

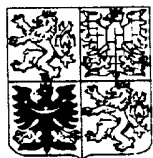
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

284 242

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **552-94**

(22) Přihlášeno: **10. 03. 94**

(30) Právo přednosti:
12. 03. 93 DE 93/4307804

(40) Zveřejněno: **19. 10. 94**
(Věstník č. 10/94)

(47) Uděleno: **06. 08. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **14. 10. 98**
(Věstník č. 10/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:

C 04 B 35/49

H 01 L 41/187

(73) Majitel patentu:

Hoechst CeramTec Aktiengesellschaft, Selb,
DE;

(72) Původce vynálezu:

Helke Günter dr. ing., Lauf, DE;
Langer Hans-Joachim ing., Lauf, DE;

(74) Zástupce:

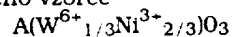
Všetečka Miloš JUDr. advokát, Hálkova 2,
Praha 2, 12000;

(54) Název vynálezu:

**Piezokeramický materiál s vysokou
piezoelektrickou aktivitou a vysokou
relativní permitivitou a jeho použití**

(57) Anotace:

Řešení se týká piezoelektrického keramického materiálu na bázi titan-zirkonátu olovnatého a dalších aditiv, přičemž jako aditiva obsahuje komplexní sloučeniny obecného vzorce



ve kterém A značí olovo, stroncium, baryum nebo vápník, jako ternární, popřípadě kvartérní pevné roztoky v množství 1 až 10 % molových, vztaženo na celkové množství keramického materiálu. Uvedený keramický materiál se dá výhodně použít především pro akustické a ultrazvukové měniče v akustice a hydroakustice, jakož i pro aktuátory.

CZ 284 242 B6

Piezokeramický materiál s vysokou piezoelektrickou aktivitou a vysokou relativní permitivitou

5 Oblast techniky

Vynález se týká piezoelektrického keramického materiálu na bázi titanzirkonátu olovnatého s dalšími aditivami, který se vyznačuje vysokou relativní permitivitou v kombinaci s vysokým elektromechanickým kopulačním faktorem.

10

Dosavadní stav techniky

Modifikace kompozic na bázi pevných roztoků titanátu olovnatého PbTiO_3 a zirkonátu olovnatého PbZrO_3 , známých jako titanzirkonát olovnatý $\text{Pb}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, přísadami a/nebo substituty se zřetelem na požadované specifikace pro použití v piezoelektrických materiálech, je již známá. Obzvláště jsou popsány variace vlastností se stechiometrickým poměrem Ti/Zr v titanzirkonátu olovnatém, vliv částečné substituce kovů alkalických zemí Ca a Sr namísto olova, signifikantní účinek například přísad trojmocných a pětímocných iontů (Bi, La; Sb, Nb, Ta) jako dotantů a tvorba pevných roztoků titanzirkonátu olovnatého s komplexními sloučeninami, které mají stejně jako titanzirkonát olovnatý krystalovou strukturu perowskitu vzorce $[\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}]\text{O}_3^{2-}$.

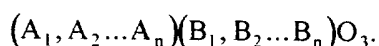
Prísadou trojmocných a pětímocných iontů bylo možno vyrobit piezokeramiky, které se vyznačují zvýšenou relativní permitivitou, vysokou piezoelektrickou aktivitou, vyššími dielektrickými a mechanickými ztrátami, jakož i nepatrnou koercitivní silou. Nízká koercitivní síla se projevuje v chování piezokeramiky při pólování v elektrickém stejnosměrném poli; vyšší remanentní polarizace jako nutný předpoklad pro piezoelektrickou aktivitu keramiky se dosahuje při nízkých intenzitách pole.

30

Keramiky s nízkou koercitivní silou, ale současně s vysokou remanentní polarizací se v odborné terminologii klasifikují jako "měkké" piezokeramiky.

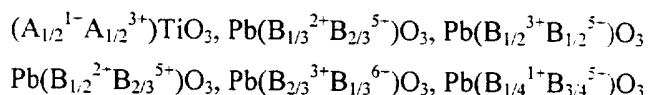
Obecný vzorec libovolně modifikované kompozice na bázi $\text{Pb}(\text{Ti, Zr})\text{O}_3$ je potom

35



Stechiometrie a neutralita náboje se zaručí dodržáním podmínek existence pro komplexní sloučeniny, jako

40



U většího počtu možných modifikací titanzirkonátu olovnatého je pomocí uvedených komplexních sloučenin umožněna výroba velmi vodivých piezokeramických materiálů nejrůznějších specifikací.

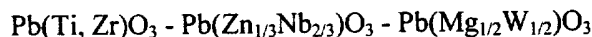
45

Již dlouhou dobu známým postupem výroby "měkkých" keramik s vysokou relativní permitivitou a velkou piezoelektrickou aktivitou je přísada oxidu wolframového k titanzirkonátu olovnatému. Efekt oxidu wolframového odpovídá efektu přísady La_2O_3 nebo Nb_2O_5 .

