

### ÖSSZEFOGLALÁS

A mikroionikai eszközök olyan szilárd elektrokémiai cellák, melyek alkalmazása új távlatokat nyit a miniatürizálás számára. Az eszközök megvalósítását a szuperionos vezetők — vagy más néven szilárd elektrolitok — fizikai tulajdonságai teszik lehetővé. A vékonyréteg technológiával előállítható kémiai szenzorok, elektrokromatikus kijelzők, mikrogalvánelemek stb. gyártása sok esetben a mikroelektronika számára már elavult berendezéseken történik. A mikroionikai eszközök felhasználásának gazdaságossága nyugaton egyre nagyobb hajtóerőt biztosít a további kutatáshoz és fejlődéshez.

A szuperionos vezetők kutatása a 70-es évek elején ugrásszerűen lendült fel. Ekkor fedezték fel, hogy a szilárd elektrolitok felhasználásával nagy energiasűrűségű akkumulátorok építhetők. Éppen ezért kezdetben a fejlődés az energiaátalakítás irányában (akkumulátorok, magas hőmérsékletű tüzelőanyagcellák, vízbontás stb.) volt a legerősebb. A 70-es évek végére azonban az alapkutatás mellett egy másik irányzat is felerősödött. A szilárd elektrolitok segítségével ugyanis olyan elektrokémiai cellát is készíthetünk, amelyek csak szilárd komponenset tartalmaz, és ez teszi lehetővé a vékonyréteg technológiákon alapuló miniatürizálást. Ez az új irányzat a 80-as évek elején kapja a mikroionika elnevezést, és azóta a fejlett tőkés országok laboratóriumaiiban rohamosan tovább fejlődik.

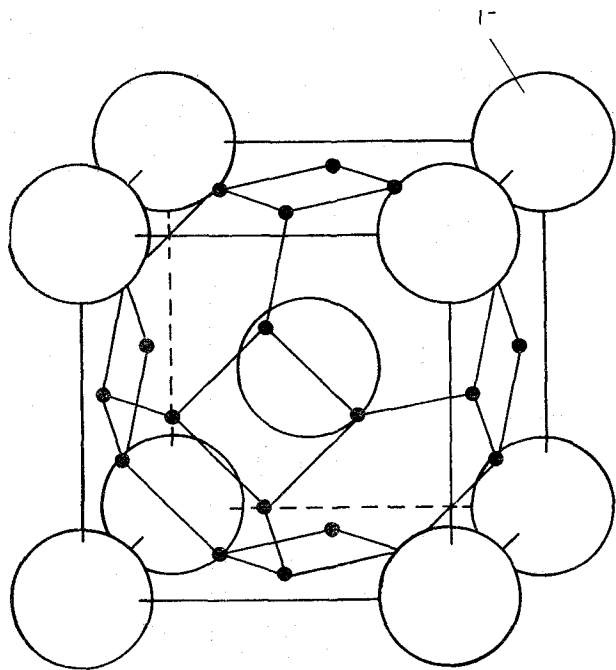
A mikroionikai eszközök gyártási titkait szabadalmak védik. A technológiai fejlesztések legújabb eredményeit nem publikálják. A rendelkezésre álló ismeretek fényében azonban meglehetősen világos képet alkothatunk a mikroionika jelentőségéről, előnyeiről, lehetőségéről és a ma még szinte beláthatatlan távlatairól.

### 1. Szuperionos vezetők

A szuperionos vezetők olyan szilárd anyagok, melyekben az ionos vezetés értéke összemérhető a folyadék halmazállapotú elektrolitok ionos vezetésével, vagyis a fajlagos ellenállás értéke kb.  $1 \Omega \text{cm}$ . Ezekben az anyagokban az elektromos áramot töltéssel rendelkező ionok szállítják, az elektronok járuléka elhanyagolható. Ilyen magas ionos vezetés csak úgy lehetséges, ha a töltéshordozó részecskék „folyadékszerűen” mozognak a kristályrácsban, ami az anyag szilárdságát eredményezi. A szuperionos vezetőkben nagyon sajátos módon valósul meg a folyadék és a kristályos állapot együttlétezése. Az ezüst-jodid példáján keresztül azonban világos képet alkothatunk ezen anyagok szerkezetéről.

Az ezüst-jodid alacsony hőmérsékleten szigetelő ionos kristály. A szuperionos fázis  $143^\circ\text{C}$ -on alakul ki elsőrendű fázisátalakulással, és ez az ún.  $\alpha$ -fázis az olvadáspontig ( $550^\circ\text{C}$ ) stabil. Ebben az állapotban a nagyméretű jodidionok tércentrált köbös rácsot alkotnak, a kisméretű ezüstionok pedig a jodidionok közötti tetraédes üregekben helyezkednek el, pontosabban ugrálnak az egyik üregből a másikba. Az ugrálást és az ezzel együttjáró véletlenszerű elrendeződést az teszi lehetővé, hogy a tetraédes üregek száma hat-szor nagyobb, mint az ezüstionoké. Az ezüstionok ugrálását a hőmozgás indukálja, ezért a diffúziós együttható és az ionos vezetőképesség egyaránt hőmérsékletfüggő. A 2. ábrán az ezüst-jodid vezetőképességét is feltüntettük a hőmérséklet függvényében.

