
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7903964**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Piëzo-elektrisch lichaam voor een elektromechanisch omvormingselement.**

⑤1 Int.Cl.³: H01L41/18, H01L41/22.

⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

②1 Aanvraag Nr. 7903964.

②2 Ingediend 21 mei 1979.

③2 --

③3 --

③1 --

②3 --

⑥1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 25 november 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V. Philips'Gloeilampenfabrieken te Eindhoven
PHN 9464

1

Piëzo-elektrisch lichaam voor een elektromechanisch
omvormingselement.

De uitvinding heeft betrekking op een piëzo-
elektrisch lichaam voor een elektromechanisch omvormings-
element.

Dit type keramische materialen zijn gebaseerd
5 op het systeem $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$, dat uit het US octrooischrift
2.708.244 bekend is. Op dit basis-systeem zijn, in afhan-
kelijkheid van de beoogde toepassingen, een aantal verbe-
teringen gerealiseerd door bepaalde toevoegingen aan het
loodtitanaatzirconaat.

10 Een verbeterd materiaal is onder andere
dat, welk uit het US octrooischrift 3.268.453 bekend is
en dat een samenstelling bezit binnen het ternaire stelsel
 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3\text{-Pb (Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ van het perowskietsysteem.
Dit materiaal onderscheidt zich door een relatief hoge
15 diëlektrische constante en hoge piëzo-elektrische responsie.

Een dergelijk, door sinteren van een uitgangs-
mengsel verkregen keramisch lichaam, moet om als piëzo-
elektrische omvormingselement dienst te kunnen doen,
gepolariseerd worden. Dit wil zeggen, dat de elementaire
20 elektrische dipolen in een elektrische veld irreversibel
gericht moeten worden.

Een nadeel bij de meeste bekende materialen
van dit type is, dat het polariseren bij verhoogde tempera-
tuur en/of gedurende lange tijd (~ 1 h) dient plaats te
vinden, te weten bij een temperatuur tussen 100 en 200°C

7903964

in niet-elektrisch geleidende olie bij een veldsterkte van 1,5-4 MV/m.

De uitvinding verschaft een piëzo-elektrisch materiaal met een samenstelling binnen een gebied, waarbij
5 een gevormd lichaam uit dit materiaal bij kamertemperatuur als regel in zeer korte tijd (< 1 sec) gepolariseerd kan worden met goede piëzo-elektrische eigenschappen (zie figuren, waarin K_p (fig. 1), $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (fig. 2) en d_{31} (fig. 3) als functie van de samenstelling worden vertoond. Bovendien
10 heeft het materiaal volgens de uitvinding het voordeel, dat de genoemde piëzo-elektrische eigenschappen, ondanks de korte tijd van de polariseren een goede stabiliteit als functie van temperatuur en tijd bezitten. De piëzo-elektrische responsie vertoont geringe verandering tot
15 100°C en heeft goede stabiliteit als functie van de tijd.

Het piëzo-elektrische lichaam voor een elektro-mechanisch omvormingselement op basis van het ternaire systeem loodtitanaat-loodzirconaat en een loodverbinding van dit type waarin het Ti respectievelijk Zr voor 1/3
20 gedeelte vervangen is door een tweewaardig metaal en voor 2/3 door een vijfwaardig metaal is volgens de uitvinding daardoor gekenmerkt, dat het bestaat uit $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$, waarbij x : 0,01-0,25, y : 0,40-0,55 en z : 0,20-0,59 ($x+y+z=1$).

25 De mogelijkheid van het polariseren bij kamertemperatuur heeft het grote voordeel, dat het piëzo-elektrische lichaam tot een samengesteld onderdeel kan worden ingebouwd en dit samengestelde onderdeel aan de polariseringsbehandeling wordt onderworpen.

30 Het betreft hier het plakken van het lichaam op een membraan met lijm bij hogere temperatuur ($> 150^\circ\text{C}$), het bevestigen van het lichaam door solderen, enzovoorts. Door het polariseren pas na de assemblage bij kamertemperatuur te doen plaatsvinden, voorkomt men degenereren van
35 het piëzo-elektrische lichaam door de hoge temperatuur van de bevestigingsbewerking.

