>	<b>47</b>
<b>Додаток: Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях .....</b>	<b>49</b>

## Вступ

Оксид марганцю переважно перебуває у фазі біксбіту  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Однак може бути у різних кристалічних фазах: орторомбічній фазі –  $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , фазі перовскіту –  $\zeta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , фазі тетрагональній  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , у фазы корунда  $\varepsilon\text{-Mn}_2\text{O}_3$  [1]. До найстабільнішої відноситься кубічна фаза отриманого біксбіту  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Ця фаза зберігає властивості для широкого діапазону температур (аж до  $\sim 1200$  K) і високих тисків (до близько 27 GPa) [1]. Оксид марганцю  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  є розповсюдженим, економічно вигідним і нетоксичним. Оксид марганцю  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  цікавий через широкий спектр застосувань: у хімічній аналітиці, магнітних пристроях і пристроях зберігання та перетворення енергії [2]. Напівпровідникові оригінальні властивості, якими володіють тонкі плівки оксиду марганцю дозволяють застосовувати матеріал для виготовлення фотокаталізаторів [3] гетеропереходів із  $\text{CuO}_x$  [4], гетероструктур  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$  [5], газових сенсорів [6].

Тонкі плівки біксбіту  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  мають ширину забороненої зони у діапазоні  $E_g \approx 2.01 - 2.4$  eV. [7,8]. Вони придатні для фронтального шару при виготовленні гетеропереходів з іншими напівпровідниками, які ефективно поглинають світло. Така конструкція фотоперетворювачів є найкращою. [9].

Тонкі напівпровідникові плівки оксиду  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  виготовляють методом спреї-піролізу [8,10], гідротермальним методом [11], методом реакцій у твердій фазі  $\text{MnO}_2$  при нагрівні [12], методом електроосадження [13], золь-гель технологіями [14]. Серед них спреї-піроліз виділяється нескладним обладнанням і зручною зміною режимів нанесення плівок  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

У кваліфікаційній роботі приводяться результати із досліджень режиму отримання методом спреї-піролізу напівпровідникових плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  та дослідження їх оптичних і електричних властивостей.

## **Розділ I. Методи одержання, фізичні властивості і застосування плівок**

### **Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **1.1 Осадження тонких плівок методом спреї-піролізу**

Застосування тонких плівок у сучасній технології широко поширене. Методи, що використовуються для нанесення тонких плівок, можна розділити на дві групи залежно від характеру процесу нанесення, а саме фізичні або хімічні.

До фізичних методів відносять фізичне відкладання парів (PVD), лазерну абляцію, епітаксію молекулярного пучка та розпилення. Хімічні методи включають методи нанесення в газовій фазі та розчинні техніки.

Методи в газовій фазі - це хімічне відкладання парів (CVD) та епітаксія атомарного шару (ALE), тоді як розпилення піролізу, сол-гель, спінні та занурення використовують попередні розчини.

Розпилення піролізу - це техніка обробки, яка вивчається в дослідженнях для підготовки тонких і товстих плівок, керамічних покриттів та порошків. У відміну від багатьох інших технік нанесення плівок, розпилення піролізу представляє дуже простий і відносно економічний спосіб обробки (особливо щодо витрат на обладнання). Воно пропонує надзвичайно простий метод підготовки плівок будь-якого складу. Розпилення піролізу не потребує високоякісних підложок або хімічних речовин. Метод був використаний для нанесення щільних плівок, пористих плівок та для виробництва порошків. Навіть багатошарові плівки можуть бути легко підготовлені за допомогою цієї універсальної техніки. Розпилення піролізу використовувалося протягом кількох десятиліть у скляній промисловості та в виробництві сонячних елементів.

Типове обладнання для розпилення піролізу складається з атомізатора, попереднього розчину, підложки з обігрівачем та контролера температури. Зазвичай в розпиленні піролізу використовуються наступні атомізатори:

повітряний потік (рідина виставлена потоку повітря), ультразвуковий (ультразвукові частоти виробляють короткі довжини хвиль, необхідні для дрібного розпилення) та електростатичний (рідина виставлена високому електричному полю).

Були опубліковані різноманітні огляди, що стосуються технік розпилення піролізу. Муні та Раддинг розглянули метод розпилення піролізу, властивості нанесених плівок в зв'язку з умовами, конкретні плівки (особливо CdS) та застосування пристроїв. Томар та Гарсія обговорили підготовку та властивості розпилені плівки, а також їх застосування в сонячних елементах, антирефлексійних покриттях та газових сенсорах. Альбін та Рісбуд представили огляд обладнання, параметрів обробки та оптоелектронних матеріалів, нанесених за допомогою техніки розпилення піролізу. Памплін опублікував огляд розпилення матеріалів сонячних елементів, а також бібліографію посилань на техніку розпилення піролізу. Недавно тонкі металоксидні та халькогенідні плівки, нанесені розпиленням піролізу та різними техніками атомізації, були розглянуті Патілом. Бохак та Гауклер обговорили механізм хімічного розпилення нанесення та представили деякі приклади розпилення плівок YSZ.

Нанесення тонких плівок за допомогою техніки розпилення піролізу включає розпилення розчину металевої солі на нагріту підложку (Рис. 1.1).

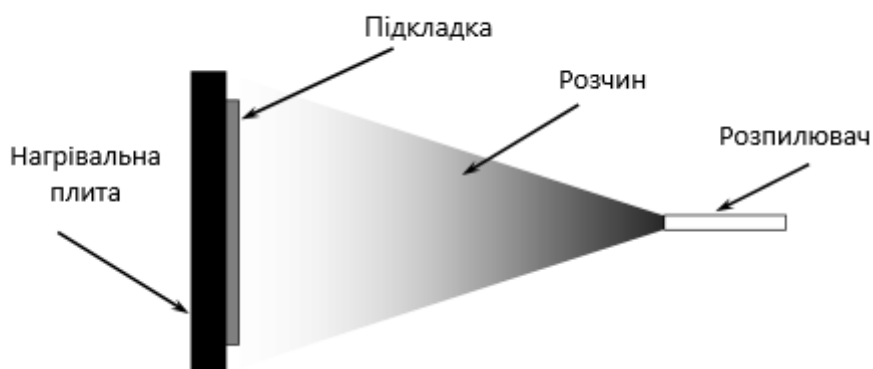


Рис.1.1 Принципова схема розпилювального піролізного обладнання.

Краплі впливають на поверхню підложки, розповсюджуються в структуру у формі диска і піддаються термічному розкладанню. Форма та розмір диска залежать від імпульсу та об'єму краплі, а також температури підложки. Отже, плівка зазвичай складається з перекриваючихся дисків металевої солі, які перетворюються на оксиди на нагрітій підложці.

Властивості нанесених плівок можуть бути різноманітні та, таким чином, контролюватися зміною температури нанесення, наприклад, це впливає на оптичні та електричні властивості плівок цинкового оксиду. Плівки з найнижчою електричною опором були відкладені за допомогою водного розчину ацетату цинку при  $490^{\circ}\text{C}$ , що призвело до поліпшення кристалічності, тоді як плівки, приготовані при  $420$  і  $490^{\circ}\text{C}$ , показали високий пропускний коефіцієнт (90–95%) у видимому діапазоні. Це було приписано зменшенню товщини плівки та збільшенню структурної однорідності. Фізичні властивості плівок індієвого оксиду, доповненого фтором, досліджувалися з урахуванням температури нанесення, концентрації допанту, швидкості повітряного потоку та товщини плівки. Виявлено, що температура нанесення має помітний вплив на структуру плівок. Ступінь переважної

(4 0 0) орієнтації збільшується зі збільшенням товщини плівки. Тонкі плівки стабілізованого ітрієм і тербієм були відкладені за допомогою електростатичного розпилення. Поверхнева морфологія контролювалася шляхом зміни параметрів нанесення та складу розчину. Зі збільшенням температури нанесення морфологія плівки змінювалася від щільної до високо пористої структури.

Попередниковий розчин є другою важливою змінною процесу. Розчинник, тип солі, концентрація солі та добавки впливають на фізичні та хімічні властивості попередника. Отже, структура та властивості нанесеної плівки можуть бути налаштовані зміною складу попередника.

Чен та ін. показали, що морфологія тонких плівок може значно змінюватися за допомогою добавок до попередникових розчинів. Структура нанесеної плівки  $\text{TiO}_2$  змінювалася від тріщин до безтріщинної ретикуляції після додавання оцтової кислоти до попередникового розчину. Зміна морфології була приписана модифікації хімії попередникового розчину. Пористі плівки  $\text{SnO}_2$  та  $\text{SnO}_2\text{-Mn}_2\text{O}_3$  були приготовлені за допомогою техніки електростатичного розпилення. Ці плівки були використані в гідрогенових сенсорах типу Тагучі. Розмір зерен пористих плівок коливався від 1 до 10 мкм. Було спостережено, що розмір зерен збільшується зі збільшенням концентрації попередника в етанольному розчиннику.

Розпилення рідини вивчалось протягом багатьох років. Ключовою є розуміння основного процесу розпилення пристроєм розпилення, що використовується. Особливо важливо знати, який тип атомізатора найкраще підходить для якоїсь конкретної задачі та як впливає на його роботу варіація властивостей рідини та робочих умов. В техніках розпилення піролізу зазвичай використовують аеродинамічні, ультразвукові та електростатичні атомізатори.

У порівнянні з іншими методиками розпилення, методика електростатичного розпилення використовувалася лише недавно для нанесення тонких плівок, тоді як атомізація рідин за допомогою електричного поля досліджувалася протягом багатьох років. Дослідження електростатичного розпилення розпочалося зі студії Рейлі на стабільність ізольованої зарядженої краплі. Електростатичне розпилення рідин було вперше описано Зелені.

Було досліджено вплив сил, які визначають траєкторію крапель та їх випаровування, і була запропонована модель росту плівки. Були враховані гравітаційні, електричні, термофоретичні та сили Стокса. Термофоретична сила відштовхує краплі від гарячої поверхні, оскільки молекули газу з більш гарячого боку краплі відбиваються з більшою кінетичною енергією, ніж ті,



що з менш гарячого боку. Наприклад, при температурі поверхні  $350^{\circ}\text{C}$  і тепловому градієнті  $500^{\circ}\text{C}/\text{см}$  було розраховано, що термофоретична сила дорівнює гравітаційній силі для краплі діаметром 2 мкм. Термофоретичні сили утримують більшість крапель подалі від поверхні в не електростатичному процесі розпилення. Однак більшість аерозолей містять багато крапель значно більших за 2 мкм. З цього випливає, що автори переоцінили роль термофоретичних сил. Крім того, висновок був зроблений, що плівка росте від пари крапель, які проходять дуже близько до гарячої підложки у спосіб хімічного парового відкладання, а краплі, які потрапляють на підложку, утворюють порошкове відкладення. Рис. 1.2.

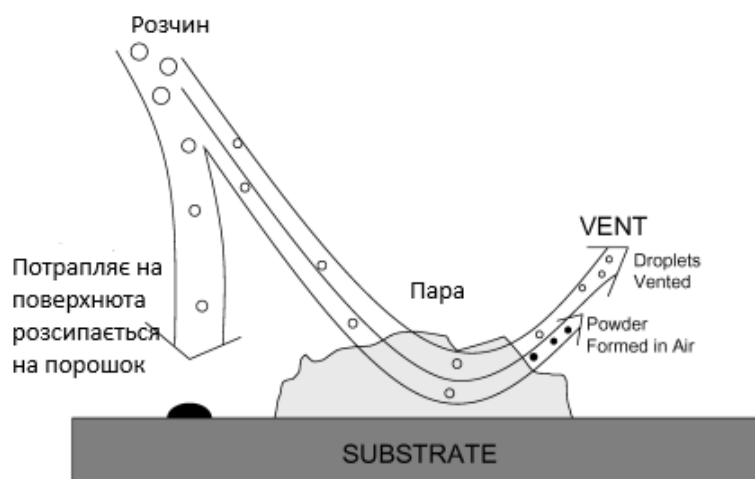


Рис. 1.2. Шлях проходження аерозолу

Однак автори не врахували розповсюдження крапель на підложці, яке більш значно сприяє росту плівки. У процесі розпилення піролізу бажано, щоб більшість крапель потрапляли на підложку та розповсюджувалися.

Було описано процеси транспорту в коронній спреї-піролізі. Тут краплі потрапляють у коронний розряд і транспортуються в електричному полі до підложки. Були враховані такі сили, як гравітаційна, стоксівська, термофоретична, електрична та діелектрична. Автор розрахував, що лише краплі з радіусом більшим за 5 мкм сприятимуть утворенню плівки при температурі підложки  $430^{\circ}\text{C}$ . Це значення залежить від складу розчину,

прикладеної напруги та температури відкладання. Розчинник повністю випаровується в менших краплях, що призводить до утворення порошку. Однак автори не врахували утворення порожнистих частинок під час транспортування. Аерозольні краплі досвідчують випаровування розчинника під час транспортування до підложки. Це призводить до зменшення розміру краплі та розвитку градієнту концентрації всередині краплі. Прекурсор осідає на поверхні краплі, коли поверхнева концентрація перевищує межу розчинності. Осадження відбувається через швидке випаровування розчинника та повільну дифузію розчинника. Це призводить до утворення пористої корки та подальшого утворення порожнистих частинок, які не бажані, оскільки збільшують шорсткість плівки.