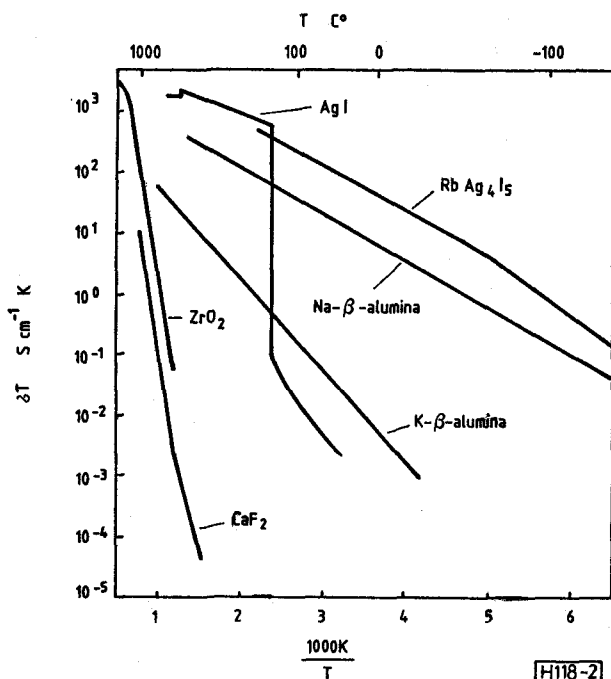
Az ezüst-jodid a legegyszerűbb szuperionos vezetők közé tartozik. Természetesen léteznek olyan szuperionos vezetők, melyek szerkezete megegyezik az ezüst-jodiddal (CuI, CuBr), de ezen kívül számos más kristályszerkezetben is kialakulhat a szuperionos vezetés. Sőt, ezen a téren a természet meglehetősen leleményesnek bizonyult. Nem törvényszerű ugyanis, hogy a töltéshordozó részecskék a tér minden irányába mozgassanak. A  $\beta$ -aluminákban például a mozgékony ionok csak egy kristálysík mentén ugrálhatnak, de vannak olyan anyagok is, melyekben a vezetés egydimenziós. A  $\beta$ -aluminák egy másik sajátossága, hogy bennük a mozgékony ion kicserélhető. Ha például a Na- $\beta$ -aluminát  $\text{KNO}_3$  olvadéklában főzzük néhány órát, akkor a diffúziós mozgás következtében a  $\text{Na}^+$  helyét  $\text{K}^+$  ionok foglalják el.



H118-1

1. ábra. Az  $\alpha$ -AgI-ban a jodidionok tércentrált köbös rácsot alkotnak. Az ezüstionok a jodidionok közötti tetraédes üregekben (●) véletlenszerűen oszlanak el

Elhangzott az Alkatrészes Szemináriumon Balatonfüreden 1985. IX. 19-én (Δ)



2. ábra. Különböző szuperionos vezetők fajlagos vezetése a hőmérséklet függvényében

A gyakorlati alkalmazás szempontjából nagy jelentőségűek a *fluorit-szerkezetű* szuperionos vezetők, például  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ . Ezekben az anyagokban másodrendű fázisátalakulással folyamatosan alakul ki a szuperionos fázis, amiben az áramot a  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , ill.  $\text{O}^{2-}$  szállítják. Alacsony hőmérsékleten az ionos vezetés nagyságrendekkel javítható, ha ötvözéssel *anion vakanciákat* kéltünk a kristályban. A cirkónium-dioxid ötvözése során a kristályrácsban a négy vegyértékű kationt kisebb vegyértékű fémionnal ( $\text{Ca}^{++}$  vagy  $\text{Y}^{3+}$ ) helyettesítjük, aminek eredményeképpen oxidion vakanciák jelennek meg a kristályban. Ez az ötvözés egyben alacsony hőmérsékleten is stabillá teszi a köbös szimmetriájú szuperionos fázist, ezáltal lehűtéskor nem változik meg a kristály szerkezete, ami az anyag szétporladásához vezetne. Ezért nevezik ezeket az anyagokat kalciummal (itriummal) stabilizált cirkónium-oxidoknak, rövidítve CSZ, ill. YSZ.

A folyékony halmazállapotú elektrolitokkal szemben a szuperionos vezetőkben csak egyféle ion szállítja az elektromos áramot. A szilárd elektrolitokban a mozgékony kationok általában az egy vegyértékű fémionok közül kerülnek ki. Leggyakoribbak a kisméretű alkáli-ionok, az ezüstion és a rézion. Az anionos vezetők legtöbbjében a fluorid- vagy a kloridion szállítja az elektromos áramot, de a felhasználás szempontjából kiemelkedően fontosak a már említett oxidionos vezetők. Az utóbbi évek alap kutatása bebizonyította, hogy a  $\beta$ -aluminák a fenti egy vegyértékű fémionok mellett két vegyértékű  $\text{Pb}^{++}$  ionnal, sőt  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionnal is vezethetik az áramot.

A szuperionos vezetés az olvadáspont alatt figyelhető meg egy viszonylag széles hőmérsékleti tartományban. Van néhány anyag (pl.  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ ), amelyik már szobahőmérsékleten is szuperionos vezető, de legnagyobb részük csak magas hőmérsékleten válik azzá.

Az említett oxidionos vezetők olvadáspontja  $2000^\circ\text{C}$  felett van, ezért nem meglepő, hogy ezekben az oxidokban az ionos vezetés jóval  $1000^\circ\text{C}$  felett válik összemérhetővé az olvadék elektrolitok vezetésével. A 2. ábrán néhány jellegzetes szuperionos vezető ionos vezetését ábrázoltuk a hőmérséklet reciprokának a függvényében. Ez az ábrázolás igazodik ahhoz a tényhez, hogy a *fajlagos vezetés*

$$a = \frac{c}{T} e^{-\frac{U}{k_B T}} \quad (1.1)$$

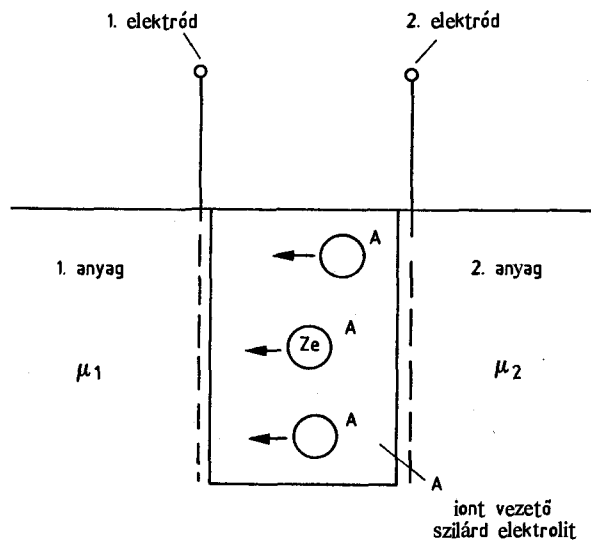
módon függ a hőmérséklettől. Az  $U$  aktiválási energia tipikus értéke néhány tized eV.