Een verdere verbetering van de eigenschappen wordt bereikt door volgens een nadere uitwerking van de

de uitvinding Pb tot een totaal van 15 mol.% equimolair te vervangen door één of meer van de aardalkalimetalen Ca, Sr en Ba.

- Een verlaging van de verliesfactor (tg^6)
5 wordt verkregen door een substitutie tot 20 mol.% van het Mg door Mn. Voor sommige toepassingen is dit van voordeel.

Een verder voorkeursgebied van samenstellingen vindt men bij de grenzen

$$x = 0,125-0,15$$

10 $y = 0,44-0,46$ en

$$z = 0,38-0,44,$$

- terwijl a (=aandeel aan Sr) 0,05 bedraagt. Deze samenstellingen kunnen bij kamertemperatuur binnen 1 sec. gepolariseerd worden. Zij zijn geschikt voor laagvermogen
15 toepassingen met grote gevoeligheid, een hoge piezo-elektrische respons en daardoor bijzonder geschikt voor zoemer, rookdetectoren en hoogfrequentluidsprekers.

Ter illustratie van de uitvinding volgen een aantal uitvoeringsvoorbeelden.

- 20 De uitgangsmaterialen, namelijk loodoxyde (PbO), magnesiumoxyde (MgO), antimonpentoxyde (Sb_2O_5), titaandioxyde (TiO_2) en zirkondioxyde (ZrO_2), en eventueel SrO , BaO , CaO en/of MnO_2 , alle van chemisch zuivere kwaliteit, worden in een met rubber gevoerde kogelmolen
25 met gedestilleerd water gemengd.

- Na het nat malen wordt het mengsel gedroogd. Vervolgens wordt het mengsel aan een eerste omzetting onderworpen door het mengsel gedurende 2 uur bij een temperatuur van ongeveer $850^{\circ}C$ te verhitten in zuurstof-
30 atmosfeer.

- Men laat het materiaal hierna afkoelen waarna het nogmaals gemalen wordt. Het aldus verkregen poeder wordt dan onder een druk van 70 mPa tot pastilles met een diameter van 15 mm en een hoogte
35 van 20 mm geperst en gedurende 45 minuten op $1150-1300^{\circ}C$ in zuurstof atmosfeer gesinterd, afhankelijk van de samenstelling in een afgesloten ruimte van vuurvast materiaal, om loodverdamping te voorkomen. Na afkoelen worden de pas-

tilles rond geslepen tot 12 mm en tot schijfjes van 1 mm dik gezaagd.

Na van elektrodes te zijn voorzien, worden de schijfjes gepolariseerd in lucht of in siliconolie gedurende 1 sec. tot 5 minuten op een temperatuur tussen 20 en 200°C, afhankelijk van de samenstelling in een veld van 1-3 mV/m.

Hierna (Tabel I) volgt een aantal samenstellingen binnen het gebied volgens de uitvinding met een aantal fysische eigenschappen, te weten de dichtheid ρ_s , de dielektrische constante $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, de dielektrische verlieshoek $\tan \delta$, de koppelfactor k_p , de frequentieconstante N_p en de ladingsconstante d_{31} .

Tabel II illustreert de tijdstabiliteit en de temperatuurstabiliteit, gemeten 24 uur na een temperatuurbehandeling bij 100°C gedurende 1 uur van samenstelling 18 uit tabel I.

De figuren illustreren de bovengenoemde grootheden als functie van het Ti-gehalte, waarbij de nummers corresponderen met de samenstellingen uit tabel I.