50

V DE-A 16 46 675 je popsán například účinek přísady $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{NiO}$ k titanzirkonátu olovnatému, zatímco účinek přísady WO_3 k titanzirkonátu olovnatému je uvažován v J. Appl. Phys. 61 (1967) 8. 954-961.

- 5 Srovnatelných výsledků se dosáhne také s kvartérními kompozicemi, jako je například

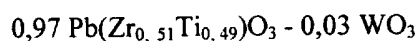


(Neorg. Mater. 26 (1990) 219-220).

10

Dosud obvyklé přísady, popřípadě substituenty k modifikaci titanzirkonátu olovnatého poskytují například piezokeramiky s následujícími vlastnostmi:

- 15 Složení (1) :



$$[a] \frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = 1730$$

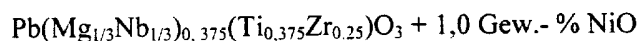
20

$$[b] k_p = 0,55$$

Složení (2) :

25

(podle J. Amer. Ceram. Soc. 49 (1966) 11, str. 577 - 582)



30

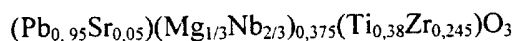
$$[a] \frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = 1930$$

$$[b] k_p = 0,62$$

$$[c] T_s; t_s: 1240^\circ \text{C}; 0,75 \text{ h}$$

35

Složení (3) :



40

$$[a] \frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = 3856$$

$$[b] k_p = 0,578$$

$$[c] T_s; t_s: 1270...1290^\circ \text{C}; 0,75 \text{ h}$$

45

kde značí

[a] relativní permitivitu podle DIN IEC 483 ;

5 [b] elektromechanický kopulační faktor k_p podle DIN IEC 483, a

[c] slinovací teplotu T_s a dobu slinování t_s .

U výše uvedených známých kompozic se vyskytují následující problémy optimalizace :

10

Modifikace $Pb(Ti,Zr)O_3$ přísadou jednoduchého oxidu wolframového jako změkčovadla dává relativní permitivitu <2000 při relativně nízkém elektromechanickém kopulačním faktoru $k_p \leq 0,55$, viz složení (1).

15

Modifikaci $Pb(Ti,Zr)O_3$ v širokých mezích poskytuje substituce komplexních sloučenin, což je patrné ze složení (2) a (3). Zde se ukázalo, že jsou pro piezokeramiky s kopulačním faktorem $k_p < 0,60$ dosažitelné relativní permitivity v rozmezí 2000 až 4000, což se dá realizovat pouze vysokými náklady na materiál (asi 10 % hmotnostních drahého oxidu niobičného). K tomu probíhá syntéza takovýchto piezokeramik za srovnatelně vysokých teplot slinování.

20

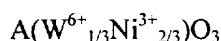
Podstata vynálezu

25

Úkolem předloženého vynálezu je tedy příprava piezoelektrické keramiky, která má vedle vysoké relativní permitivity současně také vysoký elektromechanický kopulační faktor a která se dá hospodárně vyrobit. To znamená, že je tato piezoelektrická keramika vyrobitelná za použití cenově příznivých aditiv při srovnatelně nízkých teplotách slinování.

30

Uvedený úkol byl vyřešen přípravou piezoelektrického keramického materiálu výše uvedeného typu, jehož charakteristické znaky spočívají v tom, že piezokeramika na bázi binárních pevných roztoků $Pb(Ti,Zr)O_3$ obsahuje jako ternární nebo kvartérní roztoky další komplexní aditiva obecného vzorce



35

ve kterém

A značí olovo, stroncium, baryum nebo vápník,

40

v množství 1 až 10 % molových, vztaženo na celkové množství keramického materiálu.

S překvapením bylo zjištěno, že se kompozice podle předloženého vynálezu vyznačuje hodnotou

relativní permitivity $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} > 2000$ a elektromechanického kopulačního faktoru $k_p \geq 0,60$.

45

Pro cenově přijatelné materiály podle předloženého vynálezu, které se mohou vyrobit obzvláště s nepatrným podílem oxidu niobičného, je možno uvést výhodně následující obzvláště vhodné fyzikální vlastnosti :

$$\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} > 4000 \text{ a } k_p > 0,62$$

50

slinovací teplota $T_S \leq 1200^\circ\text{C}$.

Jako aditivum se obzvláště osvědčuje :



Obzvláště je Ni^{3+} účinný substituovaný v substituované komplexní sloučenině. Pomocí kompozic uvedených kvartérních pevných roztoků je možno vyrobit vždy podle typu a koncentrací aditiv piezoelektrické keramiky při teplotách slinování $T_S \leq 1150^\circ\text{C}$, přičemž se současně dosahuje alespoň o 25 % nižší ceny materiálu.

