

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 898**

51 Int. Cl.:

**H01L 41/187** (2006.01)

**C04B 35/493** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.09.2002 E 02776689 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 1436848**

54 Título: **Materiales cerámicos piezoeléctricos a base de zirconato-titanato de plomo (PZT) con estructura cristalina de perovskita**

30 Prioridad:

**29.09.2001 DE 10148378**

**28.06.2002 DE 10229086**

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

**14.07.2015**

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 2 540 898 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

Materiales cerámicos piezoeléctricos a base de zirconato-titanato de plomo (PZT) con estructura cristalina de perovskita

5 La invención se refiere a materiales cerámicos piezoeléctricos a base de zirconato-titanato de plomo (PZT) con la estructura cristalina de la perovskita con la fórmula  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ .

Materiales piezocerámicos a base del sistema  $Pb(Zr, Ti)O_3$ , es decir, disoluciones sólidas de zirconato de plomo  $PbZrO_3$  y titanato de plomo  $PbTiO_3$  se distinguen por sus muy buenas propiedades dieléctricas y electromecánicas que pueden adaptarse mediante modificación de la composición para diferentes aplicaciones.

10 Para cumplir estrictos requisitos en el caso de aplicaciones especiales se desarrollaron diferentes técnicas para la modificación de la composición. La modificación de la composición resulta mediante la sustitución parcial de iones de igual valencia en sitios de Pb y sitios de Zr/Ti y mediante la dotación con iones de valencia diferente, al igual que mediante la sustitución de complejos de iones.

15 Mediante la dotación con iones de valencia diferente se consiguen, en función del radio de los iones y de la valencia, diferentes efectos. Mediante "iones donantes" tales como  $La^{3+}$  y  $Nd^{3+}$  sobre sitios de  $Pb^{2+}$  o  $Nb^{5+}$  sobre sitios  $(Zr/Ti)^{4+}$  resultan los denominados materiales piezocerámicos, "blandos" que se distinguen particularmente por una gran constante dieléctrica y una elevada actividad piezoeléctrica. Por "iones aceptores" tales como  $K^+$  y  $Na^+$  sobre sitios  $Pb^{2+}$  o  $Fe^{2+}$  sobre sitios  $(Zr/Ti)^{4+}$  resultaron los denominados materiales piezocerámicos "duros" que se distinguen, en particular, por escasas pérdidas dieléctricas y mecánicas, es decir, una elevada calidad y una elevada intensidad del campo coercitivo.

20 Los déficits de carga generados por el respectivo tipo de iones son compensados por la formación de puntos defectuosos de plomo o bien de oxígeno cargados de manera sencilla.

25 Puede hacerse uso de una sustitución acoplada de iones heterovalentes para el control de los efectos de iones donantes y aceptores. Con ello se posibilita, por ejemplo, compensar por completo, o al menos en parte, los déficits de carga provocados por la dotación de aceptores mediante un exceso de carga que resulta por la dotación con donante. Mediante la sustitución acoplada de iones donantes y aceptores es posible aumentar claramente la estabilidad de materiales piezocerámicos a base de zirconato-titanato de plomo manteniendo la actividad piezoeléctrica y la elevada constante dieléctrica, tal como se conoce por el documento DE 198 40 488 A1.

30 Múltiples posibilidades de modificación de disoluciones sólidas del sistema  $Pb(Zr, Ti)O_3$  resultan con la sustitución parcial de compuestos complejos como composiciones compensadas en valencia en sistemas de múltiples componentes con la fórmula general  $PbTiO_3-PbZrO_3-\sum_n A'_\alpha A''_\beta B'_x B''_y O_3$ . En el caso de la adición de sólo uno de estos compuestos complejos al sistema binario de las disoluciones sólidas de  $PbZrO_3-PbTiO_3[Pb(Zr, Ti)O_3]$  pueden formarse disoluciones sólidas "ternarias" con una gran amplitud de variación de las propiedades dieléctricas y electromecánicas. A compuestos complejos de este tipo pertenecen también aquellos con la fórmula química  $A^{2+}(B^{3+}_{1/2} B^{5+}_{1/2})O_3$  con  $A^{2+} = Pb^{2+}, Sr^{2+}$  o  $Ba^{2+}$ . Con el par de iones  $B^{3+}/B^{5+}$  se da también una sustitución acoplada de 35 iones aceptores trivalente e iones donantes pentavalentes, por ejemplo de  $Fe^{3+}/Nb^{5+}$  en un complejo de  $Pb(Fe^{3+}_{1/2} Nb^{5+}_{1/2})O_3$  en sitios de  $(Zr/Ti)^{4+}$  en el sistema  $Pb(Zr, Ti)O_3$ . En este caso, la sustitución acoplada determina una neutralidad de carga, de manera que no pueden aparecer déficits de carga que deben ser compensados por la formación de puntos defectuosos cargados. A pesar de ello, con la sustitución acoplada del par de iones  $Fe^{3+}/Nb^{5+}$  tiene lugar una modificación de las propiedades dieléctricas y electromecánicas de los materiales cerámicos de PZT 40 modificados de esta manera.