T A B E L I

Algemene formule $Pb_{1-a}Sr_a(Mg_{1-b}Mn_b)_{1/3}Sb_{2/3}\} \times Ti_yZr_zO_3$

Proef- nr.	moleculaire verhouding van de basissamenstelling				substituties		24 uren na polariseren				
	x	$(PbTiO_3)$ γ	$(PbZrO_3)$ z	(Sr) a	(Mn) b	P_s (g/cm^3)	$\epsilon'_{33}/\epsilon_0$ at $1 kHz$	$\tan \delta$ at $1 kHz$ ($\times 10^{-4}$)	K_p	N_p $(H_2.m)$	d_{31} $(10^{-12} C/N)$
1	0.05	0.44	0.51	0	0	7.77	625	165	0.491	2210	-76
2	0.05	0.46	0.49	0	0	7.77	880	138	0.533	2180	-99
3	0.05	0.48	0.47	0	0	7.77	1250	104	0.473	2210	-103
4	0.125	0.44	0.435	0	0	8.06	950	166	0.573	2260	-104
5	0.125	0.46	0.415	0	0	8.06	1950	141	0.658	2060	-189
6	0.125	0.48	0.395	0	0	8.06	2150	109	0.570	2230	-158
7	0.125	0.42	0.455	0.02	0	8.00	1085	201	0.526	2335	-100
8	0.125	0.43	0.445	0.02	0	8.00	1185	196	0.544	2295	-109
9	0.125	0.44	0.435	0.02	0	8.00	1310	180	0.589	2230	-128
10	0.125	0.45	0.425	0.02	0	8.00	1795	171	0.628	2125	-168
11	0.125	0.46	0.415	0.02	0	8.01	2620	165	0.663	2026	-225
12	0.125	0.47	0.405	0.02	0	8.00	2675	141	0.613	2115	-201

T A B E L I (vervolg)

Algemene formule $Pb_{1-a}Sr_a\{(Mg_{1-b}Mn_b)_{1/3}Sb_{2/3}\} \times Ti_yZr_zO_3$

Proef- nr.	moleculaire verhouding van de basissamenstelling				substituties		P_s (cg/cm^3)	24 uren na polariseren				
	x $(\text{Pb}_{1/3}\text{Mg}_{2/3}\text{Sb}_2\text{O})$	y (PbTiO_3)	z (PbZrO_3)	a (Sr)	b (Mn)	$\epsilon'_{33}/\epsilon_0$ at 10 ⁴ Hz		$\tan \delta$ at 10 ⁴ Hz ($\times 10^{-4}$)	K_p	N_p (H_2m)	d_{31} (10^{-12} C/N)	
13	0.125	0.40	0.475	0.05	0	1535	219	0.514	2340	-116		
14	0.125	0.41	0.465	0.05	0	1590	211	0.525	2305	-123		
15	0.125	0.42	0.455	0.05	0	1780	230	0.533	2255	-135		
16	0.125	0.43	0.445	0.05	0	1865	200	0.573	2210	-151		
17	0.125	0.44	0.435	0.05	0	2285	200	0.629	2115	-192		
18	0.125	0.45	0.425	0.05	0	3245	210	0.657	2030	-249		
19	0.125	0.46	0.415	0.05	0	3625	180	0.629	2085	-245		
20	0.125	0.47	0.405	0.05	0	3080	147	0.583	2195	-199		
21	0.15	0.42	0.43	0.05	0	2835	257	0.537	2220	-173		
22	0.15	0.43	0.42	0.05	0	2910	258	0.564	2175	-188		
23	0.15	0.44	0.41	0.05	0	3555	290	0.610	2115	-231		
24	0.15	0.45	0.40	0.05	0	4345	293	0.646	2060	-278		
25	0.15	0.46	0.39	0.05	0	4305	233	0.609	2110	-255		

5

10

15

20

25

30

35

T A B E L I (vervolg)

Algemene formule $\text{Pb}_{1-a}\text{Sr}_a\{(\text{Mg}_{1-b}\text{Mn}_b)_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\} \times \text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$

