

(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

12. Februar 2015 (12.02.2015)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/018915 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C04B 35/495 (2006.01) H01L 41/187 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/067036
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. August 2014 (07.08.2014)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2013 013 182.0
7. August 2013 (07.08.2013) DE
10 2014 111 285.7
7. August 2014 (07.08.2014) DE
- (71) Anmelder: PI CERAMIC GMBH KERAMISCHE TECHNOLOGIEN UND BAUELEMENTE [DE/DE]; Lindenstrasse, 07589 Lederhose (DE).
- (72) Erfinder: HENNIG, Eberhard; Am Räderweg 18, 07646 Mörsdorf (DE). KYNAST, Antje; Kochstrasse 16, 04275 Leipzig (DE). TÖPFER, Michael; Fasanengarten 1, 99310 Arnstadt (DE). HOFMANN, Michael; Rodaer Strasse 38, 07806 Neustadt an der Orla (DE).
- (74) Anwalt: MEISSNER, BOLTE & PARTNER GBR; Widenmayerstrasse 47, 80538 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PIEZOCERAMIC MATERIAL WITH REDUCED LEAD CONTENT

(54) Bezeichnung : PIEZOKERAMISCHER WERKSTOFF MIT REDUZIERTEM BLEIGEHALT

(57) Abstract: The invention relates to a piezoceramic material with reduced lead content, based on potassium sodium niobate (PSN) and having a defined parent composition. According to the invention the manner of addition of a mixture of Pb, Nb and optionally Ag and optionally Mn gives a wide sintering range together with reproducible electrical and mechanical properties of the material.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen piezokeramischen Werkstoff mit reduziertem Bleigehalt auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis einer definierten Grundzusammensetzung. Erfundungsgemäß erfolgt eine Zugabe einer Mischung von Pb, Nb und optional Ag und optional Mn, so dass ein breites Sinterintervall bei reproduzierbaren elektrischen und mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs gegeben ist.

Piezokeramischer Werkstoff mit reduziertem Bleigehalt

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen piezokeramischen Werkstoff mit reduziertem Bleigehalt auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis einer Grundzusammensetzung gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

Der derzeitige Stand der Technik bei der Herstellung piezokeramischer Werkstoffe ist von einem Umbruch im Hinblick auf die angestrebte Umstellung bleifreier oder bleireduzierter Produkte gekennzeichnet. So sind in der Richtlinie 2011/65/EU (RoHS2) Maßnahmen zur Reduzierung der Verwendung besonders gefährlicher Stoffe wie Blei in Elektro- und Elektronikgeräten gefordert. Demnach unterliegen Stoffe mit bspw. einem Bleigehalt größer 0,1 Gew.-% im homogenen Material Beschränkungen und dürfen nur mit Ausnahmegenehmigungen in den Verkehr gebracht werden. Umweltfreundlichere Alternativen der Ausgangswerkstoffe müssen jedoch mindestens genauso leistungsfähig sein und ähnliche Parameter aufweisen wie bisherige bleihaltige Varianten. Derzeit ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) der am meisten verwendete piezokeramische Grundwerkstoff, wenn es beispielsweise um schnellschaltbare piezoelektrische Anwendungen im Kraftfahrzeug-Bereich oder Sensoren geht.

Es wurde bereits vorgeschlagen, PZT durch Kalium-Natrium-Niobat (KNN) zu ersetzen. Insbesondere die komplexe Modifizierung der KNN Werkstoffe mit Lithium, Tantal und Antimon („Lead-free piezoceramics“, Saito u.a.; Letters to Nature, 2004) besitzt das Potential, Alternativen zum PZT darzustellen.

So beschreibt die EP1382588A1 eine bleifreie piezokeramische Zusammensetzung mit einem Hauptbestandteil der allgemeinen Formel $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ und mindestens einem metallischen Element ausgewählt aus (1) Palladium, Silber, Gold, Ruthenium, Rhodium, Rhenium, Osmium, Iridium und Platin oder (2) Nickel, Eisen, Mangan, Kupfer, Zink oder (3) Magnesium, Calcium, Strontium und Barium als zusätzlichem Element.

Die DE102007013874A1 beschreibt ein mehrschichtiges piezoelektrisches Element, das eine Vielzahl von bleifreien piezoelektrischen Schichten aufweist, die ein Oxid enthalten, das ein Alkalimetallelement insbesondere in Form von Natrium, Kalium oder Lithium umfasst und Niob oder Wismut enthält.

Die EP2104152A2 beschreibt ein piezoelektrisches Element, das eine bleifreie piezoelektrische Keramik enthält. Als Hauptbestandteile der piezoelektrischen Keramik werden die Komponenten $KNbO_3$ und $BaTiO_3$ genannt. Die piezoelektrischen Keramiken weisen die allgemeine Formel $xKNbO_3-(1-x)BaTiO_3$ auf, wobei x zwischen 0.5 und 0.9 liegt.

Trotz intensiver Forschungen und Entwicklungen in den vergangenen 10 Jahren ist es bisher nicht gelungen, diese aussichtsreichen bleifreien Werkstoffe im industriellen Maßstab herzustellen. Als kritisches Moment hat sich dabei herausgestellt, dass die gewünschten Eigenschaften bei konventioneller Sinterung nur in einem sehr engen Sinterintervall von 10 bis 20 K erreicht werden. Zur Lösung dieses Problems werden im Stand der Technik unterschiedliche Ansätze beschrieben. Einerseits soll insbesondere das Sinterverhalten durch weitere (bleifreie) Zusätze verbessert werden.

EP1876155A1, EP1876156A1 und DE112006003755B4 zielen auf eine Verbreiterung des Sinterintervalls eines KNN-Werkstoffes auf der Basis von (K_{1-a}bNa_aLi_b)_m(Nb_{1-c-d}Ta_cS_d)O₃ mit 0≤a≤0.9, 0≤b≤0.3, 0≤a+b≤0.9, 0≤c≤0.5, 0≤d≤0.1, 0.7≤m≤1.3 durch Zusatz perowskitischer Oxide bzw. Oxidkomplexe und weiterer Oxide ab.

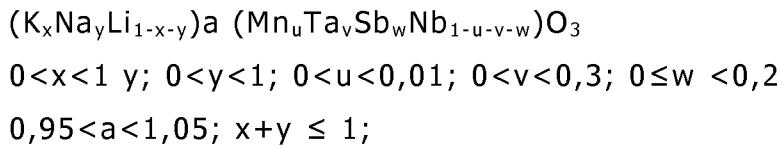
Die EP 1702906A1 beschreibt einen piezokeramischen Werkstoff, bei dem eine keramische Grundzusammensetzung durch Zugabe von beispielsweise Erdalkalimetallmetaniobat modifiziert ist.

