

Přehledný referát

SOUČASNÝ A VÝHLEDOVÝ STAV ROZVOJE ELEKTROTECHNICKÉ KERAMIKY II

ZDENĚK POSPÍŠIL, STANISLAV CHÝLEK, ALEŠ KOLLER, ALOIS KUBOVÝ

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, 500 64 Hradec Králové, Pospíšilova 281

1. KONSTRUKČNÍ KERAMIKA PRO ELEKTRONIKU

Konstrukční keramika pro elektroniku se jako zvláštní technický a výrobní obor odděluje od běžné keramiky pro elektrotechniku v období kolem počátku druhé světové války. Vypjaté válečné zbrojní programy vyžadují řešení náročných úkolů v elektronice, pro které již nestačí dřívější keramické hmoty, vyvinuté původně pro obvyklé silnoproudé a nenáročné spojové aplikace. Narůstají zejména požadavky na co nejmenší dielektrické ztráty, velký izolační odpor, přesnější dodržení permitivity; vyžaduje se velká mechanická pevnost i u malých součástí, vzniká požadavek na plynutěsnost, vyžadují se velmi přesné rozměry, definuje se kvalita povrchu, požaduje se možnost vytváření kovových povlaků o různých vlastnostech. Keramika musí pracovat ve vakuu a v dalších extrémních prostředích. Náš průmysl se těmito požadavkům začíná přizpůsobovat koncem čtyřicátých let. Zpočátku se přejímají zahraniční předlohy a vzory, v padesátých letech je již zdrojem nových řešení vlastní výzkum, prováděný ve Výzkumném ústavu elektrotechnické keramiky v Hradci Králové.

Typickým materiálem tohoto období je steatit s malými dielektrickými ztrátami, vyráběný v ČSSR pod obchodním názvem Stealit. Je to prakticky bezalkalický materiál, připravovaný z mastkových surovin, malého podílu jílové složky a barnaté suroviny v úloze taviva. Jeho výrobní technologie je poměrně všestranně uplatnitelná a umožňuje vyrábět z něj téměř všechny konstrukční součásti, které elektronika tohoto období vyžadovala. Jako příklad je možno jmenovat patice elektronek, kostry cívek, olejotěsné pokovené průchodky, nejruznější přepínače, držáky a podpěry. Stealit je možno poměrně snadno brousit, opatřovat vrstvou glazury, vytvářet na něm vodivé a pajitelné povlaky ze stříbra a dalších kovů. Právě tyto vlastnosti spolu s dobrými dielektrickými parametry jsou důvodem, pro který se tato klasická keramická hmota vyrábí pro elektroniku dodnes v poměrně velkém rozsahu; uvážíme-li, jak bouřlivý vývoj zatím prodělala elektronika, je to stálost více než překvapující.

Vedle stealitu se paleta keramických konstrukčních materiálů postupně obohacuje dalšími hmotami, majícími většinou již speciální a užší použitelnost. Pro snadnější výrobu prototypových dílů byla vyvinuta pórovitá varianta nízkoztrátového stealitu (tzv. Porolit), který byl též používán uvnitř elektronek jako součást nosných systémů elektrod a mřížek. Jeho hlavní předností byla snadná obrobitelnost ve vypáleném stavu. Pro cívky s přesným teplotním průběhem indukčnosti byla vyvinuta keramika na bázi celsianu $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, která se vyznačovala malou teplotní roztažností.

Počátkem šedesátých let dochází i u nás k inovacím v oboru vysílacích a speciálních elektronek. Na scéně se poprvé ve větším rozsahu objevuje keramika z oxidu hlinitého, korundu, která nejlépe splňuje nové požadavky na vakuovou těsnost a sehopnost vytvářet těsné spoje s kovovými díly, malé dielektrické ztráty i při velmi vysokých frekvencích a dobrou mechanickou pevnost a odolnost k teplotním změnám. Zhotovují se z ní vakuotěsné obaly a vnitřní konstrukční díly výkonových elektronek. Nástup korundu přináší keramickému průmyslu též řadu nemalých obtíží. Nový materiál je neplastický a obtížně tvarovatelný. Vyžaduje výpal při teplotách alespoň 1700 °C, zhruba o 300 stupňů více než předchozí materiály. K tomu je třeba pecí odlišné koncepce, nových žárovzdorných materiálů. Navíc je broušení neobvykle tvrdého materiálu obtížné, současně však stoupá počet požadavků na díly, které se bez broušení nedají zhotovit. Přesto se však keramika z oxidu hlinitého úspěšně prosazuje a uvedené potíže se změnilly v pozitivní stimul, který příznivě ovlivňuje celý obor. A tak právě tento materiál zaznamenává již druhé desetiletí růstu, který se netýká jen množství produkovaných výrobků, šíře nových aplikací a jejich užité hodnoty, ale též kvality a vlastností materiálu, a zvláště hloubky obecných poznatků o fundamentálních procesech přípravy korundové keramiky a oxidové keramiky vůbec. Například první keramický materiál, připravený v téměř průhledné formě, byl z oxidu hlinitého a jeho příprava byla umožněna především důkladným poznáním zákonitostí slinování této látky. Z těchto studií vychází i příprava mimořádně jemnozrnných slinutých čistých korundových materiálů, vypalovaných při teplotách třeba jen 1300 až 1400 °C, což jsou hodnoty, pokládané před deseti lety za utopické. Široká variabilita vlastností korundových materiálů, založená na spolehlivém zvládnutí základních procesů jejich přípravy, je zárukou, že jejich aplikací bude dále přibývat a že ještě dále upevní své dominantní postavení mezi ostatními materiály pro konstrukční součásti pro elektroniku. Dnešní výrobce konstrukční keramiky pro elektroniku musí mít k dispozici alespoň 5 materiálů z oxidu hlinitého s dosti různými vlastnostmi, má-li uspokojit hlavní požadavky elektroniky a speci-

Tabulka I

Základní vlastnosti hlavních keramických konstrukčních materiálů

Název	Stealit	Porolit	Forsterit
Základní složení	MgO . SiO ₂ + barnaté sklo	MgO . SiO ₂ + borité sklo	2 MgO . SiO ₂ + přísady
Objemová hmotnost [gem ⁻³]	2,8	cca 2	3,1
Nasákavost [%]	0	cca 25	0
Stř. velikost krystalů [μm]			
Pevnost v ohybu [MPa]	140	30	140
Tepelná vodivost [Wm ⁻¹ K ⁻¹]	2,5		3,3
Teplotní roztažnost 20—100 °C [K ⁻¹]	6,7 . 10 ⁻⁶	7 . 10 ⁻⁶	8—9 . 10 ⁻⁶
Elektrická pevnost [kVmm ⁻¹]	20		15
Permitivita ε _r (1 MHz)	7	5,5	7,5
Ztrátový činitel tg δ	8 . 10 ⁻⁴	6 . 10 ⁻⁴	3 . 10 ⁻⁴
Měrný vnitřní odpor [Ωm]	10 ¹²	10 ⁸	10 ¹²

ální elektrotechniky, a to ještě vedle dalších hmot pro strojírenství a jiné aplikace. Některé základní vlastnosti takových materiálů jsou uvedeny v tabulce I.

Poněkud méně univerzálně se uplatnil v elektronice keramický materiál na bázi forsteritu ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Podobně jako korundové hmoty může být připraven ve vakuotěsné variantě, takže se užívá pro díly elektronek, pouzdra výkonových polovodičů, ale též pro obvyklé konstrukční elektroizolační součásti. S výhodou se užívá jeho větší teplotní roztažnosti, blíží se roztažnosti kovových konstrukčních materiálů, což umožňuje snažší výběr metalického protikusu pro těsné spoje. Odpadají i potíže s vysokou vypalovací teplotou a obtížným broušením, jaké s sebou přináší korundový materiál. Přesto je forsterit materiálem méně univerzálním a zůstane omezen spíše na velmi speciální aplikace.