Розробили модель, що описує випаровування розчинних крапель перед утворенням твердої корки. Були враховані перенос маси, кількості руху, температури за межами та навколо краплі, а також ефекти осадження прекурсора. Взаємодії між краплями були ігноровані. Спостерігалися швидкі збільшення температури краплі на початку випаровування та в момент початку осадження прекурсора на поверхні краплі. Цей зріст температури був зумовлений теплом, що виникає внаслідок осадження. На початку цього процесу швидкість випаровування дуже швидко досягає максимуму, потім зменшується до того моменту, коли відбувається осадження. Ця швидкість знову прискорюється одночасно з температурою краплі, коли починається осадження. Збільшення температури газу призводить до більшого градієнту концентрації всередині краплі. Виявлено, що вплив вологості навколишнього газу є незначним. Ленггору та інші досліджували виробництво порошку методом спреї-піролізу за допомогою аерозольного реактора з температурним градієнтом. Вони представили результати обчислень щодо швидкості випаровування та зміни концентрації прекурсора всередині крапель. Прогнозовані числові результати симуляції були в хорошій узгодженості з експериментальними результатами. Симуляції показали, що

тверді частки можуть утворюватися, коли температура реактора низька і стала або розподілена неоднорідно, коли концентрація розчину прекурсора висока і коли швидкість потоку носійного газу низька. Небажані порожнисті частки утворюються, коли краплі великі, а концентрація числа крапель низька. Менші краплі утворюють тверді частки, оскільки відстань дифузії розчинника коротша, що призводить до більш однорідного розподілу концентрації всередині краплі. Збільшення кількості крапель призводить до більшої концентрації розчинника в паровій фазі. Внаслідок цього швидкість випаровування зменшується і осадження затримується. Тому збільшення кількості крапель зменшує ймовірність утворення порожнистих часток.

Вчені запропонували наступні процеси, які відбуваються зі збільшенням температури підложки. У найнижчому режимі температури (процес А) крапля розбризкується на поверхню підложки та розкладається. При вищих температурах (процес В) розчинник повністю випаровується під час польоту краплі, і сухий осадок вдаряється у підложку, де відбувається розклад. При ще вищих температурах (процес С) розчинник також випаровується до того, як крапля дістанеться до підложки. Потім тверде відкладення розплавляється та випаровується без розкладу, і пара дифундує до підложки, щоб пройти процес CVD. найвищі температури (процес D) прекурсор випаровується до досягнення підложкою, і відповідно тверді частинки формуються після хімічної реакції у фазі пари. Вважається, що процеси А та D призводять до грубих або неадгезивних плівок. Адгезійні плівки були отримані за допомогою CVD за низьких температур (процес С). Однак тип А або В дозволяє формування високоякісних адгезивних плівок також. Крім того, процес С може рідко відбуватися в більшості випадків спреї-піролізних відкладань, оскільки або температура відкладання занадто низька для випаровування прекурсора, або сіль прекурсора розкладається без плавлення та випаровування.

Модель відкладання для так званого процесу пароспрямованого відкладання за допомогою електростатичного розпилення. Ця техніка також відома як електростатичне розпилення. Розчин прекурсора атомізується за допомогою електричного поля. Пористі та аморфні плівки CdS отримували при температурі нижче 300°C (процес I). При високих температурах підложки (вище 450°C) утворюються порошкоподібні плівки через випаровування та розклад прекурсора перед досягненням підложки (процес III). При проміжних температурах (300–450°C) можуть відбуватися обидва процеси. Автори вважають, що при оптимальній температурі розчинник випаровується близько до підложки, а прекурсор випаровується близько до підложки та адсорбується на поверхню, а потім розкладається, щоб утворити щільну плівку з хорошою адгезією (процес II). Знову це відповідало б гетерогенній реакції CVD. Було оцінено, що оптимальна температура лежить між 400°C і 450°C. Наявність великих частинок на поверхні було призначено дуже великим краплям, які можуть не розкладатися через шлях процесу CVD, коли вони дістаються до підложки.

Розклад солі відіграє важливу роль у техніці спреї-піролізу. Стрікманс та ін. досліджували розклад ацетилациклонату магнію ( $\text{Mg}(\text{acac})_2$ ), і була запропонована наступна модель. Після плавлення при 265°C,  $\text{Mg}(\text{acac})_2$  вже нестабільний. Молекула розщеплюється і утворює газовий органічний фрагмент ( $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) та рідку сполуку, що містить магній ( $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ). Газовий фрагмент розкладається на менші молекули. Сполука, що містить магній, повільно розкладається, щоб утворити MgO та органічні залишки. Виявлено вищий втрату маси, ніж теоретично передбачено для утворення MgO з  $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$  між 290 та 600°C. Це свідчить про те, що рідка фаза  $\text{MgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$  частково випаровується. Гладкі плівки були відкладені в діапазоні температур 350–420°C. Однак було спостережено деякі тріщини. Ацетилациклонат зірконію ( $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ) часто використовується як прекурсор в спреї-відкладенні зірконієвих плівок. Мало інформації доступно в літературі

про розклад цієї солі. Ісмаїл вивчав реакції розкладу  $Zr(acac)_4$  у сухому азоті. Результати показали, що  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  повністю розкладається до  $ZrO_2$  при  $800^\circ C$ , через посередники  $Zr(CH_3COO)_2(C_5H_7O_2)_2$  при  $190^\circ C$ ,  $ZrO(CH_3COO)_2$  при  $340^\circ C$  та  $ZrOCO_3$  при  $450^\circ C$ . Ван ін. вивчали термічний розклад  $Zr(acac)_4$  на повітрі за допомогою термогравіметрії та інфрачервоного спектрометрії. Втрата маси відбувалася в трьох діапазонах температур: при  $110\text{--}187^\circ C$ ,  $187\text{--}245^\circ C$  та  $245\text{--}440^\circ C$ . ІЧ-спектр  $Zr(acac)_4$ , нагрітий до різних температур від кімнатної температури до  $450^\circ C$ , показав, що всі структури ацетилацетону розкладаються.

Часто для утворення щільних плівок припускають механізм CVD. Однак утворення плівок з нехтивих нітратів, низькі температури відкладання та краплі, спостереженні на поверхні плівки, суперечать процесу CVD. Мацузакі та ін. отримували плівки YSZ з використанням леткого октилату цирконію та октилату ітрію як прекурсорів при несподівано високих температурах підложки  $600\text{--}750^\circ C$ . Щоб вибрати механізм росту, вміст ітрію в плівці виміряли за допомогою флюоресцентного рентгенівського аналізу. Виміряли однаковий вміст ітрію в розчині прекурсора і у відкладеній плівці. Також не спостерігали температурної залежності вмісту ітрію в плівці. Ці два факти суперечать процесу CVD. Тиск парів октилатів ітрію та цирконію різний, тому в плівці та розчині очікуються різні вмісти ітрію. Оскільки тиск парів змінюється з температурою, також очікується температурна залежність вмісту ітрію в плівці. Оскільки цього не було, вони запропонували механізм відкладання без характеру CVD.

Спрей-піроліз - універсальна та ефективна техніка для відкладання плівок металоксидів. Якість та властивості плівок в значній мірі залежать від параметрів процесу. Найважливіший параметр - температура поверхні підкладки. Чим вища температура підкладки, тим більш шорсткі та пористі стають плівки. Якщо температури занадто низькі, плівки тріскаються.

Температура відкладання також впливає на кристалінність, текстуру та інші фізичні властивості відкладених плівок.

## 1.2. Фазові модифікації плівок $Mn_2O_3$

Складних оксидів манганіту на основі перовскіту відіграють особливу роль у науці та технології. Вони проявляють колосальну магніторезистивність та можуть бути використані як елементи пам'яті та резистивного перемикачання або як мультиферроїки. Структура перовскіту  $ABO_3$  має дві різні катіонні позиції: позиції В, які мають восьмигранну координацію з киснем, та кубооктаедрично координовані (часто сильно спотворені) позиції А.

Магнітні та транспортні властивості перовскітних манганітів в значній мірі визначаються взаємодіями  $MnOMn$  у перовскітній структурі, де  $MnO_6$  октаедри діляться кутом. Хоча катіони А не беруть участь у цих взаємодіях, вони контролюють ступінь окиснення  $Mn$  та створення катіонів на позиції А' відбувається за допомогою системи октаедрального нахилу  $a+a+a+$  (у нотації Глазера) з помітно великим значенням нахилу (наприклад, у  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  кут зв'язку  $TiO-Ti$  становить лише  $140,78^\circ$ ).

Для синтезу цього нового класу перовскітів ми досліджували фазову діаграму  $Mn_2O_3$  за високих тисків і високих температур (НР-НТ).  $Mn_2O_3$  було обрано з двох причин: по-перше, вже відомі перовскіти з катіонними позиціями, заповненими на  $7/8$  іонами  $Mn$  ( $AMn_3Mn_4O_{12}$ ). По-друге, катіони  $Mn$  проявляють високу гнучкість зарядних станів та координаційного середовища, тому в кінцевому підсумку можуть бути розташовані на позиції А у структурі перовскіту. Наприклад, катіон  $Mn^{2+}$  достатньо великий для позиції А, що підтверджено високотисним перовскітом  $MnVO_3$  з октаедричним нахилом  $a+bb$ .

Ми вивчили поведінку оксиду  $Mn^{III}$  за умов високого тиску і високих температур, обробляючи початковий чистий матеріал з біксбійтовою структурою у пристрої з багатьма громадянками і досліджуючи відновлені

геометрію зв'язків MnOMn. Складні явища, такі як упорядкування заряду та орбітальне упорядкування, часто супроводжують хімічні заміщення на позиції А.

Середовище кисню, придатне для таких перехідно-металевих зразки *ex situ*. Підігрів  $Mn_2O_3$  при помірних температурах (нижче приблизно 1150–850 К, залежно від тиску) і тисках від 10 до 22 ГПа не призвів до жодних перетворень (рис.1.3). Коли матеріал був нагрітий вище 1300–1600 К в тому ж самому діапазоні тиску, він самопо-знижувався до орторомбічної (група просторової симетрії  $Pbcm$ ) фази високого тиску  $Mn_3O_4$  (рис.1.3).

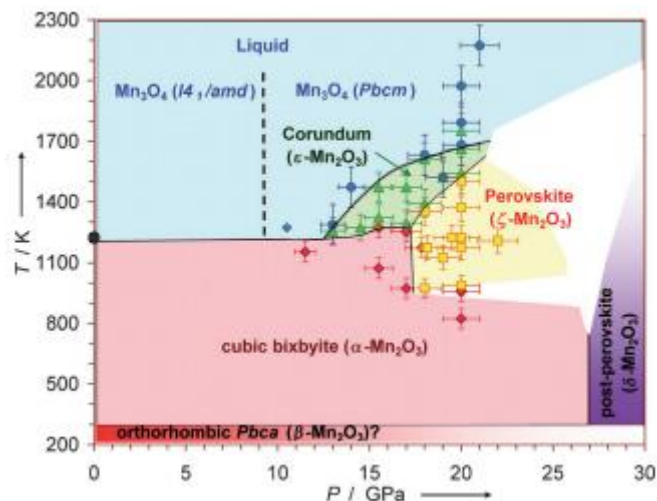


Рис. 1.3 Уявна фазова діаграма тиск-температура  $Mn_2O_3$

Синтез при проміжних температурах дозволив нам виготовити дві нові хімічно чисті фази  $Mn_2O_3$  ( $\epsilon$ - $Mn_2O_3$  і  $\zeta$ - $Mn_2O_3$  на рисунку 1.3). Кристалічні структури цих фаз були вирішені за допомогою високоякісних даних порошкової рентгенівської дифракції (XRD), зібраних на променевих лініях SNBL та ID31 в ESRF за умов амбієнту (див. Інформацію для підтримки). Нижня частина P-T діаграми (рис. 1.3) також потребує дослідження, але це виходить за межі обсягу поточної роботи.

Зараз відомо чотири модифікації  $Mn_2O_3$ , а саме, кубічна біксбіт  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  (група просторової симетрії  $Ia3$ ), стабільна за умов амбієнту, орторомбічно викривлене біксбіітоподібне  $\beta$ - $Mn_2O_3$  при низьких

температурах (група просторової симетрії  $Pbca$ ), спінеlepодібний  $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$  з тетрагональною симетрією (група просторової симетрії  $I41/amd$ ), і фазу типу  $\text{CaIrO}_3$   $\delta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (група просторової симетрії  $Cmcm$ ), синтезовану при тиску понад 28 ГПа (нестабільна при амб'єнтних умовах). Тому ми позначили дві нові синтезовані фази, які є метастабільними при амб'єнтних умовах, як  $\varepsilon\text{-Mn}_2\text{O}_3$  та  $\zeta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

Дифракційний візерунок  $\zeta\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (рис 1.4 а) відрізняється від будь-якого відомого оксиду марганцю.

