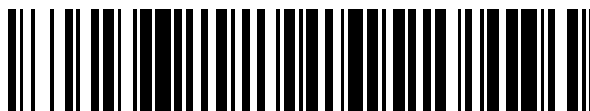


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 150**

51 Int. Cl.:

C04B 35/491 (2006.01)

H01L 41/187 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.1998** **E 98949975 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013** **EP 1025061**

54 Título: **Piezocerámica de alto rendimiento**

30 Prioridad:

05.09.1997 DE 19738793

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.03.2014

73 Titular/es:

CERAMTEC GMBH (100.0%)

CeramTec-Platz 1-9

73207 Plochingen, DE

72 Inventor/es:

HELKE, GÜNTER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 450 150 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Piezocerámica de alto rendimiento

El objeto de la presente invención es un material cerámico piezoeléctrico basado en titanato zirconato de plomo, que se distingue por una excelente estabilidad térmica y temporal de las características funcionales.

5 Para el uso de piezocerámicas para sensores, especialmente en tecnología de automoción (sensores de detonación, sensores de velocidad angular, sensores de marcha atrás) se requieren materiales con actividad piezoeléctrica elevada junto con una estabilidad térmica y temporal elevada (temperatura de Curie elevada, coeficientes de temperatura bajos y tasas de envejecimiento bajas) de las características funcionales.

10 Para el fomento del desarrollo en el campo de los actuadores multicapa se requieren piezocerámicas multicapa con grandes defectos de deformación y temperatura de Curie elevada.

Los materiales piezocerámicos se componen desde hace tiempo de composiciones a base de soluciones sólidas (cristales mezclados) de zirconato de plomo (PbZrO_3) y titanato de plomo (PbTiO_3). Diversas modificaciones del sistema básico son posibles por sustitución y/o adición de iones metálicos en concentraciones limitadas, cuando los iones respectivos cumplen los requisitos en cuanto a la valencia, el radio iónico y el carácter del enlace químico.

15 Por sustitución, en el sentido original, se entiende la sustitución parcial de los iones Pb^{2+} o Zr^{4+} y Ti^{4+} por iones con la misma valencia y radios iónicos similares, tales como Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} o Sn^{4+} . Tales sustituciones provocan por un lado un aumento de la actividad piezoeléctrica, pero por otra parte pueden afectar también adversamente a la estabilidad térmica del estado piezoeléctrico.

20 Una modificación de la composición básica por dopaje con iones con una valencia diferente en comparación con la de los iones originales, conduce a una diversificación adicional de las propiedades dieléctricas y electromecánicas.

Los iones del grupo "suavizador" La^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} actúan en el sistema básico como donantes y producen piezocerámicas, que se caracterizan por una constante dieléctrica elevada y una actividad electromecánica elevada, pero que también se distinguen por pérdidas dieléctricas y mecánicas elevadas, así como por una dependencia de las características específicas de los campos eléctricos fuertes y de las cargas mecánicas.

25 Una estabilización de las piezocerámicas basadas en titanato zirconato de plomo proporciona el dopaje con iones del grupo "endurecedor" K^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} . Estos iones actúan como aceptores e, interaccionando con los iones del sistema básico, producen una reducción en la pérdidas dieléctricas y mecánicas, pero también conducen a una reducción de la constante dieléctrica, la actividad piezoeléctrica y la resistencia eléctrica específica.

30 Como resultado de la sustitución acoplada de iones del grupo "suavizador" con iones del grupo "endurecedor", a su vez, es posible aumentar de manera significativa la estabilidad de piezocerámicas basadas en titanato zirconato de plomo, a la vez que se mantiene la actividad piezoeléctrica y la alta constante dieléctrica.