Andererseits werden alternative Sinterverfahren wie Heißpressen, Spark Plasma Sinterung (Li u.a.; J. Am. Ceram. Soc., 96 [12] 3677-3696 (2013)) oder ein zweistufiges Sintern mit Aufheizraten von 10 K/min (Pang u.a.; Ceramics International, 38 (2012) 2521 – 2527) vorgeschlagen. Diese Verfahren sind aber für eine kostengünstige Massenfertigung nicht geeignet oder lassen sich aufgrund der thermischen Trägheit großer Sintervolumina großtechnisch nicht umsetzen.

Aus dem Vorgenannten ist es daher Aufgabe der Erfindung, einen piezokeramischen Werkstoff auf der Basis von Kalium-Natrium-Niobat (KNN) anzugeben, welcher bei reduziertem Bleigehalt eine ausreichend große Dehnung für die Anwendung im Bereich der Multilayeraktoren aufweist und der im Vergleich zu bekannten bleifreien-KNN-basierten Werkstoffen ein großtechnisch, gut handhabbares, breites Sinterintervall besitzt und daher mit konventionellen Sintermethoden verarbeitet werden kann

Die Lösung der Aufgabe der Erfindung erfolgt durch einen piezokeramischen Werkstoff gemäß der Merkmalskombination nach Anspruch 1, sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Werkstoffs nach Anspruch 12. Erfindungsgemäß ist darüber hinaus ein piezoelektrischer Multilayeraktor auf der Basis eines erfindungsgemäßen Werkstoffs gemäß Definition nach Anspruch 13. Erfindungsgemäß ist ebenfalls eine Verwendung einer Mischung von Pb, Nb und optional Ag in einem piezokeramischen Werkstoff auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis zur Erhöhung des Sinterintervalls.

Es wird demnach von einem bleifreien piezokeramischen Werkstoff auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis der Grundzusammensetzung



ausgegangen.

Erfindungsgemäß erfolgt die Zugabe einer Mischung von Pb, Nb und Ag wie folgt

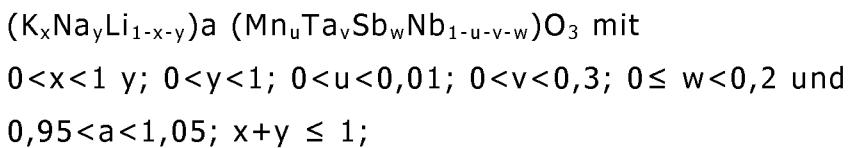
k Gew.-% Pb + l Gew.-% Nb + m Gew.-% Ag
mit

$$0 < k < 0,5; 0 < l < 1; 0 \leq m < 1.$$

Dabei beziehen sich die Angaben k, l und m auf die Gew.-% der jeweiligen Komponente bezogen auf die Gesamtmasse des piezokeramischen Werkstoffs.

Alternativ kann Nb dabei ganz oder teilweise durch eines oder mehrere der Elemente Ta und Sb ersetzt werden.

Der erfindungsgemäße piezokeramische Werkstoff weist somit die Grundzusammensetzung



auf und ist dadurch charakterisiert, dass er zusätzlich zu der Grundzusammensetzung eine weitere Komponente enthält, die Pb, Nb und optional Ag umfasst, wobei die Gewichtsanteile von Pb, Nb und Ag bezogen auf das Gesamtgewicht des piezokeramischen Werkstoffes wie folgt gewählt sind:

k Gew.-% Pb + l Gew.-% Nb + m Gew.-% Ag

mit

$0 < k < 0,5$; $0 < l < 1$; $0 \leq m < 1$.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an zugesetztem Pb so gewählt, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an zugesetztem Nb so gewählt, dass $0 < l \leq 0,179$ ist.

Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Verhältnis von zugesetztem Pb zu zugesetztem Nb so gewählt ist, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist und $0 < l \leq 0,179$ ist.

Es hat sich gezeigt, dass besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden können, wenn die Menge an zugesetztem Pb so gewählt ist, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist.

Es hat sich ferner gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse erzielt werden, wenn die Menge an zugesetztem Nb so gewählt ist, dass $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

Besonders bevorzugt werden die Mengen an zugegebenen Pb und Nb so gewählt, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist und $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

Aus den experimentellen Untersuchungen hat sich weiter ergeben, dass die Lösung der Aufgabe auch erreicht werden kann, wenn die weitere Komponente neben Pb und Nb sowie optional Ag zusätzlich Mn umfasst. Dabei werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wenn die weitere Komponente k Gew.-% Pb, l Gew.-% Nb und n Gew.-% Mn umfasst, wobei das Verhältnis $n:l$ im Bereich von 0,05 bis 0,15:0,30 liegt.

Als besonders bevorzugt hat es sich dabei erwiesen, dass das Verhältnis von Pb zu Mn zu Nb so gewählt ist, dass $k:n:l$ bei 1:0,09:0,30 liegt.

Es hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäßen piezokeramischen Werkstoffe ein Sinterintervall im Bereich von >20 K, insbesondere im Bereich von 30 K bis 40 K aufweisen.

Der piezokeramische Werkstoff mit reduziertem Bleigehalt wird durch die Schritte der Herstellung eines Kalzinats der Grundzusammensetzung und die Zugabe der Sinterhilfsmittelmischung vollzogen. Die Zugabe der Sinterhilfsmittelmischung, die Pb, Nb und optional Ag und optional Mn umfasst, kann insbesondere bei der Feinmahlung erfolgen.

Die Weiterverarbeitung wird in bekannter Weise einschließlich Sinterung in normaler Atmosphäre realisiert.

Die Erfindung bezieht sich somit ebenso auf ein Verfahren zur Herstellung eines piezokeramischen Werkstoffs mit reduziertem Bleigehalt gekennzeichnet durch folgende Schritte:

- Herstellung einer Rohstoffmischung der Grundzusammensetzung
- Herstellung eines Kalzinats der Grundzusammensetzung
- Feinmahlung des Kalzinats
- Herstellung eines Granulats insbesondere durch Sprühgranulierung oder Herstellung eines Gießschlickers für den Multilayer- oder "Co-firing"-Prozess
- Weiterverarbeitung in bekannter Weise einschließlich Sinterung in normaler Atmosphäre.

Unter "Co-firing" Prozess ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein besonders innovatives Herstellungsverfahren zu verstehen, bei dem zunächst Folien aus Piezokeramikmaterial gegossen und anschließend noch im Grünzustand mit Elektroden versehen werden. Aus vielen Einzelfolien wird ein Piezoelement laminiert und anschließend gemeinsam mit den Innenelektroden in einem einzigen Prozessschritt gesintert, wie beispielsweise in der DE10234787C1 beschrieben.