Proef- nr.	moleculaire verhouding van de basissamenstelling			substituties		P_s (g/cm^3)	24 uren na polariseren				
	x ($\text{PbMg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_3$)	y (PbTiO_3)	z (PbZrO_3)	(Sr) a	(Mn) b		$\varepsilon'_{33}/\varepsilon_0$ at 1 kHz	$\tan \delta$ at 1 kHz ($\times 10^{-4}$)	K_P	N_P ($\text{H}_2\cdot\text{m}$)	d_{31} ($10^{-12}\text{ C}/\text{N}$)
26	0.15	0.47	0.38	0.05	0	7.96	3650	180	0.567	2200	-209
27	0.175	0.42	0.405	0.05	0	7.98	5730	545	0.358	2385	-153
28	0.175	0.43	0.395	0.05	0	7.98	5715	530	0.428	2325	-187
29	0.175	0.44	0.385	0.05	0	7.96	5325	355	0.555	2200	-248
30	0.175	0.46	0.365	0.05	0	7.98	5030	420	0.427	2294	-177
31	0.20	0.42	0.38	0.05	0	7.96	5855	570	0.235	2495	-97
32	0.20	0.43	0.37	0.05	0	7.96	5910	570	0.280	2450	-118
33	0.20	0.44	0.36	0.05	0	7.97	5950	580	0.363	2380	-158
34	0.20	0.45	0.35	0.05	0	7.98	5920	460	0.450	2300	-202
35	0.20	0.46	0.34	0.05	0	7.98	5500	330	0.494	2265	-217

7903964

T A B E L I (vervolg)

Algemene formule $Pb_{1-a}Sr_{1-a}\{(Mg_{1-b}Mn_b)_{1/3}Sb_{2/3}\}_x Ti_y Zr_{0.3}$

Proef- nr.	moleculaire verhouding van de basissamenstelling				substituties		P_s (g/cm^3)	24 uren na polariseren				
	x $(Pb_{1/3}Hg_{1/3}Sb_{2/3}O)_x$	y $(PbTiO_3)_y$	z $(PbZrO_3)_z$	(Sr) a	(Mn) b	$\epsilon'_{33}/\epsilon_0$ at $1 kH_2$		$\tan \delta$ at $1 kH_2$ ($\times 10^{-4}$)	K_p	N_p ($H_{2.m}$)	d_{31} ($10^{-12} C/N$)	
36	0.20	0.47	0.33	0.05	0	4655	230	0.499	2280	-201		
37	0.125	0.45	0.425	0.05	0	3230	197	0.668	1995	-256		
38	0.125	0.45	0.425	0.05	0.05	3130	130	0.659	2020	-246		
39	0.125	0.45	0.425	0.05	0.10	2850	68	0.656	2060	-229		
40	0.125	0.45	0.425	0.05	0.20	2210	29	0.638	2150	-188		

7903964

T A B E L II

5		tijdstabiliteit (% per dekade)		temperatuurstabiliteit (%)	
		polariserings- temperatuur		polariserings- temperatuur	
		25°C	150°C	25°C	150°C
10	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	-1,8	-0,6	+16	+14
	K_P	-0,7	-0,4	-2,3	-3,4
	N_P	+0,15	+0,1	+0,15	0
	d_{31}	-2,5	-0,8	+4,7	+3,7

15

20

25

30

35

CONCLUSIES:

1. Piëzo-elektrisch lichaam voor een elektromechanisch omvormingselement op basis van het ternaire systeem loodtitanaat-loodzirconaat - $\text{Pb}(\text{M}_{1/3}^{\text{II}} \text{M}_{2/3}^{\text{V}})\text{O}_3$, met het kenmerk, dat het bestaat uit $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_x\text{Ti}_y\text{Zr}_z\text{O}_3$ waarbij
 $x = 0,01 - 0,25$
 $y = 0,40 - 0,55$ en
 $z = 0,20 - 0,59$ en
 $x + y + z = 1$.
2. Lichaam volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat lood tot een totaal van 15 mol.% equimolair vervangen is door één of meer van de aardalkalimetalen Ca, Sr en Ba.
3. Lichaam volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat tot 20 mol.% van het Mg equimolair is vervangen door Mn.
4. Lichaam volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat x ligt tussen 0,125 - 0,15, y tussen 0,44 - 0,46 en z tussen 0,38 - 0,44, terwijl het aandeel aan Sr 0,05 mol. bedraagt.
5. Elektromechanische omvormer voorzien van een piezoelektrisch lichaam volgens één van de conclusies 1 tot en met 4.
6. Werkwijze voor de vervaardiging van een piezo-elektrisch lichaam volgens één van de conclusies 1 tot en met 4, met het kenmerk, dat het na sinteren verkregen

keramische lichaam wordt gepolariseerd bij een temperatuur tussen 20 en 200°C in lucht of in een niet-elektrisch geleidende olie in een veld van 1-3 MV/m gedurende een tijd tussen 1 sec. en 5 minuten.