35 Las crecientes demandas de la aplicación práctica de piezocerámicas, se intentaron satisfacer finalmente mediante sistemas de componentes múltiples, en los que los complejos de iones que contienen plomo ("compuestos complejos") con la formulación general $\text{PbB}'_{1-\alpha}\text{B}''_{\alpha}\text{O}_3$, se reemplazan con B' : cationes de 5 o 6 valencias y B'' : cationes de 2 valencias ($\alpha = 1/3$ o $1/2$ dependiendo de la valencia del catión B' , en parte del complejo de iones $\text{Pb}^{2+}(\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+})\text{O}_3$).

Mediante la sustitución de uno o varios de los compuestos complejos, que también se conocen como los llamados relaxores-ferroeléctricos, se forman sistemas de múltiples componentes de una sola fase (por ejemplo, como soluciones sólidas ternarias o cuaternarias) con estructura de perovskita.

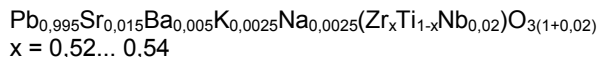
40 La sustitución de compuestos exentos de plomo con estructura de perovskita, tales como BiFeO_3 , KNbO_3 , NaNbO_3 , $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ también conduce a una mejora en las propiedades de las cerámicas de titanato zirconato de plomo.

Estas piezocerámicas pertenecen a la gran familia de ferroeléctricos (cerámicos). Composiciones sin plomo, tales como $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$, $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Nb}_2\text{O}_6$ también se conocen como ferroeléctricos cerámicos.

45 Como resultado de la más amplia variedad de modificaciones del sistema básico de las soluciones sólidas de titanato zirconato de plomo, existe en general una gran multiplicidad de composiciones con las que ha sido posible realizar en muchos casos una especificación adecuada para el uso en cada caso, de las propiedades dieléctricas y electromecánicas de materiales piezoeléctricos para diferentes funciones de transformador.

50 A partir de [1] Eyraud, L., Eyraud, P., Mathieu, J. C., Claudel, B. "Effect of Simultaneous Heterovalent Substitutions on Both Cationic Sites on the Electrical Conductivity and Ageing of PZT Type Ceramics" (Ferroelectrics 50(1983)103-110), [2] Eyraud, L., Eyraud, P., Claudel, B. "Influence of Simultaneous Heterovalent Substitutions in Both Cationic Sites on the Ferroelectric Properties of PZT Type Ceramics" (J. Solid State Chem. 53(1984)266-272), [3] Ohenassion, H., Gonnard, P., Troccaz, L., Eyraud, L., Eyraud, P. "Caracterisation de la stabilité d'un élément piézoélectrique du type PZT sous compression uniaxiale rapide" (Revue Phys. Appl. 18(1983)479-486) y [4] Eyraud, L., Eyraud, P., Bauer, F. "Current Research in the Field of PZT Ceramics and Ferroelectric Polymers" (Adv. Cer. Mat. 1(1986)3,

223-231), se conoce la serie de composiciones



5 Las composiciones concretas se prepararon de forma no convencional mediante precipitación mixta de oxalato en un proceso químico húmedo. El objetivo de estas investigaciones fue la preparación de composiciones con conductividad eléctrica muy baja como resultado de la compensación de la valencia de los sustituyentes heterovalentes, y finalmente, la estabilización de las propiedades funcionales con respecto a cargas mecánicas mayores. La concentración óptima de los sustituyentes se encontró por ensayo y error, y como composición más estable en términos de capacidad de carga mecánica surgió la formulación con un contenido en x de $\text{Zr}^{4+} = 0,53$. Las composiciones se caracterizan en [3] y [4]. El criterio de estabilidad para estas composiciones era la resistencia con respecto a la carga mecánica. No se dieron detalles acerca de la temperatura de Curie, los coeficientes de temperatura y las tasas de envejecimiento. La temperatura óptima de sinterización se dio como 1230°C. La preparación química en húmedo utilizada en estos trabajos con el fin de preparar los compuestos puede convertirse a escala comercial sólo con un gasto considerable.