Az intenzív kutatás eredményeképpen az ismert szuperionos vezetők száma napjainkban már több százra becsülhető, és évről évre növekszik. Az utóbbi években az anyagkutatás egyre többet foglalkozik a különböző oxidionos vezetőkkel, a proton vezetőkkel, az elektront és iont egyaránt jól vezető anyagokkal, és az ún. kompozit szuperionos vezetőkkel. A mikroionika lényegének megértése szempontjából azonban felesleges ezen anyagcsalád egyéb érdekes tulajdonságainak ismertetése. Ehelyett az ilyen irányban érdeklődő olvasó figyelmébe ajánlunk néhány összefoglaló munkát [1–3], és két folyóiratot. Mindkét folyóirat — a Solid State Ionics, illetve a Sensors and Actuators — a 80-as évek elején jelent meg először.

## 2. Az elektrokémiai cella

Az olvasó bizonyára ismeri a galvánelemek és az akkumulátorok működését, de a különböző alkalmazásokban rejlő hasonlóságok kihangsúlyozására érdemes egy közös nyelvet kialakítani.

Az elektrokémiai cellában két különböző anyag valamilyen ionos vezető közvetítésével érintkezik egymással, amint ezt a 3. ábrán vázoltuk. A különbség származhat az eltérő kémiai összetételből, nyomásból



H 118-3

3. ábra. Az elektrokémiai cellában a szuperionos vezetővel elválasztott két anyag között a töltéshordozó ionok lehetővé teszik az A elem cseréjét

vagy hőmérsékletből. Az elektrolit mozgékony Ze töltésű ionja lehetővé teszi a két anyag között a megfelelő A elem cseréjét. A termodinamika törvényei ilyen esetben az anyagáramlás irányát — ugyanúgy, mint a hőáramlást — egyértelműen meghatározzák. A II. főtétel szerint az A elem arrafelé áramlik, ahol az egy ionra vonatkoztatott  $\mu$  kémiai potenciál alacsonyabb. A 3. ábrán egy olyan esetet választottunk, amikor  $\mu_1 < \mu_2$ . Az A elem azonban csak ionos formában mehet keresztül az elektroliton, emiatt minden egyes ion Ze töltést szállít a 2. anyagból az 1. anyagba. Ez a töltés átrendeződés az elektrolit két oldala között  $U_e$  feszültségkülönbséget hoz létre, ami megváltoztatja az egy ionra jutó kémiai potenciál különbségét. Az A elem áramlása a termodinamikai egyensúly beállásáig tart, ekkor

$$ZeU_e = \mu_2 - \mu_1 \quad (2.1)$$

Az  $U_e$  feszültség a 3. ábrán látható két elektród között, mint elektromos erő jelentkezik. Ha gondoskodunk a felületi töltések elvezetéséről — például úgy, hogy az elektródokat egy terhelő ellenálláson keresztül összekapcsoljuk —, akkor az anyagáramlás folytatódik, és a rendszer kémiai áramforrásként üzemel.

A 300 °C-os hőmérsékleten működő *nátrium—kén akkumulátorban* Na- $\beta$ -aluminából készült szilárd elektrolit választja el a folyékony nátriumot és a ként. Kisütéskor a nátrium keresztülmegy a szilárd elektroliton, és a kénnel poliszulfidot képez. A hagyományos akkumulátorokhoz viszonyítva közel egy nagyságrenddel magasabb energiasűrűség éppen annak köszönhető, hogy az aktív anyag folyadék, így szinte teljes egészében részt vehet az energia tárolásában. Feltöltéskor a külső áramforrás által kikényszerített ellentétes irányú áram a nátriumot visszaszállítja az eredeti helyére.

A magas hőmérsékletű *tüzelőanyag-elemben* a cső alakú oxidionos szilárd elektrolitban belül áramlik a gáz halmazállapotú tüzelőanyag. kívül pedig a levegő. A tüzelőanyag és a levegő folyamatos utánpótlása, illetve cseréje biztosítja azt, hogy az elektromos energia-termelés ellenére az elektrolit két oldalán az anyag összetétele és ezzel együtt az elektromotoros erő nem változik. Ezekben az eszközökben a legnagyobb nehézséget az elektromos áram el-, illetve odavezetése okozza, mivel a gáz halmazállapotú anyagok nem vezetnek az elektronokat. A szilárd elektrolit egyik felületén az  $O_2$  molekulából két  $O^{--}$  ion keletkezik. A folyamathoz szükséges elektronokat az elektrolit felületére festett (vagy párologtatott) pórusos, fémes jellegű elektród szállítja a helyszínre. A másik oldalon ugyanígy szállíthatjuk el az elektronokat. Ez az ún. elektród-folyamat alacsony hőmérsékleten lassú, ezért az energia átalakításakor veszteségeket okoz. Magas hőmérsékleten azonban minden kémiai folyamat felgyorsul, ezért ez a fékző hatás is kevésbé érvényesül. A magas hőmérsékletű működés másik előnye, hogy ekkor az oxidionos vezető fajlagos vezetése már viszonylag magas. Emiatt az elem belső ellenállása már elegendően alacsony lesz, ami a nagy áramsűrűség és teljesítménysűrűség alapfeltétele.