Erfindungsgemäß ist ein piezokeramischer Multilayeraktor auf der Basis des piezokeramischen Werkstoffs gemäß der Lehre nach Anspruch 13.

Die Erfindung betrifft auch die Verwendung einer Mischung von Pb, Nb und optional Ag in einem piezokeramischen Werkstoff auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis der Grundzusammensetzung

$(K_xNa_yLi_{1-x-y})a(Mn_uTa_vSb_wNb_{1-u-v-w})O_3$ mit
 $0 < x < 1$; $y; 0 < y < 1$; $0 < u < 0,01$; $0 < v < 0,3$; $0 \leq w < 0,2$ und
 $0,95 < a < 1,05$; $x+y \leq 1$;

zur Erhöhung des Sinterintervalls des piezokeramischen Werkstoffs, wobei die Zugabe einer Mischung von Pb und Nb und optional Ag so erfolgt, dass der Gehalt von durch die Zugabe zugesetztem Pb, Nb und Ag in Gew.-% bezogen auf den gesamten piezokeramischen Werkstoff wie folgt ist:

k Gew.-% Pb + l Gew.-% Nb + m Gew.-% Ag
mit

$0 < k < 0,5$; $0 < l < 1$; $0 \leq m < 1$.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an zugesetztem Pb so gewählt, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die Menge an zugesetztem Nb so gewählt, dass $0 < l \leq 0,179$ ist.

Besonders gute Ergebnisse wurden erzielt, wenn das Verhältnis von zugesetztem Pb zu zugesetztem Nb so gewählt ist, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist und $0 < l \leq 0,179$ ist.

Es hat sich gezeigt, dass besonders vorteilhafte Ergebnisse erzielt werden können, wenn die Menge an zugesetztem Pb so gewählt ist, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist.

Es hat sich ferner gezeigt, dass besonders gute Ergebnisse erzielt werden, wenn die Menge an zugesetztem Nb so gewählt ist, dass $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

Besonders bevorzugt werden die Mengen an zugegebenen Pb und Nb so gewählt, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist und $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

Aus den experimentellen Untersuchungen hat sich weiter ergeben, dass die Lösung der Aufgabe auch erreicht werden kann, wenn die weitere Komponente neben Pb und Nb sowie optional Ag zusätzlich Mn umfasst. Dabei werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wenn die weitere Komponente k Gew.-% Pb, l Gew.-% Nb und n Gew.-% Mn umfasst, wobei das Verhältnis n:l im Bereich von 0,05 bis 0,15:0,30 liegt.

Als besonders bevorzugt hat es sich dabei erwiesen, dass das Verhältnis von Pb zu Mn zu Nb so gewählt ist, dass k:b:l bei 1:0,09:0,30 liegt.

In überraschender Weise hat sich durch die Zugabe der Sinterhilfsmittel Pb, Nb und optional Ag und optional Mn gezeigt, dass zum einen der hohe Isolationswiderstand und das Dehnungsvermögen der Grundzusammensetzung erhalten bleibt. Zum anderen ergibt sich eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf Bereiche zwischen 30 K und 40 K. Die Zugabe Pb und Nb kann als nominelle Verbindung in Form von Bleimetaniobat erfolgen, wobei die zugesetzte Menge des Sinterhilfsmittels so gewählt ist, dass der Bleigehalt im Bereich von 0,05 Gew.-% bis 0,2 Gew.-% liegt. Besonders bevorzugt liegt der Bleigehalt bei maximal 0,1 Gew.-%, bezogen auf den gesamten piezokeramischen Werkstoff.

Die Figuren dienen der Erläuterung der Ergebnisse der erfindungsgemäßen Untersuchungen verschiedener Materialien auf KNN-Basis.

Fig. 1 beschreibt den allgemeinen technologischen Ablauf der Probenherstellung. Mit „*“ sind diejenigen technologischen Schritte

gekennzeichnet, in denen der beschriebene Zusatz von Pb und Nb und optional Ag und optional Mn erfolgen kann.

Fig. 2 zeigt im Vergleich die typische Temperaturabhängigkeit der unipolaren Dehnung der Ausführungsbeispiele 1 (Stand der Technik) und 8 bei einer Ansteuerfeldstärke von 2 kV/mm.

Fig. 3 zeigt im Vergleich die typische Temperaturabhängigkeit des spezifischen Isolationswiderstandes der Ausführungsbeispiele 1 (Stand der Technik) und 8.

Fig. 4a zeigt die unipolare Dehnungshysterese und **Fig. 4b** den Probenstrom im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 175 °C für das Ausführungsbeispiel 1.

Fig. 5a zeigt die unipolare Dehnungshysterese und **Fig. 5b** den Probenstrom im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 175 °C für das Ausführungsbeispiel 7.

Fig. 6a zeigt die unipolare Dehnungshysterese und **Fig. 6b** den Probenstrom im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 175 °C für das Ausführungsbeispiel 8.

Beispiele

Die im Folgenden angeführten Messergebnisse beziehen sich auf das Grundsystem



Die Mischung der Rohstoffe und die Feinmahlung des Kalzinats erfolgten jeweils in einer Rührwerkskugelmühle.

Pb- und Nb- und optional Mn-Zusätze erfolgten bei folgenden technologischen Schritten:

Bsp. 1-7: Feinmahlung

Bsp. 8: Zusatz bei der Sprühgranulierung

Dabei erfolgte die Pb- und Nb-Zugabe in den Bsp. 2 und 3 als Oxidmischung (M) und in den Bsp. 4, 5 und 8 als vorgebildetes Kalzinat (K). Die Zugabe von Pb, Nb und Mn erfolgte in den Beispielen 6 und 7 als Oxidmischung (M).

In Tabelle 1 sind die für die Bewertung herangezogenen Parameter zusammengefasst.

Spalte	Parameter
1	Pb-Zusatz in Gew.-%
2	Nb-Zusatz in Gew.-%
3	Zusatz als Oxidmischung (M) oder Kalzinat (K)
4	Sintertemperatur
5	Sinterintervall
6	Dielektrizitätszahl
7	Dielektrischer Verlustfaktor
8	Spezifischer Isolationswiderstand (Raumtemperatur)
9	Spezifischer Isolationswiderstand (150 °C)
10	Induzierte Dehnung (Raumtemperatur)
11	Probenstrom (Raumtemperatur)
12	Messfeldstärke
13	Maximale Induzierte Dehnung (Raumtemperatur – 150°C)
14	Temperatur der maximalen Dehnung
15	Induzierte Dehnung (150 °C)

Der spezifische Isolationswiderstand ρ_{is} wird bei 50V an gepolten Proben bei Temperaturerhöhung von Raumtemperatur bis 150°C bestimmt.