Mimořádný zájem projevuje elektronika o keramický materiál z oxidu berylnatého. Vyznačuje se vysokou tepelnou vodivostí, převyšující dokonce některé kovy a přitom je dobrým elektrickým izolantem. To jej předurčuje pro ty elektronické aplikace, kdy je třeba odvádět větší množství tepla z malého prostoru; takové situace jsou běžné u výkonových prvků. Rozvoj této keramiky je však brzděn velkou toxicitou vstupní suroviny v podobě aerosolů, která komplikuje výrobu a vyžaduje speciální hygienické zabezpečení pracovišť. Po slinutí je keramika již neškodná, ale jestliže uživatel hotové výrobky přebroušuje, vzniká nové riziko. Proto je ve světě jen omezený počet výrobců a u nás nelze počítat s výrobou tohoto materiálu v nejbližších letech.

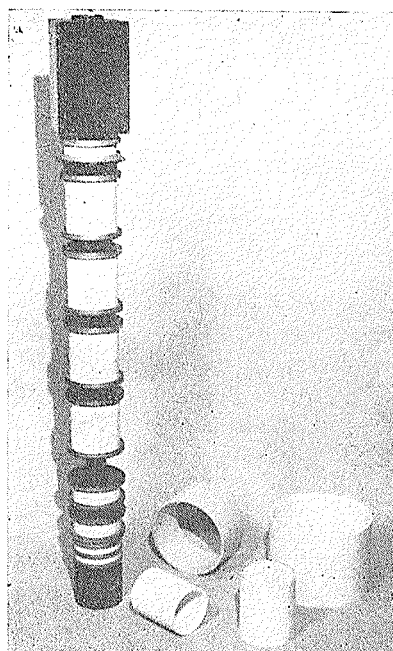
Výrobky konstrukční keramiky pro elektroniku zůstávají nadále pestrout sortimentní škálou, ve které se stále vyskytují klasické součástky, jako jsou potenciometrové základny, držáky, přepínače, nosníky. Významné místo zaujímají součásti pro vysílaci a jiné výkonové elektronky, vyráběné z oxidu hlinitého; nejčastěji to jsou přesně broušené duté válce, vytvářející vakuově těsný obal elektronky. Dosahují úctyhodných rozměrů až $\varnothing 220 \times 160\text{ mm}$. Příklady takových výrobků jsou patrný z obr. 1.

Pokračování tabulky 1

Slinutý korund			Jemnozrn. korund	Průsvit. korund	Berylnatá keramika
94% Al_2O_3	97% Al_2O_3	99,5% Al_2O_3	99,7% Al_2O_3	99,8% Al_2O_3	99% BeO
3,6	3,75	3,85	3,85—3,95	3,98	2,85
0	0	0	0	0	0
cca 20		cca 20	1	10—35	
230	270	270	400—600	cca 250	230
18		30	30	30	250
$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
15					14
9	9,5	10	9,8	10	6,5
$20 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$		$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
10^{10}	10^{12}	10^{12}	10^{13}	10^{12}	10^{11}

Perspektiva dalšího rozvoje konstrukční keramiky pro elektroniku

Navzdory některým dřívějším pesimistickým prognózám se již jasně ukazuje, že i v příštích obdobích bude keramika v elektronice zaznamenávat další rozvoj a že je schopna lépe než jiné oblasti materiálové základny elektroniky plnit nové úkoly, vyplývající zejména z prudkého technického rozvoje mikroelektroniky. Vedle tradičních součástí se rodí dvě hlavní a dosti vyhraněné skupiny kvalitativně nových keramických výrobků. Jsou to jednak keramická pouzdra pro integrované obvody a podobné součásti, jednak tzv. substráty, tj. podložky ve tvaru tenkých desek, na nichž se vytvářejí hybridní integrované obvody. ●bě nové aplikace si vynutily též vývoj dosud neobvyklých keramických technologických postupů, a proto je nutné, aby byly podrobněji popsány.

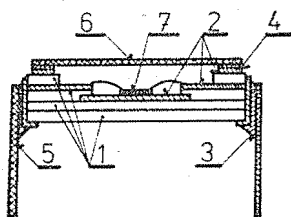


Obr. 1. Výkonový klystron s korundovými díly a velké korundové součásti dalších vysílacích elektronek.

1.1. Keramická pouzdra

Keramická pouzdra mají za úkol vytvořit montážní základnu, ochranu a propojovací soustavu pro rozměrově nepatrný polovodičový prvek (čip), v němž je realizován vlastní integrovaný obvod. V zemích s rozvinutou elektronikou se stává v současné době masově vyráběným výrobkem, dodávaným v mnohamilionových sériích. Rovněž u nás se výroba pouzder urychleně připravuje. Příklad keramického pouzdra pro integrované obvody je na obr. 2. Jeho funkcí je především chránit choulostivý polovodičový čip s vlastními obvody, zprostředkovat příslušné elektrické kontakty mezi touto miniaturní součástkou a soustavou vnějších vodičů elektronického obvodu

a umožnit mechanické zabudování do přístroje. Ze soutěže s metalickými, plastickými a jinými typy vyšlo keramické pouzdro vítězně jako provedení, nejlépe splňující nejnáročnější požadavky současné elektroniky. Základem pouzdra je několik vrstev dokonale slinuté korundové keramiky, obsahující kolem 95 % oxidu hlinitého (obr. 2, pos. 1). Vrstvy jsou spojeny před výpalem laminací technikou a slinovací



Obr. 2. Keramické pouzdro pro integrované obvody; 1 — tělo pouzdra z korundové keramiky, 2 — vodivé dráhy (wolframová vrstva), 3 — tvrdá pájka, 4 — měkká pájka, 5 — soustava vnějších vývodů, 6 — víčko, 7 — polovodičový čip.

výpalem se promění v jediné těleso. Na spodní celistvé vrstvě (destičce) je upevněn křemíkový čip s vlastními obvody 7. Horní vrstvy mají středovou část vyříznutou a vytvářejí jakýsi rámeček. Mezi vrstvami probíhají vodivé dráhy, vytvářené vpálenou vrstvou wolframu 2, k nimž je zvenčí tvrdou pájkou 3 připájena soustava vnějších vývodů 5. Pouzdro je uzavřeno kovovým víčkem 6, připájeným měkkou pájkou 4. Z hlediska keramické technologie jsou novými a pozoruhodnými prvky postupy laminování, metalizace, ale zejména technika tzv. keramických fólií [1], [2]. Je to způsob, při kterém se z jemně rozemleté keramické hmoty a z roztoku organické makromolekulární látky v rozpouštědle připraví nejprve dostatečně tekutá suspenze, která se odlévá v tenké vrstvě na hladkou podložku. Po odsušení organického rozpouštědla vzniká ohebná tenká fólie, ze které je možno řezáním, ražením či jinak zhotovit menší součásti a ty pak laminací spojovat ve složitější celky. Sítotiskem lze na jednotlivé vrstvy fólie nanášet vodivé povlaky, které se po spojení fólií ocitají uvnitř keramického výrobku a vytvářejí soustavu vnitřních vodivých cest. Výpal takových součástí se vede v řízených atmosférách, které neobsahují kyslík, např. ve směsi dusíku s vodíkem. Organické komponenty fólie v nich oddestilují (makromolekulární pojivo, zpravidla ve formě monomeru) a keramický materiál slinuje.

Primárním materiálem vodivých cest je nejčastěji wolfram, který při výpalech nesnáší kyslíkovou atmosféru, takže výpal v silně redukční atmosféře je kategoričnou podmínkou. Lze též použít kovů skupiny platiny a pak lze výpal provést na vzduchu. Primární metalizace se v exponovaných místech zesiluje dalšími galvanickými povlaky.

