

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД РЕГУЛИРОВАНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА СУПЕРИОНИКОМ

А.Ж. Рахимбеков к.ф-м.н., доцент, профессор

*ЖГУ им. И. Жансугурова, г.Талдыкорган*

**Аннотация:** Исследованы возможности электролитической очистки кислорода, растворенного в расплаве и полупроводниках с помощью твердых оксидных суперионных проводников на основе стабилизированной двуокиси циркония.

**Ключевые слова:** кислород, электролит, примесь, дозирование, анион, катион, температура, раствор, ионы, модификация.

В полупроводниках кислород присутствует либо как неконтролируемая примесь, либо как легирующая добавка, либо, в случае оксидов, входит в состав соединения. Кислород влияет на свойства полупроводников: в первых двух случаях это влияние определяется количеством и состоянием примесей, в третьем - составом, или стехиометрией оксидного соединения. В кремний кислород попадает из кварцевого тигля при выращивании. Он является электронейтральной примесью, но участвует в образовании термодоноров. Поэтому свойства кремния зависят от условий термообработки.

В GaAs кислород является глубокой донорной примесью и отрицательно влияет на характеристики. Однако при выращивании GaAs в камеру добавляют некоторое количество кислорода, чтобы подавить диссоциацию материала кварцевой ампулы и избежать загрязнения GaAs кремнием. По отношению к оксидным полупроводникам понятие «содержание кислорода» связано с существованием нескольких оксидов у металлов переменной валентности, а также с отклонением от

стехиометрии, которое сильно влияет на свойства. Синтез таких материалов особенно чувствителен к содержанию кислорода в атмосфере технологической камеры.

Уровень существующих методов определения кислорода в полупроводниках не удовлетворяет требованиям современной полупроводниковой технологии. Поэтому актуальны поиски новых методов дозирования и определения содержания кислорода в полупроводниковых материалах.

В этом отношении перспективны материалы на основе оксидов IV В – примесные твердые оксидные ионные проводники (ТОИП), называемые также высокотемпературными или твердыми оксидными электролитами. Они отличаются исключительно кислородноионным переносом в широком диапазоне температур  $T$ , и парциальных давлений кислорода  $P$ . Высокотемпературную кубическую с решеткой флюорита модификацию диоксида циркония  $ZrO_2$  стабилизируют во всем диапазоне температур добавлением катионов меньшей валентности. Недостаток заряда компенсируется активными вакансиями, по ним осуществляется перенос анионов кислорода  $O^{-2}$  [1].

Твердый раствор  $ZrO_2 + 12$  мол. %  $CaO$  при  $T = 1000^{\circ}C$  имеет удельную электропроводность  $\sigma = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ (Ом см)}^{-1}$  и сохраняет ионную долю электропроводности  $t_{\text{и}} \geq 0,99$  вплоть до парциального давления кислорода  $P = 10^{-20}$  атм. При меньших давлений  $P$ , часть кислорода покидает решетку, заряд компенсируется электронами, растет электронная составляющая проводимости, материал электролита деградирует «восстанавливается».

На электродах перегородки из такого материала, разделяющий объемы с  $P^1 > P_x$ , существует электродвижущая сила (ЭДС)  $E$ :

$$E = RT/4F \cdot \ln P^1/P_x \quad (1)$$

(здесь  $R$ - универсальная газовая постоянная,  $F$  – число Фарадея,  $T$ - температура окружающей среды,  $P^1$ -парциальное давление кислорода в

окружающей атмосфере равно  $0,21 \cdot 10^5$  Па,  $P_x$  –искомое давление кислорода). Это явление используют в топливных элементах, термодинамических исследованиях, газовом анализе.

Пропуская через такую перегородку ток от внешнего источника, дозируют кислород в одном из объемов. В этом состоит принцип кислородного насоса [2]. В случае дозирования кислорода в газовом потоке (рис.1) перегородкой служит стенка трубки, которая с одной парой электродов образует качающую КС, с другой – измерительную секцию (КС и ИС). По трубке со скоростью  $g$  пропускают инертный газ с концентрацией кислорода  $P^1$ . Значение  $P$  на выходе кислородного насоса (КН) зависит от величины тока  $I$  в цепи КС:

$$I = RT/r4F \cdot \ln P^1/P_x \quad (2)$$

где  $r$  – сопротивление перегородки или стенки трубки кислородного насоса.