Die elektromechanische Dehnung \mathbf{S}_3 wird mittels Laserinterferometer bei 2kV/mm bestimmt. Für Proben, die aufgrund erhöhter Leitfähigkeit nicht bei 2 kV/mm gemessen werden konnten, ist die Messfeldstärke in Spalte 12 angegeben.

Unter Sinterintervall ist der durch zwei Temperaturangaben eingegrenzte Bereich zu verstehen, innerhalb dessen beim Brennen des Werkstoffes die erforderlichen Eigenschaften der Keramik erzielt werden. Diese sind wie folgt definiert:

$\tan \delta$: $\leq 50 \cdot 10^{-3}$

S_3 (RT): $> 0,6 \cdot 10^{-3}$

E_{\max} : $\geq 2 \text{ kV/mm}$

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele zeigen das Verhalten des Standes der Technik (Bsp. 1) und der erfindungsgemäß hergestellten Zusammensetzungen (Bsp. 2 bis 8). Die Proben wurden entsprechend Flussdiagramm (Fig.1) hergestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 2 dokumentiert.

Ausführungsbeispiel 1:

Zusammensetzung

$(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})0,998 (Mn_{0,005}[Ta_{0,10}Sb_{0,06}Nb_{0,84}]_{0,995})O_3$

Diese Zusammensetzung entspricht dem Stand der Technik mit einem Sinterintervall $\leq 20\text{K}$.

Ausführungsbeispiel 2:

Zusammensetzung

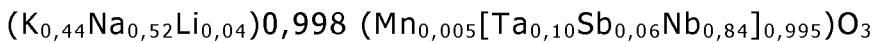
$(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})0,998 (Mn_{0,005}[Ta_{0,10}Sb_{0,06}Nb_{0,84}]_{0,995})O_3$

+0,1 Gew.-% Pb +0,09 Gew.-% Nb,

zugesetzt als Oxidmischung. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 30K auf.

Ausführungsbeispiel 3:

Zusammensetzung

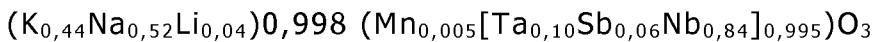


+0,2 Gew.-% Pb +0,179 Gew.-% Nb,

zugesetzt als Oxidmischung. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 30K auf.

Ausführungsbeispiel 4:

Zusammensetzung

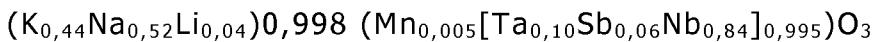


+0,1 Gew.-% Pb +0,09 Gew.-% Nb,

zugesetzt als vorgebildetes Kalzinat. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 30K auf.

Ausführungsbeispiel 5:

Zusammensetzung

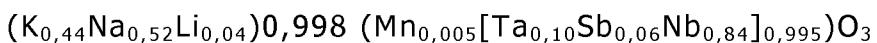


+0,2 Gew.-% Pb +0,179 Gew.-% Nb,

zugesetzt als vorgebildetes Kalzinat. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 30K auf.

Ausführungsbeispiel 6:

Zusammensetzung



+0,1 Gew.-% Pb +0,022 Gew.-% Nb +0,013 Gew.-% Mn,

zugesetzt als Oxidmischung. Diese Zusammensetzung weist keine Verbreiterung des Sinterintervalls auf.

Ausführungsbeispiel 7:

Zusammensetzung

(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})_{0,998} (Mn_{0,005}[Ta_{0,10}Sb_{0,06}Nb_{0,84}]_{0,995})O₃
+0,1 Gew.-% Pb +0,03 Gew.-% Nb +0,009 Gew.-% Mn,
zugesetzt als Oxidmischung. Diese Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 40K auf.

Ausführungsbeispiel 8:

Zusammensetzung

(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})_{0,998} (Mn_{0,005}[Ta_{0,10}Sb_{0,06}Nb_{0,84}]_{0,995})O₃
+0,1 Gew.-% Pb +0,09 Gew.-% Nb,
zugesetzt als vorgebildetes Kalzinat. Diese erfindungsgemäße Zusammensetzung weist eine Verbreiterung des Sinterintervalls auf 40K auf. In diesem Ausführungsbeispiel erfolgte durchgängig eine großtechnische Prozessierung des Materials und der Zusatz von Pb und Nb bei der Sprühgranulierung.

Überraschenderweise bleibt der hohe Isolationswiderstand bei erfindungsgemäßer Modifizierung der Zusammensetzung (K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})_{0,998} (Mn_{0,005}[Ta_{0,10}Sb_{0,06}Nb_{0,84}]_{0,995})O₃ durch Pb und Nb und optional Mn erhalten.