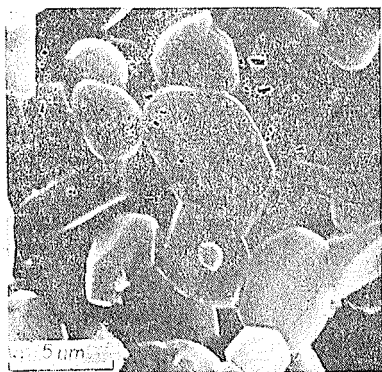
Vývoj v této oblasti pokračuje tempem, jaké je vlastní jen málokterému odvětví mimo elektroniku. Za velmi perspektivní se např. pokládají tzv. čtvercové nosiče čipů (chip carriers), které umožňují další výrazné zvětšení hustoty montáže obvodů [3]. Jde o podobnou vrstvou konstrukci, ve které však vodivé cesty nejsou vyvedeny keramikou na soustavu vnějších páskových vývodů, nýbrž pouze na obvod úzkého vrstveného keramického rámečku, vytvářejícího obvod tohoto nosiče, a tam jsou zakončeny pájecími ploškami. Dalšími výrobky, používajícími podobných technologických postupů, jsou vícevrstvé keramické propojovací desky, vícevrstvé substráty s vertikálním propojením vrstev nebo keramické displeje [4].

1.2. Keramické substráty

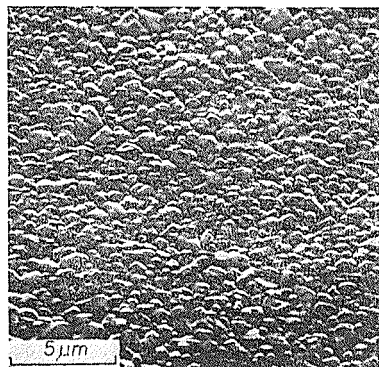
Keramické substráty pro hybridní integrované obvody představují podložku, na níž se vytvářejí vlastní elektrické obvody tiskem, napařováním či napařováním vrstev a vkládáním polovodičových čipů, kondenzátorů nebo jiných prvků elektronických obvodů. Jednotlivé technologie vytváření funkčních vrstev kladou značně rozdílné požadavky na keramický podklad, a proto je výrazný rozdíl mezi substráty pro tenkovrstvou techniku, kde jsou funkční vrstvy a propojovací vodivé cesty zhotovovány napařováním nebo napařováním ve vakuu, pro tlustovrstvovou techniku (s vrstvami nanášenými zpravidla sítotiskem), popřípadě pro některé zvláštní aplikace.

Za předchůdce substrátů pro tenkovrstvé obvody lze do jisté míry pokládat válcová keramická tělíska pro vrstvé odpory, která se již ve čtyřicátých letech u nás vyráběla z porcelánu. Na ně se nanášela původně tenká uhlíková vodivá vrstva, vznikající termickým rozkladem uhlovodíků. Koncem padesátých let byl porcelán nahrazen slinitým keramickým materiálem, v němž byla živcová skelná fáze zastoupena bezalkalickým tavivem na základě sloučenin prvků alkalických zemí [5], [6]. Jako funkční odporová vrstva začala současně převládat napařená slitina na bázi niklu a chromu. V polovině šedesátých let byla keramická hmota pro tenkovrstvé odpory dále upravena tak, že namísto křemene byl vnášen oxid hlinitý a byl dále zlepšen její funkční povrch i další vlastnosti [7]. Již tehdy byl tak nastoupen směr, vedoucí k materiálu s vysokým obsahem Al_2O_3 . Ukázalo se však, že pro tenkovrstvé hybridní obvody nevyhověly ani postupně vyvíjené materiály, obsahující 80 až 96 % Al_2O_3 , neboť nebyly schopny poskytnout dostatečně homogenní a hladký povrch. Uvedené materiály je sice možno použít pro substráty pro tlustovrstvé hybridní integrované obvody, ale pro tenkovrstvé aplikace musí být pokryty vrstvou bezalkalické glazury, což je nákladné a zhoršují se tím podmínky pro odvod tepla z obvodu (obr. 3).

V poslední době byly vyvinuty velmi čisté jemnozrnné korundové materiály, obsahující více než 99% Al_2O_3 . Vypalují se při relativně nízké teplotě 1500 °C a poskytují velmi kvalitní rovnoměrný povrch. To umožnilo vyrábět z nich substráty o vlastnostech, potřebných pro tenkovrstvé hybridní integrované obvody. I zde je



Obr. 3. Povrch substrátu pro tlustostěnné hybridní integrované obvody (REM).



Obr. 4. Povrch substrátu z jemnozrnného korundu pro tenkovrstvé hybridní integrované obvody (REM).

využito technologie lití tenké keramické fólie, z níž se potřebné tvary zhotovují ražením, po němž následuje výpal. Po výpalu se již povrch substrátu nijak neupravuje (as-fired surface). Povrch je hladký a jeho vzhled připomíná glazuru. Jemnozrnná struktura povrchu je zobrazena na obr. 4 a je možno ji srovnat se strukturou povrchu běžného hrubozrnného substrátu pro tlustovrstvé obvody na obr. 3. Umožňuje přímé vytváření odporových a spojovacích sítí a některých typů kondenzátorů. Obvyklý rozměr těchto substrátů 50×50 nebo 100×100 mm (typická tloušťka je 0,5 mm) umožňuje, aby na jediné podložce byl za ekonomicky přijatelných podmínek zhotovován současně větší počet tenkovrstvých obvodů, které se v závěrečných fázích získávají rozdělením původní desky na jednotlivé obvody. K dělení se nejčastěji používá laseru.

Hlavní vlastnosti jemnozrnných substrátů jsou shrnuty v tabulce II.

Tabulka II

Vlastnosti nebroušených substrátů z jemnozrnné korundové keramiky

Obsah Al_2O_3	99,7 %
Objemová hmotnost	$3,91 \text{ g cm}^{-3}$
Nasákavost	0,0 %
Drsnost povrchu (R_a)	$0,03\text{--}0,05 \mu\text{m}$
Stř. velikost krystalů v povrchové vrstvě	$0,5\text{--}1 \mu\text{m}$
Měrný vnitřní odpor	$5 \cdot 10^{12} \Omega\text{m}$
Permitivita ϵ_r 1 MHz	9,8
10 GHz	9,8
Ztrátový činitel $\text{tg } \delta$ 1 MHz	$1 \cdot 10^{-4}$
10 GHz	$1 \cdot 10^{-4}$
Rozměr	až 100×100 mm
Tloušťka	$0,3\text{--}0,7$ mm
Průhyb	0,2 % dél. úhlopříčky

Technologicky méně náročné jsou keramické substráty pro tlustovrstvé hybridní obvody, které jsou zatím nejmasověji produkovaným výrobkem tohoto druhu. Zhotovují se z korundové keramiky s obsahem 94 až 97 % Al_2O_3 . Povrch substrátů je rovnoměrně matný, jeho drsnost (R_a) bývá 0,2 až 0,7 μm . Vytvářecí technologií bývá převážně lití fólie a ražení, méně časté je válcování.

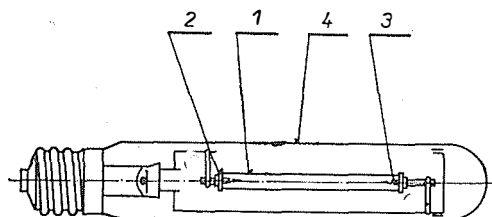
Pro speciální tenkovrstvé obvody, pracující při mikrovlnných frekvencích, se používá též substrátů z transparentního polykrystalického korundu, s broušeným a do vysokého lesku vyleštěným povrchem. Tento materiál, který byl vyvinut a má hlavní použití pro výrobu hořáků vysokotlaké sodíkové výbojky, je prakticky zcela bez pórů, takže obroušením nedojde k odkrytí uzavřených pórů, jako je tomu u jiných keramických hmot, a tím je funkční plocha téměř bez vad. Výroba je však nákladná, a proto jsou tyto substráty vyhrazeny jen pro velmi náročné případy.