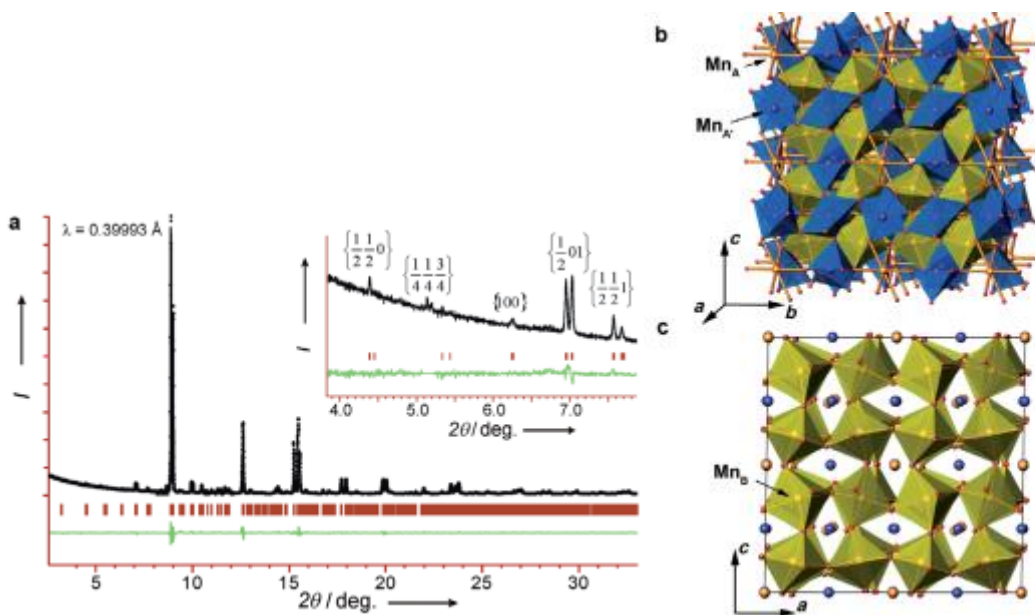


Рис.1.4. Кристалічна структура типу перовскіту  $\zeta\text{-Mn}_2\text{O}_3$

а) профіль уточнення Рітвельда; на вставці показано кутові сфери.

б) Кристалічна структура  $\zeta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

в) рамки октаєдрів  $\text{MnO}_6$  зі спільними кутами

Кооперативний нахил октаєдрів  $\text{MnO}_6$  створює спотворену квадратну планарну першу координаційну сферу для катіонів  $\text{MnA}'$  з  $d(\text{MnA}'\text{-O}) = 1.81\text{--}2.09$ . Друга координаційна сфера катіонів  $\text{MnA}'$  включає в себе від одного до двох атомів кисню, розташованих на значно більших відстанях 2.33–2.37, завершуючи координаційне середовище до спотвореної тетрагональної піраміди або октаєдра. Поворот та спотворення октаєдрів  $\text{MnBO}_6$  створюють спотворене октаєдричне середовище для катіонів  $\text{MnA}$  з  $\text{MnA-O}$



Відстані в діапазоні від 2,24 до 2,69 . Очевидно, що координування кисню, спотворене відповідно до ефекту Яна–Теллера, та середнє значення валентності за зв'язком (BVS) 3,1 свідчать про те, що позиції MnA переважно зайняті катіонами  $Mn^{3+}$ . Октаедричне середовище зі значно більшою валентністю BVS 3,4 для позицій MnB може відображати часткову заміну на  $Mn^{4+}$ . Позиції MnA мають значну недостатність зв'язків з середньою валентністю BVS 1,4, що вказує на часткову роздільну зарядову роздільну зарядову з  $Mn^{2+}$  катіонами в позиціях MnA та катіонами  $Mn^{4+}$  в позиціях MnB. Тому розподіл валентності у структурі перовскіту може бути наступним:  $Mn^{2+}(Mn^{3+})^{3-} (Mn^{3.25+})_4O_{12}$ . Електронно-енергетична втрата спектроскопії (EELS), поєднана з модельним підгоном, дозволяє вимірювати валентність катіонів Mn. Ми отримали чітко змішану ситуацію валентності з 14(2)%  $Mn^{2+}$ , 72(2)%  $Mn^{3+}$  та 13(4)%  $Mn^{4+}$ . Це підтверджує результат, отриманий за BVS. Середня валентність залишається  $3 +$  з точністю до вимірювань як очікувалося для стехіометричного  $Mn_2O_3$ .

Вище 200 К, магнітна схильність ( $c$ )  $z$ - $Mn_2O_3$  слідує закону Кюрі–Вайса  $c=C/(Tq)$  з ефективним магнітним моментом 5.5(1) мВ і температурою Кюрі–Вайса  $q = 320(5)$  К (Фігура S14). Від'ємне значення  $q$  підтверджує переважно антиферомагнітну природу  $z$ - $Mn_2O_3$ , тоді як ефективний момент перевищує значення лише обертових  $Mn^{3+}$  ( $S = 2, g = 2$ ). Комбінація катіонів  $Mn^{3+}$ , частково зменшених та частково окислених, з середньою окисною валентністю + III покаже схожий ефективний момент.

Чутливість до магніту та ймовірно вказує на антиферомагнітне упорядкування в  $z$ - $Mn_2O_3$ . Перехід при  $T_2$  проявляє слабку термальну гістерезис, яка є характерною для першопорядкового переходу зі значним структурним компонентом. Однак ми не змогли виявити цей перехід у даних синхротронного порошкового рентгенівського дифракції. Нижче  $T_3$  12 К, ми також спостерігали слабкий некомпенсований момент приблизно 0,05 мВ/Мн (Фігура S17). Його формування супроводжується згином у теплоємності

(додаток до Фігури 4) та ймовірно вказує на слабку нахилу спіну в загальному антиферромагнітному базовому стані. Отже,  $Mn_2O_3$  демонструє безпрецедентний приклад бінарного оксиду, який може утворювати складну спотворену структуру перовськіту. Сильне електронне зв'язування, пов'язане з короткими відстанями  $MnMn$  та ефективними шляхами взаємодії АОВ, допомагає задовольняти координаційні вподобання позицій типу А, А' та В. Оскільки позиція типу А, як правило, вимагає великого катіону, відповідні іони  $Mn$  частково знижуються для досягнення  $Mn^{2+}$  з більшим іонним радіусом  $IR = 0,93$  (аналогічна ситуація спостерігалася у сполуках  $(In_1xMnx)MnO_3$  та  $MnVO_3$ ). Іони на позиціях типу А' зберігають окисний стан + III ( $IR = 0,65$ ), щоб зберегти сильне спотворення за ефектом Яна–Теллера та чотиривалентну першу сферу координації.

Позиції типу В можуть вміщувати атоми  $Mn$  у різних окисних станах і частково приховувати окислені катіони  $Mn^{4+}$  ( $IR = 0,54$ ), які збалансовують зниження іонів  $Mn$  на позиції А.

Можна налаштовувати розподіл заряду шляхом заміщення кисню/фтору при низьких температурах та витончати ефекти колосального магнетосопротивлення, які вимагають дробної окисної валентності іонів  $Mn$ . Також можна уявити сполуки типу перовськіту з "зворотною" електронною структурою, в якій електронно активні катіони  $Mn$  знаходяться на позиції А, а електронно неактивні катіони — на позиціях В. Наприклад, заміна  $Mn^{4+}$  на ізовалентний  $Ti^{4+}$  на В-підсітці  $z-Mn_2O_3$  введе фероелектричні зміщення, поєднані з магнетизмом, який зумовлений залишковими іонами  $Mn$  на позиціях А та А'. Таким чином,  $z-Mn_2O_3$  може дозволити підготовку нових матеріалів, що стосуються мультифероїків. Нові класи перовськітових манганітів можна отримати безпосередньо з  $Mn_2O_3$  за відповідного вибору допантів, рівня допінгу та умов НР-НТ. Отримання таких манганітів при атмосферному тиску можливе за допомогою епітаксійного напруги в тонких

плівках, що вже проявили потенціал в стабілізації фаз перовськіту високого тиску.

### **1.3. Вплив відпалу на структурні та оптичні властивості тонких плівок $Mn_2O_3$ виготовлених хімічним спреєм-піролізом**

Оксид марганцю є перехідним металевим оксидом. Структури  $Mn_2O_3$  кубічна,  $Mn_3O_4$  тетрагональна, а  $MnO$  кубічна. З цих оксидів найстабільнішим є димарганцевий триоксид  $Mn_2O_3$ . Тонкі плівки марганцевих оксидів можуть бути використані в якості реактивних батарей, каталізаторів, електрохімічних конденсаторів, сенсорів та магнітоелектронних пристроїв. Різноманітні структурні, електронні та магнітні властивості марганцевих оксидів фундаментально впливають на різні умови окиснення та місця розташування іонів марганцю в одиниці комірки цих оксидів. Для виробництва тонких плівок марганцевих оксидів застосовуються різні процеси, такі як розпилення, випаровування електронним променем, відкладання пульсуючим лазером, епітаксія молекулярного пучка, електрохімічне відкладання, розпилення піролізом і сол-гель. Технологія розпилення піролізом має перевагу низької вартості, простоти використання, безпеки та відповідності для наукових досліджень. Деякі роботи повідомляють про вихід тонких плівок марганцевих оксидів методом розпилення піролізом та їхні оптичні та електричні властивості.

На рисунку 1.5. показана рентгенівська дифракція плівок  $Mn_2O_3$  до та після ангармонізації, всі піки є різкими, що свідчить про полікристалічну природу плівок, а позиції піків рентгенівської дифракції добре відповідають кубічній структурі з переважною орієнтацією (222), що відповідає карткам ASTM номер: 41-1442. Піки проявляють невелике збільшення інтенсивності зі зростанням температури.

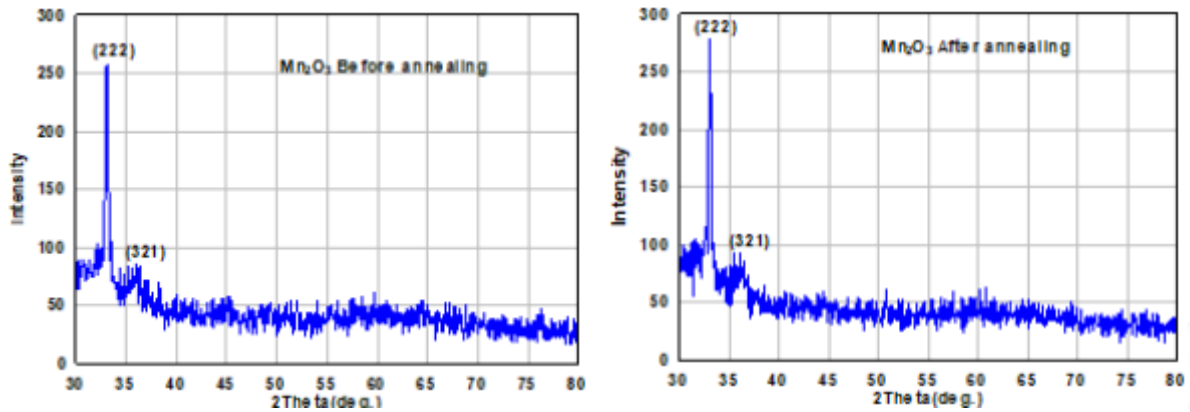


Рис. 1.5. Рентгенограми тонких плівок.

Досліджено оптичний спектр поглинання підготовлених плівок у діапазоні (300-900 нм) до та після ангармонізації, який показаний на рис. 1.6. Очевидно, що обидві плівки мають високу оптичну поглинаючу здатність у видимій області, яка поступово зменшується зі збільшенням довжини хвилі. Ми можемо помітити, що поглинання збільшується для ангармонізованої плівки і зсувається до довших довжин хвиль. Це може бути зумовлено створенням рівнів у зоні енергії зі збільшенням температури, що призводить до зміщення піку до менших енергій.

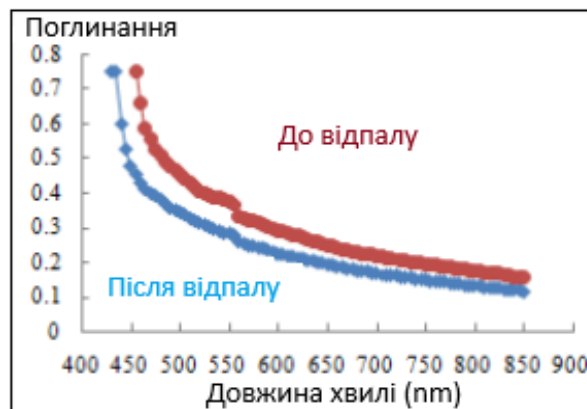


Рис.1.6. Спектр поглинання тонких плівок  $Mn_2O_3$

Значення прямої оптичної забороненої зони було знайдено 2,8 еВ для  $Mn_2O_3$  перед відпалом та 2,4 еВ після відпалу, а індириктна оптична заборонена зона була знайдена 2,4 еВ для плівки  $Mn_2O_3$  перед відпалом і 2,2 еВ для плівки  $Mn_2O_3$  після відпалу, що узгоджується з звітом, показаним на (рис.1.7). Процедура відпалу підвищує кристалічність та збільшує середній

розмір зерен, що призводить до зменшення дефектів, отже, енергія забороненої зони зменшується.