5

10

15

20

25

30

35

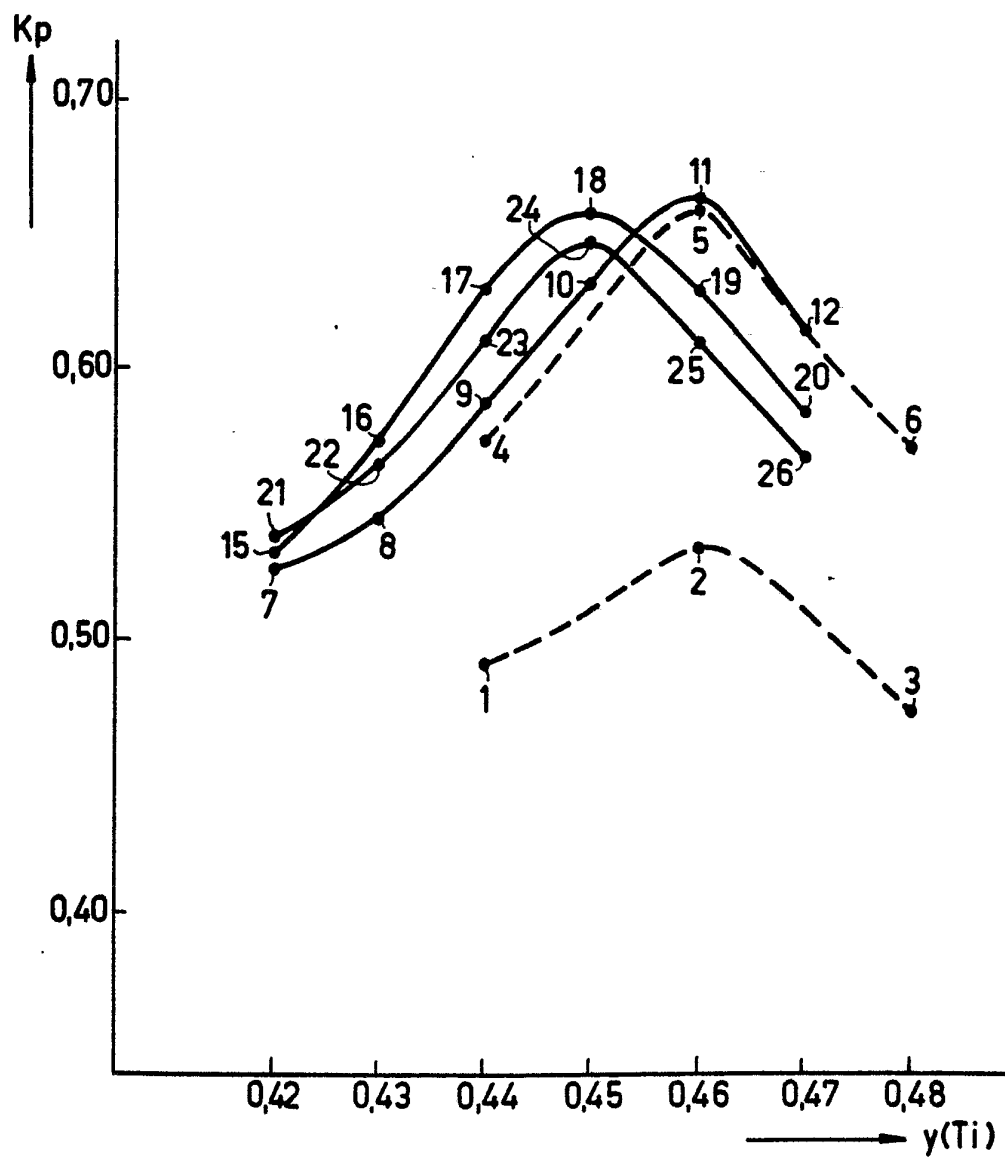