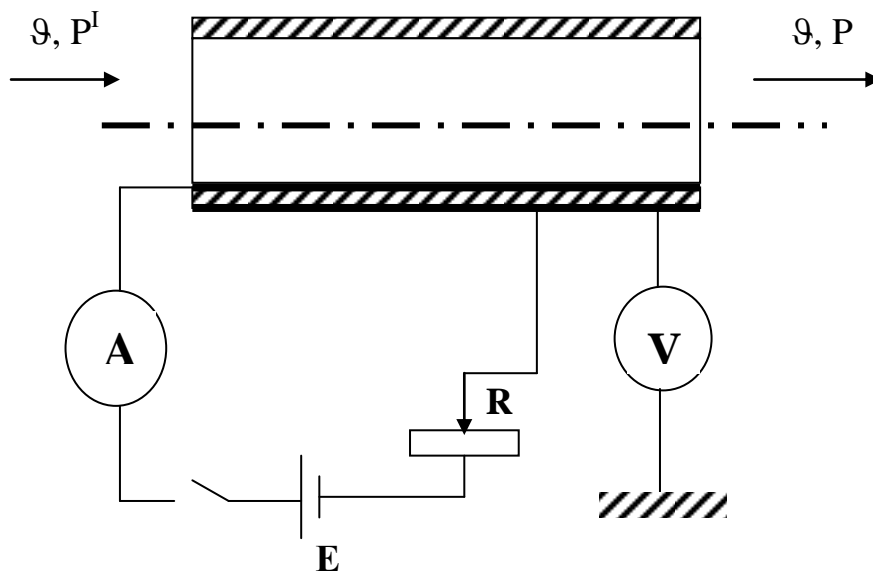


Рис.1

Определяют  $P_0$  по величине  $E$ , измеряемой на электродах измерительной секции ИС:

$$P_0 = P^1 \cdot \exp\left(\frac{-4FE}{RT}\right) \quad (3)$$

(здесь  $P^1$  – концентрация, или парциальное давление кислорода вне трубки равно  $0.21 \cdot 10^5$  Па).

Создание на основе твердых оксидных суперионных проводников или твердоэлектролитных датчиков (первичных преобразователей) и систем контроля и автоматизации – одно из интенсивно развивающихся направлений прикладной физики твердого тела. Именно в этом направлении на сегодняшний день достигнут наиболее осязаемые практические результаты.

Твердоэлектролитные датчики успешно конкурируют с другими типами первичных преобразователей и находят все более широкое практическое использование. Обусловлено это тем, что эти датчики обладают целым рядом преимуществ и часто позволяют решать такие практические задачи, которые другими средствами реально решить не удается.

До недавнего времени внимание исследователей и разработчиков было сосредоточено, в основном, на высокотемпературных датчиках с оксидным электролитом, предназначенных для определения содержания кислорода или кислородного потенциала в газообразных и жидких средах, а также так называемого кислородного коэффициента твердых оксидов переменного состава[3].

На ряду с этим, особенно, в последние годы, определенный успех достигнут и в направлении создания датчиков с другими типами электролитов:

- галогенидными (датчики на фтор, хлор и т.д.);
- протонпроводящие (датчики на водород);
- другими катионпроводящими электролитами (датчики на оксиды серы, оксиды азота и т.д.).

Принципиальные возможности твердоэлектролитных датчиков весьма широки. Так, например датчики с кислородпроводящим оксидным электролитом типа стабилизированного диоксида циркония, позволяют

определять парциальное давление кислорода в газовых средах от нескольких десятков атмосфер до  $10^{-26}$  атм.

Однако, при практическом их использовании необходимо принимать во внимание, что ошибки измерений будут зависеть от реальных условий применения датчика: интервала концентраций компонента, мешающих примесей, температуры и т.п. В случае потенциометрических датчиков особое внимание необходимо обратить на создание условий, обеспечивающих равновесие на электродах по отношению к измеряемому компоненту, на возможность диффузии компонентов в электролите.

Конструктивно датчики выполняются в большом количестве вариантов в зависимости от вида решаемых, практических задач, формы и технологии изготовления электролита [4]. Все эти конструктивно – технологические варианты можно разбить на несколько групп:

- датчики с электролитом в виде трубки;
- пробирки с таблеточным электролитом;
- датчики с керамическим электролитом;

## Литература

- 1.Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.:Химия, 1978
- 2.Рахымбеков А.Ж., и др., Ионный кислородный насос, Наука и образование в жизни современного общества, №8, 30.12.2014г., г.Тамбов, стр.133-134.
- 3.Рахымбеков А.Ж., и др., Baro electromotive force in the low-temperature electrolyte, The Way of Science, 2014, №7 (7), p.36-38.
- 4.Рахымбеков А.Ж., Oxyden pump from a hard electrolyte, Global Science and innovation, March 12-13th, 2015, Chicago, p.296-298.