Nr.	Zusatz		T _{sint}	ΔT _{sint}	ε ^T ₃₃ /ε ₀	tanδ	ρ _{is}	ρ _{is}	S ₃	I	bei E _{max}	S _{3,max}	T(S _{3,max})	S ₃
	Gew.%	Gew.%	°C	K		10 ⁻³	Ωm	Ωm	10 ⁻³	A	kV/mm	10 ⁻³	°C	10 ⁻³
	Pb	Nb			RT	RT	RT	150°C	RT	RT				150°C
1	0	0,000	1090		1210	41,9	2,8E+09	7,2E+07	0,30	2,3E-06	1,4			
1	0	0,000	1100		1340	40,4	1,6E+09	5,6E+07	0,47	2,4E-06	2,0			
1	0	0,000	1110		1300	19,6	3,5E+10	2,6E+08	0,78	1,7E-06	2,0	0,86	50	0,49
1	0	0,000	1130	20	1170	26,3	2,8E+09	2,0E+08	0,74	2,1E-06	2,0			
1	0	0,000	1140		980	57,7	4,6E+09	3,3E+08	0,60	2,0E-06	1,5			
2	0,1	0,090	M	1100		1390	77,1			0,34	2,5E-06	1,5		
2	0,1	0,090	M	1110		1330	24,1	9,9E+09	1,3E+08	0,74	1,6E-06	2,0		
2	0,1	0,090	M	1130		1270	36,2			0,72	1,6E-06	2,0		
2	0,1	0,090	M	1140	30	1180	46,2	4,0E+09	7,8E+07	0,67	2,9E-06	2,0		
2	0,1	0,090	M	1150		1220	206,2							
3	0,2	0,179	M	1100		1420	57,4			0,53	2,5E-06	2,0		
3	0,2	0,179	M	1110		1620	20,1			0,75	1,8E-06	2,0		
3	0,2	0,179	M	1130		1350	24,8	2,3E+10	2,3E+08	0,75	1,6E-06	2,0	0,83	50
3	0,2	0,179	M	1140	30	1350	32,3			0,74	1,5E-06	2,0		
3	0,2	0,179	M	1150		1220	61,6			0,46	6,5E-05	1,5		
4	0,1	0,090	K	1100		1380	75,9			0,39	2,7E-06	1,5		
4	0,1	0,090	K	1110		1420	24,0			0,76	1,7E-06	2,0		
4	0,1	0,090	K	1130		1350	24,7	1,9E+10	1,5E+08	0,76	1,6E-06	2,0		
4	0,1	0,090	K	1140	30	1240	42,7			0,66	2,0E-05	2,0		
4	0,1	0,090	K	1150		1290	186,1							
5	0,2	0,179	K	1100		1420	55,1			0,55	2,6E-06	2,0		
5	0,2	0,179	K	1110		1450	19,5			0,79	1,7E-06	2,0		
5	0,2	0,179	K	1130		1300	35,5	2,0E+10	1,6E+08	0,69	1,7E-06	2,0	0,81	50
5	0,2	0,179	K	1140	30	1410	31,2			0,72	1,5E-06	2,0		
5	0,2	0,179	K	1150		1190	64,6			0,45	4,6E-05	1,5		
6	0,1	0,022	M	1090		1480	31,9	1,7E+09	5,7E+07	0,57	1,9E-06	2,0		
6	0,1	0,022	M	1110		1420	22,4	2,1E+10	2,0E+08	0,74	1,5E-06	2,0	0,82	50
6	0,1	0,022	M	1130	20	1310	25,6	5,6E+09	6,4E+07	0,72	2,1E-06	2,0		
6	0,1	0,022	M	1140		1080	143,0	8,2E+08	5,8E+06					
7	0,1	0,030	M	1090		1440	32,5			0,61	2,0E-06	2,0		
7	0,1	0,030	M	1100		1580	27,4	5,8E+09	1,5E+08	0,82	2,0E-06	2,0		
7	0,1	0,030	M	1110		1570	22,0	3,7E+10	1,9E+08	0,73	1,7E-06	2,0	0,75	60
7	0,1	0,030	M	1130	40	1340	21,5	1,1E+10	1,2E+08	0,73	1,9E-06	2,0		
7	0,1	0,030	M	1140		1040	138,0	6,9E+08	7,3E+06					
8	0,1	0,090	K	1070		1090	29,5	6,3E+08	1,7E+08	0,52	1,6E-06	2,0	0,62	60
8	0,1	0,090	K	1080		1160	30,3	2,3E+09	1,3E+08	0,62	1,0E-06	2,0	0,64	40
8	0,1	0,090	K	1090		1120	29,3	3,2E+09	1,8E+08	0,65	1,1E-06	2,0	0,69	50
8	0,1	0,090	K	1100		1070	30,1	2,7E+09	2,8E+08	0,61	1,2E-06	2,0	0,82	50
8	0,1	0,090	K	1110		1010	26,9	2,7E+09	1,0E+09	0,62	1,2E-06	2,0	0,78	60
8	0,1	0,090	K	1120	40	990	29,4	8,7E+08	4,7E+08	0,65	1,1E-06	2,0	0,87	60
8	0,1	0,090	K	1130										0,48

Tabelle 2

Patentansprüche

1. Piezokeramischer Werkstoff mit reduziertem Bleigehalt auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis der Grundzusammensetzung

$(K_xNa_yLi_{1-x-y})a(Mn_uTa_vSb_wNb_{1-u-v-w})O_3$ mit
 $0 < x < 1$ $y; 0 < y < 1; 0 < u < 0,01; 0 < v < 0,3; 0 \leq w < 0,2$ und
 $0,95 < a < 1,05; x+y \leq 1;$

gekennzeichnet durch
die Zugabe einer Mischung von Pb, Nb und optional Ag gemäß
k Gew.-% Pb + l Gew.-% Nb + m Gew.-% Ag
mit
 $0 < k < 0,5; 0 < l < 1; 0 \leq m < 1.$

2. Piezokeramischer Werkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch
gekennzeichnet, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist.

3. Piezokeramischer Werkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass $0 < l \leq 0,179$ ist.

4. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 $0,001 < k \leq 0,2$ ist und $0 < l \leq 0,179$ ist.

5. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 $0,001 < k \leq 0,1$ ist.

6. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der
vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass
 $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

7. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist und $0,022 < l \leq 0,09$ ist.
8. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von k:l im Bereich von 1:0,9 bis 1:0,3 liegt.
9. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Mischung von k Gew.-% Pb, l Gew.-% Nb und n Gew.-% Mn, wobei das Verhältnis n:l im Bereich von 0,05 bis 0,15:0,30 liegt.
10. Piezokeramischer Werkstoff gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis k:n:l bei 1:0,09:0,30 liegt.
11. Piezokeramischer Werkstoff nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Piezokeramische Werkstoff ein Sinterintervall im Bereich von >20 K, insbesondere im Bereich von 30 K bis 40 K aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung eines piezokeramischen Werkstoffs mit reduziertem Bleigehalt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - Herstellung einer Rohstoffmischung der Grundzusammensetzung
 - Herstellung eines Kalzinats der Grundzusammensetzung
 - Feinmahlung des Kalzinats
 - Herstellung eines Granulats insbesondere durch Sprühgranulierung oder Herstellung eines Gießschlickers für den Multilayer- oder "Co-firing"-Prozess
 - Weiterverarbeitung in bekannter Weise einschließlich Sinterung in normaler Atmosphäre.

13. Piezokeramischer Multilayeraktor auf Basis eines piezokeramischen Werkstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

14. Verwendung einer Mischung von Pb, Nb und optional Ag in einem piezokeramischen Werkstoff auf Kalium-Natrium-Niobat (KNN)-Basis der Grundzusammensetzung

$(K_xNa_yLi_{1-x-y})a(Mn_uTa_vSb_wNb_{1-u-v-w})O_3$ mit
 $0 < x < 1$; $y; 0 < y < 1$; $0 < u < 0,01$; $0 < v < 0,3$; $0 \leq w < 0,2$ und
 $0,95 < a < 1,05$; $x+y \leq 1$;

zur Erhöhung des Sinterintervalls des piezokeramischen Werkstoffs, wobei die Zugabe einer Mischung von Pb und Nb so erfolgt, dass der Gehalt von durch die Zugabe zugesetztem Pb, Nb und Ag in Gew.-% bezogen auf den gesamten piezokeramischen Werkstoff wie folgt ist:

k Gew.-% Pb + l Gew.-% Nb + m Gew.-% Ag

mit

$0 < k < 0,5$; $0 < l < 1$; $0 \leq m < 1$.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass $0,001 < k \leq 0,2$ ist und $0 < l \leq 0,179$ ist.

16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass $0,001 < k \leq 0,1$ ist und $0,022 < l \leq 0,09$ ist.

17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von k:l im Bereich von 1:0,9 bis 1:0,3 liegt.