1. 3. Keramické materiály pro nové světelné zdroje

Keramické hořáky nových typů výbojek by bylo třeba podle funkce zařadit spíše ke keramice pro energetiku, svým charakterem, vývojovými souvislostmi a technologií se však blíží konstrukční keramice pro elektroniku.

V šedesátých letech byl vyvinut nový účinný světelný zdroj — vysokotlaká sodíková výbojka, ve které byla poprvé užita ve funkci primárního obalu transparentní korundová keramická hmota. Dosud byla ve všech zdrojích tato funkce vždy vyhrazena měkkému nebo tvrdému sklu a sklu křemennému. V sodíkové vysokotlaké výbojce však skla neobstála. Sodíkové páry při pracovní teplotě kolem 1250 °C působí téměř okamžitou degradací křemičitých skel a teprve průsvitný korund umožnil technické využití tohoto dnes nejúčinnějšího světelného zdroje, majícího světelný výkon až 125 lm/W.

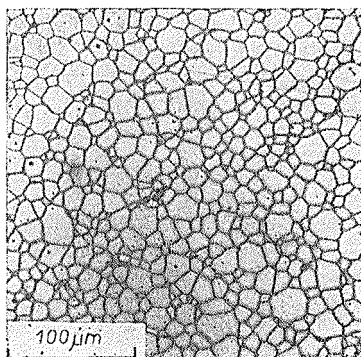
Schéma výbojky je na obr. 5. Stěna hořákové trubice propouští až kolem 95 % viditelného světla. Vývoj transparentního korundového materiálu pro tuto aplikaci, jakožto prvního průsvitného až průhledného keramického materiálu vůbec, byl jedním z největších úspěchů oboru v posledních dvou dekadách. Opíral se zejména o práce



Obr. 5. Schéma vysokotlaké sodíkové výbojky; 1 — výbojová trubice (hořák) z průsvitného korundu, 2 — čela trubice z žárovzdorného kovu (Nb) nebo z průsvitného korundu, 3 — elektrody (W) 4 — baňka z tvrdého skla.

R. L. Coblea [8], [9], [10] a dalších [11] v oblasti slinování oxidových materiálů. Transparence je výsledkem přesně vedeného slinovacího pochodu ve vodíkové atmosféře, při němž vymizí ze střepu prakticky všechny póry, včetně pórů uzavřených.

Struktura střepu průsvitného korundu je patrna z obr. 6.



Obr. 6. Průsvitný korund. Mikroskopický snímek žárově leptaného nábrusu.

Průsvitný korund je perspektivním materiálem, jehož využití se bude i nadále rychle zvětšovat. Rozšiřuje se paleta výbojek z dosavadních typů 250 a 400 W na řadu zahrnující zejména menší příkony (od 50 W), zlepšuje se konstrukce hořákové trubice a uzávěrů z transparentního korundu a usiluje se o další zdokonalení materiálu, od něhož se očekává ještě vyšší světelná propustnost a nižší teplota slinování.

Souběžně se vyvíjejí další průsvitné nebo průhledné materiály. Vedle oxidu hlinitého je popsána příprava transparentních variant hořečnatého spinelu, oxidu yttritého, zirkoničitého, pracuje se na transparentním mullitu. Oprávněně lze očekávat, že vývoj nových světelných zdrojů s vyšší účinností jich bude využívat stále častěji.

Průsvitný polykrystalický korund a jemnozrnné korundové materiály představují v současné době vrcholy technického rozvoje, dosažené v oboru oxidové keramiky na bázi Al_2O_3 . Kromě účelů, pro které byly vyvinuty, se uplatňují i v dalších, nejen elektrotechnických aplikacích.

2. POLOVODIVÉ KERAMICKÉ MATERIÁLY

Pojem elektricky vodivé materiály se poněkud vymyká běžným představám o keramice, která se zpravidla považuje za typický izolant. Dnes je však již známo mnoho polovodivých keramických materiálů, které se používají v řadě aplikací. Za keramické polovodiče považujeme ovšem jen ty keramické hmoty, ve kterých je přenos elektrického náboje zprostředkován elektrony, popř. děrami. Keramické materiály, které jsou vodivé v důsledku vysoké pohyblivosti iontů, řadíme do zvláštní skupiny keramiky s iontovou vodivostí (keramických pevných elektrolytů).

Keramické polovodivé materiály patří převážně k látkám kysličníkové povahy s defektní strukturou. V čistém stavu se řadí mezi izolanty, zavedením vhodných příměsí však jejich elektrický odpor klesá často o deset i více řádů.

Potřebná poruchovost elektronové struktury se dociluje nejčastěji heterovalentní substitucí (metoda indukované valence). Při substituci základního kationtu ve struktuře určité sloučeniny kationtem vyššího mocenství musí být přebytek náboje kompenzován buď vytvořením vakancí po iontech téhož náboje, nebo změnou valence některých jiných iontů. V prvním případě nedochází ke zvýšení elektronové vodivosti, může se však objevit vodivost iontová. V druhém případě, kdy ke kompenzaci dochází snížením valence kationtů základní látky, objevuje se vodivost typu N, neboť přídavný elektron je volně vázán (vzniká příměsová hladina s malým odstupem od vodivostního pásu) a může se snadno pohybovat v krystalu. V opačném případě, při substituci ionty nižší valence než mají ionty základní struktury, vzniká obdobným způsobem děrová vodivost (typ P).

Některé látky kysličníkové povahy, např. kobaltitany, se i v čistém stavu vyznačují vysokou vodivostí, neboť ionty kobaltu se vyskytují ve struktuře těchto látek v různém valenčním stupni a je možný snadný přechod elektronu mezi jednotlivými mřížkovými polohami. Tuto vodivost je možno vhodnými substitucemi dále zvýšit.

Další možnost zvýšení elektrické vodivosti se vyskytuje u oxidů, které snadno disociují, takže v prostředí s nízkým parciálním tlakem kyslíku vzniká za vysokých teplot deficit kyslíkových iontů. Kompenzace chybějícího záporného náboje se uskutečňuje snížením valence odpovídajícího počtu kationtů za vzniku vodivosti typu N. Toto chování je typické zejména pro sloučeniny titanu. Jev je reverzibilní, tj. ohřátím za přístupu kyslíku se keramika opět stává izolantem. Tohoto jevu se využívá při výrobě kondenzátorů typu 3, o kterých bylo pojednáno v I. části referátu [12].

2.1. Současné aplikace a perspektivní využitelnost polovodivé keramiky

Z polovodivé keramiky se dnes vyrábějí tzv. hmotové odpory pro zvláštní použití a keramické termistory, kde se využívá silně negativního součinitele teplotní závislosti odporu některých polovodivých keramik. Obě tyto aplikace mají své místo v současné elektrotechnice, nelze však zde očekávat podstatnější technický vývoj. Významnou roli však mohou sehrát tyto materiály ve vývoji magnetohydrodynamické metody výroby elektrické energie, jak bylo podrobněji rozvedeno v první části referátu.

Významnou aplikační oblastí polovodivé keramiky se stávají vysokoteplotní elektrody. Keramické pevné elektrolyty, ať se už užívají jako čidla, jako základ elektrochemických zdrojů elektrické proudy nebo v jiných aplikacích, musí být zapojeny do elektrického obvodu prostřednictvím elektrod s elektronovým charakterem vodivosti. Dosud se používá převážně kovových elektrod, které však vzhledem k vysokým pracovním teplotám musí být ze vzácných kovů, většinou z platiny. Vývoj vysoce vodivých keramických materiálů dává možnost náhrady drahých kovů mnohem levnějšími elektrodami keramickými. Tyto materiály jsou nejčastěji založeny na bázi kobaletitanu [13] a nanášejí se ve formě past s dodatečným výpalem, při kterém polovodivá hmota vytvoří slinutou vrstvu pevně spojenou s povrchem tělesa z keramického pevného elektrolytu.