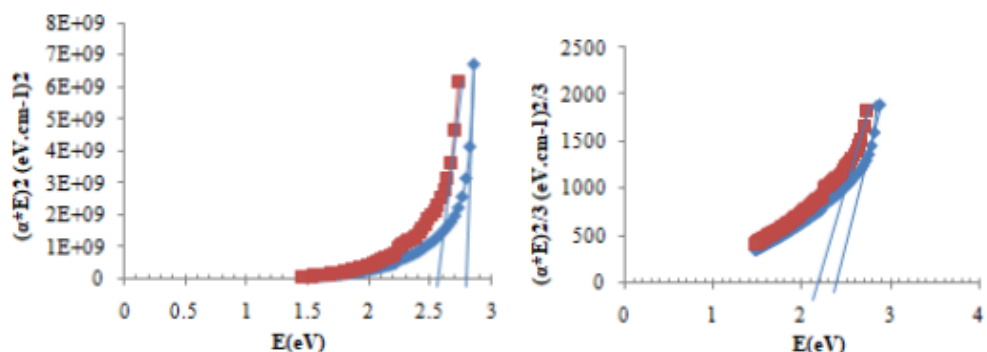


Рис. 1.7. Пряма та непряма заборонена зона оптичної енергії для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Ми можемо спостерігати з рис. 1.7, що коефіцієнт поглинання, зазвичай, зменшується зі збільшенням довжини хвилі для всіх плівок. Також його значення збільшується внаслідок операції відпалу. Це пов'язано з тією самою причиною, яка була вказана раніше у спектрі поглинання. Також ми вивчили спектр показника заломлення, як це можна побачити на рис. 1.9.

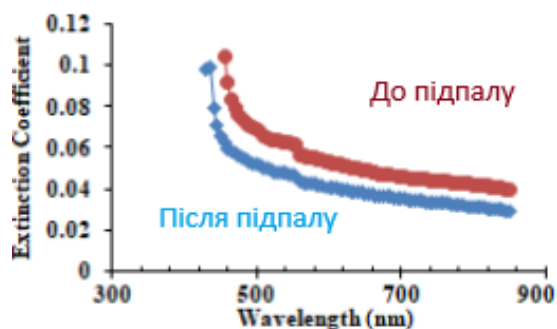


Рис. 1.8. Спектр коефіцієнта поглинання для тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

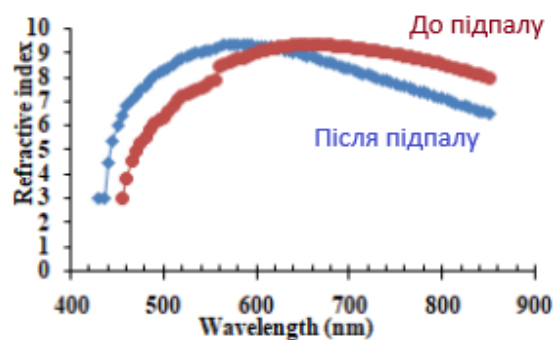


Рис. 1.9. Показник заломлення як спектр для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Тонкі плівки диманганату(III)  $Mn_2O_3$  з товщиною  $(600\pm 20)$  нм були отримані методом хімічного розпилення та аннеалізовані протягом однієї години при  $400^\circ C$ . Результати рентгенівської дифракції показали, що всі плівки мають полікристалічну природу з кубічною структурою, а бажане орієнтування спостерігалось вздовж площини (222) для всіх плівок. Поглинання для всіх підготовлених плівок зростає зі збільшенням довжини хвилі, і ширина забороненої зони зменшується зі збільшенням температури.

#### 1.4. Гетероструктури із застосуванням плівок $Mn_2O_3$

Марганцевий оксид  $Mn_2O_3$  відомий у наступних кристалічних модифікаціях: кубічний біксбит ( $\alpha$ - $Mn_2O_3$ ), орторомбічний ( $\beta$ - $Mn_2O_3$ ), перовскитовий ( $\zeta$ - $Mn_2O_3$ ), тетрагональний ( $\gamma$ - $Mn_2O_3$ ) та корундовий ( $\epsilon$ - $Mn_2O_3$ ) фази. У звичайних умовах, кубічна фаза біксбиту  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  є найстійкішою. Вона зберігає свої властивості в широкому діапазоні температур (до приблизно 1200 K) та тиску (до приблизно 27 ГПа). Сполука  $\alpha$ - $Mn_2O_3$  є поширеною, не токсичною та недорогою матеріалом. Вона привертає увагу своїм широким спектром застосувань у сферах енергетики та екології, наприклад, у хімічному аналізі, магнітних пристроях та пристроях для перетворення та зберігання енергії. Для виготовлення досліджених гетероструктур застосовували підкладки товщиною близько 1 мм, відрізані з кристалів  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  ( $x \leq 0,1$ ) з електронним типом провідності, які вирощувалися за допомогою вертикального методу Бріджмена. При температурі  $T = 295$  K підкладки мали електричну провідність  $\sigma = 1,4 \Omega^{-1}cm^{-1}$  і характеризувалися концентрацією вільних носіїв заряду  $n = 8,75 \times 10^{15} cm^{-3}$  та електронною рухливістю Холла  $\mu_H = 1000 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ .

Для створення аерозольного хмару над підкладками використовували 0,1 М розчин солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в дворазово дистильованій воді. В результаті піролізу солі при взаємодії з атмосферним киснем утворювалася плівка бінарного напівпровідникового сполуку  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  (біксбіт), що характеризується n-типом провідності, опором  $\rho \approx 107 \ \Omega \text{ см}$  при кімнатній температурі та шириною забороненої зони  $E_g \approx 2,12 \text{ eV}$ . Плівки n- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  мають високий опір, низький коефіцієнт дифузії електронів  $D_n = 5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ , та концентрацію носіїв заряду  $n = 1,1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

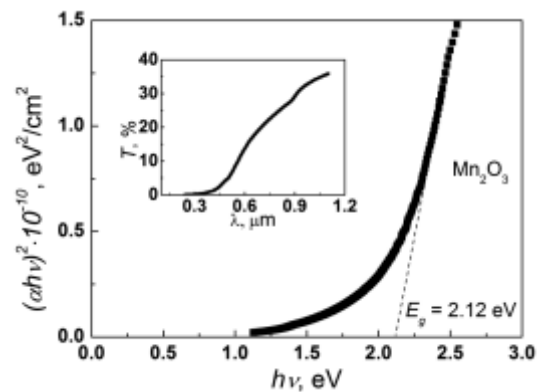


Рис. 1.10. Спектральні залежності пропускання світла (вставка) та коефіцієнтів поглинання для плівок  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ .

Плівки  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  були виміряні за допомогою спектрального установа SF-2000. Товщина плівок  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  визначалася за зсувом інтерференційних ліній на кроці плівка-підложка за допомогою мікроінтерферометра Linnik МП-4. Омичні контакти до низькоімпедансних кристалів n-CdZnTe були підготовлені паянням індію. Контакти до плівки n- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  були виготовлені за допомогою сріблястої провідної пасти. Темні та світлові струм-напруга (I-V) характеристики гетероструктур n- $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{n-CdZnTe}$  були виміряні на апаратно-програмному комплексі Arduino з використанням цифрового мультиметра Agilent 34410A і програмованого джерела живлення Siglent SPD3303X. Вимірювальний комплекс керувався, а результати дослідження передбачено оброблялися за допомогою комп'ютера в середовищі LabView та

за допомогою програмного забезпечення, створеного авторами. Ємність-напруга (C-V) характеристики гетероструктур були вивчені за допомогою LCR-метра BR2876.

Плівки  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$  з товщиною  $w = 0.5 \mu\text{m}$ , які були виготовлені за допомогою методу розпилення піролізу на скляних підложках з натрієво-кальцієвого скла, характеризувалися пропусканням світла

$T = 10 \div 35\%$  в інтервалі довжин хвиль  $\lambda = 0.6 \div 1 \mu\text{m}$  (див. вставку на рис.

1.10).

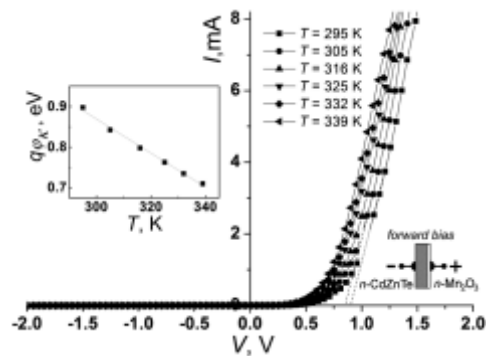


Рис. 1.11. ВАХ ізотипу  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  структури в інтервалі температур від  $T = 295 \text{ K}$  до  $T = 339 \text{ K}$  та (вставка) температурна залежність контакту різниці потенціалів  $q_{\text{фк}}$  [ $d(q_{\text{фк}})/dT = -4,2 \times 10^{-3} \text{ eV/K}$ ]

На основі спектральної залежності  $\alpha(h\nu)$  оптична ширина забороненої зони  $E_g$  у плівках  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  було визначено в рамках Таус/Davis–модель Мотта.

Дослідження характеристик I-V в інтервалі температур  $T = 295 \div 339 \text{ K}$  (рис. 1.11) дозволило нам виявити діодні властивості ізотипних гетероструктур  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ . Коефіцієнт прямого випрямлення при  $T = 295 \text{ K}$  становив близько  $8.75 \times 10^3$  при  $|V| = 1.5 \text{ V}$ . Пряме зміщення в гетероструктурі, при якому спостерігається різке зростання струму, відповідає напрузі зі зворотним знаком, за яким прикладено негативний потенціал до  $n\text{-CdZnTe}$ . Зворотні зміщення (негативний потенціал на плівці  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ) характеризуються незначними значеннями струму  $I_r < 3 \text{ мкА}$  у всьому інтервалі досліджених напруг. Шляхом екстраполяції прямолінійних відрізків характеристик I-V, зареєстрованих в режимі прямого зміщення, до



осі напруги, ми оцінили висоту  $q_{\text{фк}}$  потенційного бар'єру на гетероструктурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ .

Було встановлено, що величина  $q_{\text{фк}}$  лінійно зменшується від 0,9 еВ до 0,7 еВ, коли температура змінюється від  $T \approx 295$  К до  $T = 339$  К (див. вставку на рис. 1.11). Температурний коефіцієнт  $d(q_{\text{фк}})/dT = -4,2 \times 10^{-3}$  еВ/К знаходиться в межах, типових для гетероструктур на основі CdZnTe. Абсолютне значення цього коефіцієнта для гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  на порядок нижче, ніж температурний коефіцієнт ширини забороненої зони в базовому напівпровіднику  $n\text{-CdZnTe}$ ,  $dE_g/dT = -4,01 \times 10^{-4}$  еВ/К. Для аналізу електричних властивостей гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  було використано енергетичну діаграму реальної гетеропереходу, де враховувався вплив енергетичних станів на інтерфейсі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  (рис. 1.12, б). При побудові енергетичного профілю в реальній гетероструктурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ , яка добре узгоджується з експериментальними даними, було виявлено кілька відмінностей від енергетичної діаграми, що базується на моделі Андерсона і не враховує вплив поверхневих станів та можливість зміни енергетичних параметрів напівпровідника (електронної афінності  $\chi$ ) на поверхні (рис. 1.12, а).

Таким чином, під час побудови потрібної енергетичної діаграми ми припускали, що при низькій концентрації цинку, електронна афінність  $\chi(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) \approx \chi(\text{CdTe}) = 4,28$  еВ. Ширина забороненої зони в твердому розчині прийнята рівною  $E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = 1,53$  еВ [29, 30]. Значення електронної афінності  $\chi(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 4,45$  еВ було використано, і воно було визначено за допомогою методу Кельвіна для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , виготовлених за допомогою методу розпилення піролізом. Значення  $E_g(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 2,12$  еВ було обчислено з отриманих результатів оптичної поглинаності в плівках (рис. 1.10).

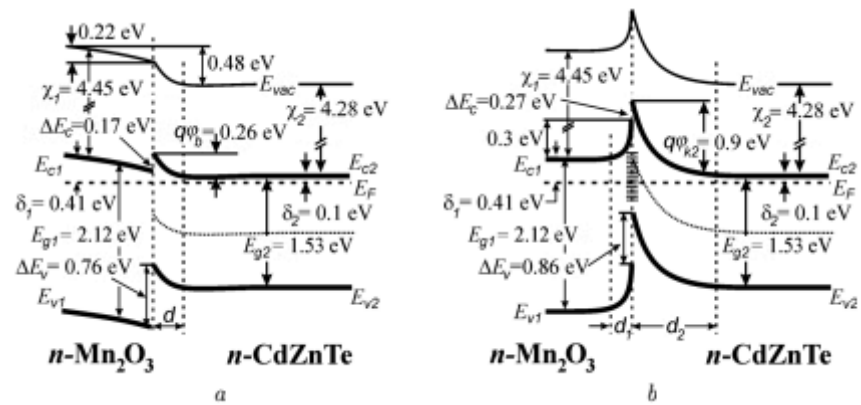


Рис. 1.12. Енергетичні діаграми гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  при  $T = 295\text{ K}$ : на основі моделі Андерсона (а) і для реального гетеропереходу з урахуванням вплив енергетичних станів у забороненій зоні на межі розділу напівпровідників (б)

Це означає, що на підставі таких припущень, плівка  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  з товщиною  $w = 0.5$  мкм у гетероструктурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  повністю збагачена електронами і повинна мати низький електричний опір. Внаслідок цього всю зовнішню напругу, застосовану до гетеропереходу, знижується в області вичерпання  $n\text{-CdZnTe}$ , і електричні властивості визначаються енергетичним бар'єром з висотою  $q\phi_b = 0.26$  еВ.

