

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

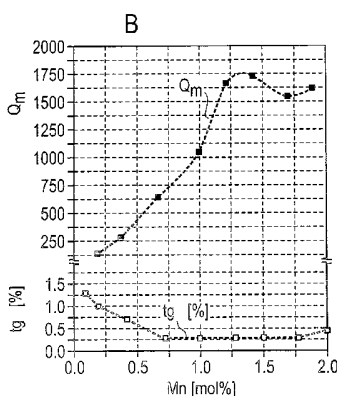
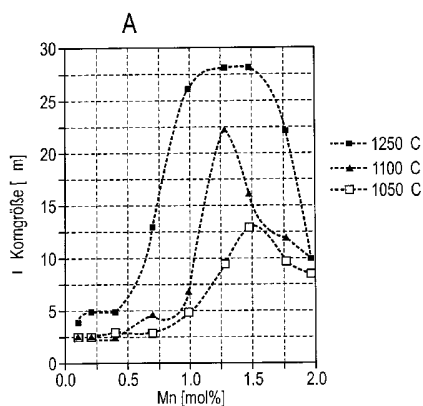
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/101946 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D (72) Erfinder; und
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01430 (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÖDINGER, Hermann [DE/DE]; Leienfelsstrasse 8, 81243 München (DE). LUBITZ, Karl [DE/DE]; Röntgenstrasse 20, 85521 Otto-brunn (DE). SCHUH, Carsten [DE/DE]; Brunnenstrasse 73, 85598 Baldham (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Mai 2003 (05.05.2003)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, 80506 München (DE).
(30) Angaben zur Priorität: 102 23 987.8 29. Mai 2002 (29.05.2002) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE). (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PIEZOCERAMIC COMPOSITION, PIEZOCERAMIC BODY COMPRISING SAID COMPOSITION AND A METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITION AND SAID BODY

(54) Bezeichnung: PIEZOKERAMISCHE ZUSAMMENSETZUNG, PIEZOKERAMISCHER KÖRPER MIT DER ZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUM HERSTELLEN DER ZUSAMMENSETZUNG UND DES KÖRPERS



l... PARTICLE SIZE

(57) Abstract: The invention relates to a piezoceramic composition with the general empirical formula $Pb_{1-a}RE_bZr_xTi_yTR_zO_3$, in which RE represents a rare-earth element, selected from a group comprising europium, gadolinium, lanthanum, neodymium, praseodymium, promethium and/or samarium, with a rare-earth element fraction b, TR represents at least one transition metal, selected from the group comprising chromium, iron and/or manganese, with a transition metal valency $W < SB > TR < /SB >$ and a transition metal fraction z and whereby the following interrelation is valid: $z > b / (4 - W < SB > TR < /SB >)$. Homogenous PZT crystals with a maximum particle size are obtained even at low sintering temperatures by a non-stoichiometric dosing ratio of transition metal dosage to rare-earth element dosage. By varying the dosages, the piezoelectric characteristics of a PZT ceramic with said composition can be modified from those of a classic soft PZT to those of a classic hard PZT. The piezoceramic body is for example a monolithic, multi-layer piezoactuator, which can be used for multiple injections in the engine of a motor vehicle, as a result of a high d_{33} coefficient and low internal dissipation in the high-level signal range.

(57) Zusammenfassung: Es wird eine piezokeramische Zusammensetzung mit der allgemeinen Summenformel $Pb_{1-a}RE_bZr_xTi_yTR_zO_3$ angegeben, bei der RE mindestens ein aus der Gruppe Europium, Gadolinium, Lanthan, Neodym, Praseodym, Promethium und/oder Samarium ausgewähltes Seltenerdmetall mit einem Seltenerdmetallanteil b ist, TR mindestens ein aus der Gruppe Chrom, Eisen und/oder Mangan ausgewähltes Übergangsmetall mit einer Übergangsmetallwertigkeit W_{TR} und einem Übergangsmetallanteil z ist und folgender Zusammenhang gültig ist: $z > b / (4 - W_{TR})$. Durch ein nicht-stöchiometrisches Dotierungsverhältnis aus Übergangsmetall- und Seltenerdmetall-Dotierung werden homogene PZT-Kristalle mit maximaler Korngrösse auch bei niedriger Sintertemperatur erreicht. Durch Variation der Dotierungen können die piezoelektrischen Eigenschaften einer PZT-Keramik mit der Zusammensetzung von denen eines klassischen Weich-PZTs bis

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 03/101946 A2



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

hin zu denen eines klassischen Hart-PZTs geändert werden. Der piezokeramische Körper ist beispielsweise ein Piezoaktor in monolithischer Vielschichtbauweise, der aufgrund eines grossen d_{33} -Koeffizienten und eines niedrigen inneren Verlust im Grosssignalbereich für Mehrfacheinspritzungen im Motor eines Kraftfahrzeugs einsetzbar ist.

Beschreibung

**Piezokeramische Zusammensetzung, piezokeramischer Körper mit
der Zusammensetzung und Verfahren zum Herstellen der
5 Zusammensetzung und des Körpers**

Die Erfindung betrifft eine piezokeramische Zusammensetzung
in Form eines Bleizirkonattitanats ($\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, PZT).
Daneben werden ein piezokeramischer Körper mit der
10 Zusammensetzung, sowie ein Verfahren zum Herstellen der
Zusammensetzung und ein Verfahren zum Herstellen des Körpers
angegeben.

Bleizirkonattitanat ist ein Perowskit, bei dem die A-Plätze
15 des Perowskits mit zweiwertigem Blei (Pb^{2+}) und die B-Plätze
des Perowskits mit vierwertigem Zirkon (Zr^{4+}) und
vierwertigem Titan (Ti^{4+}) besetzt sind. Zur Beeinflussung
einer elektrischen oder piezoelektrischen Eigenschaft wie
Permittivität, Kopplungsfaktor oder piezoelektrische
20 Ladungskonstante (beispielsweise d_{33} -Koeffizient) ist die
Zusammensetzung in der Regel dotiert.

Bei einem sogenannten Hart-PZT sind niederwertigere Kationen
auf dem A- oder B-Platz des Perowskits eingebaut. Diese
25 Kationen werden als Härter-Dotierung bezeichnet. Durch diese
Art der Dotierung resultiert für ein klassisches Hart-PZT ein
relativ niedriger Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ und damit eine hohe
mechanische Schwingungsgüte Q_m . Die mechanische
Schwingungsgüte Q_m beträgt beispielsweise 1000. Durch die
30 hohe Schwingungsgüte ist ein innerer Verlust niedrig, der bei
einer elektrischen Ansteuerung eines Bauteils mit dem Hart-
PZT auftritt. Allerdings ist insbesondere der d_{33} -Koeffizient
des Hart-PZTs relativ niedrig. Hart-PZT ist daher nicht für
eine derartige Anwendung geeignet, bei der eine möglichst
35 große piezoelektrisch induzierte Auslenkung erzielt werden
soll. Hart-PZT wird daher in einem piezoelektrischen Aktor

oder in einem piezoelektrischen Biegewandler selten eingesetzt.