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Mischung von k Gew.-% Pb, l Gew.-% Nb und n Gew.-% Mn, wobei das Verhältnis n:l im Bereich von 0,05 bis 0,15:0,30 liegt.

19. Verwendung nach Anspruch 18, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass das das Verhältnis k:n:l bei 1:0,09:0,30 liegt.

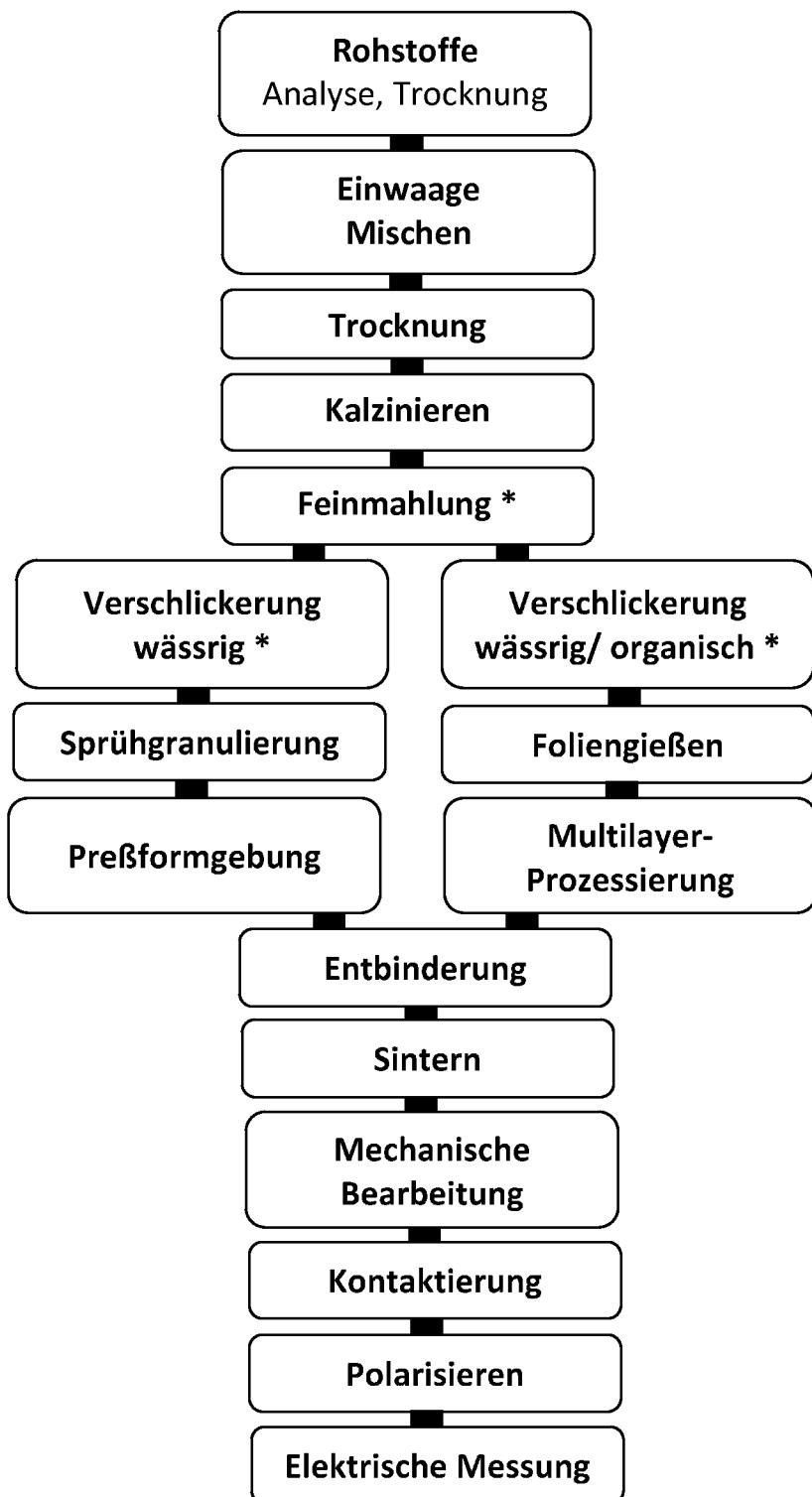
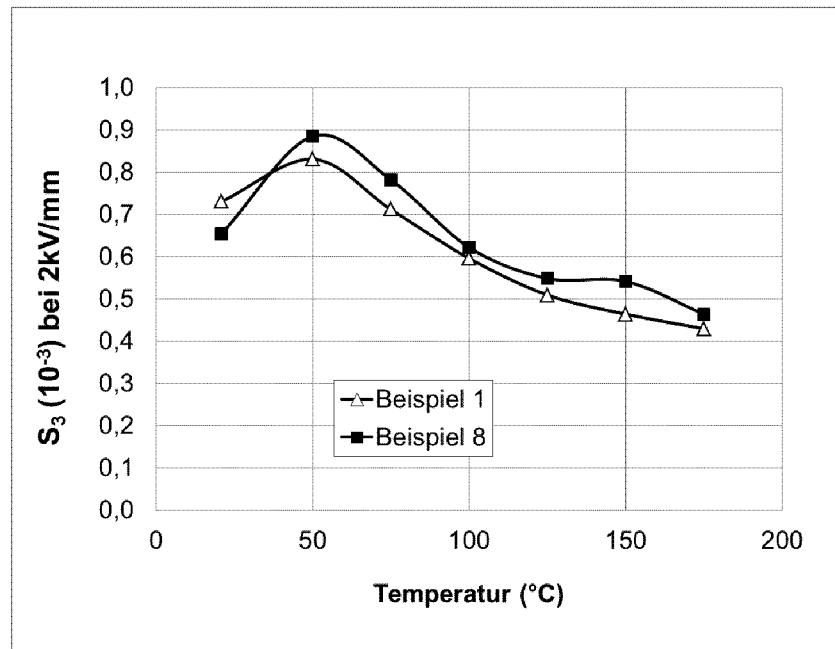
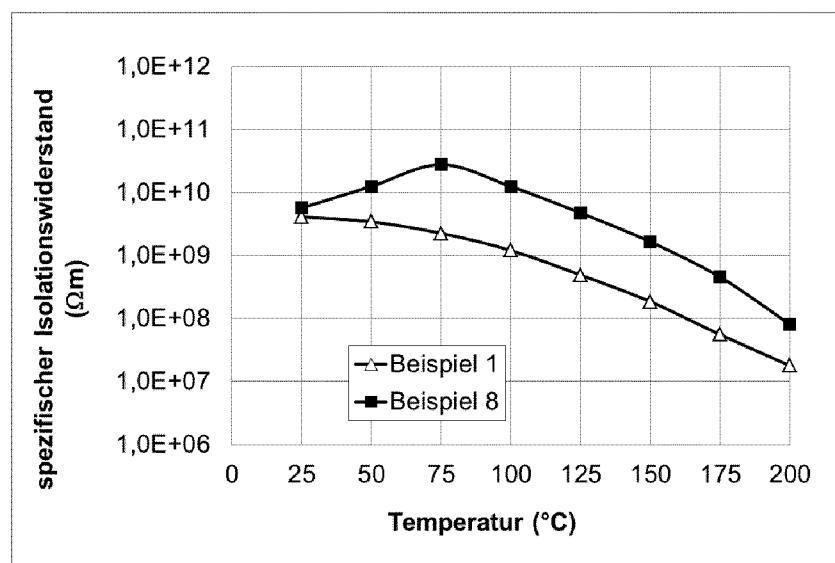
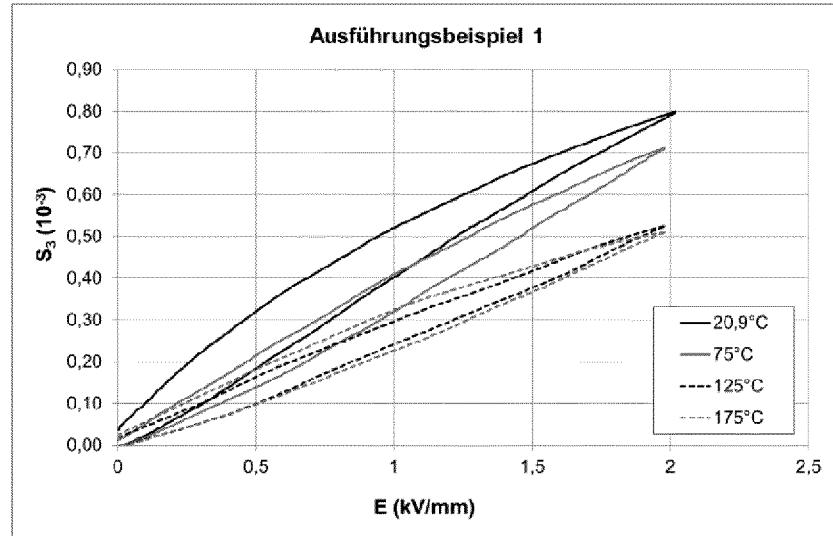
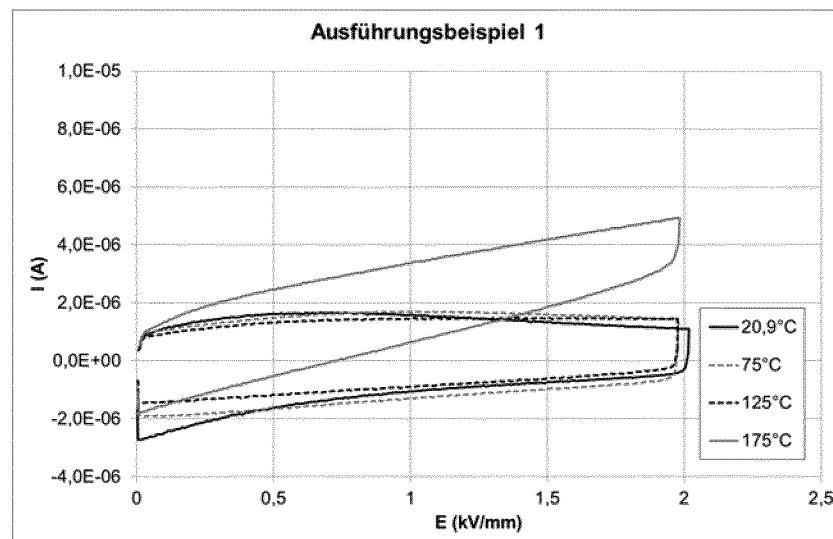