Врахування негативного заряду енергетичних станів у забороненій зоні на інтерфейсі між  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  та  $n\text{-CdZnTe}$  дозволило згадити експериментальні дані з енергетичними параметрами реального гетеропереходу. Електричне поле, створене негативним зарядом станів, призводить до додаткового згину енергетичної зони (порівняно з моделлю Андерсона) в бік вищих енергій біля інтерфейсу між матеріалами (рис. 1.12, б). Задовільне узгодження з експериментом досягається у випадку, коли енергія електронів на інтерфейсі гетеропереходу збільшується на 0,47 еВ за рахунок дії негативного заряду станів. У цьому випадку висота бар'єру на стороні  $n\text{-CdZnTe}$  дорівнює експериментальному значенню  $\phi_{k2} \approx 0,9$  еВ, в той час як на стороні  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  з'являється область дефіциту електронів з товщиною  $d_1$ , що відповідає висоті бар'єру  $\phi_{k1}$  приблизно 0,3 еВ.

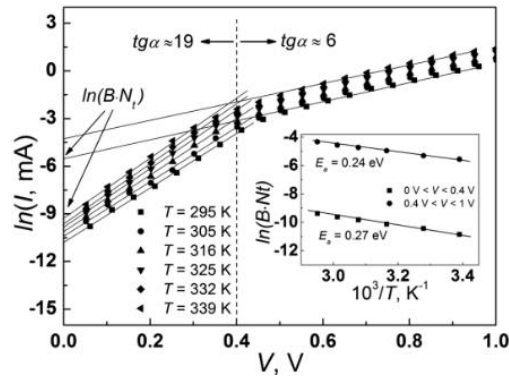


Рис. 1.13. Залежності  $\ln I$  від  $V$  при застосуванні прямих зміщень на гетероструктурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  для різних температури. Порядок визначення активації енергії тунельних струмів  $E_a$  зображено на вставці.

При побудові енергетичної діаграми для гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  було враховано вплив срібного контакту до плівки  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  на електричні властивості гетероструктури. Незважаючи на високий опір плівок  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , виготовлених за допомогою спреїрованого піролізу, використання срібних контактів (робоча функція електрону  $A(\text{Ag}) = 4,1$  eV) призводить до збагачення плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  [ $A(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 4,86$  eV] електронами і зменшення її опору. Аналогічні явища спостерігаються в гетероструктурах  $\text{ZnO:Al/CdS/CdZnTe}$  при збагаченні високоомних плівок їх буферного шару  $\text{CdS}$  електронами з прозорого провідного оксиду (TCO). Завдяки збагаченню основною кількістю носіїв заряду, бар'єр на стороні  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  має товщину  $d_1$ , що значно менше, ніж товщина плівки.

Для уточнення механізмів протікання прямого струму через енергетичний бар'єр в гетероструктурі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  було проведено характеристики  $I\text{-}V$ , побудовані в координатах  $\ln I$  проти  $V$  (див. рис. 1.13). Відповідні залежності є прямолінійними з кутом нахилу, незалежним від температури. Це типово для механізму тунельного потоку струму, описаного експоненціальною залежністю  $I \sim \exp(\alpha V)$ . Графік залежності  $\ln I\text{-}V$

(рис. 1.13) містить ділянки з різними нахилами:  $\tan \alpha \approx 19$  при напругах  $3kT/q < V < 0,4 \text{ V}$  та  $\tan \alpha \approx 6$  при  $0,4 \text{ V} < V < 1 \text{ V}$ .

Зменшення кута нахилу при напругах навантаження близько  $0,4 \text{ V}$  пов'язане зі зменшенням концентрації  $N_{D2}$  електрично активних домішок у регіоні контакту на стороні n-CdZnTe. Для ефективного піролізу солі  $\text{MnCl}_2$  та утворення плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  на поверхні n-CdZnTe, підложку нагрівали до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Під впливом такої термічної дії деякі атоми кадмію випаровувалися з ближньо-поверхневого шару n-CdZnTe. Вакансії кадмію є акцепторами, які демонструють компенсуючий ефект в n-CdZnTe, коли концентрація електронів зменшується.

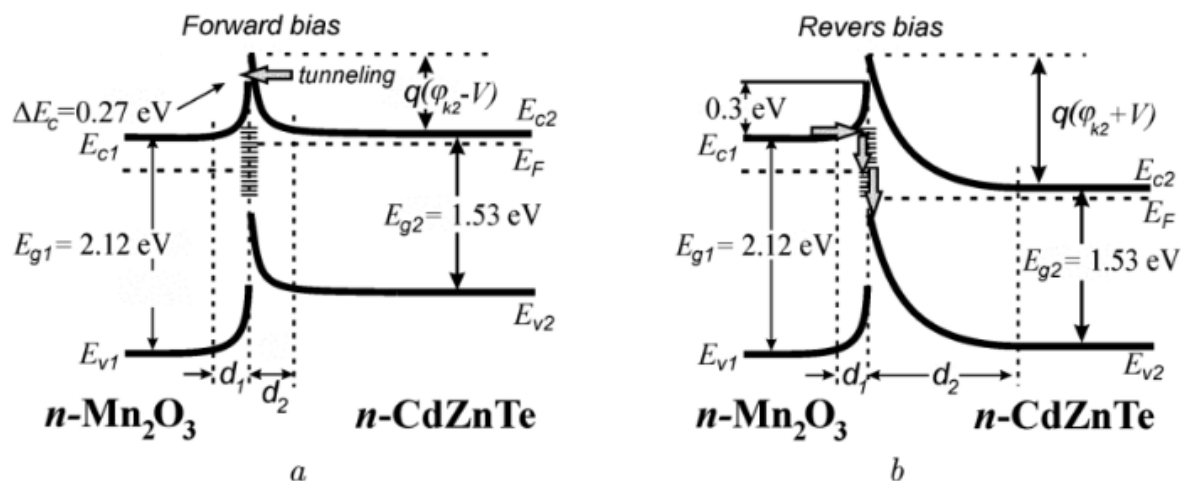


Рис. 1.14. Механізми тунелювання носіїв заряду через n-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/n-CdZnTe гетероструктура при прямому (а) і зворотному зміщеннях (б)

і концентрація електрично активних дефектів зменшується на порядок: від  $N_{D2} = 8,75 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $N_{D2} \approx 8,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$ .

Зайнятість електронних станів у зоні провідності  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  визначається функцією розподілу Фермі-Дірака, а кількість  $\text{BN}_t$  залежить від температури з експоненціальною залежністю (див. вставку на рисунку 1.13). Тангенс кута нахилу в залежностях  $\ln(\text{BN}_t)$  проти  $103/T$  визначає енергію активації тунелювання  $E_a$  відносно вершини енергетичного бар'єру з висотою  $\phi_{k2}$

(рисунок 1.12, б). При  $V \approx 0,4$  В висота бар'єру зменшується через зменшення концентрації  $N_{D2}$  електрично активних дефектів в контактній області гетеропереходу. Цей сценарій добре узгоджується зі зменшенням енергії активації тунелювання до  $E_a = 0,24$  еВ при напругах  $0,4$  В  $< V < 1$  В.

Температурно-незалежний нахил залежностей  $\ln I-V$  при зворотних зміщеннях через гетероструктуру  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  вказує на механізм тунелювання утворення зворотного струму.

Цей механізм добре узгоджується з енергією активації тунельного струму відносно обернених напруг в інтервалі  $-0.3$  В  $< V < 0$  В, а саме,  $E_a = 0.3$  еВ, яка була визначена з експериментальної залежності  $\ln(BNt)$  від  $10^3/T$  (див. вставку на рис. 1.15).

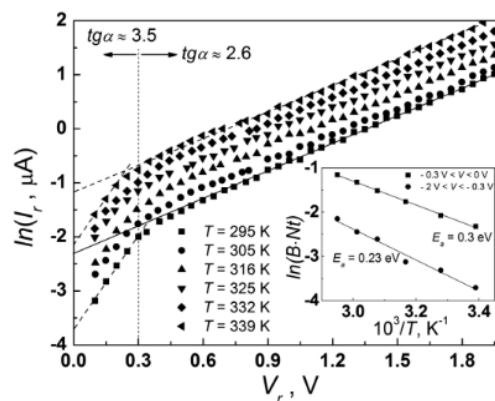


Рис. 1.15. Залежності  $\ln I_r$  від  $V$  при зворотних напругах поперек гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$  для різних температур тури.

При обернених зміщеннях у межах напруги в інтервалі  $-2$  В  $< V < -0.3$  В вздовж гетероструктури  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ , енергія активації оберненого тунельного струму зменшується до значення  $E_a = 0.23$  еВ, що відповідає меншій висоті енергетичного бар'єру, через який відбувається тунелювання. Енергетичний бар'єр з висотою  $0.3$  еВ (при  $V = 0$  В) на стороні  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3$  створений від'ємним зарядом станів на інтерфейсі  $n\text{-Mn}_2\text{O}_3/n\text{-CdZnTe}$ .

Зворотне зміщення приблизно на 0.3 В призводить до розміщення електронів зі станів (рівень Фермі на інтерфейсі гетеропереходу розташований нижче).

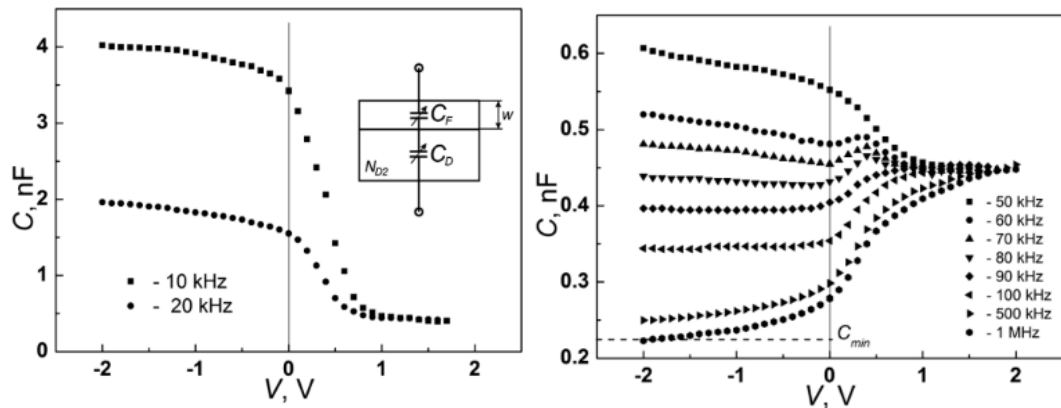


Рис. 1.16. Характеристики  $C$ - $V$  гетероструктури  $n$ - $Mn_2O_3/n$ - $CdZnTe$  в інтервалі частоти вимірювального сигналу  $10 \text{ кГц} < f < 20 \text{ кГц}$  (а) та  $50 \text{ кГц} < f < 1000 \text{ кГц}$  (б).

Це призводить до зменшення від'єданого заряду станів на границі переходу, і, в результаті, висота бар'єра тунелювання на стороні  $Mn_2O_3$  зменшується з  $0,3\text{eV}$  до  $0,23\text{eV}$ . Зменшена висота бар'єра відповідає слабшому електричному полю в бар'єрі. Прямолінійні ділянки в інтервалі напруги  $-2 \text{ В} < V < -0,3 \text{ В}$  в залежностях  $\ln I$ - $V$  для зворотного струму (див. Рис. 1.15) мають менший кут нахилу, тангенс  $\alpha \approx 1,8$ , у порівнянні з кутом нахилу при напрузі  $-0,3 \text{ В} < V < 0 \text{ В}$ , тангенс  $\alpha \approx 6,1$ .

Залежність  $C(V)$  впливає на дифузійну ємність  $C_D$  області контакту у напівпровіднику  $n$ - $CdZnTe$  та ємність  $C_F$  в області виснаження носіїв заряду в плівці. Ємності  $C_D$  і  $C_F$  з'єднані послідовно, і загальна ємність структури  $n$ - $Mn_2O_3/n$ - $CdZnTe$  визначається відношенням для еквівалентної схеми (див. вставку на рисунку 1.16, а)

В інтервалі напруги  $-2 \text{ В} < V < 0 \text{ В}$  гетероструктура  $n$ - $Mn_2O_3/n$ - $CdZnTe$  потрапляє у режим сильної інверсії, що відповідає значному зростанню ємності  $C_D$ . У цьому випадку виконується нерівність  $C_D \gg C_F$ , і, загальна ємність гетероструктури  $C \approx C_F$ . Спостережувана

експериментально слабка залежність  $C_F$  від напруги зворотної полярності пов'язана з звуженням області виснаження в  $Mn_2O_3$ . При переході до умов сильної інверсії (згинання зони  $q_{\text{фк2}}(\text{inv}) \approx 2q_{\text{фк2}}$ ), товщина  $d_2$  області виснаження в  $n\text{-CdZnTe}$  насичується.