Bei einem sogenannten Weich-PZT sind dagegen auf dem A- oder
5 B-Platz des Perowskits höherwertigere Kationen eingebaut.
Diese Kationen werden als Weichmacher-Dotierung bezeichnet.
Ein derartiges Weich-PZT ist beispielsweise aus WO 97/40537
bekannt, bei dem dreiwertiges Neodym (Nd^{3+}) zu einem geringen
Anteil den A-Platz des perowskitischen PZTs besetzt. Die
10 allgemeine Summenformel der piezokeramischen Zusammensetzung
des Weich-PZTs lautet $\text{Pb}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46}\text{O}_3$. Durch die
Weichmacher-Dotierung zeichnet sich ein klassisches Weich-PZT
durch einen relativ hohen d_{33} -Koeffizient sowohl im
Kleinsignalbereich (bei Feldstärken von wenigen V/mm) als
15 auch im Großsignalbereich (bei Feldstärken von einigen kV/mm)
aus. Weich-PZT ist damit zum Einsatz in Aktoren oder
Biegewandlern geeignet. Nachteilig daran ist, dass der
Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ sehr hoch und damit eine mechanische
Schwingungsgüte Q_m sehr niedrig ist. Die mechanische
20 Schwingungsgüte Q_m beträgt beispielsweise 80. Im Betrieb
eines Bauteils mit Weich-PZT tritt daher insbesondere im
Großsignalbereich ein hoher innerer Verlust auf, der zu einer
unerwünschten Erwärmung des Bauteils führen kann.

25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine
piezokeramische Zusammensetzung anzugeben, die sowohl eine
hohe mechanische Schwingungsgüte Q_m als auch einen großen d_{33} -
Koeffizienten aufweist.

30 Die Aufgabe wird gelöst durch eine piezokeramische
Zusammensetzung mit der allgemeinen Summenformel
 $\text{Pb}_{1-a}\text{RE}_b\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{TR}_z\text{O}_3$, bei der RE mindestens ein aus der Gruppe
Europium, Gadolinium, Lanthan, Neodym, Praseodym, Promethium
und/oder Samarium ausgewähltes Seltenerdmetall mit einem
35 Seltenerdmetallanteil b ist, TR mindestens ein aus der Gruppe
Chrom, Eisen und/oder Mangan ausgewähltes Übergangsmetall mit
einer Übergangsmetallwertigkeit W_{TR} und einem

Übergangsmetallanteil z ist und folgender Zusammenhang gültig ist: $z > b/(4 - W_{TR})$.

5 Zur Lösung der Aufgabe wird auch ein Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen Zusammensetzung angegeben, bei dem ein maximales Kornwachstum der piezokeramischen Zusammensetzung bei einer bestimmten Sintertemperatur ermittelt wird.

10 Darüber hinaus wird zur Lösung der Aufgabe ein piezokeramischer Körper mit der piezokeramischen Zusammensetzung und ein Verfahren zum Herstellen des piezokeramischen Körpers angegeben. Das Verfahren weist folgende Verfahrensschritte auf: Bereitstellen eines Grünkörpers mit der piezokeramischen Zusammensetzung und
15 Sintern des Grünkörpers zum piezokeramischen Körper.

Das Seltenerdmetall RE und das Übergangsmetall TR sind Dotierungen des PZTs. Dabei kann das PZT mit mehreren Seltenerdmetallen RE_i mit entsprechenden
20 Seltenerdmetallanteilen b_i dotiert sein. Somit kann der Seltenerdmetallanteil b eine Summe mehrerer Seltenerdmetallanteile b_i darstellen. Ebenso kann das PZT auch mit mehreren Übergangsmetallen TR_j mit entsprechenden Übergangsmetallanteilen z_j dotiert sein. Der
25 Übergangsmetallanteil z kann somit eine Summe der Übergangsmetallanteile z_j sein.

Die möglichen Seltenerdmetalle (Weichmacher-Dotierungen) sind so ausgewählt, dass sie einen im Vergleich zu Pb^{2+} ähnlichen
30 Ionenradius aufweisen. Dies führt dazu, dass diese Seltenerdmetalle in erster Linie die A-Plätze des perowskitischen PZTs einnehmen. Die Seltenerdmetalle liegen bevorzugt als dreiwertige Kationen RE^{3+} vor, so dass die A-Plätze teilweise mit im Vergleich zu Pb^{2+} höherwertigeren
35 Dotierungen besetzt sind.

Die möglichen Übergangsmetalle (Härter-Dotierungen) sind derart ausgewählt, dass sie aufgrund ihrer Ionenradien in erster Linie die B-Plätze des perowskitischen PZTs einnehmen. Die Seltenerdmetalle treten dabei bevorzugt mit einer Wertigkeit von +2 oder +3 auf, so dass die B-Plätze teilweise mit im Vergleich zu Ti^{4+} und Zr^{4+} niederwertigeren Dotierungen besetzt sind.

Von besonderer Bedeutung ist neben der gezielten Auswahl der Dotierungen das Dotierverhältnis von Weichmacher- zu Härter-Dotierung, ausgedrückt durch den Zusammenhang des Übergangsmetallanteils z , der Abweichung der Wertigkeit W_{TR} von +4 (der Wertigkeit von Titan und Zirkon auf den B-Plätzen) und des Seltenerdmetallanteils b . Bei dem erfindungswesentlichen Zusammenhang sind Weichmacher- und Härter-Dotierung nicht-stöchiometrisch zueinander beigemischt. Stöchiometrisch beigemischt wären Weichmacher- und Härter-Dotierung dann, wenn folgender Zusammenhang Gültigkeit hätte: $z = b / (4 - W_{TR})$. Durch das nicht-stöchiometrische Verhältnis wird eine durch die Weichmacher-Dotierung hervorgerufene Ladungsänderung im PZT durch die Härter-Dotierung überkompensiert. Bei einer Härter-Dotierung mit dreiwertigem Eisen (Fe^{3+}) oder dreiwertigem Chrom (Cr^{3+}) wird beispielweise mehr dreiwertiges Übergangsmetall zugegeben als aufgrund des Seltenerdmetallanteils und der Abweichung der Wertigkeit des Seltenerdmetalls (+3) von der Wertigkeit des Bleis (+2) notwendig wäre ($z_{Fe} > b$ oder $z_{Cr} > b$). Gleiches gilt bei einer Härter-Dotierung mit zweiwertigem Mangan (Mn^{2+}) ($z_{Mn} > b/2$). Bei einer Mischdotierung aus zweiwertigem Mangan und dreiwertigem Eisen ergibt sich beispielsweise der Zusammenhang zu $z_{Fe} + 2 \cdot z_{Mn} > b$.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass bei einem nicht-stöchiometrischen Verhältnis der Weichmacher- und der Härter-Dotierung zueinander PZT-Kristalle zugänglich sind, die eine relativ große Korngröße aufweisen. Dabei sind nahezu unabhängig von der Sintertemperatur PZT-Kristalle mit einem