15 El objeto fundamental de la presente invención era preparar piezocerámicas modificadas sobre la base de titanato zirconato de plomo con alta resistencia a la despolarización en el caso de cargas (impacto) mecánicas elevadas (para equipos de encendido de gas) y en particular con coeficientes de temperatura y tasas de envejecimiento bajas de las características funcionales, temperatura de Curie elevada (para sensores) así como un efecto de deformación elevado (para actuadores). A este respecto, estas piezocerámicas se deberían poder sintetizar a través de la ruta convencional de mezcla de óxidos y sinterizar a temperaturas inferiores a 1150°C.

Este objeto se ha conseguido con un material cerámico piezoelectrico basado en titanato de zirconato de plomo con las características de la primera reivindicación. Las realizaciones preferidas se caracterizan en las reivindicaciones dependientes.

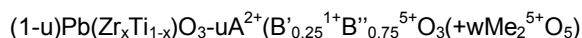
25 Sorprendentemente, se encontró que, en caso de titanato zirconato de plomo (con estructura de perovskita $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$), la estabilización deseada de los materiales se puede lograr por sustitución parcial con compuestos ferroelectricamente activos, y al mismo tiempo se hace posible la reducción de la temperatura de sinterización.

Para ello se incorporan estequiometricamente metales alcalinotérreos conocidos Sr^{2+} , Ba^{2+} , metales alcalinos K^+ , Na^+ y metales Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} conocidos en sí como modificaciones de titanato zirconato de plomo (con estructura de perovskita $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$), a través de compuestos sin plomo con la composición general



para combinaciones de iones heterovalentes (en comparación con $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$) con estructura de perovskita, a través de soluciones sólidas ternarias y cuaternarias. Si es apropiado, con el fin de aumentar la actividad piezoelectrica de las composiciones de acuerdo con la invención, también es posible trabajar con un exceso de iones "suavizadores" (sin estequiometría <1% en peso).

35 La formulación general de las soluciones sólidas ternarias o cuaternarias de acuerdo con la invención, formadas de esta manera son:



40 Para el catión A^{2+} , una combinación de los iones Sr^{2+} y Ba^{2+} en una cierta relación de concentración, también puede representar preferiblemente las combinaciones $\text{Sr}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}$, $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}$ o $\text{Sr}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}$, de forma especialmente preferida, la combinación $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}$.

Los materiales cerámicos de acuerdo con la invención se pueden obtener mediante modificación de zirconato titanato de plomo con perovskitas complejas sin plomo que tienen la composición general $\text{A}^{2+}\text{B}'_{0,25}{}^{1+}\text{B}''_{0,75}{}^{5+}\text{O}_3$ (compuesto de iones de metales alcalinotérreos Ba^{2+} , Sr^{2+} en combinaciones de iones alcalinos $\text{B}' = \text{K}^+$, Na^+ con iones metálicos pentavalentes $\text{B}''^{5+} = \text{Nb}$, Ta , Sb), en donde

- 45
- $x = 0,40-0,55$
 - $u = > 0-0,10$
 - $(w = 0-1 \text{ \% en peso})$
 - $\text{Me}^{5+} = \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Sb}^{5+}$.

50 Sorprendentemente, se ha encontrado que los materiales cerámicos de acuerdo con la invención se caracterizan por una excelente estabilidad térmica y temporal de las características funcionales. A este respecto, los materiales cerámicos de acuerdo con la invención se caracterizan por los siguientes criterios de estabilidad:

- Coeficientes de temperatura (-40 ... +150°C)	TK ϵ	< 3·10 ⁻³ K ⁻¹
	TK _k	< 1·10 ⁻³ K ⁻¹
- Tasas de envejecimiento	C ϵ	< 1·10 ⁻² /década
	C _k	< 5·10 ⁻³ /década
5 - Temperatura de Curie	T _C	> 300°C
- Cambio en el potencial en caso de carga mecánica repetida (Epot = 30 mWs = 250 mm de caída de una bola de 11,8 g, después de 1000 impactos)	$\Delta U/U$	< 3%

10 Las soluciones sólidas ternarias y cuaternarias con sustituyentes heterovalentes (combinaciones de iones con compensación de carga) se pueden preparar como una composición estequiométrica, de fase única a través de la ruta convencional de la técnica denominada técnica de óxidos mixtos en síntesis total.