При  $V > 1$  В товщина відчеплення у плівці  $n\text{-}Mn_2O_3$  стає рівною товщині плівки, і загальна ємність  $C$  гетероструктури не залежить від прикладеної напруги (рис. 1.16). Оцінювана в розділі сталої ємності при  $V > 1$  В за формулою  $w = \epsilon_0 \epsilon_{S2} S / C$ , де  $S$  - це площа гетеропереходу, товщина плівки  $Mn_2O_3$  дорівнює  $w = 0,5$  мкм. При частотах  $f > 50$  кГц дифузійна ємність структури  $n\text{-}Mn_2O_3/n\text{-}CdZnTe$ , що відповідає інверсійному шару (при  $V < 0$  В), зменшується зі зростанням частоти (рис. 1.16, б). Цю здатність визначають швидкість генерації та рекомбінації в контактній області  $n\text{-}CdZnTe$ . Для структур на основі кремнію мінімальні значення ємності  $C_{\text{min}}$  спостерігалися при частотах  $f \approx 100$  кГц.

### 1.5. Використання плівок $Mn_2O_3$ і якості газових сенсорів

Урбанізація та промисловий розвиток призвели до серйозних проблем здоров'я для живих істот через збільшення забруднення. Тому існує термінова потреба в розробці пристроїв, які можуть моніторити рівень забруднення та вчасно відзначати сигнал тривоги для негайного контролю, перш ніж відбудеться реальна шкода людству в навколишній області. У останні десятиліття багато вчених та дослідників звернули свою увагу на розробку таких пристроїв для виявлення наявності небажаних речовин у навколишньому середовищі за допомогою нанотехнологій. Наномасштабні матеріали надають численні переваги перед масивом у відношенні високого співвідношення поверхні до об'єму, тому пропонують свої застосування у широких сферах, таких як каталіз, оптика, електроніка, варістори, детектори

та кераміка тощо. Датчики на основі напівпровідникових оксидів є актуальною областю досліджень і пропонують кілька переваг порівняно з іншими датчиками у відношенні до низької вартості, компактного розміру, швидкого часу відгуку та відновлення, доброї стабільності та доступності. Було зроблено багато робіт з датчиків на основі  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Під час синтезу використання поверхнево-активної речовини відіграє ключову роль у контролі розміру частинок, стабілізації частинок та запобіганні їх агломерації. Різноманітні гази, такі як рідкий нафтовий газ (РНГ), аміак ( $\text{NH}_3$ ), оксид вуглецю ( $\text{CO}$ ), сірководень ( $\text{H}_2\text{S}$ ), органічні пари тощо, мають прямий вплив на людей через свою токсичність, поширеність та стійкість у середовищі. Існують кілька джерел аміаку в повітрі, таких як процес розкладання гною, хімічна промисловість для виробництва добрив, системи холодильників тощо. Витік аміаку в великих концентраціях може бути дуже небезпечним для довкілля та живих істот. Кілька дослідників синтезували напівпровідникові металоксиди та композити, такі як  $\text{PdS/TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$  тощо, та досліджували їх для виявлення аміаку. Однак чутливість з хорошою відповіддю при низькій температурі залишається основним викликом для цих матеріалів. Тому є постійна потреба в сенсорі аміаку з покращеним часом відповіді та відновлення при оптимальній робочій температурі. Іншим важливим викликом є повторюваність. Газові властивості сенсора базуються на зміні електричного опору напівпровідника оксиду металу при взаємодії з газом. Ця зміна відбувається через взаємодію між досліджуваними молекулами газу та поверхнею атомів сенсорних матеріалів.

Характеристики відгуку на виявлення газів оксидів марганцю досліджувалися за допомогою саморобної тестової камери для сенсорів. Сенсор був виготовлений на мідних електродах/друкованій платі (ПЛ) як підкладці. Ці мідні електроди мали ширину 1 мм. Пасту синтезованих наночастинок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  однорідно наносили на підкладку ПЛ методом





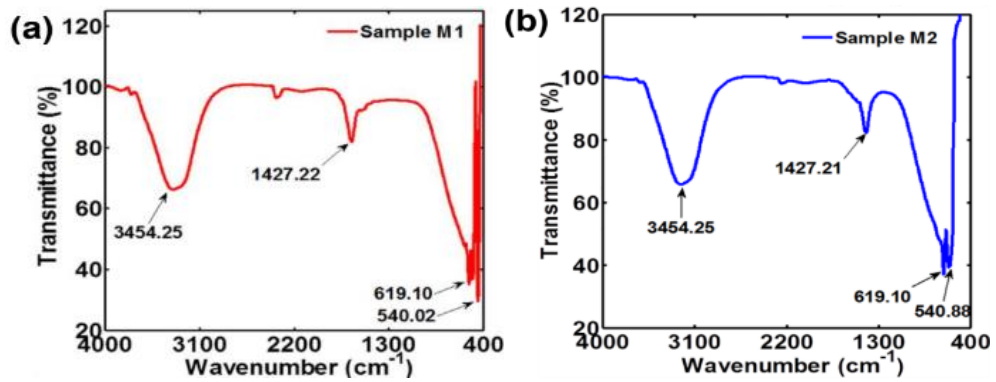


Рис. 1.18. Спектри пропускання FT-IR для (а) кубічного  $Mn_2O_3$  наночастинки (зразок М1) (б) орторомбічні наночастинки  $Mn_2O_3$  (зразок М2).

Для наукового дослідження та порівняння властивостей детекції аміаку ( $NH_3$ ) обох зразків М1 та М2, були розроблені товстоплівкові сенсори та протестовані під різними концентраціями аміаку у діапазоні 10 - 120 ppm при кімнатній температурі.

Оскільки відомо, що ефективність сенсорів залежить від сили поверхневих взаємодій між тестовим газом та адсорбованим киснем. Спочатку, коли товстоплівкові сенсори були викладені повітрю, наночастинки оксиду марганцю поглинали молекули кисню на поверхні. Цей процес призводить до утворення товстої зони вичерпання на поверхні товстоплівкового шару  $Mn_2O_3$  та міжкристалічних областях. Це призводить до високого значення опору плівок  $Mn_2O_3$ .

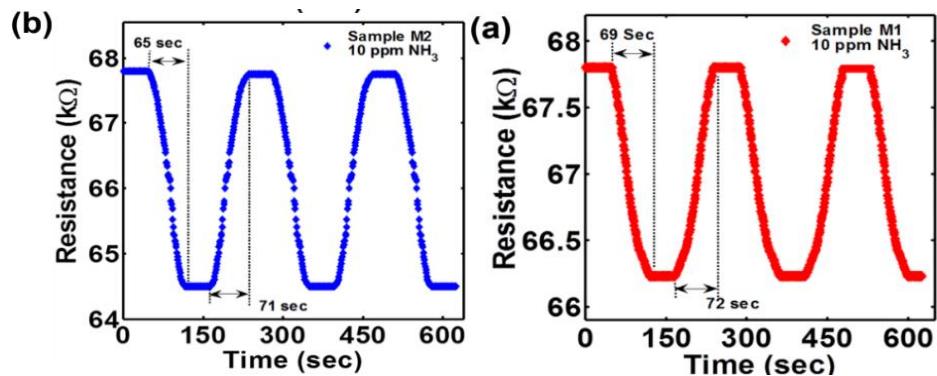


Рис. 1.19. Зміна опору з часом для (а) зразка М1, (б) зразок М2; при кімнатній температурі.

Для вимірювання часу відновлення необреактованого аміачного газу видаляли з скляної камери, і камеру викладали на повітря. Час відгуку

вимірюється як час, необхідний для товстошарового сенсора на основі плівки для досягнення 90% його мінімального опору в присутності газу  $\text{NH}_3$ . Коли досягалось мінімальне значення опору, газ  $\text{NH}_3$  видалявся з скляної камери через вихідний клапан, і сенсор дозволялося відновити своє початкове значення опору. На рисунках 1.19 (а) та (б) показано зміну опору з часом для зразків М1 і М2 (сенсори на основі товстошарового марганцевого оксиду), що працюють при кімнатній температурі з рівнем  $\text{NH}_3$  газу на рівні 10 ppm. Коли газ  $\text{NH}_3$  був введений в газову камеру, опір сенсора різко знизився до 66,2 к $\Omega$  для зразка М1 і 64,5 к $\Omega$  для зразка М2 повільно і став сталим. Час відгуку та відновлення сенсора на основі товстошарового марганцевого оксиду виявився відповідно 69 с і 72 с для зразка М1 та 65 с і 71 с для зразка М2. Повторюваність відгуку сенсора перевірялася за допомогою тестування сенсорної плівки 10 разів на вміст  $\text{NH}_3$  газу на рівні 10 ppm. Дуже мала варіація  $\pm 0.3\%$  була виявлена в опорі сенсорної плівки. Сенсори на основі наночастинок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  проявили хороший відгук та виявлення газу  $\text{NH}_3$  на низькому рівні ppm при кімнатній температурі.

## **Розділ 2. Експериментальні результати та їх обговорення**

### **2.1. Виготовлення тонких плівок $\text{Mn}_2\text{O}_3$ методом спреї-піролізу**

Тонкі плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  мали n-тип електричної провідності і володіли товщиною, за даними вимірювання на МІІ-4, близько 0.3 мкм. Вони виготовлялися спреї-піролізом концентрацією 0.1 М розчину у воді солі двохлористого марганцю тетрагідрату  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Для розчинення солі металу застосовувалася чиста бідистильована вода. Для розчинення протягом 30 хв. використовувалася магнітна мішалка. Приготування велось при кімнатній температурі. Температура термічного розкладу - піролізу при

вирощуванні тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  на підкладках із натрій-кальцієвого скла та склокераміки (сіталу) була  $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ . Як газ-носіє було стиснуте компресором повітря.

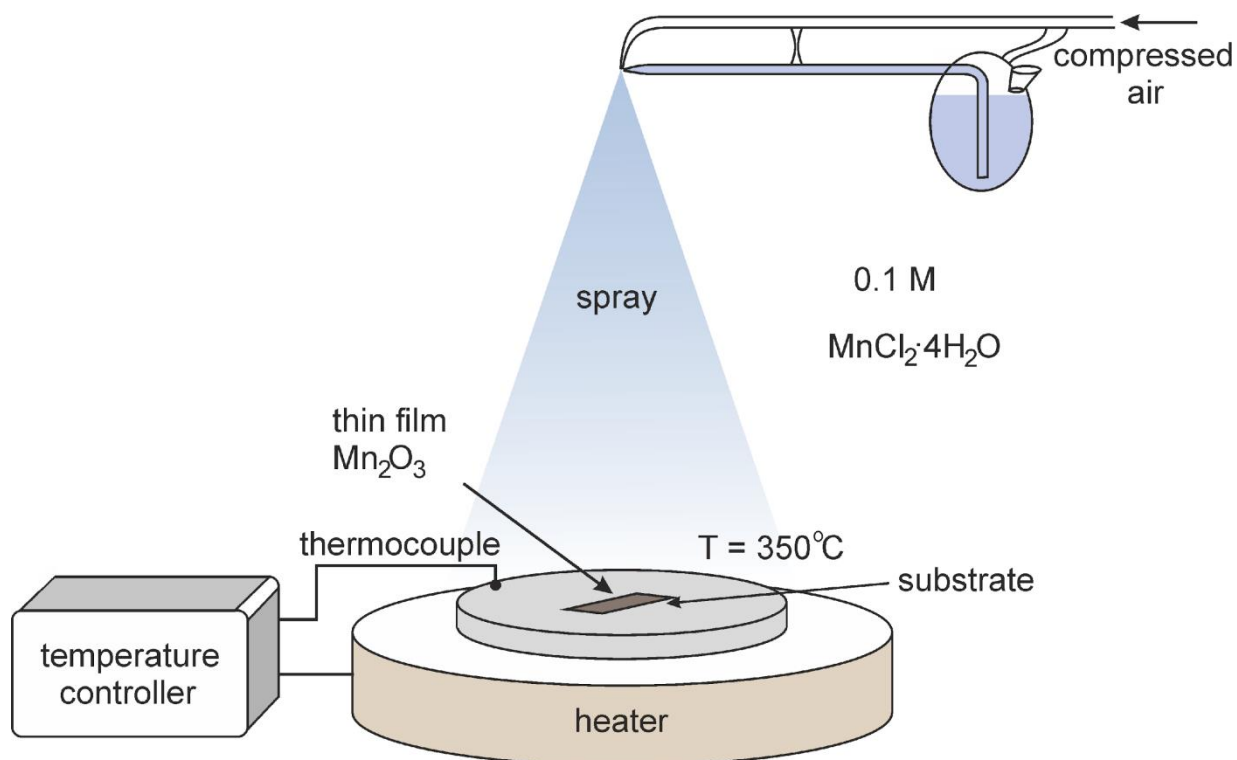


Рис. 2.1. Метод спреї-піролізу за допомогою стиснутого повітря тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

Підкладки з прозорого скла і кераміки перед нанесенням спреї-піролізом плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  очищували у розчині аміаку і перекису водню  $\text{H}_2\text{O}_2:(\text{NH}_2)\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ , потім очищали у 5%-му розчині біхромату калію  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у концентрованій сірчаній кислоті. На завершення підкладки промивалися у гарячій бідистильованій воді і сушилися. Для дослідження оптичного спектру пропускання світла бралися зразки тих плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , які вирощувалися на прозорому склі з розмірами  $18 \times 18\text{ мм}^2$ . У процесі спреї піролізу була можливість одночасно наносити плівки на підкладки як скла, так і кераміки. Для одержання на поверхні підкладок кераміки рельєфу із сходинкою плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  застосовані спеціально виготовлені трафаретні маски. Сходинка використовувалися для вимірювання товщини плівки.