Partikeldurchmesser von deutlich über 1 μm zugänglich. Der Partikeldurchmesser von 1 μm wird als kritische Mindestkorngröße für PZT angesehen, ab der PZT gute und damit technisch nutzbare piezoelektrische Eigenschaften zeigt. Die großen Korngrößen sind dadurch möglich, dass basierend auf dem erfindungsgemäßen Zusammenhang der Dotierungen ein maximales Kornwachstum der PZT-Kristalle eingestellt werden kann. Bei maximalem Kornwachstum treten nahezu keine Wachstumshemmer auf wie Leerstellen der A- oder B-Plätze oder lokale Dotierungskomplexe. Bei dem erfindungsgemäßen Dotierungsverhältnis fällt nahezu jede Kornwachstumshemmung weg. Die Dotierungen werden sowohl im thermodynamischen Gleichgewicht als auch im Ladungsgleichgewicht bei einer gegebenen Sinter Temperatur homogen in einen wachsenden PZT-Kristall eingebaut. Dies führt dazu, dass unter einer gegebenen Sinterbedingung (beispielsweise Sinter Temperatur oder Sinteratmosphäre) größtmögliche PZT-Kristalle erhalten werden. Der Bereich des maximalen Kornwachstums ist empirisch zu bestimmen. Näherungsweise gilt dabei folgender Zusammenhang: $(4 \cdot b) / (4 - W_{\text{TR}}) > z > b / (4 - W_{\text{TR}})$. Beispielsweise liegt bei einer Sinter Temperatur von 1050°C das maximale Kornwachstum einer piezokeramischen Zusammensetzung mit einem Neodymanteil b_{Nd} von 2 mol% bei einem Mangananteil z_{Mn} von etwa 1,5 mol%. Es werden PZT-Kristalle mit einem Partikeldurchmesser von bis zu 13 μm erhalten. Dagegen führt eine Dotierung mit Eisen anstelle des Mangans bei einem Eisenanteil z_{Fe} von etwa 4 mol% zum maximalen Kornwachstum, wobei PZT-Kristalle mit einem Partikeldurchmesser von bis zu 10 μm erzielbar sind. Das Ergebnis im Bereich des maximalen Kornwachstums sind relativ große PZT-Kristalle.

Je größer die PZT-Kristalle sind, desto größer ist der mit diesen PZT-Kristallen erzielbare d_{33} -Koeffizient. Trotz eines relativ hohen Anteils an der Härter-Dotierung ist dabei ein derart großer d_{33} -Koeffizient realisierbar, wie er für Weich-PZT typisch ist. Aufgrund des relativ hohen Anteils der

Härter-Dotierung ist aber ein im Vergleich zum klassischen Weich-PZT deutlich niedrigerer Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ erzielbar. Der Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ und damit die erzielbare mechanische Schwingungsgüte Q_m können Werte annehmen, die für klassisches Hart-PZT typisch sind.

Insbesondere ist der Wert der mechanischen Schwingungsgüte Q_m aus einem Bereich von einschließlich 50 bis einschließlich 1800. Es hat sich gezeigt, dass die elektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften der Zusammensetzung von denen eines klassischen Weich-PZTs bis hin zu den Eigenschaften eines klassischen Hart-PZT durchstimmbare sind. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Art des Übergangsmetalls. Eine Dotierung mit Mangan führt beispielsweise zu einem erhöhten Kornwachstum und gleichzeitig zu einer Verringerung des Verlustwinkels $\text{tg } \delta$. Diese Effekte treten auch bei geringen Mangananteilen auf. Somit ist ein großer d_{33} -Koeffizient (Beispielsweise 550 pm/V bei einer Ansteuerung von 2 kV/mm) bei niedrigem inneren Verlust erzielbar.

Eine Dotierung mit Eisen führt erst bei einer geringen Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis des Seltenerdmetalls und des Eisens ($z_{Fe} = b$) zu einem erhöhten Kornwachstum. Entgegen der Dotierung mit Mangan nimmt aber bei der Eisendotierung der Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ erst bei einer größeren Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis ab. Die dafür notwendige Abweichung beträgt beispielsweise 50% und liegt im Bereich der maximalen Korngröße. Dies bedeutet, dass hier bis zu einem Verhältnis des Eisenanteils z_{Fe} zum Übergangsmetallanteil b von 2 ein großer d_{33} -Koeffizient bei hohem inneren Verlust erzielbar ist. Somit ist durch die Härter-Dotierung mit Eisen eine Zusammensetzung mit piezoelektrischen Eigenschaften zugänglich, die für ein klassisches Weich-PZT typisch sind. Bei der maximalen Korngröße liegt beispielsweise ein Weich-PZT vor, dessen Großsignal- d_{33} -Koeffizient mit etwa 950 pm/V bei 1 kV/mm trotz Härter-Dotierung noch über den bekannten Werten für ein

klassisches Weich-PZT liegt, das nur eine Weichmacher-Dotierung aufweist.

- Das Verfahren zum Herstellen der piezokeramischen
- 5 Zusammensetzung umfasst in einer besonderen Ausgestaltung folgende Verfahrensschritte: Festlegen des Seltenerdmetallanteils b , Festlegen des Übergangsmetallanteils z , Sintern der piezokeramischen Zusammensetzung bei der Sintertemperatur, Bestimmen einer
- 10 Korngröße der gesinterten piezokeramischen Zusammensetzung und Wiederholen des Festlegens des Übergangsmetallanteils z , des Sinterns und des Bestimmens der Korngröße, wobei der Übergangsmetallanteil z variiert wird.
- 15 Zum Einstellen eines gewünschten Verhältnisses der piezokeramischen Eigenschaften eines klassischen Hart-PZTs und der eines klassischen Weich-PZTs wird insbesondere eine Mischdotierung aus Mangan und Eisen verwendet. Alternativ dazu kann auch eine Mischung aus Mangan und Chrom verwendet
- 20 werden. Bei der Mischdotierung aus Mangan und Eisen werden vorzugsweise das Übergangsmetall Eisen mit einem Eisenanteil z_{Fe} und das Übergangsmetall Mangan mit einem Mangananteil z_{Mn} verwendet, so dass sich der Zusammenhang zu $z_{Fe} + 2 \cdot z_{Mn} > b$ ergibt und mit der Variation des Mangananteils z_{Mn} im
- 25 Wesentlichen der Verlustwinkel $\tan \delta$ der Zusammensetzung und mit der Variation des Eisenanteils z_{Fe} im Wesentlichen das maximale Kornwachstum der Zusammensetzung eingestellt werden. Im Wesentlichen bedeutet dabei, dass bei den
- 30 Übergangsmetallanteilen der Verlustwinkel $\tan \delta$ von der Eisendotierung und das Kornwachstum vom der Mangandotierung nur geringfügig beeinflusst werden.