Las cerámicas preparadas de esta forma se sinterizan sorprendentemente a temperaturas inferiores a 1150°C, de manera que se contrarresta en gran medida la evaporación de PbO.

15 Materiales con baja temperatura de sinterización, efecto de expansión grande y alta temperatura de Curie que son adecuados incluso para actuadores multicapa están disponibles en ciertas gamas de composiciones con los materiales de acuerdo con la invención.

Los materiales de acuerdo con la invención se distinguen en particular por tasas de envejecimiento y coeficientes de temperatura reducidos de las características funcionales y por lo tanto son especialmente adecuados para sensores.

A causa de su alta resistencia a la despolarización en caso de carga repetida por impacto mecánico, los materiales de acuerdo con la invención también son adecuados para elementos de ignición.

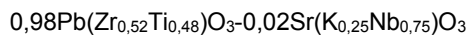
20 Los materiales piezocerámicos estabilizados de acuerdo con la invención con alta actividad piezoeléctrica se pueden usar preferiblemente para la tecnología de sensores y de actuadores, y en ciertos casos para los elementos de ignición.

Los siguientes ejemplos están destinados a explicar la invención, pero sin limitarla:

Soluciones sólidas ternarias

25 Ejemplo 1:

El siguiente compuesto se preparó de acuerdo con la invención:



30 Para ello, materias primas, tales como óxidos metálicos, o carbonatos de metal o niobatos de metal, se pesaron de acuerdo con la composición estequiométrica y se mezclaron y molieron en un medio adecuado en un molino de bolas, durante un período de tiempo de 10 h. Posteriormente, la mezcla se secó, se calcinó a una temperatura de 850°C, se trituró finamente, se granuló en un secador por pulverización y luego se presionó bajo una presión de 100 MPa para formar muestras de ensayo en forma de disco. Las muestras de ensayo se sinterizaron densamente a continuación a 1120°C con un tiempo de permanencia de 1 hora. Se obtuvieron discos redondos con un diámetro de 10 mm y un espesor de 1 mm.

35 Después de la metalización por quemado de una pasta de serigrafía de plata y la polarización con un voltaje de 2,5 kV durante un tiempo de 5 minutos, a una temperatura de 100°C, se establecieron las características funcionales en las muestras de ensayo obtenidas de esta manera. Entre otros se utilizó el siguiente dispositivo de medición:

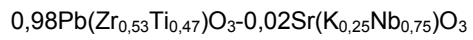
Analizador de impedancia HP 4194 A para la medición de la capacitancia (constante dieléctrica) y el valor característico electromecánico k_p según el proceso de medición del resonador de acuerdo con la norma DIN IEC 483.

40 Para las muestras de ensayo según el Ejemplo 1, se obtuvieron los siguientes valores:

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1989
	tan δ	0,012
	T _c	347,3°C
	k _p	0,63
45	d ₃₃	440·10 ⁻¹² m/V
	TK ϵ	2,5·10 ⁻³ K ⁻¹
	TK _k	-5,2·10 ⁻⁴ K ⁻¹
	C ϵ	-2,9·10 ⁻³ /década
	C _k	1,7·10 ⁻³ /década
50	T _s	1120°C.