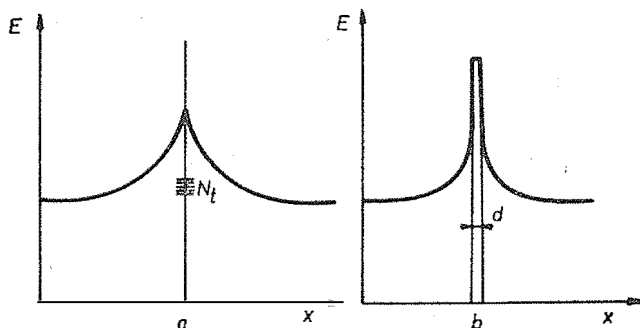
Nejzajímavější z teoretického i aplikačního hlediska jsou ty vlastnosti polovodivé keramiky, které jsou podmíněny polykrystalickou strukturou látky. Jsou to jevy, které se nevyskytují u monokrystalů, popř. u skel, tj. u látek jednofázového charakteru.

Polykrystalická struktura je základní a charakteristickou vlastností keramiky. V řadě fyzikálních vlastností keramiky se tento vliv znatelně neuplatňuje a neovlivňuje některé aplikace keramiky buď vůbec, nebo jen v nepodstatné míře. Na některé vlastnosti keramiky má však její polykrystalická struktura velice významný vliv a v některých případech přímo podmiňuje její použitelnost pro určité aplikace.

Polykrystalický materiál představuje mnohofázovou soustavu a od monokrystalu se liší přítomností dvourozměrných a třírozměrných poruch. Mezi dvourozměrné poruchy počítáme homogenní a heterogenní rozhraní (hranice zrn), trojrozměrné poruchy tvoří další příměsná fáze, která může být amorfní nebo krystalická s odlišnými vlastnostmi nebo složením. Většinou předpokládáme, že tato další fáze „obaluje“ krystalová zrna tvořící základ keramické hmoty. Z různých způsobů, jak mohou dvourozměrné a třírozměrné poruchy ovlivňovat elektrické vlastnosti polovodivé keramiky, je nejdůležitějším případem vznik intergranulárních potenciálových bariér, které jsou překážkou volného transportu elektrického náboje mezi vodiči i zrna základního materiálu. Výskyt intergranulárních bariér úzce souvisí s přítomností uvedených druhů poruch. U dvourozměrných poruch dochází vlivem náboje ionizovaných povrchových adsorbentů k deformaci energetických pásů u povrchu zrna (obr. 7). U polovodičů typu N způsobují vznik bariéry tohoto typu akceptorová povrchová centra (např. ionizované atomy kyslíku adsorbovaného na hraničních plochách zrn). Potenciálovou bariéru tvoří v důsledku ustavení termodynamické rovnováhy rovněž velmi tenká vrstvička druhé fáze s odlišnou šířkou zakázaného pásu nebo s odlišnou polohou Fermiho hladiny u materiálu jinak stejného složení.

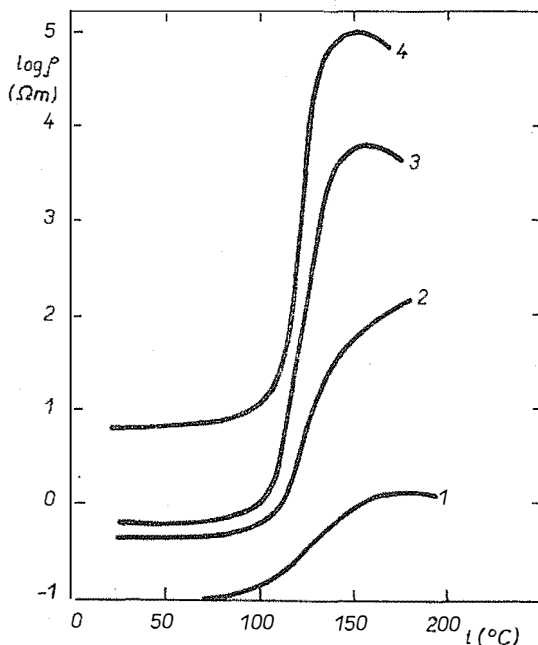
Fyzikální jevy na těchto bariérách jsou základem činnosti některých součástek elektronických obvodů, které nejsou realizovatelné jinak než polovodivou kera-

mikou. Známými aplikacemi jsou zejména pozistory (termistory s kladným teplotním součinitelem odporu v určité teplotní oblasti), dále varistory (napěťově závislé odpory) a uvedené již kondenzátory s intergranulární bariérou [12].



Obr. 7. Pásový model styku dvou krystalických zrn v polykrytalické struktuře a) bez mezifáze b) s vrstvičkou cizí fáze • tloušťka d mezi zrnny E — energie, x — délková souřadnice, N_t — koncentrace povrchových stavů.

Pozistory se vyznačují prudkým vzrůstem odporu feroelektrické polovodiivé keramiky v oblasti Curieova bodu (obráz. 8). Tento náhlý vzrůst odporu (o několik řádů) v úzké teplotní oblasti je způsoben změnou výšky potenciálové bariéry v důsledku klesající permittivity v oblasti Curieovy teploty.



Obr. 8. Teplotní závislost pozistorů z BaTiO_3 (s přídavkem 0,2 mol % Sb^{3+}): 1 — bez přídavku Fe^{3+} , 2 — 0,02 mol % Fe^{3+} , 3 — 0,04 mol % Fe^{3+} , 4 — 0,06 mol % Fe^{3+} .

Tato tzv. odporová anomálie keramického polovodivého BaTiO_3 byla objevena v padesátých letech [14] a její základní teoretické vysvětlení podal v roce 1961 Heywang [15].

Odporový skok tedy nastává pouze v oblasti prudké změny relativní permitivity a jeho poloha se dá posunem Curieovy teploty upravit v určitém teplotním rozmezí [16].

Vznik bariéry u polovodivého keramického BaTiO_3 je způsoben poruchami dvou-rozměrného typu. Lze ukázat, že maximální dosažitelná výška odporového skoku se zvětšuje s rostoucí koncentrací povrchových (akceptorových) stavů. Tuto koncentraci lze zvýšit jednak difúzí kyslíku po hranicích krystalů v průběhu teplotního zpracování, jednak zavedením vhodných příměsí (viz obr. 8), které se koncentrují na hranicích zrn [17].

Pozistory se dají využít jako automatické spínače reagující na změny teploty, např. jako ochrana elektromotorů proti přehřátí, jako čidla různých hlásičů změn teploty, nebo regulační prvky. Jejich výhodou je jednoduchost a nenákladnost, neboť jednoduchý prvek může nahradit podstatně složitější obvod a pracuje s velkou spolehlivostí. Lze předpokládat, že se v budoucnosti budou v technické praxi využívat mnohem více než dosud.

U varistorů, stejně jako u kondenzátorových dielektrik s intergranulární bariérou, je předpokladem činnosti přítomnost trojrozměrných poruch. Vysoce vodivá krystalická zrna základního materiálu jsou oddělena tenkou vrstvou mezizrnné fáze, tvořící potenciálovou bariéru.