Ha az elektródok közötti feszültségkülönbséget egy külső feszültséggenerátorral rögzítjük, akkor egy olyan nemegyensúlyi állapotot hozunk létre, amiben

az A elem áramlása állandósul. A feszültség értékével szabályozhatjuk az áramlás irányát és nagyságát. Tulajdonképpen ez történik az akkumulátorok kisütésénél és töltésénél. A fent ismertetett magas hőmérsékletű tüzelőanyag-cellát is használhatjuk ilyen üzemmódban, de ebben az esetben célszerűbb *oxigénszivattyúnak* nevezni. Ezt a tényt a kohászatban is hasznosítják. A folyékony fémekben elektromos árammal tetszés szerint növelhető vagy csökkenthető az oxigéntartalom. Ezzel a módszerrel tudatosan változtathatjuk a szilárd elektrolit két oldalán levő anyag kémiai összetételét, és ezzel együtt a fizikai tulajdonságait is. Ez történik az *elektrokromatikus kijelzőkben* is, melyek leírását a következő fejezetre hagyjuk.

Ha az elektrokémiai cellában az 1. anyagot ismert (referencia) anyagnak tekintjük, akkor az  $U_e$  elektromotoros erő pontos mérésével a 2. anyag összetételéről kaphatunk információt. Szilárd, folyadék vagy gáz halmazállapotú anyagok híg oldataiban különösen egyszerű módon határozható meg az oldott anyag koncentrációja, illetve a parciális nyomása. Ezen az elven működik a kémiai szenzorok jelentős része. A szenzorok ismertetésére az *oxigén-szenzorok* leírásánál térünk ki.

A szilárd elektrolitok létezése jelentős mértékben bővítette az elektrokémiai cellák alkalmazásának lehetőségeit. Olyan új lehetőségek merültek fel, melyekre korábban gondolni sem mertünk. Mindenekelőtt lehetővé vált, hogy az aktív anyag szilárd, folyadék és gáz halmazállapotú egyaránt lehet. Kibővült az a hőmérséklet tartomány, ahol az elektrokémiai cella működőképes. Egyes eszközök szobahőmérsékleten, míg mások az olvadék vasba mártva működnek. Az a tény, hogy a szuperionos vezetőkben csak egyféle ion szállítja az elektromos áramot, jelentősen leegyszerűsíti az elektrokémiai folyamatokat, és ezzel együtt az eszközök tervezését és megvalósítását. Az alaktartó képesség, a merevség tette lehetővé az elektrokémiai cellák miniatürizálását.

A miniatürizálásból további előnyök származnak. Itt azonban többről van szó, mint a miniatürizálás jól ismert előnyei: anyagtakarékosság, olcsóság, megbízhatóság, a gyártás automatizálhatósága stb. A méretek csökkentésével ugyanis csökken az elektrokémiai elem belső ellenállása, ennek következtében az eredetileg magas hőmérsékletű eszközök alacsonyabb hőmérsékleten is működhetnek. A vékonyrétegek előállításánál bevált eszközökkel és technológiákkal (pl. katódporlasztással) megkerülhetjük azokat a nehézségeket, melyek a magas olvadáspontú oxidok vagy fluoridok olvasztását, illetve szinterelését kísérik.

A *vékonyréteg technológiák* megengedik a félvezető és a mikroionikai eszközök kombinálását, összeépítését. Ma már hoznak létre félvezető réteget szuperionos vezetőből készült alaplemezen, és párologtatnak szuperionos vezetőket félvezető szeletekre. Ez az irányzat azonban ma még beláthatatlan, ezért itt nem foglalkozunk vele.

### 3. Elektrokromatikus kijelzők

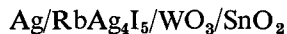
Az alacsony energia igényű kijelzők kutatása a folyadékkristályos kijelzők kifejlesztésével és gyártásával nem fejeződött be. A paraméterek további javítása mel-

lett intenzív kutatás folyik más fizikai jelenségeket és anyagokat felhasználó kijelzők kifejlesztésére. Ennek következtében napjainkban már létezik elektrokromatikus, elektroforetikus, ferroelektromos és dipólus-szuspenziós kijelző is. Az elektrokromatikus kijelzőkben az ún. elektrokromatikus anyagok (pl.  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ) fizikai tulajdonságait hasznosítják.

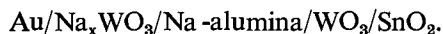
A wolfram-trioxid átlátszó anyag. Az anyag kristályszerkezetébe a hidrogén atomközi diffúzióval nagyon könnyen beépül. A létrejövő új anyag, a  $H_xWO_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) színe kék. A hidrogénatommal megegyező módon viselkednek a Na, a Li és az Ag atomok is. A különböző atomok beépülése esetén a keletkező új anyag színe is különböző lesz.

Ezt a jelenséget többféleképpen lehet felhasználni az elektrokromatikus kijelzők építésénél. A 4. ábrán egy ilyen lehetőséget vázoltunk. Az alaplemez és az alsó elektród ugyanolyan, mint a hagyományos folyadékkristályos kijelzőkben. A szegmensekből álló elektródok megfelelő aktiválásával a kívánt betű vagy számjegy kialakítható. Erre a felületre párologtatják rá a 100–500 nm vastagságú elektrokromatikus anyagot. A felette elhelyezkedő elektrolit lehet szilárd, folyadék vagy polimer. Legfelül látható az átlátszó elektród, amit üveg vagy műanyag véd a mechanikai sérüléstől. Az átlátszó elektród általában 10 nm vastagságú párologtatott  $SnO_2$  réteg.