Beispielsweise wird zu einer gegebenen Seltenerdmetalldotierung mit Seltenerdmetallanteil b gezielt

35 ein Mangananteil z_{Mn} ausgewählt, der niedriger ist als der Mangananteil, der zur maximalen Korngröße führt. Danach wird soviel Eisen zudotiert, bis der Punkt maximaler Korngröße

ermittelt ist. Ein Ladungsausgleich im PZT, der durch das nicht-stöchiometrische Verhältnis von Weichmacher- und Härter-Dotierung zueinander hervorgerufen ist, wird normalerweise über Leerstellen kompensiert. Die formal nicht-stöchiometrische Zusammensetzung führt jedoch dazu, dass bei
5 maximalem Kornwachstum keine Kompensation über Leerstellen notwendig ist. Bei einer gegebenen Sintertemperatur findet maximales Kornwachstum bei einem empirisch bestimmten Verhältnis von Übergangsmetallanteil zu Seltenerdmetallanteil
10 statt. Bei diesem Verhältnis werden die Kationen durch Wechsel der Wertigkeit und/oder A/B-Platz-Gleichgewichte in einen nahezu defektfreien Perowskit eingebaut.

In einer weiteren Ausgestaltung ist folgender weitere
15 Zusammenhang gültig: $x + y + z = 1$. Zirkon, Titan und das Übergangsmetall werden vornehmlich auf dem B-Platz des Perowskits eingebaut. Durch Veränderung des Verhältnisses zwischen dem Zirkonanteil x und dem Titananteil y lässt sich die für die piezoelektrischen Eigenschaften des PZTs
20 notwendige morphotrope Phasengrenze von tetragonaler und rhomboedrischer Kristallstruktur empirisch aus gemessenen piezoelektrischen Eigenschaften einstellen.

Die piezokeramische Zusammensetzung kann als einziges
25 piezokeramisches Material vorliegen. Das Material kann eine gesinterte oder kalzinierte Piezokeramik sein. Dabei kann das Material in verschiedenen kristallinen Phasen vorliegen. Für die Anwendung des PZT in einem piezokeramischen Bauteil ist beispielsweise eine Morphotropie des PZTs von entscheidender
30 Bedeutung. PZT liegt bei einem bestimmten Verhältnis des Anteils x des Zirkons und des Anteils y des Titans in einer tetragonalen und rhomboedrischen Kristallstruktur vor (Morphotropie).

35 Das piezokeramische Material ist beispielsweise Bestandteil eines gesinterten piezokeramischen Körpers. Das piezokeramische Material ist eine monolithische PZT-Keramik.

Eine Dichte des piezokeramischen Materials im piezokeramischen Körper beträgt vorzugsweise mehr als 96%.

Insbesondere ist das piezokeramische Material ein Pulver, das zur Herstellung eines piezokeramischen Körpers mit der Zusammensetzung verwendet wird. Das Pulver besteht beispielsweise nur aus Pulverpartikeln mit der piezokeramischen Zusammensetzung. Denkbar ist aber auch, dass das Pulver als Pulvermischung verschiedener Oxide vorliegt, die die Zusammensetzung mit der allgemeinen (nominalen) Summenformel ergeben. Beispielsweise besteht die Pulvermischung aus (1-a) Bleioxid (PbO), b Seltenerdmetalloxid (RE_2O_3), x Zirkonoxid (ZrO_2), y Titanoxid (TiO_2) und z_{Mn} Manganoxid (MnO). Ein Bestandteil der Pulvermischung kann auch ein Mischoxid wie Zirkontitanat ($(Zr_xTi_{1-x})O_2$) sein, das beispielsweise durch eine hydrothermale Fällung zugänglich ist. Der Bleianteil (1-a) wird dabei derart eingestellt, dass vor Beginn einer Sinterung ein Bleioxid-Überschuss im Prozentbereich vorliegt. Dieser Bleioxid-Überschuss führt vorteilhaft zu einer Verdichtung des Pulvers bei einer relativ niedrigen Temperatur.

Das Herstellen des Pulvers aus den Pulverpartikel mit der piezokeramischen Zusammensetzung erfolgt beispielsweise ausgehend von der beschriebenen Pulvermischung in einem sogenannten Mixed-Oxide-Verfahren. Für das Herstellen des Pulvers sind besonders auch chemische Herstellungsverfahren wie Hydrothermal- oder Sol-Gel-Verfahren vorteilhaft, die an sich schon zu homogenen Pulverpartikeln führen. Durch die gezielte Auswahl der Dotierungen aufgrund der Ionenradien ist aber auch bei der Anwendung des kostengünstigen Mixed-Oxide-Verfahrens ein homogener Dotierungseinbau der Seltenerdmetalle und Übergangsmetalle von Korn zu Korn möglich.

In einer besonderen Ausgestaltung ist der Seltenerdmetallanteil aus einem Bereich von 0,2 mol% bis 3 mol% ausgewählt. Der niedrige Seltenerdmetallanteil beeinflusst die Korngröße positiv. Je niedriger der Seltenerdmetallanteil ist, desto größer sind die beim Sintern erzielbaren Korngrößen.

In einer weiteren Ausgestaltung ist die Gesamtsumme der Seltenerdmetallanteile und der Übergangsmetallanteile kleiner als 6 mol%. Es ist vorteilhaft, wenn neben einem niedrigen Seltenerdmetallanteil der Übergangsmetallanteil ebenfalls niedrig ist. Dies trägt ebenfalls dazu bei, dass auch bei einer niedrigen Sintertemperatur PZT-Kristalle erhalten werden, die zumindest die kritische Mindestgröße von 1 μm aufweisen. Zudem wird durch einen niedrigen Dotierungsanteil die Curie-Temperatur T_c der piezokeramischen Zusammensetzung nicht zu stark abgesenkt. Insbesondere verfügt die keramische Zusammensetzung über ein Curie-Temperatur T_c , die über 280°C liegt. Die relativ hohe Curie-Temperatur führt zur Anwendung der piezokeramischen Zusammensetzung bei einer höheren Temperatur. Beispielsweise kann ein Bauteil mit der piezokeramischen Zusammensetzung im Motorraum eines Kraftfahrzeugs eingesetzt werden.

Neben der Höhe der Anteile von Seltenerdmetall und Übergangsmetall ist es auch besonders vorteilhaft, wenn die Anzahl unterschiedlicher Dotierungen möglichst gering ist. Vorteilhaft weist die piezokeramische Zusammensetzung maximal drei unterschiedliche Dotierungen auf. Insbesondere ist dabei RE ein einziges Seltenerdmetall und TR aus höchstens zwei Übergangsmetallen ausgewählt, oder TR ein einziges Übergangsmetall und RE aus höchstens zwei Seltenerdmetallen ausgewählt. Durch die geringe Anzahl unterschiedlicher Dotierungen werden die Dotierungen sehr homogen von Korn zu Korn und innerhalb jedes der Körner eingebaut werden. Dies trägt zu einem sehr guten Kornwachstum bei.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des piezokeramischen Körpers mit der piezokeramischen Zusammensetzung weist dieser mindestens eine aus der Gruppe Silber, Kupfer und/oder Palladium ausgewählte Metallisierung auf. Der piezokeramische Körper ist insbesondere durch ein gemeinsames Sintern der piezokeramischen Zusammensetzung und der Metallisierung hergestellt (Cofiring). Die Metallisierung kann dabei eine Legierung aus Silber und Palladium sein. Insbesondere ist dabei ein Palladiumanteil aus dem Bereich von einschließlich 0% bis einschließlich 30% ausgewählt. Dabei bedeuten 0%, dass nahezu kein Palladium vorhanden ist. Vorzugsweise beträgt der Palladiumanteil maximal 5%. Dadurch, dass mit Hilfe der piezokeramischen Zusammensetzung eine PZT-Keramik mit großen PZT-Kristallen und einer hohen Keramik-Dichte auch bei relativ niedriger Sintertemperatur zugänglich ist, können Metallisierungen mit niedriger Schmelztemperatur wie Silber oder Kupfer zusammen mit dem keramischen Material gesintert werden. Insbesondere durch Sintern des piezokeramischen Körpers in einer reduzierenden Sinteratmosphäre ist kostengünstiges Kupfer als Metallisierung möglich. Durch die Möglichkeit, Silber oder eine Silber-Palladium-Legierung mit niedrigem Palladiumanteil als Metallisierung zu verwenden, werden die Kosten für die Herstellung derartiger Bauteile ebenfalls deutlich reduziert.