Varistory se nejčastěji realizují na bázi polykrystalického ZnO . Na povrchu zrn se tvoří ze zavedených příměsí vrstvička odlišné fáze o vhodných parametrech. Obvykle se volí příměsí s dostatečně velkými ionty, aby se omezila jejich difúze do vodivých zrn ZnO během žárového zpracování. Oddělující vrstvičky musí být velmi tenké, aby v transportu náboje mezi vodivými zrny převládaly i za pokojových teplot tunelové proudy bariérou [18]. V praxi se využívá vysoké strmosti voltampérové charakteristiky v oblasti Fowler-Nordheimova tunelování. V-A charakteristika se obvykle popisuje empirickým vztahem

$$I = CU^\alpha.$$

Exponent α dosahuje u materiálů na bázi ZnO hodnot až 30—50 (proti 5—7 u varistorů na bázi SiC), a tím se charakteristiky blíží svou strmostí Zenerovým diodám. Nejběžnější aplikace varistorů jsou při stabilizaci napětí a v napěťových ochranách.

Jé zřejmé, že rozvoj aplikací polovodivých keramických hmot v elektronice a v elektrotechnice vůbec je závislý na výsledcích základního výzkumu fyzikálních jevů v polykrystalických materiálech a na dokonalém zvládnutí technologie jejich reprodukovatelné přípravy, zejména z hlediska dodržení parametrů polykrystalické struktury. Řadu teoretických otázek se již podařilo vyřešit alespoň v přijatelných aproximacích. Další problémy dosud na řešení čekají. Stručné přehledy současného stavu teorie lze nalézt v pracích [19], [20]. Znalosti teoretických vztahů mezi fyzikálními vlastnostmi polovodivého keramického materiálu na straně jedné a parametry popisujícími jeho polykrystalickou strukturu a vlastnosti jejích komponent na straně druhé jsou nutné jednak pro hledání nových aplikací, jednak pro sledování vlivu technologie na výsledné vlastnosti prvků a optimalizaci parametrů výrobků.

Možnosti využití polovodivých keramických prvků v současné technické praxi nejsou ještě zdaleka vyčerpány a lze očekávat, že studium fyzikálních jevů, spojených s polykrystalickou strukturou spolu s hlubším výzkumem technologických procesů přípravy, otevrou cestu dalším aplikacím.

3. KERAMIKA S IONTOVOU VODIVOSTÍ

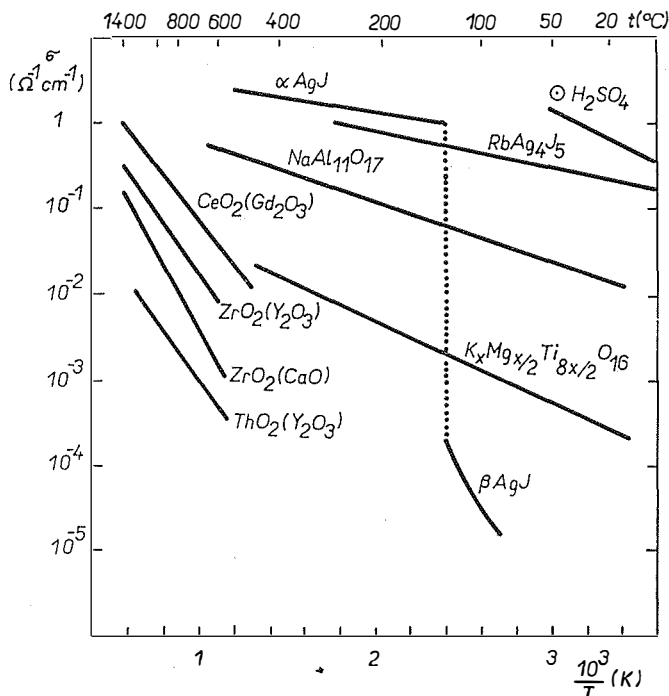
Pokud byly keramické materiály využívány v elektrotechnice jen jako izolační materiál, byla u nich vodivost, zejména iontová, podstatným nedostatkem. Projevovale se jednak ve snížení izolační schopnosti, jednak jako příčina dalších nežádoucích jevů, jako např. degradace titaničitých dielektrik a jiných postupných změn probíhajících při trvalém zatížení ve stejnosměrném poli.

V posledních dvaceti letech se však objevily keramické materiály s vysokou iontovou vodivostí a zároveň se našla řada možností jejich aplikací, jejichž význam pro některé technické obory lze označit jako převratný. Vznikl tak nový, rychle se rozšiřující obor elektrotechniky, který se někdy označuje jako ionika nebo chemotronika, čímž se zdůrazňuje odlišnost od elektroniky a naznačuje se podstata přenosu elektrického náboje.

Do této doby je známo již asi 40 technicky využitelných látek s iontovou vodivostí připravitelných v keramické formě, z nichž některé dosahují dosti vysokých hodnot elektrické vodivosti (obr. 9). Je-li tato vyšší než $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, používá se často pro tyto látky označení „superiontové vodiče“.

Iontové vodiče jsou látky s určitými strukturními předpoklady k umožnění snadné pohyblivosti iontů. Tyto předpoklady buď plynou z vlastní struktury základní složky, nebo mohou být navozeny zavedením bodových poruch (nejčastěji vakancí), které usnadňují pohyb iontů.

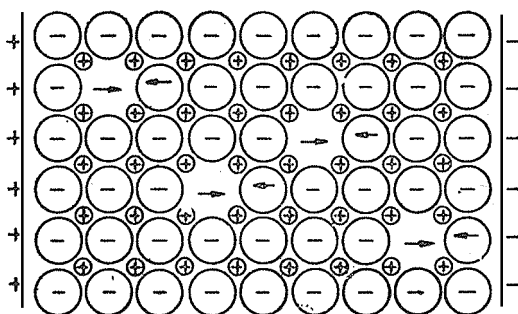
V první skupině iontových vodičů existují látky, ve kterých může mít pohyblivost iontů jednorozměrný, dvourozměrný nebo i trojrozměrný charakter.



Obr. 9. Teplotní závislost vodivosti hlavních typů keramických pevných elektrolytů.

V prvním případě se ionty pohybují jakýmsi tunely v krystalové struktuře (např. u β -eukryptitu LiAlSiO_4). Dvojměrný pohyb iontů je možný u vrstevnatých struktur jako např. u $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ nebo Li_3N . Trojměrný pohyb iontů je možný ve struktuře αAgJ . V této sloučenině tvoří ionty jodu tuhou kostru, v níž se snadno pohybují malé ionty Ag^+ , které mají ve struktuře AgJ celou řadu energeticky téměř rovnocenných poloh, takže snadno přecházejí z jedné do druhé. Se stoupajícím počtem možných směrů pohybu se elektrický odpor snižuje [21].

Do skupiny iontových vodičů, ve kterých je zvýšení pohyblivosti iontů vyvoláno záměrným vytvořením strukturních poruch, patří zejména oxidy s částečnou heterovalentní substitucí. Jestliže ionty základního oxidu nemohou měnit valenci, tj. nemůže dojít k elektronové kompenzaci přebytečného náboje, dosahuje se valenční rovnováhy tím, že se vytvářejí vakance (poruchy Schottkyho). To umožňuje snadné přechody tepelně aktivovaných iontů téhož druhu (obr. 10) do prázdných poloh, takže v elektrickém poli mohou jednotlivé vakance projít celým krystalem.



●br. 10. Schematické znázornění pohybu iontů v poruchové (vakantní) struktuře.

Pro krystalické látky s vysokou iontovou vodivostí je typické, že elektrický proud vede pouze jeden druh iontů. Tím se liší od vodných elektrolytů nebo tavenin, ačkoliv se jim jinak mechanismem vedení proudu velmi blíží, takže se pro ně nejčastěji užívá názvu „pevné elektrolyty“. Podle druhu iontů, které zprostředkovávají přenos náboje, se pevné elektrolyty zpravidla rozdělují [22].