Fig. 1

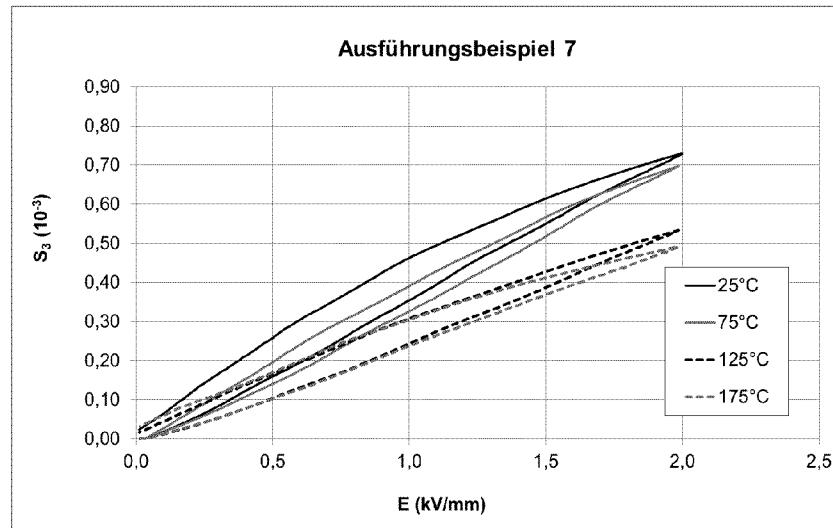
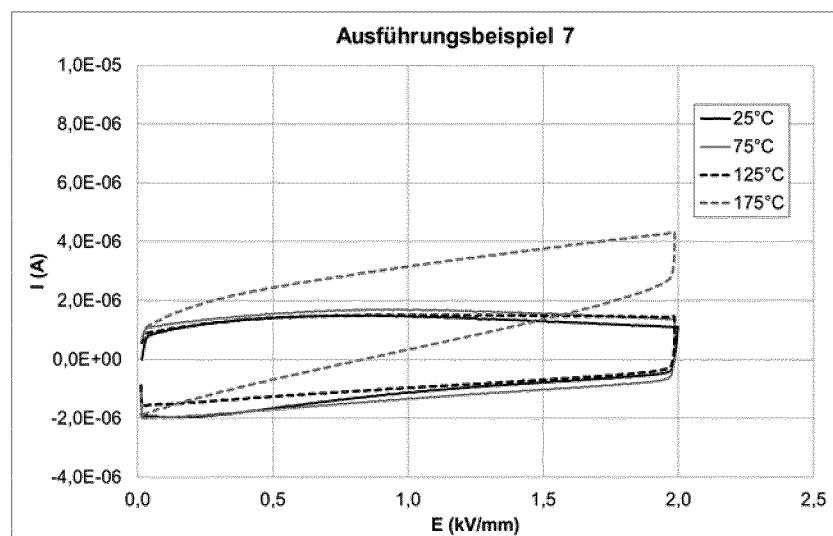
2/5