Ejemplo 2:

El compuesto:



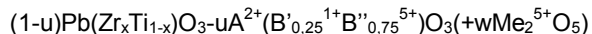
se preparó tal y como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5 Para las muestras de ensayo según el Ejemplo 2, se obtuvieron los siguientes valores:

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	2220
	$\tan\delta$	0,015
	T_c	331,1°C
	k_p	0,63
10	d_{33}	$475 \cdot 10^{-12}$ m/V
	$TK\epsilon$	$1,9 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$
	TK_k	$-5,9 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$
	c_ϵ	$-9,4 \cdot 10^{-3}/\text{década}$
	c_k	$2,6 \cdot 10^{-3}/\text{década}$
15	T_s	1120°C.

REIVINDICACIONES

1. Material cerámico piezoeléctrico basado en titanato zirconato de plomo, caracterizado porque se corresponde a la fórmula general



5 en donde

A²⁺ designa iones de metales alcalinotérreos, preferentemente Sr²⁺ y/o Ba²⁺,

B' designa un metal alcalino, preferentemente Na y/o K,

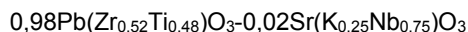
B'' y Me designan un metal pentavalente de la serie Nb, Ta o Sb, preferentemente Nb, y x, u y w tienen el siguiente significado:

$$\begin{aligned} 10 \quad & 0,40 \leq x \leq 0,55 \\ & 0 < u \leq 0,10 \\ & (0 \leq w \leq 1 \text{ \% en peso}) \end{aligned}$$

15 y que se puede preparar porque las perovskitas sin plomo correspondientes que tienen la composición general A²⁺B'_{0,25}¹⁺B''_{0,75}⁵⁺O₃ se incorporan estequiométricamente en titanato zirconato de plomo, a través de soluciones sólidas ternarias o cuaternarias, utilizándose las materias primas en forma de óxidos metálicos o carbonatos metálicos y se procesan según la ruta de óxidos mixtos y los cuerpos verdes obtenidos se sinterizan a densidad a una temperatura de sinterización <1150°C.

20 2. Material cerámico piezoeléctrico según la reivindicación 1, caracterizado porque el catión A²⁺ representa una combinación de los iones Sr²⁺ y Ba²⁺ en una relación de concentración definida, preferiblemente las combinaciones Sr_{0,7}Ba_{0,3}, Sr_{0,75}Ba_{0,25} o Sr_{0,8}Ba_{0,2}, y de forma especialmente preferida la combinación Sr_{0,75}Ba_{0,25}.

3. Material cerámico piezoeléctrico según la reivindicación 1, caracterizado porque se corresponde a la fórmula



o



4. Material cerámico piezoeléctrico según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque cumple los siguientes criterios de estabilidad:

30	- Coeficientes de temperatura (-40-+150°C)	TK _ε	<3·10 ⁻³ K ⁻¹
		TK _k	<1·10 ⁻³ K ⁻¹
30	- Tasas de envejecimiento	C _ε	<1·10 ⁻² /década
		c _k	<5·10 ⁻³ /década
	- Temperatura de Curie	T _C	> 300°C
	- Cambio en el potencial en caso de carga mecánica repetida (Epot = 30mW _s = 250 mm de caída de una bola de 11,8 g, después de 1000 impactos).	ΔU/U	< 3%

35 5. Procedimiento para la preparación de un material cerámico piezoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las perovskitas sin plomo correspondientes que tienen la composición general A²⁺B'_{0,25}¹⁺B''_{0,75}⁵⁺O₃ se incorporan estequiométricamente en titanato zirconato de plomo, a través de soluciones sólidas ternarias o cuaternarias, utilizándose las materias primas en forma de óxidos metálicos o carbonatos metálicos y se procesan según la ruta de óxidos mixtos y los cuerpos verdes obtenidos se sinterizan a densidad a una temperatura de sinterización <1150°C.

- 6. Uso del material cerámico piezoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 4, para sensores.
- 7. Uso del material cerámico piezoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 4, para actuadores.
- 8. Uso del material cerámico piezoeléctrico según una de las reivindicaciones 1 a 4, para elementos de ignición.