A teljesen szilárd kijelzőkben az egymásra párologtatott rétegek például



vagy

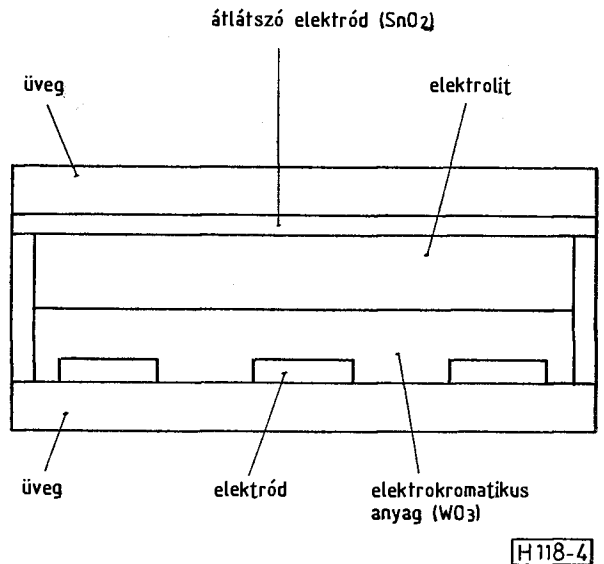


Az első rendszerben az elektromos áram hatására a szobahőmérsékletű szuperionos vezetón ( $RbAg_4I_5$ ) keresztül ezüstion épül be a volfram-trioxidba. A második rendszerben nátrium színezi el az elektrokromatikus anyagot. Ebben a rendszerben az alsó  $Na_xWO_3$  réteg a nátriumtartály szerepét tölti be [2].

Az elkészített kijelzők kb. 1 V-os feszültséggel működtethetők. A feszültség bekapcsolása után a kivitelezéstől függően 10 ms és 1 s közötti időtartam alatt színeződik el az elektrokromatikus anyag. Miután a volfram-trioxid sötétkékre színeződött, a feszültség kikapcsolható, mivel az elektrokromatikus anyag sokáig megtartja ezt az állapotot. Az emlékezési idő legalább egy óra, de a szerkezeti megoldástól függően meghaladhatja az 1 évet is. A jel beírásához szükséges energiasűrűség 10–100  $mJcm^{-2}$ . A beírt jel ellentétes irányú feszültséggel kitörölhető. A törlés idő és energiaigénye azonos a beírással.

Az elektrokromatikus kijelzők legvonzóbb tulajdonsága az erősen kontrasztos kép. Előnye még, hogy a leolvadás nemcsak közel merőleges irányból lehetséges, mint a folyadékkristályos kijelzők esetében.

Végezetül egy érdekesség. A wolfram-trioxid elektrokromatikus tulajdonságait először Deb figyelte meg 1973-ban. Deb az üveglapra párologtatott  $WO_3$  vékonyréteg fizikai tulajdonságait vizsgálta. A réteg két széle közé kapcsolt néhány száz 100 V feszültség hatására azonban a  $WO_3$  színe lassan kékre változott. A színváltozás sebessége erősen függött a feszültségtől és a levegő páratartalmától. Felhevítés után a réteg



4. ábra. Az elektrokromatikus kijelző felépítése

visszanyerte eredeti tulajdonságait. Deb kiderítette, hogy az elszíneződést a levegő páratartalmából származó hidrogén beépülése okozta. E felismerés birtokában már nem volt nehéz feladat az eredetileg 15–30 percig tartó elszíneződést a másodperc tört részére csökkenteni. 1975-ben már elektrokromatikus kijelzőkben hasznosították a  $WO_3$  tulajdonságait.

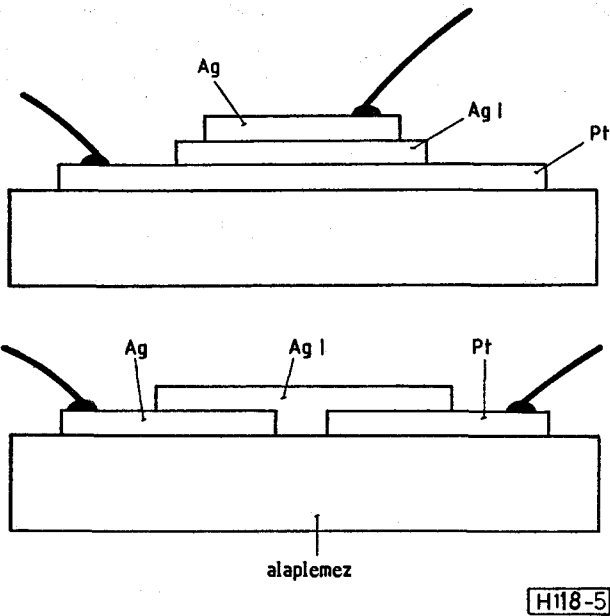
Az elmúlt évben japán kutatók fedeztek fel egy olyan vékonyréteg szerkezetet, aminek eredetileg zöld színe +2 V-os feszültség hatására bíborvörösre változott, míg -2 V-os jelre sötétkékre színeződött [4]. A kutatásokat természetesen tovább folytatják.

#### 4. Szilárd galvánelemek és akkumulátorok

Már 1904-ben készítettek néhány olyan galvánelemet, amelyek csak szilárd összetevőt tartalmaztak, de ezek belső ellenállása még annyira magas volt, hogy áramforrásként való alkalmazásukra gondolni sem lehetett. A szuperionos vezetők, majd később a szobahőmérsékletű szuperionos vezetők felfedezése következtében a szabadalmaztatott szilárd galvánelemek paraméterei ugrásszerűen feljavultak.

Az évtizedek alatt kifejlesztett elemek nemcsak méretben, összetételben és az előállítás módjában különböztek egymástól. Az elemek nagy része szobahőmérsékleten működik, de vannak olyan cellák is, amelyeket 200–300 °C-os hőmérsékleten célszerű használni. Az elemek előállítási költsége magas. A cellák élettartama meghaladja a 10 évet. Mivel a szilárd aktív anyagokban az anyagtranszportot és a homogenizálódást a diffúzió limitálja, ezért az elemek terhelhetősége meglehetősen alacsony.

A mikrogalvánelemekben a tárolt energia 1 J nagyságrendű. Ezek az energiatárolók olyan mikroelektronikai áramkörökben lehetnek nagyon hasznosak, amelyeket védeni kell az esetleges áramzavaroktól.