**Fig. 2****Fig. 3**

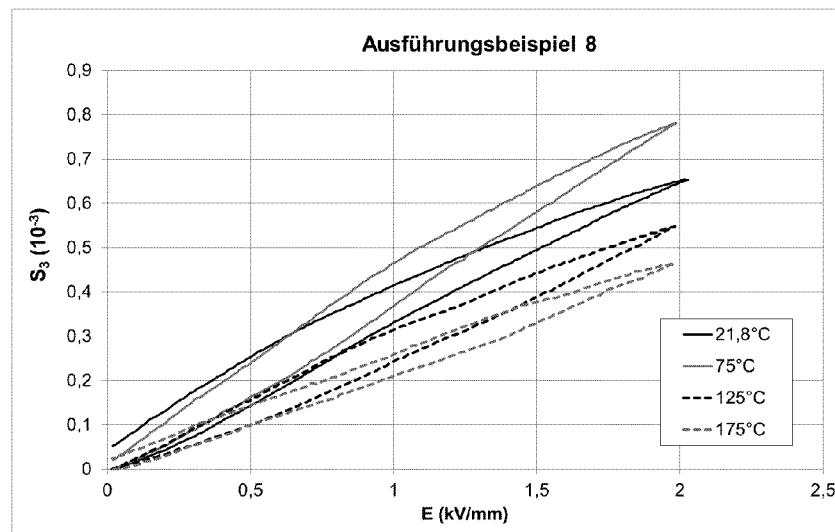
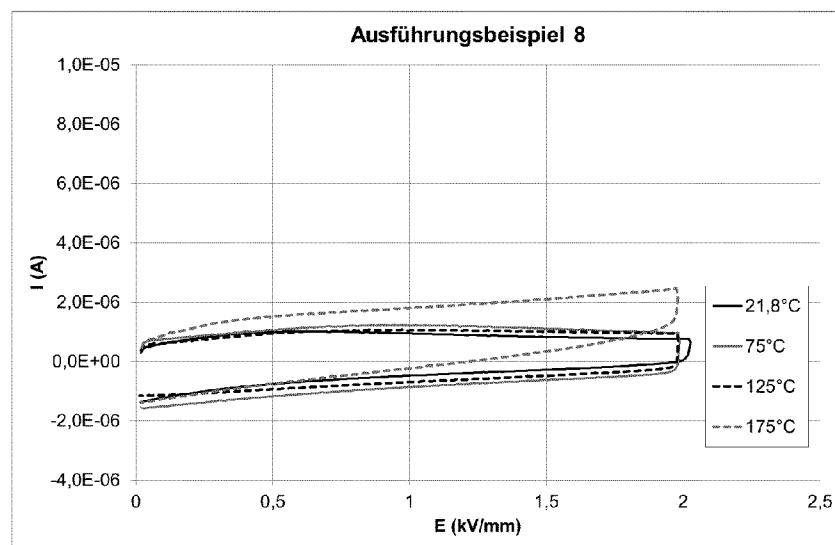
3/5

**Fig. 4a****Fig. 4b**

4/5

**Fig. 5a****Fig. 5b**

5/5

**Fig. 6a****Fig. 6b**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/067036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B35/495 H01L41/187
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 10 2010 041567 A1 (SIEMENS AG [DE]) 29 March 2012 (2012-03-29) Tabelle 2, Absatz 0061 -----	1-19
A	HENRY E. MGBEMERE ET AL: "Structural phase transitions and electrical properties of (KxNa _{1-x})NbO ₃ -based ceramics modified with Mn", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 32, no. 16, 1 December 2012 (2012-12-01), pages 4341-4352, XP055141371, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.033 Tabelle 1 ----- -/-	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 October 2014	21/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Munro, Brian

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/067036

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WON AHN CHANG ET AL: "Effect of Ta content on the phase transition and piezoelectric properties of lead-free (KNaLi)(NbMnTa)O thin film", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, vol. 111, no. 2, 15 January 2012 (2012-01-15), pages 24110-24110, XP012158003, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3680882 [retrieved on 1901-01-01] the whole document</p> <p>-----</p>	1-19
A	<p>JÉRÔME ACKER ET AL: "Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate (K 0.5 Na 0.5)NbO₃", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, vol. 93, no. 5, 1 February 2010 (2010-02-01), page 1270, XP055141373, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03578.x the whole document</p> <p>-----</p>	1-19
A	<p>YASUYOSHI SAITO ET AL: "Lead-free piezoceramics", NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, UNITED KINGDOM, vol. 432, no. 7013, 4 November 2004 (2004-11-04), pages 84-87, XP009161825, ISSN: 0028-0836 cited in the application the whole document</p> <p>-----</p>	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/067036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102010041567 A1	29-03-2012	DE 102010041567 A1 WO 2012048952 A1	29-03-2012 19-04-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/067036

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B35/495 H01L41/187
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C04B H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2010 041567 A1 (SIEMENS AG [DE]) 29. März 2012 (2012-03-29) Tabelle 2, Absatz 0061 -----	1-19
A	HENRY E. MGBEMERE ET AL: "Structural phase transitions and electrical properties of (KxNa _{1-x})NbO ₃ -based ceramics modified with Mn", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 32, Nr. 16, 1. Dezember 2012 (2012-12-01), Seiten 4341-4352, XP055141371, ISSN: 0955-2219, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.033 Tabelle 1 ----- -/-	1-19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. Oktober 2014	21/10/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Munro, Brian

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/067036

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WON AHN CHANG ET AL: "Effect of Ta content on the phase transition and piezoelectric properties of lead-free (KNaLi)(NbMnTa)O thin film", JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, US, Bd. 111, Nr. 2, 15. Januar 2012 (2012-01-15), Seiten 24110-24110, XP012158003, ISSN: 0021-8979, DOI: 10.1063/1.3680882 [gefunden am 1901-01-01] das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>JÉRÔME ACKER ET AL: "Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate (K 0.5 Na 0.5)NbO₃", JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, Bd. 93, Nr. 5, 1. Februar 2010 (2010-02-01), Seite 1270, XP055141373, ISSN: 0002-7820, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03578.x das ganze Dokument</p> <p>-----</p> <p>YASUYOSHI SAITO ET AL: "Lead-free piezoceramics", NATURE, NATURE PUBLISHING GROUP, UNITED KINGDOM, Bd. 432, Nr. 7013, 4. November 2004 (2004-11-04), Seiten 84-87, XP009161825, ISSN: 0028-0836 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-19
A		1-19
A		1-19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/067036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102010041567 A1	29-03-2012	DE 102010041567 A1 WO 2012048952 A1	29-03-2012 19-04-2012