



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

243895

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 06 02 85
(21) PV 804-85

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 15 06 87

(51) Int. Cl.⁴

C 04 B 35/49

(75)

Autor vynálezu

NEJEZCHLEB KAREL ing. CSc., PARDUBICE

(54) Způsob výroby piezokeramických materiálů dotovaných oxidy manganu

Řešení se týká výroby slinutého keramického materiálu na bázi PZT dotovaných oxidy manganu. Lisovaný materiál je nejdříve slinován při teplotě 1 200 až 1 320 °C v atmosféře čistého kyslíku po dobu 1 až 3 hodin. Po snížení teploty na 1 000 až 1 100 °C je do slinovacího prostoru připuštěna směs inertního plynu a kyslíku, v níž je parciální tlak kyslíku v rozmezí 0,001 až 0,021 MPa. Slinutý materiál je pak temperován 1 až 3 hodiny.

Vyznačuje se potom nejenom vysokými elektrickými parametry (mech. jakost, činitel elektromechanické vazby), ale i vysokou objemovou hmotností.

Tento způsob výroby je vhodný především pro piezokeramické substráty pracující jako filtry založené na povrchových akustických vlnách nebo rezonátory elektromechanických filtrů.

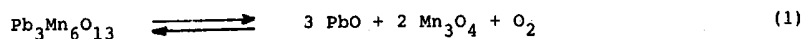
Vynález se týká způsobu výroby piezokeramických materiálů dotovaných oxidy manganu, jež jsou v praxi používány především jako rezonátory frekvenčních filtrů.

Pro tuto aplikaci se s výhodou využívá skutečnost, že přídavky oxidů manganu k pevným roztokům $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ zvyšují hodnoty činitele mechanické jakosti a zlepšují teplotní a časovou stabilitu rezonančního kmitočtu piezokeramických rezonátorů. Pro novější oblasti použití především pro filtry založené na povrchových akustických vlnách je však nutno připravit piezokeramické substráty nejen s vyhovujícími hodnotami činitele elektromechanické vazby K , mechanické jakosti Q_m , teplotního koeficientu rezonančního kmitočtu Tk_{fr} , ale i s minimální porozitou neboli s objemovou hmotností blízkou teoretické hodnotě.

K dosažení nízké porozity piezoelektrické keramiky je obvykle používáno slinování výlisků v atmosféře čistého kyslíku, neboť je známo, že kyslík uzavřený v pórech piezokeramiky může difundovat přes poruchy krystalové mříže jednotlivých zrn slinujícího materiálu. Difuze dusíku, jako inertního plynu, prakticky neprobíhá. Při běžně prováděném slinování na vzduchu zůstává tedy v pórech dusík, a brání tak dalšímu zhutnění. Rezonátory slinované v kyslíku se tedy oproti rezonátorům slinovaným na vzduchu vyznačují vyšší objemovou hmotností. Zvýšení objemové hmotnosti se obvykle projevuje i zlepšením fyzikálních parametrů, např. činitele mechanické jakosti nebo činitele elektromechanické vazby.

U piezokeramiky dotované oxidy manganu slinování zvyšuje objemovou hmotnost rezonátorů, zároveň však dochází ke zvýšení dielektrických ztrát $\tan \delta$. Ze zvýšení hodnot dielektrických ztrát usuzovat na zvýšení elektrické vodivosti. Při vyšší elektrické vodivosti nelze piezokeramické rezonátory v dostatečné míře spolarizovat. Důsledkem jsou nízké hodnoty elektromechanické vazby a mechanické jakosti.

Příčinou tohoto jevu je skutečnost, že se dotující oxidy manganu poměrně málo rozpouštějí v pevných roztocích $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. Koncentrují se proto v elektricky vodivé intergranulární fázi na hranicích zrn převládajícího pevného roztoku. Takovou strukturu keramiky lze popsat náhradním schématem Maxwell-Wagnerova kondenzátoru, z něhož vyplývají hodnoty dielektrických ztrát keramického vzorku. Lze předpokládat, že v této intergranulární fázi jsou elektricky vodivé sloučeniny se systémem $\text{PbO-Mn}_2\text{O}_3\text{-O}_2$ především sloučenina $\text{Pb}_3\text{Mn}_6\text{O}_{13}$. Její obsah se podle rovnice 1 zvyšuje



s rostoucím parciálním tlakem kyslíku při slinování keramiky. Zvýšení parciálního tlaku kyslíku se tedy projevuje zvýšením elektrické vodivosti a zvýšením dielektrických ztrát piezokeramického rezonátoru. Důsledkem jsou tedy nižší hodnoty K_{31} a Q_m .