5. ábra. Mikrogalvánelemek lehetséges felépítése

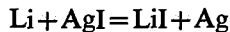
A mikrogalvánelemek szerkezete és előállítása nagyon egyszerű. Az 5. ábrán kétféle geometriai elrendezést is bemutatunk. Az ábrán vázolt

#### Ag/AgI/Pt

galvánelem kisütésekor az ezüst kiválik a platina felületén, majd az elektród belsejébe diffundál. Az elem elektromotoros ereje 0,5 V, és függ a terhelés értékétől. Előnyös tulajdonsága az újratölthetőség. Ezt az elemet a 60-as évek végén készítették. Azóta a fejlődés eredményeképpen néhány jellegzetes irányzat is kialakult. Sok olyan elem van, amiben kisütéskor növekszik a szilárd elektrolit vastagsága. Erre jó példa a

#### Li/LiI/AgI/Ag

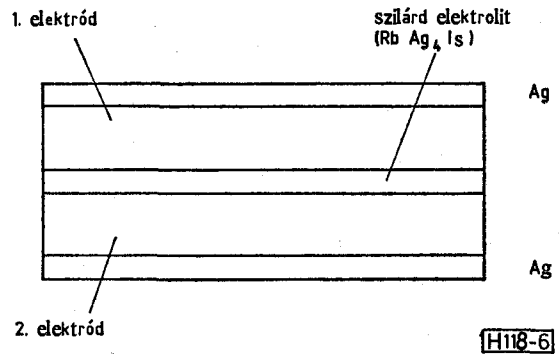
galvánelem, amiben a



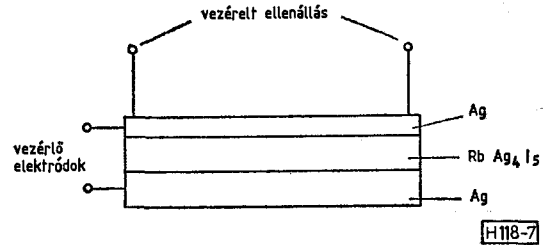
kémiai reakció energiáját hasznosítják.

Külön érdemes megemlíteni azokat a szilárd akkumulátorokat, amelyeket *kondenzátorok helyettesítésére* használhatunk. A 6. ábrán egy ilyen szimmetrikus akkumulátor felépítését vázoltuk. A szilárd elektrolit szobahőmérsékletű szuperionos vezetőből készül. A két elektród olyan legalább három komponensű keverékből készül, ami egyformán jól vezet az elektronokat és az ezüstionokat. A kémiai összetétel megválasztásánál elsődleges szempont, hogy az akkumulátor feltöltése során az elektromotoros erő legyen arányos az átfolyt töltéssel, vagyis az ezüst mennyiségével. Ilyen feltételek mellett ez az akkumulátor helyettesítheti a kondenzátort.

Ez a kondenzátor abban különbözik a hagyományos társaitól, hogy az energiát nem elektromos tér formájában, hanem kémiai energia alakjában tárolja. Ezáltal a tárolt kémiai energia alakjában tárolja. Ezáltal a tárolt kémiai energia alakjában tárolja. Ezáltal a tárolt kémiai energia alakjában tárolja. Ezáltal a tárolt kémiai energia alakjában tárolja.



6. ábra. Kondenzátor helyettesítésére alkalmas szilárd akkumulátor



7. ábra. Vezérelt ellenállás

rolitos kondenzátor töltésfeszültség karakterisztikája 0,2 V felett eltért a lineáristól. Az elkészített kb. 1 F-os kondenzátorban az elektronok vezetéséből származó belső ellenállás nagyobb volt, mint  $1 \text{ G}\Omega$  [2]. Ez a magas érték nagyon lassú önkisülést biztosít a kondenzátor számára. A diffúziós folyamat késleltető hatása miatt ezeket az eszközöket nagyfrekvenciás üzemmódban nem használhatjuk. Emiatt elsősorban analóg integrátorok és analóg memóriák készítésére alkalmasak.

#### 5. Vezérelt ellenállás

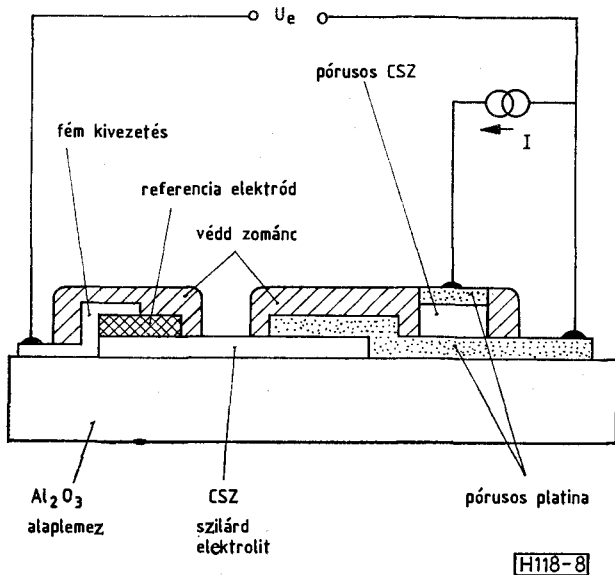
A vezérelt ellenállás működési elve nagyon egyszerű. Jó példa arra, hogy a szuperionos vezetők különös tulajdonságait így is hasznosíthatjuk az eszközök építésében. A vezérelt, vagy más néven *emlékező ellenállás (memistor)* leegyszerűsített szerkezetét a 7. ábrán vázoltuk.

Ha az ábrán vázolt geometriai elrendezés mellett a szilárd elektroliton keresztül áramot vezetünk, akkor az átfolyt töltéssel arányos mennyiségű ezüst megy át az egyik elektródról a másikra. Ez a folyamat azonos a galvanizálással. Ennek következtében megváltozik a felső ezüstreteg vastagsága, és ezzel együtt az ellenállása is.