Es misión de la presente invención modificar los materiales cerámicos piezoeléctricos a base del sistema  $Pb(Zr, Ti)O_3$  de manera que se ajuste un nivel elevado de la actividad piezoeléctrica.

La solución del problema tiene lugar con ayuda de los rasgos caracterizantes de la reivindicación primera. Ejecuciones ventajosas de la invención se reivindican en las reivindicaciones dependientes.

45 Conforme a la invención, materiales de zirconato-titanato de plomo a base del sistema  $Pb(Zr, Ti)O_3$  son modificados mediante la sustitución de iones aceptores y donantes heterovalentes en sitios de Zr/Ti. Mediante la sustitución acoplada de iones aceptores y donantes heterovalentes en sitios Zr/Ti, es decir en sitios de  $B^{4+}$  en perovskita con la fórmula general  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ , para la formación de composiciones sólo parcialmente compensadas en valencia del sistema PZT se ajusta un nivel elevado de la actividad piezoeléctrica. Materiales de un sistema de este tipo se 50 distinguen por una elevada temperatura de Curie y, en particular, también por una actividad de sinterización

controlada, de modo que pueden pasar a emplearse diferentes procesos de conformación y sinterización para componentes piezocerámicos a base de materiales de este sistema.

5 En sistemas PZT modificados de la invención se produce una sustitución acoplada de iones aceptores  $Al^{3+}$  e iones donantes  $Nb^{5+}$  en composiciones con la formulación general  $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}](Al_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02})O_3$ . Para la comparación directa se recurrió a la composición  $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3-0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ , una sustitución acoplada, compensada en valencia, de iones aceptores y donantes.

10 Las propiedades de la composición  $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3-0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  como sustancia modelo con el complejo hipotético de aceptor-donante  $(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$  demuestran que no es posible mediante la compensación de la valencia, en el caso de la sustitución del par de iones  $Al^{3+} Nb^{5+}$  en el complejo de iones  $Sr(Al_{0,5} Nb_{0,5})O_3$  producir materiales con una actividad piezoeléctrica elevada y una actividad de sinterización controlada. Las magnitudes dieléctricas y electromecánicas de composiciones con una sustitución acoplada, compensada en valencia, son esencialmente menores que los de la composición con la compensación de la valencia parcial.

15 Las temperaturas de sinterización de los materiales piezocerámicos del sistema  $[Pb Sr_{0,02}](Al_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,995}Nb_{0,02})O_3$  se encuentran en 1100 a 1200°C y, con ello, aproximadamente 50 a 70°C por debajo de las temperaturas de sinterización de materiales piezocerámicos del sistema  $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3-0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ .

Otros ejemplos de la invención para una sustitución acoplada de iones aceptores y donantes heterovalentes en sitios de Zr/Ti, es decir, sitios de  $B^{4+}$  son composiciones del sistema con la formulación general  $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}](Fe_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02})O_3$ .

Siguen tres ejemplos comparativos de composiciones, así como otro ejemplo para una composición comparativa:

20 1. Material cerámico piezoeléctrico de la composición  $[PbSr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$

Conformación: prensado en seco

Temperatura de sinterización: 1200°C

Datos del material:

25	Constante dieléctrica $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1980
	Factor de pérdida dieléctrico $\tan \delta, 10^{-4}$	155
	Factor de acoplamiento electromecánico planar $k_p$	0,66
	Factor de acoplamiento electromecánico longitudinal	0,74000000000000000000000000000000
	$k_{33}$	
30	Piezo módulo $d_{33} 10^{-12} C/N$	495
	Factor de calidad mecánica Q	70
	Temperatura de Curie, °C	345

2. Material cerámico piezoeléctrico de la composición  $[PbSr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$

Conformación: colada de película

Temperatura de sinterización: 1180°C

Datos del material:

35	Constante dieléctrica $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1860
	Factor de pérdida dieléctrico $\tan \delta, 10^{-4}$	160
	Factor de acoplamiento electromecánico planar $k_p$	0,64
40	Piezo módulo $d_{33} 10^{-12} C/N$	460
	Factor de calidad mecánica Q	65
	Temperatura de Curie, °C	343

3. Material cerámico piezoeléctrico de la composición  $[PbSr_{0,02}][Fe_{0,005}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$

Conformación: prensado en seco

Temperatura de sinterización: 1200°C

Datos del material:

45	Constante dieléctrica $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	2010
	Factor de pérdida dieléctrico $\tan \delta, 10^{-4}$	170
	Factor de acoplamiento electromecánico planar $k_p$	0,66
	Factor de acoplamiento electromecánico longitudinal	0,73
50	$k_{33}$	
	Piezo módulo $d_{33} 10^{-12} C/N$	495

## ES 2 540 898 T3

Factor de calidad mecánica Q	70
Temperatura de Curie, °C	349

4. Material cerámico piezoeléctrico de la composición  $0,98\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3-0,02\text{Sr}(\text{Al}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$  como sustancia modelo

5	Conformación: colada de película Temperatura de sinterización: 1250°C	
	Datos del material:	
	Constante dieléctrica $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	975
	Factor de pérdida dieléctrico $\tan \delta, 10^{-4}$	45
10	Factor de acoplamiento electromecánico planar $k_p$	0,36
	Piezo módulo $d_{33} 10^{-12} \text{ C/N}$	305
	Factor de calidad mecánica Q	125
	Temperatura de Curie, °C	355

15 Los materiales cerámicos piezoeléctricos de acuerdo con la invención, que se preparan según la técnica de los óxidos mixtos, se adecúan en particular para la producción de películas que se emplean en estado metalizado y polarizado en sensores. A partir de las películas se pueden producir accionadores multicapa, en particular con estructuras monolíticas. La temperatura de sinterización se encuentra ventajosamente en el intervalo de 1100 a 1200°C.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Materiales cerámicos piezoeléctricos, compuestos de manera esencial de zirconato-titanato de plomo (PZT) con la fórmula  $Pb^{2+}(Zr^{4+}, Ti^{4+})O_3^{2-}$  y la estructura cristalina de la perovskita de la fórmula  $A^{2+}B^4+O_3^{2-}$ , caracterizados por una sustitución de pares de iones aceptores y donantes parcialmente compensados en valencia  $B^{5+}_{0,005}/Nb^{5+}_{0,002}$  para la formación de composiciones parcialmente compensadas en valencia del sistema  $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}](B^{3+}_{0,005}(Zr_x Ti_{1-x})_{0,975}Nb^{5+}_{0,02})O_3$ , en donde  $x = 0,50$  a  $0,55$ , de modo que en las composiciones está presente una sustitución acoplada de iones aceptores y donantes heterovalentes en sitios Zr/Ti, en donde  $B^{3+}$  está ocupado con iones  $Al^{3+}$  o  $Fe^{3+}$ .
- 10 2. Materiales cerámicos piezoeléctricos según la reivindicación 1, caracterizados por que un material del sistema corresponde a una composición de  $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})_{0,975}Nb_{0,02}]O_3$ .
3. Materiales cerámicos piezoeléctricos según la reivindicación 1, caracterizados por que un material del sistema corresponde a una composición de  $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}][Fe_{0,005}(Zr_{0,53} Ti_{0,47})_{0,975}Nb_{0,02}]O_3$ .
4. Materiales cerámicos piezoeléctricos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados por que los materiales se preparan según la técnica de los óxidos mixtos.
- 15 5. Materiales cerámicos piezoeléctricos según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados por que los materiales se sinterizan a temperaturas en el intervalo de  $1100^{\circ}C$  a  $1200^{\circ}C$ .
6. Materiales cerámicos piezoeléctricos según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que los materiales se pueden utilizar para la producción de películas piezocerámicas.
- 20 7. Materiales cerámicos piezoeléctricos según la reivindicación 6, caracterizados por que las películas se pueden emplear en estado metalizado y polarizado en sensores.
8. Materiales cerámicos piezoeléctricos según la reivindicación 6 ó 7, caracterizados por que las películas se pueden emplear en estructuras multicapa en accionadores.
9. Materiales cerámicos piezoeléctricos según la reivindicación 8, caracterizados por que las estructuras son monolíticas.