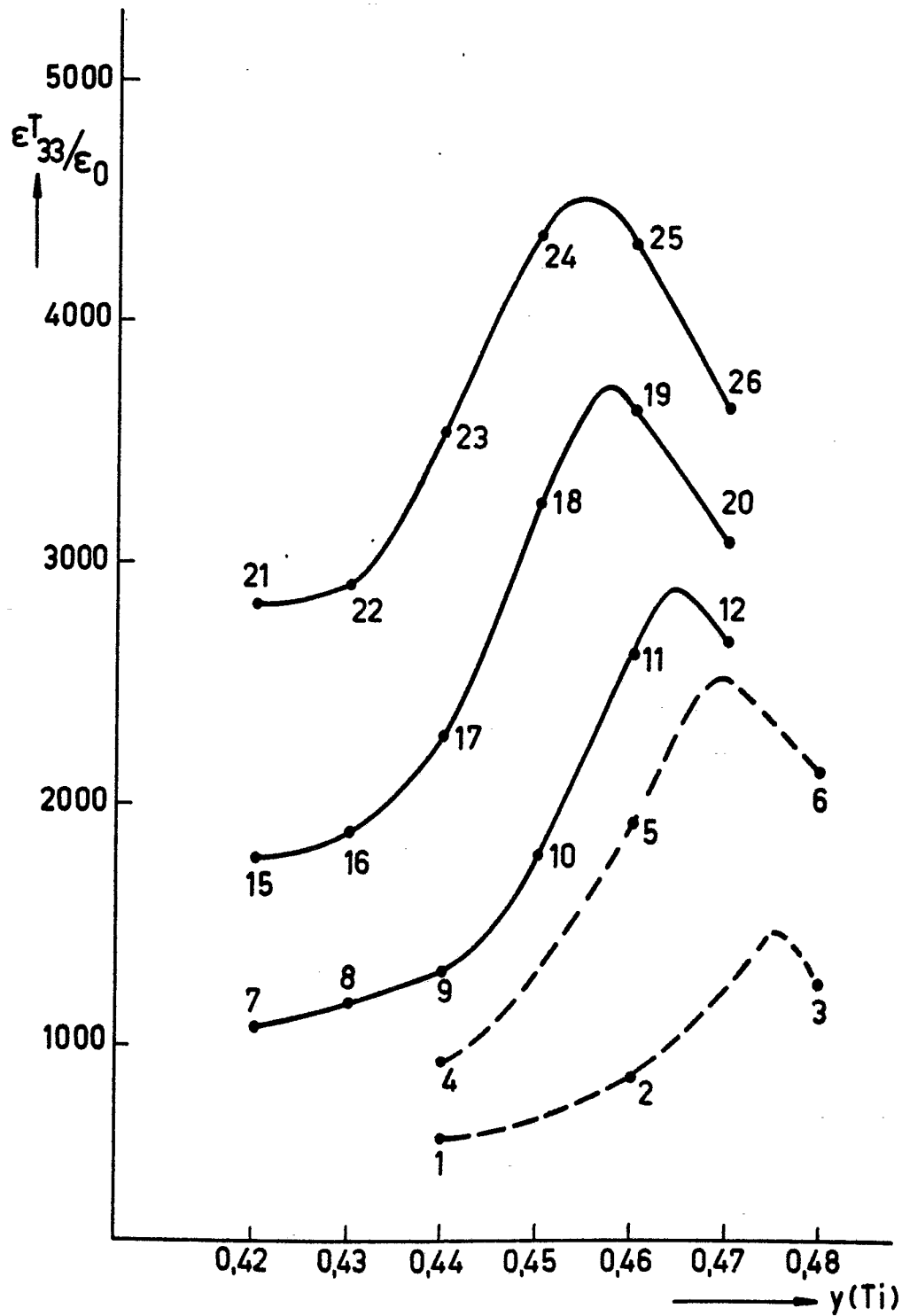