Товщина плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  визначена на мікроінтерферометрі Лінника МІІІ-4 була близько 0.3 мкм.

Після процесу нанесення питомий електроопір для тонких плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  вимірювався чотиризондовим методом. Щоб ретельніше дослідити електричні властивості плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  за допомогою металу індію створювалися на торцях зразків контактні площадки.

Вимірювання залежності опору плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  від температури  $30\text{ }^\circ\text{C} < T < 112\text{ }^\circ\text{C}$  проводилося на виготовлених із заданими заздалегідь геометричними розмірами плівках  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , які спеціально виготовлялися на підкладках склокераміки. Загальний опір в омах  $R$  для зразка плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при кожній температурі вимірювався приладом Щ300. Прилад під'єднувався до контактів 1 і 2 (рис.2.2). Розрахунок для питомого опору в омах на сантиметр проводився за формулою:

$$\rho = \frac{R \cdot w \cdot d}{L} \quad (2.1)$$

де  $R$  - загальний опір в омах,  $d$  - товщина плівки оксиду марганцю,  $w$  - ширина склокерамічної підкладки,  $L$  - довжина ділянки плівки, по якій протікає струм.

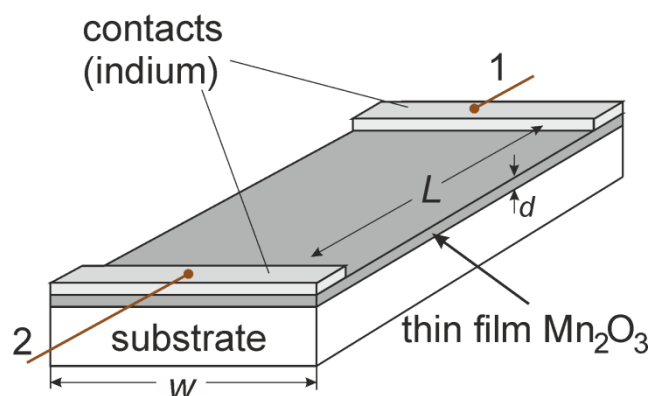


Рис.2.2. Вигляд плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  на діелектричних склокерамічних підкладках для вимірювання електроопору

Тип основних носіїв заряду у плівках  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  визначався за знаком термоелектрорушійної сили. Коефіцієнт для пропускання світла у видимій області випромінювання вимірювався на установці СФ-2000.

## **2.2. Оптичні коефіцієнти пропускання і поглинання тонких плівок $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , виготовлених спреї-піролізом**

На рис.2.3 показаний спектр для коефіцієнта оптичного пропускання тонких напівпровідникових плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Виготовлені плівки при температурі підкладок скла  $T_S = 350$  °С. Отримані плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при товщині за даними МІИ-4  $d = 0.3$  мкм для довжини хвиль  $\lambda > 900$  нм мають коефіцієнт оптичного пропускання  $T \approx 30 - 35$  %. Цей коефіцієнт достатньо швидко зменшується поблизу краю для власного поглинання випромінювання. Зменшення відбувається при довжинах хвиль  $\lambda \approx 400 - 600$  нм. При  $\lambda < 300$  нм коефіцієнта оптичного пропускання дорівнює нулеві. Це пов'язано з тим, що енергія кватів світла передається електронам валентної зони і вони здійснюють перехід у зону провідності долаючи заборонену зону. В такому випадку відбувається поглинання світла. Якщо енергії квантів світла недостатньо для переходу електронів то коефіцієнт пропускання зростає.

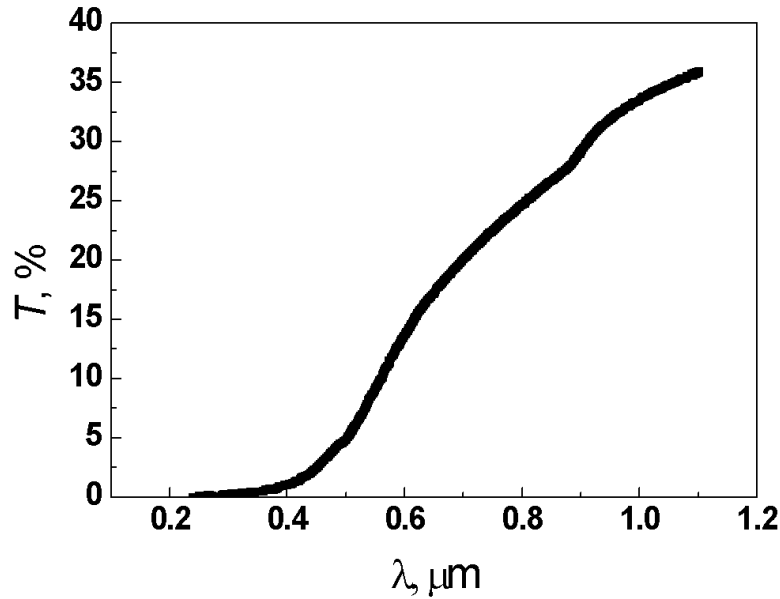


Рис.2.3. Залежність коефіцієнта пропускання світла тонкої плівки с оксиду марганцю від довжини хвилі

Коефіцієнт для оптичного пропускання світла  $T$  для виготовлених і досліджуваних напівпровідникових плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , якщо виміряна товщина  $d$  і відомий показник  $n$  для заломлення світла, та якщо не спостерігається інтерференція в діапазоні пропускання має вигляд:

$$T = \frac{(1-R)^2 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda \alpha}{4\pi n} \right)^2 \right]}{e^{\alpha d} - R^2 e^{-\alpha d}} \quad (2.2)$$

Якщо виконується така умова

$$n^2 \gg k^2,$$

де  $n$  - показник заломлення світла,  $k$  - коефіцієнта екстинції, то

$$\alpha \lambda / 4\pi n < 1$$

Тоді формула (2.2) для  $T$  має вигляд:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.3)$$

Коефіцієнт для оптичного відбивання  $R$  у досліджуваній ділянці спектру для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , які вирощені методом пневматичного спрею піролізу  $R \approx 10\%$ . Коефіцієнт для оптичного поглинання світла  $\alpha$  (в  $\text{см}^{-1}$ ) для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  може розраховуватися за такою формулою:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^2}{4T^2} + R^2} \right] \alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right]. \quad (2.4)$$

Коефіцієнт поглинання  $\alpha$  для напівпровідників аналізується на основі наступного виразу:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 (h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad (2.5)$$

де  $\alpha_0$  – деяка константа,  $n$  – число рівне 2 або 0,5, в залежності від типу оптичного переходу носія заряду із зони валентої у зону для провідності. Для прямих переходів це число  $n = 0,5$ .

Так, як формула (2.5) в певних координатах є графіком прямої лінії, то на рис.2.4 показана залежність коефіцієнта поглинання для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  від енергії квантів світла у координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ . Плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  отримані методом спрею-піролізу при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ . Екстраполяція прямолінійної області графіка на рис.2.4. до значення  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  дозволяє знайти величину оптичної ширини забороненої зони, яка дорівнює  $E_g = 2.12\text{ eV}$ . Знайдене значення добре співпадає з літературними даними.



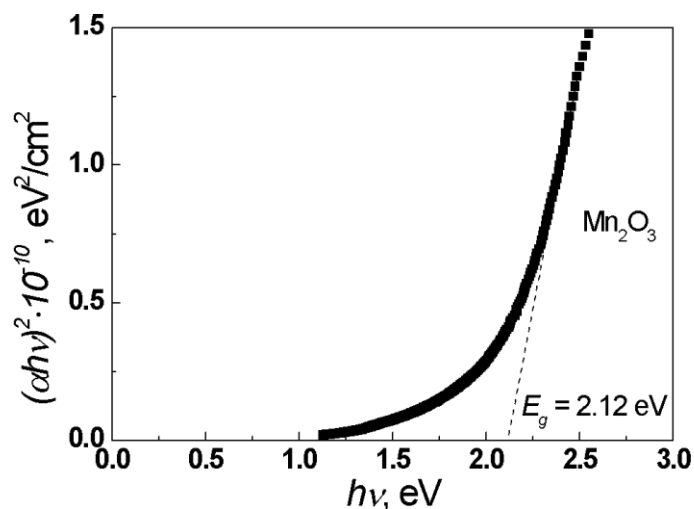


Рис.2.4. Залежність у координатах  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  коефіцієнта поглинання тонкої плівки оксиду марганцю від енергії випромінювання

### 2.3. Температурна залежність електроопору тонких плівок $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , виготовлених спреї-піролізом

Питомий опір  $\rho$ , який вимірювався за допомогою мегометра Еб-17, для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при температурі умов вимірювання  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  дорівнював  $\rho \approx 8.8 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ . Виміряне значення питомого опору безпосередньо після процесу нанесення методом спреї-піролізу було таким самим, як після термообробки при вимірюванні температурної залежності питомого опору. Зберігалася величина  $\rho \approx 8.8 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ . Це вказує на високу стійкість та стабільність до дії температури електричних властивостей  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  вирощених плівок. Залежність від підвищення температури для питомого опору  $\rho$  в достатньо широкому діапазоні  $30 \text{ }^\circ\text{C} < T < 112 \text{ }^\circ\text{C}$  для плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  представлена на рис.2.5. Результати вимірювання для питомого опору при збільшенні температури зразків зменшенні температури зразків тотожно співпадали. Характер зміни для питомого опору від температури, його спостережуване значення при конкретній

величині температури залишалися незмінними при трьох циклах нагрівання та не примусового охолодження. При зростанні заданої температури від 30 °С до до 112 °С питомий опір тонких плівок  $Mn_2O_3$  експоненційно зменшується від значення  $\rho \approx 8,8 \text{ МОм}\cdot\text{см}$  до значення  $\rho \approx 0.4 \text{ МОм}\cdot\text{см}$ .

Для визначення величини енергії активації для електропровідності, яка позначається  $E_a$ , у тонких плівках оксиду  $Mn_2O_3$  аналізувався вираз, який пов'язує електропровідність, енергію активації і температуру у напівпровідниках:

$$\sigma = \sigma_0 \times \exp(-E_a/k \times T), \quad (2.6)$$

де  $\sigma_0$  – позначена константа;  $T$  – значення абсолютної температури.

Вираз (2.6) можна аналізувати виходячи із зв'язку питомого опору з електропровідністю.

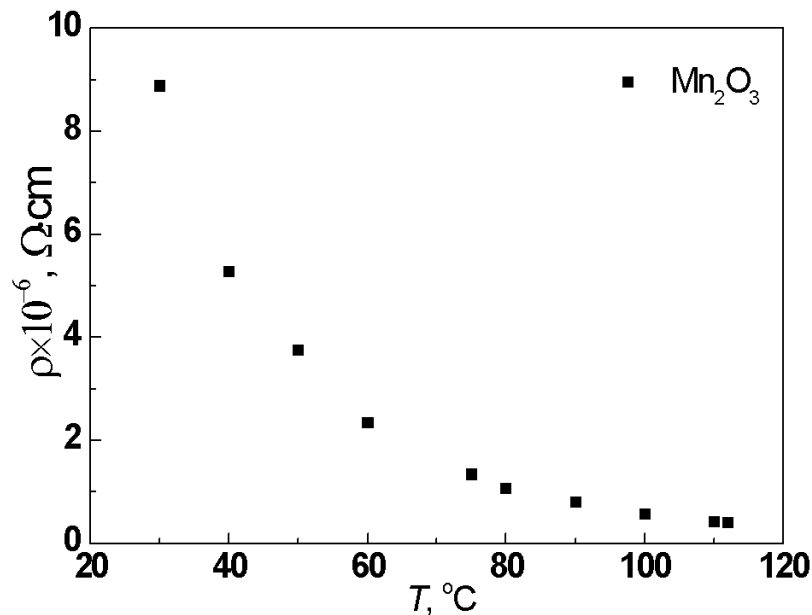


Рис.2.5. Температурна залежність питомого опору плівок оксиду марганцю  $Mn_2O_3$

Тоді формула (2.6) буде мати вигляд:

$$\rho = \rho_0 \times \exp(E_a/k \times T). \quad (2.7)$$

Будується графічна залежність  $\ln \rho = f(10^3/T)$  у діапазоні виміряних температур  $30^\circ\text{C} < T < 112^\circ\text{C}$  (рис.2.6). Вона є лінійною. Знаходять тангенс нахилу  $\text{tg}\alpha$  цієї лінії до осі  $1000/T$ . Згідно (2.7) цей тангенс дорівнює:

$$\text{tg}\alpha = \frac{E_a}{10^3 \cdot k} \quad (2.8)$$

Тоді:

$$E_a = 10^3 \cdot k \cdot \text{tg}\alpha \quad (2.9)$$

Енергія активації провідності у тонких плівках  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , які вирощувалися при температурі підкладок із склокераміки  $T_S = 350^\circ\text{C}$  дорівнює  $E_a = 0.37$  еВ. Фактично дану енергію можна розглядати як енергію, яка необхідна для переходу електронів із рівня у забороненій зоні у зону провідності напівпровідника. Отже глибина залягання такого рівня дорівнює 0.37 еВ.