Ez az elektronikai eszköz a vezérlő elektródokon átfolyt töltésmennyiséget egy ellenállás változásává alakítja át. Ugyanúgy alkalmas integrátorok és analóg memóriák készítésére, mint az előző fejezetben ismertett kondenzátorok.

#### 6. Kémiai szenzorok

A kémiai szenzorokat az *oxigén szenzorokon* keresztül érdemes bemutatni, mivel közöttük találjuk a mikroionika legfejlettebb termékeit [4–7]. Ennek oka abban



8. ábra.  $\lambda$ -szenzor felépítése

rejlük, hogy az oxigén szenzorok kulcsszerepet töltenek be az energiatakarékossági és a környezetvédelmi programokban. A különösen gyors fejlesztés húzóereje az az igény, amivel a gépjárműipar, az energiatermelés és a kohászat jelentkezik. Az igény mögött pedig az ilyen irányú fejlesztések és befektetések gyors megtérülésének a reményét, vagyis a gazdaságosságát találjuk.

Elég egy pillantást vetni a 8. ábrára ahhoz, hogy megállapítsuk: ez már meglehetősen bonyolult eszköz. Ennek ellenére az előállítása a mikroelektronikai chip-ekhez képest egyszerű. Az eszköz 5–10 mm hosszú és néhány mm széles, vagyis jóval nagyobb, mint pl. egy tranzisztor. Ebből az következik, hogy nincs szükség a drága fotolitográfiára és a rétegek nagyon pontos illesztésére. Az egymást követő rétegeket mechanikai maszkokon keresztül párologtatással vagy katódporlasztással készítik. Vannak olyan rétegek, melyeket nyomdatechnikai eszközökkel festenek fel a felszínre, majd égetéssel alakítják ki a megfelelő tulajdonságú réteget. A rétegek kémiai összetételére és tisztaságára vonatkozó megszorítások meglepően enyhék a félvezető technológiákhoz viszonyítva.

A 8. ábrán látható szenzor a folyamatos fejlesztés következtében már olyan módosításokat is tartalmaz [6], amelyek részletes ismertetése túllépné e cikk kereteit. Valójában ez a szenzor azonos egy olyan *koncentrációs elemmel*, amiben a referencia elektród valamilyen fémnek (Pd, Cu, Ni, Fe stb.) és oxidjának elegyből készül. A vizsgált gáz a pórusos platina elektródon keresztül érintkezik az elektrolittal. A pórusos platina elektród egyben az elektronikus kontaktozást is biztosítja.

A vizsgált gázban az oxigén sűrűsége általában elegendően kicsi ahhoz, hogy a kémiai potenciál értékeit az ideális gázra vonatkozó törvényekből határozzuk meg. Ha  $p$  az oxigén parciális nyomása, akkor ebben a közelítésben a cella elektromotoros ereje, a (2.1) kifejezés

$$U_e = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{p}{p_{ref}} \right) \quad (6.1)$$

alakba írható, ahol  $T$  a hőmérséklet,  $p_{ref}$  a referencia elektród oxigéntartalmát jellemzi,  $R$  az ideális gázállandó,  $F$  pedig a Faraday állandó. A cella érzékenységét jól jellemzi, hogy szobahőmérsékleten

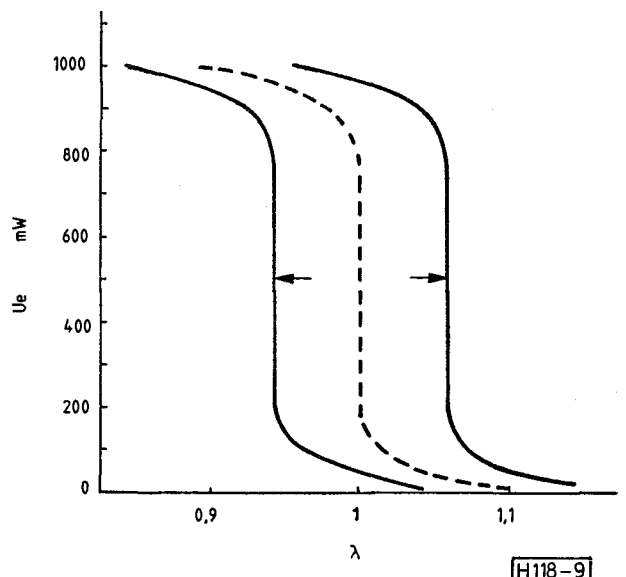
$$\frac{RT}{4F} = 6mV. \quad (6.2)$$

A (6.1) kifejezésből nyilvánvaló, hogy a vizsgált gázban az oxigén parciális nyomásának a megállapításához az  $U_e$  mérése mellett ismerni kell még a  $T$  hőmérsékletet és a  $p_{ref}$  értékét. Az elektromotoros erőt nagy bemenő ellenállású műszerrel érdemes mérni, mivel a cella terhelhetősége kicsi. Az oxigén szenzorokban az említett fém-fémoxid referenciaanyagok használata azért célszerű, mert bizonyos korlátokon belül  $p_{ref}$  értéke alig függ az oxidáció mértékétől. A hőmérséklet egyidejű mérése a szenzorokkal egybeépített termoelemmel megoldható, de arra is van lehetőség, hogy a szenzor alaplemezen vékonyréteg technológiával egy ellenállás-hőmérőt készítsünk.

A 8. ábrán vázolt eszköz tulajdonképpen egy  $\lambda$ -szenzor, amit a gépjárműipar számára fejlesztettek ki [7]. A belsőégésű motoroknál  $\lambda$ -val jellemzik az üzemanyag és a levegő keverékének arányát, pontosabban

$$\lambda = \frac{\left( \frac{\text{levegő}}{\text{tűzelőanyag}} \right)_{\text{valóságos}}}{\left( \frac{\text{levegő}}{\text{tűzelőanyag}} \right)_{\text{sztochiometrikus}}} \quad (6.3)$$

A motor gazdaságos üzemeltetése megköveteli, hogy a  $\lambda$  értékét kb. 1 ezrelékes pontossággal szabályozzuk.