Ein weiterer Vorteil bezüglich der piezokeramischen Zusammensetzung besteht darin, dass eine Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer Wechselwirkung der Metallisierung und des piezokeramischen Materials beim Sintern auf ein Minimum reduziert ist. Im piezokeramischen Material ist die Zahl der Leerstellen der A- und B-Plätze minimal. Während des gemeinsamen Sinterns steht nur eine minimale Anzahl freier Stellen für eine Reaktion zwischen der Metallisierung und dem piezokeramischen Material zur Verfügung. Diese Reaktion besteht beispielsweise aus einem Eindiffundieren von Silber oder Kupfer aus der Metallisierung in die Leerstellen. Durch eine Unterdrückung dieser Reaktion lässt sich die

Wechselwirkung des PZTs mit der Metallisierung sehr leicht kontrollieren.

In einer besonderen Ausgestaltung weist der piezokeramische Körper eine monolithische Vielschichtbauweise auf, bei der piezokeramische Schichten mit der piezokeramischen Zusammensetzung und Elektrodenschichten mit der Metallisierung alternierend übereinander angeordnet sind. Beispielsweise ist der piezokeramische Körper ein monolithischer Piezoaktor in Vielschichtbauweise.

Insbesondere ist der piezokeramische Körper ein aus der Gruppe Aktor, Biegewandler, Motor und/oder Transformator ausgewähltes Bauteil. Der Aktor kann beispielsweise zur aktiven Schwingungsdämpfung oder zur Mehrfacheinspritzung im Kraftfahrzeug eingesetzt werden. Bei der Mehrfacheinspritzung wird der Aktor mehrmals pro Umdrehung des Motors des Kraftfahrzeugs angesteuert. Würde ein klassisches Weich-PZT verwendet werden, könnte es aufgrund des hohen inneren Verlustes und der damit verbundenen Eigenerwärmung zu einer Überhitzung des Bauteils kommen. Mit der piezokeramischen Zusammensetzung ist dieses Problem umgehbar.

Zum Herstellen des piezokeramischen Körpers wird insbesondere ein Grünkörper mit einer Metallisierung bereitgestellt, die aus der Gruppe Silber, Kupfer und/oder Palladium ausgewählt wird. Der Grünkörper besteht beispielsweise aus über einander gestapelten, mit entsprechenden Metallisierungen versehenen Grünfolien. Dieser Grünkörper wird zu einem piezokeramischen Körper in monolithischer Vielschichtbauweise in einem gemeinsamen Sinterprozess überführt.

Zum Herstellen des piezokeramischen Körpers wird das Sintern insbesondere in einer oxidierenden oder reduzierenden Sinteratmosphäre durchgeführt. Im Gegensatz zu einer oxidierenden Sinteratmosphäre ist in einer reduzierenden Sinteratmosphäre nahezu kein Sauerstoff vorhanden. Ein

Sauerstoffpartialdruck beträgt weniger als $1 \cdot 10^{-2}$ mbar und vorzugsweise weniger als $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Dadurch lassen sich beispielsweise in einem Piezoaktor in Vielschichtbauweise Innenelektroden aus Kupfer in einem gemeinsamen Sinterprozess
5 der piezokeramischen Zusammensetzung und der Metallisierung aus Kupfer integrieren.

Vorzugsweise wird dabei eine Sintertemperatur aus dem Bereich von einschließlich 900°C bis einschließlich 1100°C
10 ausgewählt. Trotz der niedrigen Sintertemperatur ist ein keramischer Körper mit einer hohen Dichte zugänglich. Die Keramikdichte beträgt beispielsweise 96%. Der resultierende piezokeramische Körper besteht aus relativ großen PZT-Kristallen. Die beim Sintern erhaltenen PZT-Kristalle weisen
15 sogar bei einer für PZT niedrigen Sintertemperatur von 950°C bis 1100°C Partikeldurchmesser von deutlich über $1 \mu\text{m}$ auf.

Zum Sicherstellen von PZT-Kristallen mit einer bestimmten Mindestgröße kann dabei ein Grünkörper mit einer Vielzahl von
20 Kornwachstumskeimen verwendet werden. Diese Kornwachstumskeime weisen insbesondere die piezokeramische Zusammensetzung auf. Die Kornwachstumskeime können beispielsweise aus bei höherer Temperatur gesintertem, monolithischen PZT der gleichen Zusammensetzung durch
25 Zerkleinern (beispielsweise Mahlen) mit Partikeldurchmessern von $1 \mu\text{m}$ hergestellt werden und dem Pulver vor einem Herstellen des Grünkörpers, beispielsweise durch
30 Folienziehen, in einer Anzahl zugegeben werden, die der Anzahl der PZT-Kristalle nach dem Sintern des Grünkörpers zum piezokeramischen Körpers entspricht.

Zusammenfassend ergeben sich mit der Erfindung folgende wesentlichen Vorteile:

- 35 • Die piezokeramische Zusammensetzung ist so ausgewählt, dass eine Piezokeramik mit sehr großen Korngrößen auch bei

niedriger Sintertemperatur zugänglich ist. Eine Enddichte der Piezokeramik ist dabei sehr hoch (über 96%).

- Die Piezokeramik mit der piezokeramischen Zusammensetzung zeichnet sich durch eine hohe Homogenität von Korn zu Korn und innerhalb jedes Kornes aus. Dies wird insbesondere bei einer reinen Chrom-, Eisen- oder Mangandotierung erzielt. Das Ergebnis sind hervorragende Klein- und Großsignalwerte für Hart- und/oder Weich-PZTs.

10

- Durch die niedrige Sintertemperatur kann eine Metallisierung mit niedriger Schmelztemperatur verwendet werden, um einen monolithischen keramischen Körper durch ein gemeinsames Sintern der Metallisierung und der keramischen Zusammensetzung herzustellen.