FIG.1

7903964

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken
EINDHOVEN

1-III-PHN 9464



7903964

FIG.2

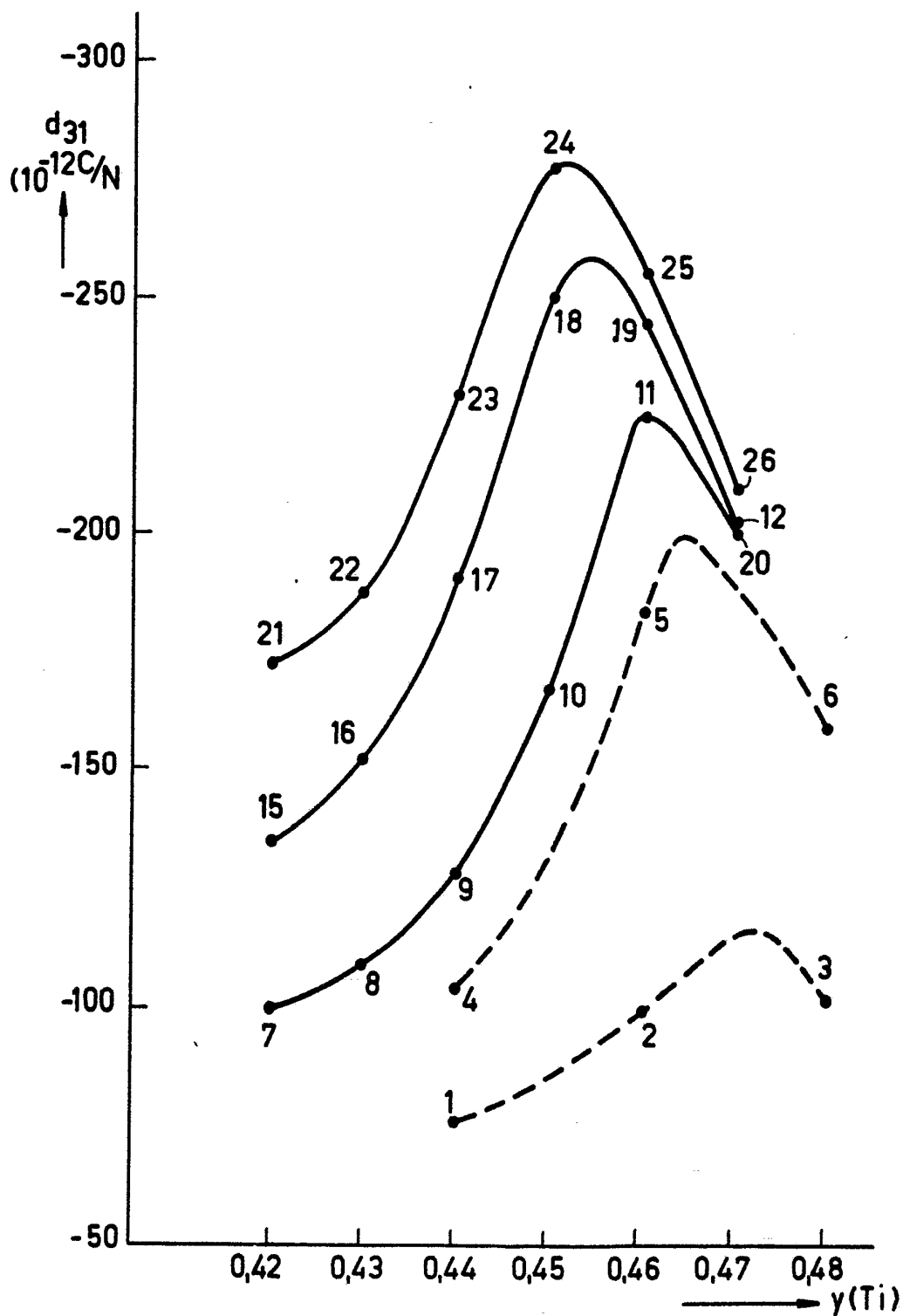


FIG. 3

7903964