Nevýhodou současného stavu řeší způsob výroby slinutého keramického materiálu na bázi pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ dotovaných oxidy manganu, vyznačený tím, že lisovaný materiál je slinován při teplotě 1 200 až 1 320 °C v atmosféře čistého kyslíku po dobu 1 až 3 hodin a po snížení teploty na 1 000 až 1 100 °C je do slinovacího prostoru připuštěna směs inertního plynu a kyslíku, v níž je parciální tlak kyslíku v rozmezí 0,001 až 0,021 MPa a materiál se temperuje po dobu 1 až 3 hodin.

Parciální tlak kyslíku ve směsi s dusíkem je volen tak, aby byl nižší než ve vzduchu, ale dostatečně vysoký pro to, aby nedošlo k vyredukování elementárního olova. Temperací slinutého vzorku při teplotě 1 000 °C až 1 100 °C při nízkém parciálním tlaku kyslíku zjevně dochází podle rovnice (1) k částečnému rozkladu elektricky vodivé fáze tvořené $\text{Pb}_3\text{Mn}_6\text{O}_{13}$, což se projevuje snížením dielektrických ztrát a zvýšením hodnot K_{31} a Q_m při zachování vysoké objemové hmotnosti rezonátorů.

Výhodou uvedeného způsobu výroby piezokeramiky dotované oxidy manganu je příprava piezokeramických rezonátorů s vyhovujícími hodnotami činitele elektromechanické vazby, mechanické

jakosti, ale i s minimální porozitou. Tyto vlastnosti piezokeramických rezonátorů jsou nutné pro jejich využití jako filtrů na principu povrchových akustických vln.

Vynález bude blíže vysvětlen a popsán na příkladu možného provedení.

P ř í k l a d

Obdélníkové výlisky rezonátorů $15 \times 5 \times 2$ mm o složení $\text{PbTi}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_3 + 0,7\% \text{MnO}_2$ byly slinovány při teplotě $1\,280^\circ\text{C}$ v atmosféře čistého kyslíku o tlaku $0,102$ MPa po dobu jedné hodiny. Po skončení výdrží a poklesu teploty na $1\,100^\circ\text{C}$ byla do slinovacího prostoru napuštěna směs dusíku a kyslíku, v níž byl parciální tlak kyslíku PO_2 $0,001$ MPa, a slinuté vzorky byly temperovány při této teplotě a složení atmosféry po dobu jedné hodiny. U takto připravených vzorků byla zjištěna objemová hmotnost ρ . Po pokovení a polarizaci stejnosměrným elektrickým polem intenzity 3 kV/mm byly zjištěny hodnoty dielektrických ztrát $\text{tg } \delta$, činitele elektromechanické vazby K_{31} , a mechanické jakosti Q_m . Příslušná měření byla provedena za 24 hodin po polarizaci.

Tabulka 1 ukazuje naměřené hodnoty.

Tabulka 1					temperace		
slinování							
t	PO_2	t	PO_2	ρ	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$	K_{31}	Q_m
$^\circ\text{C}$	MPa	$^\circ\text{C}$	MPa	g/cm^3			
1 280	0,102	1 100	0,001	8,00	130	0,227	680

Pro srovnání jsou uvedeny tabulky 2 a 3, kde výlisky stejných rozměrů a složení byly slinovány ve vzduchu, resp. v atmosféře čistého kyslíku. Pokovení, polarizace a měření bylo provedeno jako v předchozím případě.

Tabulka 2						
t	dobu výdrž	PO_2	ρ	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$	K_{31}	Q_m
$^\circ\text{C}$	hod.	MPa	g/mm^3			
1 280	1	0,021	7,84	136	0,219	690

Tabulka 3						
t	dobu výdrž	PO_2	ρ	$\text{tg } \delta \times 10^{-4}$	K_{31}	Q_m
$^\circ\text{C}$	hod.	MPa	g/mm^3			
1 280	1	0,101	8,00	295	0,196	510

Vynález může být s výhodou využit ve všech oborech elektrotechnické keramiky, kde se používá piezokeramických materiálů. Jedná se především tedy o oblast piezokeramických rezonátorů a monolytických filtrů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby slinutého keramického materiálu na bázi pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ dotovaných oxidy manganu, vyznačený tím, že lisovaný materiál se slinuje při teplotě 1 200 až 1 320 °C v atmosféře kyslíku po dobu 1 až 3 hodin a po snížení teploty na 1 000 až 1 100 °C se do slinovacího prostoru připustí směs inertního plynu a kyslíku, v níž je parciální tlak kyslíku v rozmezí 0,001 až 0,021 MPa a materiál se temperuje po dobu 1 až 3 hodin.