3.1. Pevné elektrolyty s kyslíkovou vodivostí

Keramické pevné elektrolyty s vodivostí ionty kyslíku jsou zatím nejdůležitější skupinou co do počtu i rozšíření aplikací. Hlavním představitelem je oxid zirkoničitý ZrO_2 s přísadami oxidů CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 atd. (tab. III). Přípravují se technologií obvyklou v oxidové keramice.

Nejčastěji se používá kyslíkových pevných elektrolytů k výrobě čidel pro určování koncentrace kyslíku. Je-li keramika s kyslíkovou iontovou vodivostí elektrolytem galvanického koncentračního článku, jehož elektrody jsou ve styku s prostředími obsahujícími kyslík o různé koncentraci (přesněji aktivitě), pak je tento článek zdrojem elektromotorického napětí, daného Nernstovou rovnicí

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_{\text{O}^{2-}}F} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^{\circ}},$$

kde E — napětí galvanického článku,
 E_0 — konstanta charakterizující daný druh článku,

R — plynová konstanta,
 T — absolutní teplota,
 $z_{O^{2-}}$ — počet nábojů nesených iontem O^{2-} ,
 F — Faradayova konstanta,
 p_{O_2} a $p_{O_2}^*$ — parciální tlaky kyslíku na obou elektrodách článku.

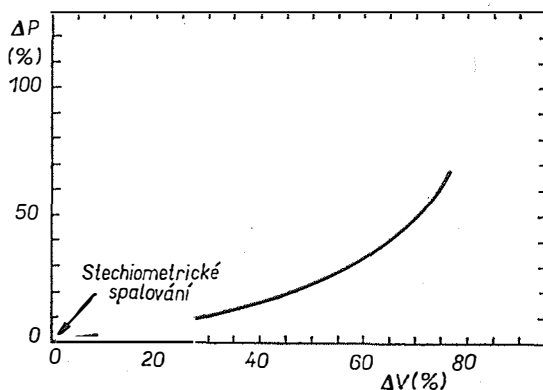
Tabulka III.

Složení a vlastnosti hlavních typů keramických pevných elektrolytů s kyslíkovou vodivostí

Složení	Měrná vodivost při 1000 °C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Aktivační energie (eV)	Teplotní rozsah (°C)
$(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{CaO})_{0,15}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,21	500—1200
$(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$	$1 \cdot 10^{-1}$	0,83	500—1400
$(\text{ZrO}_2)_{0,96}(\text{Nd}_2\text{O}_3)_{0,14}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1,17	400—800
$(\text{ZrO}_2)_{0,82}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,08}$	$2 \cdot 10^{-1}$	0,74	800—1300
$(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,15}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,68	400—1300
$(\text{ThO}_2)_{0,85}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,15}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1,2	500—1400
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,25}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0,6	300—750

Stačí pak udržovat aktivitu kyslíku na jedné elektrodě na známé hodnotě a z naměřeného elektromotorického napětí článku lze s poměrně vysokou přesností stanovit neznámou koncentraci kyslíku.

Ekonomicky nejvýznamnější je použití těchto čidel při určování koncentrace kyslíku v roztavené oceli v průběhu desoxidace, dále pak ke sledování složení kouřových plynů, jehož optimalizací se dá zejména u velkých energetických zařízení docílit velkých úspor [23] — (obr. 11). Metoda používající čidel na principu koncentračního článku s pevným elektrolytem dává téměř okamžitě přesné výsledky v rozsahu parciálních tlaků O_2 od 10^2 až do 10^{-20} MPa při teplotách 600—1650 °C.



Obr. 11. Nadbytečná spotřeba paliva v závislosti na přebytku vzduchu ΔP — zvýšení spotřeby paliva, ΔV — přebytek vzduchu.

Pevných elektrolytů se dále používá k automatickému seřizování poměru paliva a vzduchu při provozu automobilů, což vede k úsporám paliva a ke snížení škodlivých exhalací. Tohoto způsobu automatické regulace používají již všichni větší výrobci automobilů, zejména u vozů určených pro vývoz do USA.

Čidly s kyslíkovými pevnými elektrolyty se též stanovuje množství kyslíku potřebné pro oxidaci organických nečistot ve vodách v průběhu biochemického samočisticího procesu, což je důležité vzhledem ke stoupajícímu významu péče o životní prostředí.

Zvláštní nároky na sondy pro stanovení obsahu kyslíku má prostředí roztaveného sodíku, který se používá jako chladivo v některých typech atomových reaktorů, při pracovní teplotě 500 °C. Jako použitelný materiál se osvědčil pouze pevný elektrolyt na bázi ThO_2 .

Funkci galvanického článku lze také obrátit. Vloží-li se na jeho elektrody elektrické napětí, transportuje se iontovým proudem kyslík od katody k anodě, kde se v plynné formě uvolňuje. Byly sestaveny baterie článků, kterými je možno separovat ze vzduchu velmi čistý kyslík, např. pro medicínské účely. Tato metoda se však nedostala do průmyslové praxe, neboť proti jiným metodám preparace kyslíku je nákladná a články mají poměrně malou životnost. Mnohem nadějnější je však použití článků s kyslíkovým pevným elektrolytem k vysokoteplotní elektrolyze vodní páry. Cílem je získání vodíku jako prostředku uchování energie.

Tato metoda se pokládá za jeden z neefektivnějších způsobů využití noční energie z jaderných elektráren. V této souvislosti pokračuje také intenzivní výzkum vysokoteplotních palivových článků s pevným elektrolytem, které mohou pracovat s účinností až 80% [24].

3.2. Pevné elektrolyty s vodivostí stříbrnými ionty

Polykrystalické pevné elektrolyty s proudem zprostředkovaným stříbrnými ionty mají vysokou elektrickou vodivost (lepší než $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) i při pokojových teplotách. Jejich hlavní směr aplikací (vedle použití v primárních elektrochemických zdrojích proudu) je výroba drobných součástek, které jsou výrazným pokrokem při miniaturizaci. Je možné např. sestavit kondenzátor s vysokou objemovou kapacitou. To je založeno na vysoké kapacitě dvojvrstvy o tloušťce několika desetin nm mezi blokujeící elektrodou a elektrolytem (např. RbAg_4I_5). Při vhodném uspořádání se dosahuje 5–10 F/cm³ pro napětí 0,5 V.

Pro pevné elektrolyty je typickou součástkou časový spínač bez pohyblivých kontaktů. Pracuje ve dvou cyklech. V prvním se převede určité množství Ag ze stříbrné elektrody na elektrodu blokujeící, tj. neobsahující Ag. V druhém cyklu se naopak toto množství stříbra převádí za určitých podmínek zpět na Ag elektrodu. Doba, které je potřeba k zpětnému převodu Ag, určuje časový interval nízkého odporu spínače. Po vyčerpání Ag na blokujeící elektrodě odpor článku náhle stoupne o několik řádů a obvod se prakticky přeruší. Lze docílit intervalů od 10 do 10⁷ s (asi 100 dní). Na obdobném principu pracují coulometry, u nichž přenos Ag úměrný proudu a času je indikován elektricky.

Na základě Ag elektrolytů se konstruuje i citlivá čidla pro měření teplotního rozdílu. Podle Nernstovy rovnice odpovídá změně teploty o 1 K rozdíl napětí kolem 0,5 mV. Při konstantních poměrech na elektrodách reaguje článek pouze na změny teploty.

Konečně existují i měrky na měření tlaku. Zatíží-li se část destičky z Ag elektrolytu mechanickým tlakem, putují stříbrné ionty ve směru nižšího tlaku a ustaví se nová rovnováha spojená se změnou napětí článku. Tento způsob měření tlaku má před

piezoelektrickým výhodu v tom, že napětí článku se nemění, pokud tlak zůstává konstantní [25].