15

- Durch die Fokussierung auf die maximale Korngröße wird eine Wechselwirkung der Keramik und der Metallisierung auf ein Minimum reduziert. Damit können die piezoelektrischen Kennwerte definiert eingestellt und die Herstellung der Piezokeramik stabil und reproduzierbar durchgeführt werden.

20

- Durch eine Mischdotierung zweier Härter-Dotierungen ist ein piezokeramisches Bauteil, insbesondere ein Vielschichtbauteil, mit beliebigen Eigenschaften zwischen optimalem Weich-PZT und optimalem Hart-PZT zugänglich.

25

Anhand mehrerer Beispiele und der dazugehörigen Figuren wird die Erfindung im Folgenden näher vorgestellt. Die Figuren sind schematisch und stellen keine maßstabsgetreuen Abbildungen dar.

30

Figur 1a zeigt die Abhängigkeit der Korngröße vom Übergangsmetallanteil eines ersten Ausführungsbeispiels.

35

Figur 1b zeigt die Abhängigkeit des Verlustwinkels $\text{tg } \delta$ und der mechanischen Schwingungsgüte Q_m vom Übergangsmetallanteil des ersten Ausführungsbeispiels.

5

Figur 2a zeigt die Abhängigkeit der Korngröße vom Übergangsmetallanteil eines zweiten Ausführungsbeispiels.

10 Figur 2b zeigt die Abhängigkeit des Verlustwinkels $\text{tg } \delta$ und der mechanischen Schwingungsgüte Q_m vom Übergangsmetallanteil des zweiten Ausführungsbeispiels.

15 Figur 3 zeigt einen piezokeramischen Körper mit der piezokeramischen Zusammensetzung.

Figur 4 zeigt ein Verfahren zum Herstellen des piezokeramischen Körpers.

20

Ausführungsbeispiel 1:

Die piezokeramische Zusammensetzung weist folgende allgemeine Formel auf: $\text{Pb}_{1-a}\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Mn}_z\text{O}_3$. In Figur 1a ist die

25 Abhängigkeit der Korngröße der Zusammensetzung vom Mangananteil z_{Mn} in mol% und von der Sintertemperatur angegeben.

Bereits bei einer geringen Dotierung mit Mangan nimmt die

30 Korngröße zu. PZT-Kristalle mit maximaler Korngröße werden für einen Mangananteil erhalten, der bei einer Sintertemperatur von 1100°C bei etwa 1,3 mol% also über $b_{\text{Nd}}/2$ (1 mol%) liegt. Die nicht-symmetrische Dotierung des Seltenerdmetalls Neodym, das mit einem Neodymanteil b_{Nd} von 2

35 mol% in der Zusammensetzung enthalten ist, und des Übergangsmetalls Mangan führt zu maximaler Korngröße.

Figur 1b zeigt die Abhängigkeit des Verlustwinkels $\text{tg } \delta$ und der mechanischen Schwingungsgüte Q_m vom Mangananteil z_{Mn} der bei 1250°C gesinterten Zusammensetzung. Bereits bei geringer Dotierung mit Mangan sinkt der Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ drastisch. Es steigt damit die mechanische Schwingungsgüte Q_m . Die resultierende Piezokeramik zeichnet sich durch geringe innere Verluste aus.

Die für eine PZT-Keramik notwendige Mindestkorngröße wird auch bei einer für eine Metallisierung aus Kupfer oder Silber notwendige Sintertemperatur von unter 950°C erreicht.

Ausführungsbeispiel 2:

Die piezokeramische Zusammensetzung weist folgende allgemeine Formel auf: $\text{Pb}_{1-a}\text{Nd}_{0,02}\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_z\text{O}_3$. In Figur 2a ist die Abhängigkeit der Korngröße der Zusammensetzung vom Eisenanteil z_{Fe} in mol% und von der Sintertemperatur angegeben.

PZT-Kristalle mit maximaler Korngröße werden für einen Eisenanteil erhalten, der bei einer Sintertemperatur von 1130°C bei etwa 3 mol% also über b_{Nd} (2 mol%) liegt. Die nicht-symmetrische Dotierung des Seltenerdmetalls Neodym und des Übergangsmetalls Eisens führt zu maximaler Korngröße.

Figur 2b zeigt die zugehörige Abhängigkeit des Verlustwinkels $\text{tg } \delta$ und der mechanischen Schwingungsgüte Q_m vom Eisenanteil. Erst bei einer größeren Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis des Neodymanteils und Eisenanteils ($z_{\text{Fe}} > 3 \text{ mol\%}$) sinkt der Verlustwinkel $\text{tg } \delta$ deutlich.

Auch hier gilt, dass die für eine PZT-Keramik notwendige Mindestkorngröße auch bei einer für eine Metallisierung aus Kupfer oder Silber notwendigen Sintertemperatur von unter 950°C erreicht wird.

Die Zusammensetzung gemäß Ausführungsbeispiel 1 wird zum Herstellen eines piezokeramischen Körpers 1 verwendet (Figur 3). Der piezokeramische Körper ist ein Piezoaktor in monolithischer Vielschichtbauweise, bei dem keramische Schichten 2 mit der piezokeramischen Zusammensetzung und Innenelektroden 3 alternierend übereinander angeordnet sind. Die Innenelektroden 3 sind aus einer Metallisierung aus einer Silber-Palladiumlegierung, bei der Palladium zu einem Anteil von 5 Gew.% enthalten ist.

10

Zum Herstellen des Piezoaktors werden Grünfolien mit der piezokeramischen Zusammensetzung bereitgestellt (Verfahrensschritt 41, Figur 4). Dazu wird ein Pulver mit der Zusammensetzung mit einem organischen Binder vermischt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Schlicker werden die keramischen Grünfolien gegossen. Die Grünfolien werden mit einer Paste mit der Metallisierung bedruckt, übereinander gestapelt, entbindert und zum Piezoaktor unter oxidischer Atmosphäre gesintert (Verfahrensschritt 42, Figur 4). Der Piezoaktor zeichnet sich durch einen sehr guten Großsignal- d_{33} -Koeffizienten bei sehr geringen inneren Verlusten aus. Es kommt beim Einsatz des Piezoaktors durch die elektrische Ansteuerung des Piezoaktors nicht zu einer unerwünschten Eigenerwärmung. Der Piezoaktor eignet sich daher auch für den Einsatz von Mehrfacheinspritzungen im Motor eines Kraftfahrzeugs.