9. ábra. A  $\lambda$ -szenzor elektromotoros ereje a  $\lambda$  függvényében

Ezt teszi lehetővé a kipufogócsőbe beépített oxigén szenzor, mivel a kipufogó gázban az oxigén parciális nyomása elsősorban a  $\lambda$  értéktől függ. A szenzor érzékenységét a 9. ábra mutatja, ahol szaggatott vonallal jelöltük a normál oxigén szenzor elektromotoros erejének  $\lambda$ -függését. A sztochiometrikus ( $\lambda=1$ ) összetétel

körül nagy érzékenység annak köszönhető, hogy ha a  $\lambda$  értéke 1,001-ről 0,999-re csökken, akkor a kipufogó gázban az oxigén parciális nyomása 19 nagyságrendet változik. Ilyen nagy érzékenység mellett sem a szenzor öregedése, sem a hőmérsékletmérés pontatlansága nem zavarja a szabályozást.

A belsőégésű motorok fejlesztésének jelenlegi iránya már figyelembe veszi a környezetvédelmi szempontokat. Az egészségre káros nitrogén-oxidok mennyisége csak úgy csökkenthető, ha a sztöchiometrikus összetételű keverék helyett üzemanyagban szegényebb keverékre tervezik, illetve optimalizálják a motorokat. Ehhez azonban el kell tolni a  $\lambda$ -szenzor munkapontját is. A 8. ábrán vázolt szenzor tervezői megoldották ezt a feladatot. A szenzor jobb oldalán látható egy áramgenerátorral hajtott oxigén szivattyú, amivel tetszőleges irányba tolhatjuk el a  $\lambda$ -szenzor munkapontját, mint ezt a 9. ábrán vázoltuk.

Az első  $\lambda$ -szenzorok még kerámiai technológiával készültek, de a munkapont eltolását már a vékonyréteg technológiával készült szenzoron próbálták ki.

A  $\lambda$ -szenzorok alkalmazásával a gépjárműveknél 10–15% üzemanyag-megtakarítás érhető el, mivel a motor mindig az optimális keverékkel dolgozik. Ha az oxigén szenzorokat az optimálisabb körülmények között működő erőművi kazánok szabályozására használjuk, akkor 2–3% hatásfokjavulást várhatunk. A kohászatban nemcsak energiamegtakarítást érhetünk el, hanem javul a termék minősége is. Például az acélgégyártásnál közvetlenül a kohóban mérhetjük a redukció mértékét, az alumíniumgyártásnál pedig a kriolit oxigéntartalmát célszerű szabályozni.

A  $\lambda$ -szenzorok élettartama 1–2 év, a működési hőmérséklet 300 és 700 °C között változik. Az atmoszféra megváltozásakor a szenzor beállási ideje kisebb, mint 200 ms, ha a hőmérséklet nagyobb, mint 350 °C. A beállási idő drasztikusan növekszik, ha csökkentjük a hőmérsékletet. A vékonyréteg technológiával remény van arra, hogy olyan oxigén szenzorokat is készítsünk, amelyek 150 °C alatt is működnek. Jelentős módosításokra van szükség a magas hőmérsékletű oxigén szenzoroknál, amelyekre elsősorban a kohászat tart igényt.

Az ismertetett oxigén szenzor analógiájára más kémiai szenzorokat is készíthetünk. Ehhez sok esetben

elég, ha az oxidionos vezetőt más szuperionos vezetővel helyettesítjük, és ezzel együtt alkalmasan választjuk meg a referencia elektródot. Így készíthetünk például olyan szenzorokat, amelyek a  $H_2$ , a  $Cl_2$ , a  $F_2$  gázok, vagy a Na gőz parciális nyomásának mérésére alkalmasak. További módosításokkal azonban már  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $NO_2$  gázokat is analizálhatunk [8]. Ezen a téren a fejlődés nem állt meg, így ez a skála napról napra tovább bővül.

Érdeemes megjegyezni, hogy a vékonyréteg technológiával akár több szenzort is kialakíthatunk ugyanazon az alapelemezzen. Megemlíthetjük még, hogy az említett szenzorokkal megmérhetjük a megfelelő elem diffúziós állandóját is. Nagyon érzékeny szenzorokkal áramlási sebességet is mérhetünk.

## 7. Zárzó

Ízelítőt adtunk egy új terület, a mikroionika első eredményeiről és további lehetőségeiről. A fejlődés megállíthatatlan. Hazánkban az előzetes kutatási és fejlesztési tervek alapján nem sok remény van a minőségi változásokra. Így lélekben és szellemileg kell felkészülni az új ismeretek és ezzel együtt az új műszaki kultúra befogadására.

## IRODALOM

- [1] Physics of Superionic Conductors, Ed.: *M. B. Salamon*, Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [2] Fast Ion Transport in Solids, Ed.: *P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenoy*, North-Holland, New York, 1979.
- [3] *Szabó György*: Szuperionos vezetők; A szilárdtestkutatás újabb eredményei 13, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1984.
- [4] *H. Yamamoto, M. Noguchi and M. Tanaka*: Electrochromism of Er-Diphtalocyanine Complex Films in Ali Solid Display Cells, *Jap. J. Appl. Phys.* 23 (1984) L 221—L 223
- [5] *D. E. Williams and P. McGeehin*: Solid State Gas Sensors and Monitors, *Electrochemistry* 9 (1983) 246—290
- [6] *G. Velasco, J.-Ph. Schnell and M. Croset*: Thin Solid State Electrochemical Gas Sensors, *Sensors and Actuators* 2 (1982) 371—384
- [7] *G. Velasco and J.-Ph. Schnell*: Gas Sensors and Their Applications in the Automotive Industry, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16 (1983) 973—977
- [8] *J. Fouletier*: Gas Analysis with Potentiometric Sensors, *Sensors and Actuators* 3 (1982/83) 295—314