Piezoelektrické keramiky podle předloženého vynálezu se používají především pro akustické a ultrazvukové měniče v akustice a hydroakustice, jakož i pro aktuátory.

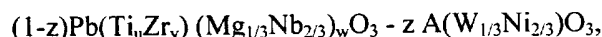
15

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady provedení předložený vynález ozřejmují, aniž by tento byl omezen na konkrétně uvedené formy provedení.

20

V rámci příkladů se vyrobí kvartérní pevné roztoky následujícího složení :



25 přičemž má platit, že

$$u + v + w = 1$$

$$w = 0,045 \dots 0,45$$

$$z = 0,01 \dots 0,10$$

30

$$u = x - 1/3 w$$

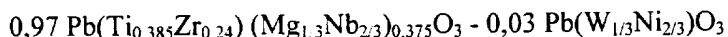
$$v = y - 2/3 w$$

$$x + y = 1$$

$$\text{kdy } x = 0,40 \dots 0,60.$$

Příklad 1

35 Vyrobit se následující sloučenina :



40 K tomu se naváží suroviny jako kovové oxidy, popřípadě uhličitany, v množství odpovídajícím stechiometrickému složení a tato směs se mísí a mele ve vodném prostředí v kulovém mlýně po dobu 10 hodin. Potom se směs usuší, kalcinuje se při teplotě 850°C , jemně se rozemele, granuluje se ve sprejové sušárně a potom se za tlaku 100 MPa slisuje na zkušební tělíska ve tvaru destiček. Zkušební tělíska se potom při dále uvedených teplotách a při době zdržení 1 hodina slinují, což vede k okrouhlým destičkám o průměru 10 mm a tloušťce 1 mm.

45

Na takto vyrobených zkušebních těliscích se po metalizaci vypálením stříbrné sítotiskové pasty a pólování napětím 2,5 kV po dobu 5 minut při teplotě 100°C zjišťuje relativní permitivita při frekvenci 1 kHz a při 0,5 V, elektromechanický kopulační faktor, mechanická jakost a piezoelektrické koeficienty. K tomu se využívají následující měřicí přístroje :

50

- Impedanz Analyser HP 4194 A pro měření kapacity (relativní permitivity) a elektromechanických měrných veličin k_p a Q_m podle rezonátorového měřicího postupu v souladu s DIN IEC 483,

- Berlincourt-Meter (kvazistatický měřicí postup) pro stanovení piezoelektrických koeficientů d_{33} a g_{33} podle DIN IEC 483.

Pro zkušební tělíska podle příkladu 1 se zjistily následující hodnoty :

relativní permitivita $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = 4115;$

elektromechanický kopulační faktor $k_p = 0,64;$

slinovací teplota $T_s = 1250\text{ }^\circ\text{C};$

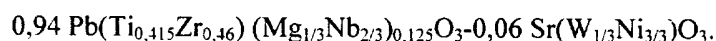
piezoelektrická konstanta náboje $d_{33} = 720 \cdot 10^{-12}\text{ m/V};$

piezoelektrický koeficient napětí $g_{33} = 19,8 \cdot 10^{-3}\text{ Vm/N};$

mechanická jakost $Q_m = 85.$

Příklad 2

Pracovním postupem podle příkladu 1 se vyrobí zkušební tělíska o průměru 10 mm a tloušťce 1 mm z následující sloučeniny :



U zkušebních tělísek podle příkladu 2 se stejně jako v příkladě 1 naměřily následující hodnoty:

relativní permitivita $\frac{\epsilon_{33}^T}{\epsilon_0} = 2445;$

$k_p = 0,598;$

$T_s = 1150\text{ }^\circ\text{C};$

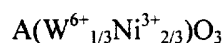
$d_{33} = 530 \cdot 10^{-12};$

$g_{33} = 24,3 \cdot 10^{-3}\text{ Vm/N};$

$Q_m = 130.$

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Piezoelektrický keramický materiál na bázi titanzirkonátu olovnatého a dalších aditiv, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že jako aditiva obsahuje komplexní sloučeniny obecného vzorce



ve kterém

A značí olovo, stroncium, baryum nebo vápník,

jako ternární, popřípadě kvartérní pevné roztoky v množství 1 až 10 % molových, vztaženo na celkové množství keramického materiálu.

- 5 2. Piezoelektrický keramický materiál podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako komplexní aditiva použijí sloučeniny uvedeného obecného vzorce, ve kterém značí A olovo nebo stroncium.
- 10 3. Piezoelektrický keramický materiál podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se komplexní aditiva použijí v množství v rozmezí 2 až 7 % molových.
- 15 4. Použití piezoelektrického keramického materiálu podle některého z nároků 1 až 3 pro akustické a ultrazvukové měniče v akustice a hydroakustice, jakož i pro aktuátory.
- 15 5. Použití piezoelektrické keramiky podle některého z nároků 1 až 3 pro aktuátory.

20

Konec dokumentu