25

Patentansprüche

1. Piezokeramische Zusammensetzung mit der allgemeinen
Summenformel $Pb_{1-a}RE_bZr_xTi_yTR_zO_3$, bei der
5 - RE mindestens ein aus der Gruppe Europium, Gadolinium,
Lanthan, Neodym, Praseodym, Promethium und/oder Samarium
ausgewähltes Seltenerdmetall mit einem
Seltenerdmetallanteil b ist,
- TR mindestens ein aus der Gruppe Chrom, Eisen und/oder
10 Mangan ausgewähltes Übergangsmetall mit einer
Übergangsmetallwertigkeit W_{TR} und einem
Übergangsmetallanteil z ist und
- folgender Zusammenhang gültig ist: $z > b/(4 - W_{TR})$.
- 15 2. Piezokeramische Zusammensetzung, bei der der
Seltenerdmetallanteil aus einem Bereich von 0,2 mol% bis
3 mol% ausgewählt ist.
3. Piezokeramische Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,
20 bei der eine Summe des Seltenerdmetallanteils und des
Übergangsmetallanteils kleiner als 6 mol% ist.
4. Piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche
1 bis 3, bei der RE ein einziges Seltenerdmetall ist und
25 TR aus höchstens zwei Übergangsmetallen ausgewählt ist
oder TR ein einziges Übergangsmetall ist und RE aus
höchstens zwei Seltenerdmetallen ausgewählt ist.
5. Piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche
30 1 bis 4, mit einem Wert für eine mechanische
Schwingungsgüte Q_m , der ausgewählt ist aus einem Bereich
von einschließlich 50 bis einschließlich 1800.
6. Piezokeramische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche
35 1 bis 5, mit einer über 280°C liegenden Curie-Temperatur
 T_c .

7. Verfahren zum Herstellen einer piezokeramischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem ein maximales Kornwachstum der piezokeramischen Zusammensetzung bei einer bestimmten Sintertemperatur ermittelt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden:
- Festlegen des Seltenerdmetallanteils b ,
 - Festlegen des Übergangsmetallanteils z ,
 - Sintern der piezokeramischen Zusammensetzung bei der Sintertemperatur,
 - Bestimmen einer Korngröße der gesinterten piezokeramischen Zusammensetzung und
 - Wiederholen der Schritte b) bis d), wobei der Übergangsmetallanteil z variiert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei das Übergangsmetall Eisen mit einem Eisenanteil z_{Fe} und das Übergangsmetall Mangan mit einem Mangananteil z_{Mn} verwendet werden, so dass sich der Zusammenhang zu $z_{Fe} + 2 \cdot z_{Mn} > b$ ergibt und mit der Variation des Mangananteils z_{Mn} im Wesentlichen der Verlustwinkel $\tan \delta$ der Zusammensetzung und mit der Variation des Eisenanteils z_{Fe} im Wesentlichen das maximale Kornwachstum der Zusammensetzung eingestellt werden.
10. Piezokeramischer Körper mit einer piezokeramischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
11. Piezokeramischer Körper nach Anspruch 10, der mindestens eine aus der Gruppe Silber, Kupfer und/oder Palladium ausgewählte Metallisierung aufweist.
12. Piezokeramischer Körper nach Anspruch 11, bei dem ein Palladium-Anteil ausgewählt ist aus dem Bereich von einschließlich 0% bis einschließlich 30%.

13. Piezokeramischer Körper nach Anspruch 12, bei dem der Palladium-Anteil maximal 5% beträgt.
- 5 14. Piezokeramischer Körper nach einem der Ansprüche 10 bis 13, der eine monolithische Vielschichtbauweise aufweist, bei der piezokeramische Schichten mit der piezokeramischen Zusammensetzung und Elektrodenschichten mit der Metallisierung alternierend übereinander
10 angeordnet sind.
15. Piezokeramischer Körper nach einem der Ansprüche 10 bis 14, der ein aus der Gruppe Aktor, Biegewandler, Motor und/oder Transformator ausgewähltes Bauteil ist.
15
16. Verfahren zum Herstellen eines piezokeramischen Körpers nach einem der Ansprüche 10 bis 15 mit den Verfahrensschritten:
- f) Bereitstellen eines Grünkörpers mit einer
20 piezokeramischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und
- g) Sintern des Grünkörpers zum piezokeramischen Körper.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei ein Grünkörper mit
25 einer Metallisierung bereitgestellt wird, die aus der Gruppe Silber, Kupfer und/oder Palladium ausgewählt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Sintern in
30 einer oxidierenden oder reduzierenden Sinteratmosphäre durchgeführt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei zum
35 Sintern eine Sintertemperatur aus dem Bereich von einschließlich 900°C bis einschließlich 1100°C ausgewählt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, wobei ein Grünkörper mit einer Vielzahl von Kornwachstumskeimen mit der piezokeramischen Zusammensetzung verwendet wird.

