



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 25.09.78 (P. 209826)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 15.04.1983

Int. CL³

H03H 3/02

H01L 41/18

C04B 35/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej

Twórcy wynalazku: Władysław Kamiński, Longin Kociszewski, Bogdan Traczyk, Sabina Marchwińska

Uprawniony z patentu: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania ceramiki piezoelektrycznej do filtrów elektronicznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ceramiki piezoelektrycznej do filtrów elektronicznych.

Piezoelektryczne materiały polikrystaliczne mają zastosowanie w nowoczesnych filtrach pasmowych. Podstawowym rodzajem substancji służących do wytwarzania ceramiki piezoelektrycznych są roztwory stałe tytanianu i cyrkonianu ołowiu (PbTiO_3 — PbZrO_3). Własności tych roztworów reguluje się przez dobieranie warunków procesu technologicznego. Głównie wpływają tu takie parametry procesu jak skład masy głównie w zakresie rodzaju i ilości składników modyfikujących, sposobu rozdrobnienia, formowania i spiekania. Istotnym jest także sposób dalszej obróbki po procesie spiekania zwłaszcza pod względem podatności materiału ceramicznego na te zabiegi.

Dotychczas znane są sposoby wytwarzania materiałów piezoelektrycznych do filtrów elektronicznych, przy których oprócz składników głównych (PbO , ZrO_2 , TiO_2) dodaje się takie składniki jak La_2O_3 , Cr_2O_3 , Nd_2O_3 , WO_3 i inne. Ceramiki z tymi dodatkami charakteryzują się stosunkowo niską gęstością (około 7,5 g/cm³), do której osiągnięcia konieczne jest wypalanie w względnie wysokiej temperaturze około 1300°C. Powoduje to, że zakres zastosowania takiej ceramiki do celów elektronicznych znacznie się zawęża. Uniemożliwia to stosowanie tak wytworzonej ceramiki na przykład do piezoelektrycznych filtrów monolitycznych lub fil-

2

trów z falami powierzchniowymi. Lepsze własności wymagane są również od ceramiki stosowanej w filtrach drabinkowych lub filtrach niskiej częstotliwości.

5 Sposób według wynalazku eliminuje tę niedogodność przez zastosowanie w masie ceramicznej oprócz składników głównych substancji modyfikujących oraz zastosowanie odpowiedniego procesu technologicznego.

10 Istotą wynalazku jest zastosowanie do znanych surowców podstawowych jakimi są związki ołowiu, cyrkonu i tytanu nie stosowanych dotychczas przy wytwarzaniu ceramiki piezoelektrycznej modyfikatorów tlenkowych powodujących obniżenie temperatury spiekania i uzyskanie w wytworze finalnym korzystnych parametrów eksploatacyjnych, a szczególnie polega ona na tym, że jako substancje modyfikujące wprowadza się do składu podstawowego składników głównych jak PbO - ZrO_2 - TiO_2 20 tworzących roztwór stały opisany wzorem (PbTiO_3 - PbZrO_3), niewielkie ilości odpowiednio przygotowanej pod względem ilościowym i jakościowym mieszaniny tlenków lub węglanów SrCO_3 0,1—8%, CdO 0,05—5%, Fe_2O_3 0,02—2%, Nb_2O_5 0,1—10%, NiO 0,05—5%, CaCO_3 0,1—8%, ZnO 0,02—2%, SnO_2 0,1—10%, MnO_2 0,05—5% i im podobnych. Miesz- 25 szaniny te powodują minimalną temperaturę eutektyków zarówno między sobą, jak również ze składnikami głównymi. Ponadto składniki te oddziałują pozytywnie na zwiększenie sprężenia 30

elektromechanicznego oraz stabilizację parametrów sprężystych i elektromechanicznych w funkcji temperatury i czasu. Następnie masę ceramiczną uformowaną w kształtki spieka się w temperaturze 850—1150°C.

Przykład I. Skład masy według dotychczasowego stanu techniki podany w procentach wagowych: PbO_2 — 66%, SrCO_3 — 2,75%, TiO_2 — 12,5%, ZrO_2 — 18,5%, Cr_2O_3 — 0,25%. Składniki miesza się na mokro w środowisku wodnym w stosunku 1:3, w młynie kulowym, suszy się i kalcynuje w temperaturze 900°C, w czasie dwóch godzin a następnie miele w młynie wibracyjnym w czasie pięciu godzin. Z tak przygotowanej masy formuje się kształtki pod ciśnieniem 1000 kG/cm² i spieka w temperaturze 1200°C. Ceramika taka charakteryzuje się następującymi własnościami elektromechanicznymi: $E_{33}^T/E_0 = 900$, $K_p = -0,42$, $Q_m = 450$, $T_c = 330^\circ\text{C}$, $v = 7,5$ G/cm³.

Przykład II. Skład masy według wynalazku przygotowany analogicznie jak w przykładzie 1, oznaczony symbolem PP-X wzbogaca się o następujące składniki modyfikujące podane w procentach wagowych: SrCO_3 — 84%, CaCO_3 — 0,46%, CdO — 0,40%, ZnO — 0,5%, Fe_2O_3 — 0,05%, SnO_2 — 1,8%, Nb_2O_5 — 0,7%, MnO_2 — 0,7%, NiO — 0,4%. Różnica w procesie technologicznym oprócz skła-

du chemicznego składników modyfikujących polega na zastosowaniu temperatury kalcynowania, która wynosi 800°C, oraz odmiennie temperatury spiekania końcowego nie przekraczającej 1000°C. Ceramika ta po spolaryzowaniu elektrycznym polem stałym 4000 V/mm posiada własności elektromechaniczne: $E_{33}^T/E_0 = 800$, $K_p = -0,51$, $k_{33} = 0,64$, $N_p = 2400$ kHz, $Q_m = 350^\circ\text{C}$ oraz $v = 7,9$ G/cm³.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ceramiki piezoelektrycznej do filtrów elektronicznych zawierającej tlenki ołowiu, cyrkonu i tytanu jako składniki główne, które tworzą roztwór stały opisany wzorem PbTiO_3 - PbZrO_3 , **znamienny tym**, że do masy ceramicznej dodaje się w stosunku wagowym substancje modyfikujące właściwości technologiczne oraz elektromechaniczne: SrCO_3 0,1—8%, CdO 0,05—5%, Fe_2O_3 0,02—2%, Nb_2O_5 0,1—10%, NiO 0,05—5%, CaCO_3 0,1—8%, ZnO 0,02—2%, SnO_2 0,1—10%, MnO_2 0,05—5%.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masę ceramiczną uformowaną w kształtki spieka się w temperaturze 850—1150°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ceramice nadaje się gęstość objętościową powyżej 7,85 g/cm³.