Zajímavé jsou i práce na vývoji elektrochromických displejů (optických indikátorů). Jsou to součástky složené z několika vrstev. Na pevné elektrodě je nanášena vrstva elektrolytu s Li^+ nebo Ag^+ vodivostí. Na něm je elektrochromický materiál o složení Na_xWO_3 nebo Li_xWO_3 , či na bázi MoO_3 a poslední vrstvou je průhledná elektroda obvykle z $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$. Převodem iontů Na nebo Li stejným proudem vznikají wolframové bronzky s různou barvou podle obsahu alkalií. Protože obsah alkalií se může v tenké vrstvě velmi rychle měnit změnou elektrického napětí, vzniká rychle i změna zabarvení indikátoru. Displej založený na tomto principu může dobře soutěžit s dosud užívanými optickými indikátory, neboť má velmi dobrý kontrast. Doba přeměny je kratší než 0,5 s při pokojové teplotě [26].

3.3. Elektrochemické zdroje energie

Vyvinutím řady pevných elektrolytů s vysokou iontovou vodivostí došlo k pozoruhodnému pokroku v technické oblasti elektrochemických zdrojů elektrického proudu, a to jak ve směru primárních článků s pevným elektrolytem, tak i sekundárních článků (akumulátorů). Proti dosavadním článkům s kapalným nebo polotuhým elektrolytem vynikají zejména vyšší životností (hlavně téměř neomezenou skladovatelností) a použitelností při vyšších teplotách. V řadě případů mají kromě toho výhodnější hodnoty energetické hustoty (Wh kg^{-1}).

Primární články s elektrolytem na bázi sloučenin stříbra a články $\text{Li}-\text{J}_2$ (s elektrolytem LiJ) se osvědčují jako dlouhodobě použitelné a velmi spolehlivé zdroje malých proudů, které jsou výhledově vhodné zejména pro napájení mikroelektronických obvodů.

Zatím se s úspěchem vyzkoušely články $\text{Li}-\text{J}_2$ i v tak choulostivých případech, jako jsou kardiostimulátory. Zde se oceňuje zejména to, že jejich výměna je nutná nejdříve za pět let oproti osmnácti měsícům u dosud užívaných zdrojů [27].

V budoucnosti lze počítat se širokým uplatněním těchto článků jako zdroje energie v elektronických zařízeních široké spotřeby, jako jsou náramkové hodinky, kapesní kalkulačky, různé mikroprocesory, rozhlasové přijímače, prostředky bezdrátové komunikace atp. Vývoj spěje k tomu, že životnost těchto zdrojů se přizpůsobí ekonomické životnosti celého elektronického zařízení.

Sekundární články — akumulátory — se vyvíjejí na bázi elektrolytu $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ (ve skutečnosti jde o sloučeniny $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ resp. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) s vodivostí způsobenou ionty Na^+ . Lze u nich dosáhnout až pětkrát větší hustoty energie než u olověných akumulátorů (tj. 200 Wh kg^{-1} proti 40 Wh kg^{-1} u klasických zdrojů) a hodí se proto zejména pro pohon elektromobilů [28].

Ve vývoji jsou články $\text{Na}-\text{S}$ s pevným elektrolytem na bázi $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$, které pracují při teplotě 300°C , kdy jsou sodík i síra v kapalném stavu. Stejně dobré výsledky na realizaci mají i akumulátory $\text{Li}-\text{S}$. Je pravděpodobné, že sekundární články s pevným elektrolytem budou zralé pro zavedení do širšího použití ještě v tomto století.

3.4. Další výhledy technického rozvoje v oblasti keramiky s iontovou vodivostí

Dosud byl vývoj pevných elektrolytů zaměřen převážně na hledání a využívání pevných elektrolytů s vysokou hodnotou vodivosti za pokojových teplot. Určité přehodnocení tohoto stavu může však přinést aplikace tlustovrstvé a tenkovrstvé

technologie, známé z mikroelektroniky, ve výrobě zařízení, založených na článcích s pevným elektrolytem. Snížení tloušťky elektrolytu umožní využívat jednak látek s nižší iontovou vodivostí, jednak vzácných a cenově nákladných materiálů, jejichž použití ve větších kvantech by bylo ekonomicky neúnosné. Očekává se, že především mikroelektronika bude těžit z tohoto trendu.

Vývoj v oblasti keramických látek s iontovou vodivostí ovšem dále pokračuje i ve směru hledání nových materiálů. Značná pozornost se věnuje látkám s protonovou vodivostí, z nichž některé jsou dobře použitelné i za pokojových teplot. Přitažlivé jsou zejména aplikace těchto elektrolytů v elektrolytické výrobě vodíku a v nízkoteplotních palivových článcích [29].

Pokračující doplňování palety materiálů s vodivostí způsobenou různými ionty poskytuje stále širší možnosti využít elektrod se specifickou vodivostí k rychlému analytickému stanovení odpovídajících druhů iontů v průběhu technologických procesů v různých odvětvích průmyslu, v neposlední řadě i při řešení problematiky životního prostředí.

Keramika s iontovou vodivostí je mladý obor, který se teprve začíná rozvíjet. Lze proto těžko předpovědět, do jaké míry se v budoucnosti rozroste výběr materiálů i počet aplikací. Jisté je, že keramické pevné elektrolyty mají již dnes zajištěno významné místo v technice dneška a další překvapení nejsou vyloučena.

Literatura

- [1] Dřevíkovský M., Chýlek S., Vrbáček J.: *Sklář a keramik* 30, 243 (1980).
- [2] Ettre K., Castles G. R.: *Cer. Bull.* 51, 482 (1972).
- [3] Prokop J. S., Williams D. W.: *IEEE Transactions*, Vol. CHMT-1, 297 (1978).
- [4] Close A. D.: *Solid State Technology*, 38—46, May 1971.
- [5] Zbuzek B.: *Sklář a keramik* 12, 213 (1962).
- [6] Hamerský J.: *Sklář a keramik* 17, 357 (1967).
- [7] Chýlek S., Vrbáček J.: *Sklář a keramik* 19, 205 (1969).
- [8] Coble R. L.: *Journ. Appl. Phys.* 32, 787 (1961).
- [9] Coble R. L.: *Journ. Am. Cer. Soc.* 45, 123 (1962).
- [10] Coble R. L.: *US Pat.* 3,026,210.
- [11] Bruch C. A.: *Cer. Bull.* 41, 799 (1962).
- [12] Pospíšil Z., Stefan O., Koukal V.: *Silikáty* 25, 77 (1981).
- [13] Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F. J.: *Journ. Power Sources* 1, 203 (1967).
- [14] Haayman P. W. et al.: *DB Pat.* 929 350.
- [15] Heywang H.: *Solid State Electronics* 3, 51 (1961).
- [16] Saburi O.: *Journ. Am. Cer. Soc.* 44, 54 (1961).
- [17] Horský M., Pospíšil Z.: *Silikáty* 25, 215 (1981).
- [18] Levinson L. M., Philipp H. R.: *Journ. Appl. Phys.* 46, 1332 (1975).
- [19] Orton J. W., Powell M. J.: *Rep. Prog. Phys.* 43, 81 (1980).
- [20] Kubový A.: *Silikáty* 22, 261 (1978).
- [21] Schulz H.: *Silikáty* 23, 163 (1979).
- [22] Koller A.: *Silikáty* 21, 77 (1977).
- [23] Brown J. T., Hoskins J. W.: *Silicates Ind.* 6, 147 (1979).
- [24] Koller A.: *Silikáty* 21, 161 (1977).
- [25] Wheat T. A.: *Journ. Canad. Cer. Soc.* 48, 27 (1979).
- [26] Steele B.: *New Scientist* č. 705 (1978).
- [27] Kraus F. E., Schneider A. A.: *Proc. Power Sources* 27, 144 (1970).
- [28] Will F. G., Mitoff S. P.: *Journ. Electrochem. Soc.* 122, 457 (1975).
- [29] Takahashi T. et al.: *Int. Journ. Hydrogen Energy* 4, 327 (1979).