FIG 1A

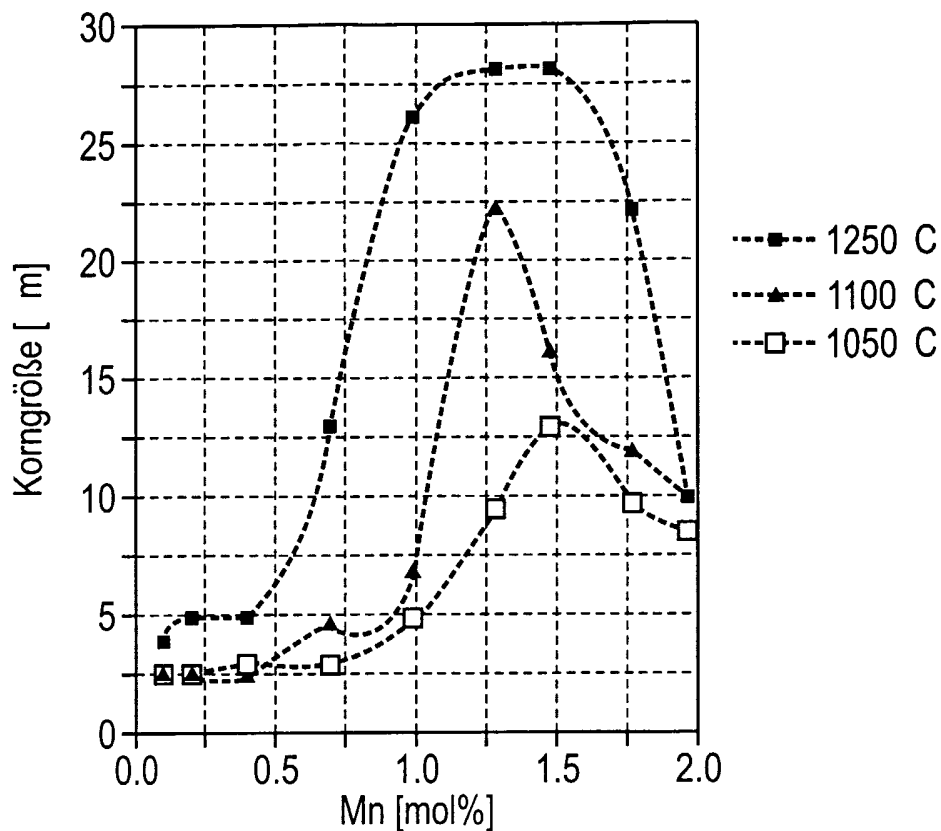


FIG 1B

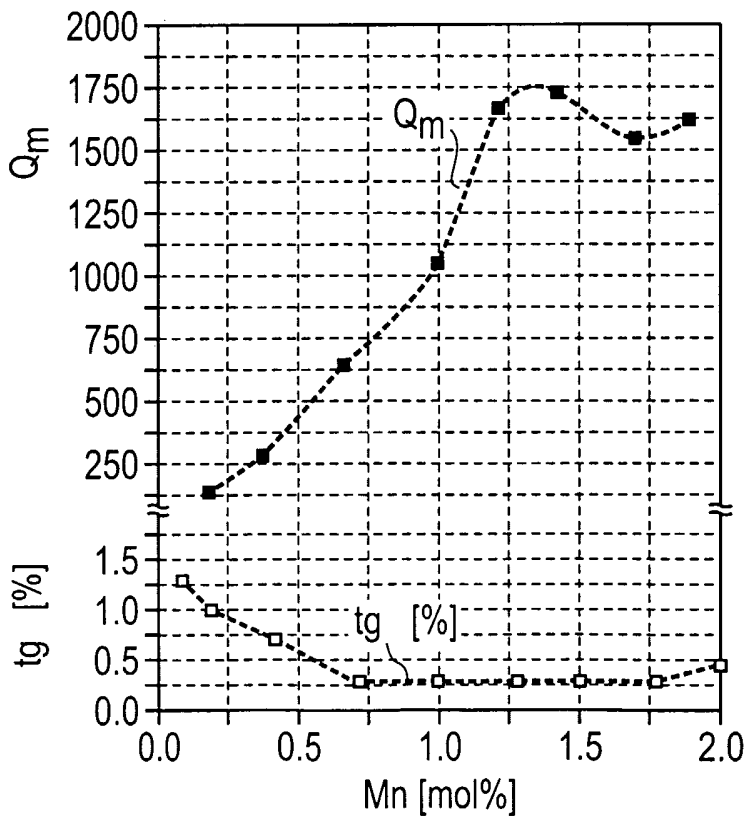


FIG 2A

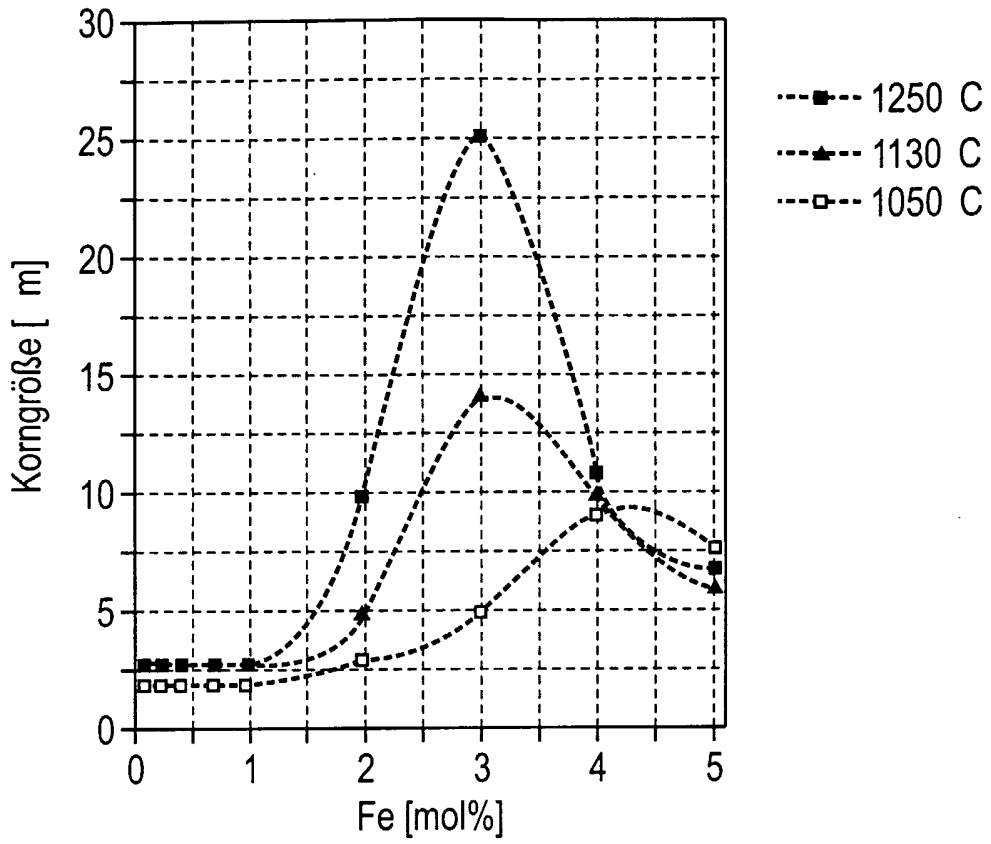


FIG 2B

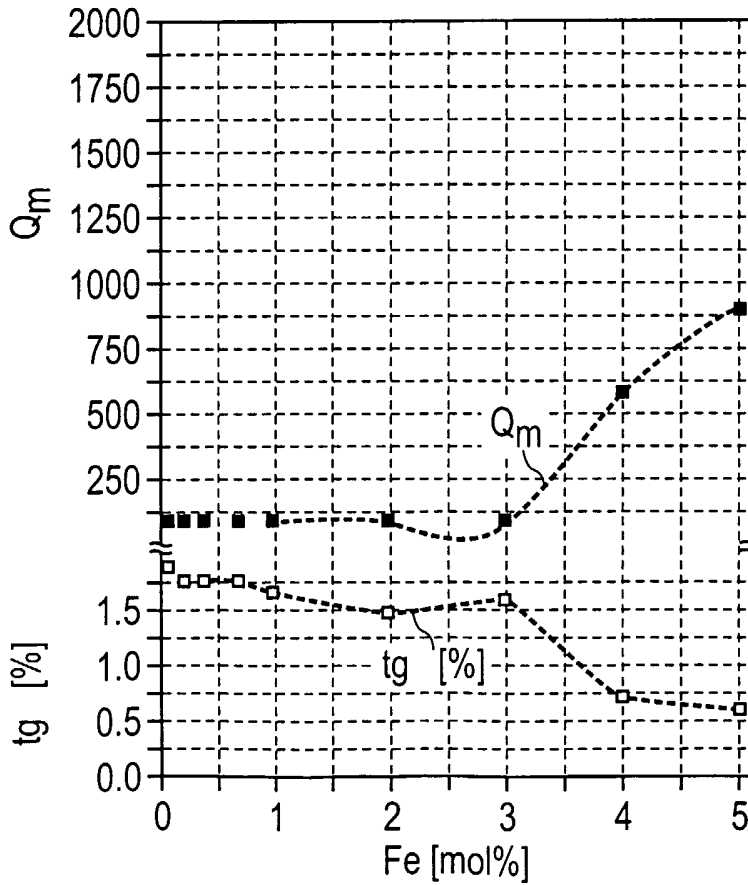


FIG 3

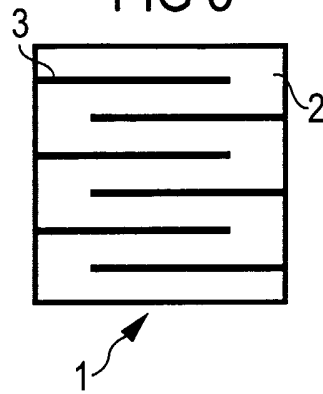


FIG 4