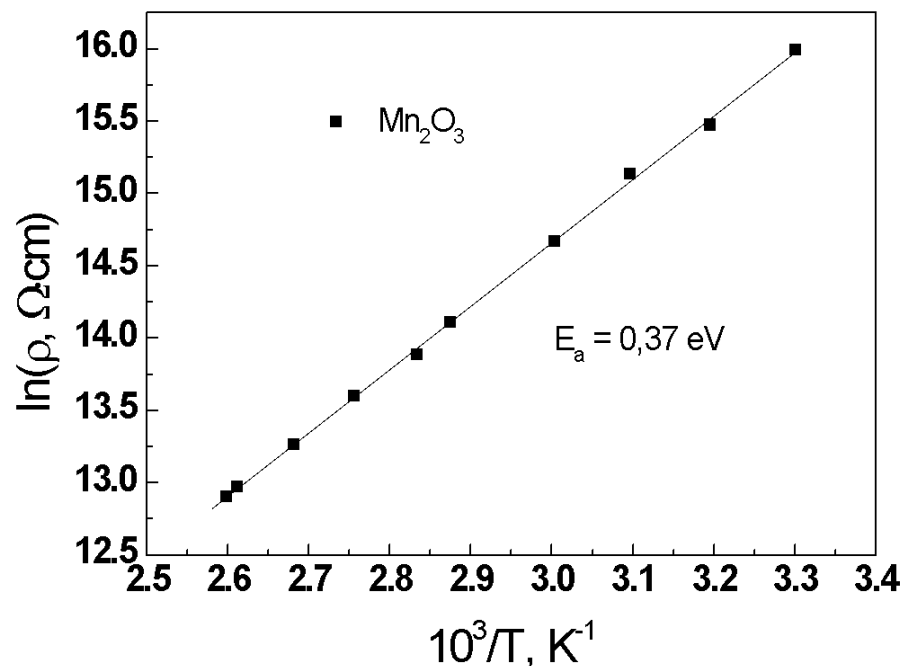


Рис.2.6. Визначення енергії активзації електропровідності  $E_a$

плівок оксиду марганцю

Для виявлення сенсорних електричних властивостей тонких плівок оксиду  $Mn_2O_3$  до випаровувань ацетону конструювалася спеціальна камера, яка показана на рис.2.7. Зразки плівок  $Mn_2O_3$ , які виготовлені на керамічній підкладці (номер 1) з розмірами як показано на рис.2.2 довжина  $L = 20$  mm, ширина  $w = 10$  mm, товщина  $d = 0.3$   $\mu m$  до клем номер 9 і номер 10. Ці клеми йшли до входу приладу мегомметра Е6-17. Він здатний вимірювати опір до 10000 МОм. Плівки ствилися у герметичну камеру номер 2, яка закривалася кришкою номер 7. Температура плівок встановлювалася за допомогою нагрівача номер 3. Термометр номер 4 вказував температуру середовища плівки. Шприцем номер 5 з поршнем рідкий ацетон номер 6 виливався на дно камери і випаровувалися. Для видалення газів із камери відкривали вентель номер 8.

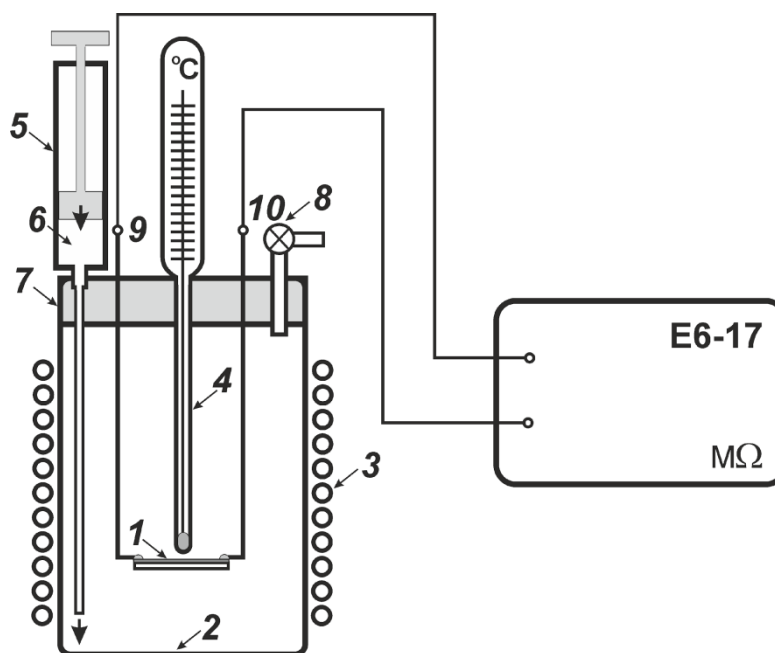


Рис.2.7. Устаткування для дослідження впливу на опір плівок  $Mn_2O_3$  випарів ацетону

1 ml ацетону відповідав 0.36 % вмісту за об'ємом камери, опір нагрітих до температури 100 °C плівок  $Mn_2O_3$  зменшується з 5 МΩ до 1 МΩ (рис.2.8). При 110 °C опір зменшується від з 7 МΩ до 3 МΩ. Зміна опорів триває 2 секунди.

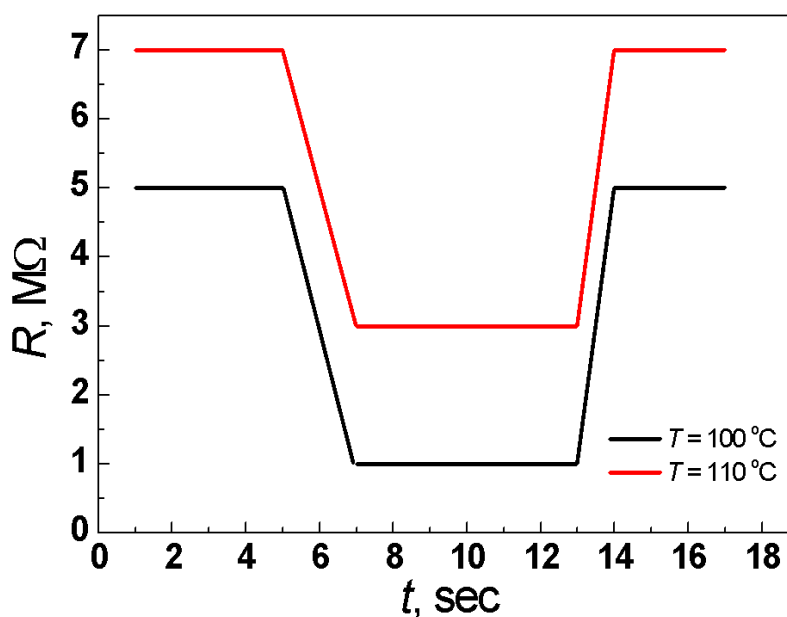


Рис.2.8. Зміна опору плівок  $Mn_2O_3$  у парах (0.36 % vol.) ацетону ( $C_3H_6O$ )

Чутливість плівок  $Mn_2O_3$  до ацетону пояснюється реакцією на поверхні з утворенням вільних електронів, наприклад при випаровуванні ацетону, має вигляд [19]:



Молекули ацетону на поверхні плівки призводять до утворення додаткових електронів, які збільшують концентрацію основних носіїв заряду у плівках  $Mn_2O_3$ . Це призводить до зменшення електроопору плівок. Чутливість до парів ацетону виготовлених методом спреї-піролізу тонких плівок  $Mn_2O_3$  сприяє їх використанню як газових сенсорів.

## Висновки

1. Методом спреї-піролізу 0.1 М розчину солі  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  у воді на підкладки скла і склокераміки при температурі  $T_s = 350$  °С вирощуються тонкі плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  з електронною провідністю.

2. Плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  мають коефіцієнт пропускання  $T \approx 30 - 35$  % при довжині хвилі до  $\lambda = 1100$  nm. У плівках  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  реалізуються прямі міжзонні переходи. Ширина забороненої зони  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  становить  $E_g = 2.21$  eV.

3. Питомий опір плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  при  $T = 303$  К становить  $\rho = 8.8$  М $\Omega$ ·см. Енергія активації провідності плівки  $\text{Mn}_2\text{O}_3$   $E_a = 0.37$  eV в інтервалі температур  $30$  °С  $< T < 112$  °С.

4. У середовищі 0.36 % вмісту за об'ємом парів ацетону опір нагрітих до температури 100 °С плівок  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  зменшується з 5 М $\Omega$  до 1 М $\Omega$ , при 110 °С опір зменшується від 7 М $\Omega$  до 3 М $\Omega$ , що пов'язано із збільшенням концентрації електронів внаслідок реакцій з молекулами ацетону на поверхні плівок.

## Список літератури

- [1] S.V. Ovsyannikov, A.M. Abakumov, A.A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K.V. Glazyrin, M. Hanfland, L. Dubrovinsky, Perovskite-like  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  : A Path to New Manganites, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 1494–1498. <https://doi.org/10.1002/anie.201208553>.
- [2] F. Hong, B. Yue, N. Hirao, Z. Liu, B. Chen, Significant improvement in  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  transition metal oxide electrical conductivity via high pressure, *Sci Rep.* 7 (2017) 44078. <https://doi.org/10.1038/srep44078>.
- [3] M. Wang, M. Shen, L. Zhang, J. Tian, X. Jin, Y. Zhou, J. Shi, 2D-2D  $\text{MnO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  heterojunction photocatalyst: In-situ synthesis and enhanced  $\text{CO}_2$  reduction activity, *Carbon.* 120 (2017) 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.024>.
- [4] T. Yu, Y. Sun, C. Zhe, W. Wang, P. Rao, Synthesis of Synthesis of  $\text{CuO}_x/\text{MnO}_2$  Heterostructures with Enhanced Visible Light-Driven Photocatalytic Activity, *MSCE.* 05 (2017) 12–25. <https://doi.org/10.4236/msce.2017.510002>.
- [5] W. Ren, D. Liu, C. Sun, X. Yao, J. Tan, C. Wang, K. Zhao, X. Wang, Q. Li, L. Mai, Nonhierarchical Heterostructured  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_2\text{O}_3$  Porous Hollow Spheres for Enhanced Lithium Storage, *Small.* 14 (2018) 1800659. <https://doi.org/10.1002/sml.201800659>.
- [6] S. Sharma, Structural and optical properties of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanoparticles & its gas sensing applications, *AMP.* 1 (2016) 220–225. <https://doi.org/10.5185/amp.2016/220>.
- [7] R. Naeem, M. Ali Ehsan, R. Yahya, M. Sohail, H. Khaleedi, M. Mazhar, Fabrication of pristine  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag-Mn}_2\text{O}_3$  composite thin films by AACVD for photoelectrochemical water splitting, *Dalton Trans.* 45 (2016) 14928–14939. <https://doi.org/10.1039/C6DT02656G>.

- [8] Hind D. Awad, Abdulhussain K. Elttayef, Adeebh L. Ressen, Karamah A. Ali, The Effect of Annealing on the Structural and Optical Properties of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Thin Film Prepared by Chemical Spray Pyrolysis, *IJSR*. 6 (2017) 291–294. <https://doi.org/10.21275/ART20178429>.
- [9] A.L. Fahrenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells* (Academic Press, 1983) [ISBN: 9780323145381].
- [10] A. Ginsburg, D.A. Keller, H.-N. Barad, K. Rietwyk, Y. Bouhadana, A. Anderson, A. Zaban, One-step synthesis of crystalline  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  thin film by ultrasonic spray pyrolysis, *Thin Solid Films*. 615 (2016) 261–264. doi:[10.1016/j.tsf.2016.06.050](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.06.050).
- [11] Q. Javed, W. Feng-Ping, M.Y. Rafique, A.M. Toufiq, M.Z. Iqbal, Canted antiferromagnetic and optical properties of nanostructures of  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  prepared by hydrothermal synthesis, *Chinese Phys. B*. 21 (2012) 117311. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/11/117311>.
- [12] M. Chandra, S. Yadav, S. Rayaprol, K. Singh, Structural and impedance spectroscopy of  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ , *AIP Conference Proceedings* 1942, 110023 (2018); doi: 10.1063/1.5029006
- [13] A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M.M. May, P. Bogdanoff, S. Fiechter, Evaluation of  $\text{MnO}_x$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  Electrodeposited Films for the Oxygen Evolution Reaction of Water, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 14073–14081. <https://doi.org/10.1021/jp500939d>.
- [14] S. Pishdadian, A.M. Shariati Ghaleno, Influences of Annealing Temperature on the Optical and Structural Properties of Manganese Oxide Thin Film by Zn Doping from Sol-Gel Technique, *Acta Phys. Pol. A*. 123 (2013) 741–745. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.123.741>.
- [15] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis, *J Electroceram* 14 (2005) 103–111. <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.



## **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 втоми 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, назвні - 6 м.

Блокування є надійним і ефективним засобом захисту від дотику й застосовується при роботі з підвищеною небезпекою: електроустановки радіопідприємств, радіолінійних станцій, телецентрів, підприємств проведеного 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 електричної схеми. 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 замки 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 ізольованій 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 небезпекою 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.