

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 027**

21 Número de solicitud: 201531907

51 Int. Cl.:

**H01L 41/187** (2006.01)

**C04B 35/472** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**24.12.2015**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**01.08.2017**

Fecha de la concesión:

**04.05.2018**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**11.05.2018**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
C/ Serrano, nº 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ALGUERÓ GIMÉNEZ, Miguel;  
AMORIN GONZÁLEZ, Harvey y  
CASTRO LOZANO, Alicia**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **MATERIAL CERÁMICO PIEZOELÉCTRICO DE ALTA TEMPERATURA DE  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ ,  
DISEÑADO QUÍMICAMENTE PARA OPERAR EN CONDICIONES DE ALTA POTENCIA Y  
PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DICHO MATERIAL CERÁMICO**

57 Resumen:

Un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  diseñado químicamente para operar en condiciones de alta potencia, y un procedimiento para obtener dicho material cerámico.

La invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  y fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  en la que x oscila de 0,02 a 0,05, que incluye un defecto puntual bajo diseño para reducir significativamente las pérdidas dieléctricas y mecánicas. Además, la invención hace referencia a un procedimiento para obtener dicho material cerámico mediante sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados mediante la activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de precursores.

ES 2 628 027 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

**UN MATERIAL CERÁMICO PIEZOELÉCTRICO DE ALTA TEMPERATURA DE  
BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> DISEÑADO QUÍMICAMENTE PARA OPERAR EN CONDICIONES DE  
ALTA POTENCIA, Y UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DICHO MATERIAL  
CERÁMICO**

5

**DESCRIPCIÓN**

La invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico de alta temperatura de BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> y fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  en la que  $x$  oscila de 0,02 a 0,05, que incluye un defecto puntual bajo diseño para reducir significativamente las pérdidas dieléctricas y mecánicas. Además, la invención hace referencia a un procedimiento para obtener dicho material cerámico mediante sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados mediante la activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de precursores.

15

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

El BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> es el sistema más prometedor entre las soluciones sólidas con estructura perovskita de fórmula general BiMO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>, en la que M es un catión trivalente con coordinación octaédrica, con respuesta electromecánica potenciada en la frontera entre fases morfotrópicas ferroeléctricas (acrónimo en inglés MPB de Morphotropic Phase Boundary ) y alta temperatura de Curie. Este material se está investigando ampliamente como alternativa al Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT) del estado de la técnica para ampliar la temperatura de operación de cerámicas piezoeléctricas de alta sensibilidad más allá de 200 °C hasta 400 °C.

Específicamente, el sistema binario (1-x)BiScO<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> presenta una MPB entre las fases polimórficas ferroeléctricas de simetría romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$  a  $x \sim 0,64$ , composición para la que la temperatura de Curie  $T_C$  es  $\approx 450$  °C, mientras que se consiguen típicamente coeficientes piezoeléctricos  $d_{33}$  de  $\sim 450$  pC N<sup>-1</sup> después de polarizar. Esta  $T_C$  es 100 °C superior a la de Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, al igual que el  $d_{33}$  que también supera significativamente la cifra de  $\approx 245$  pC N<sup>-1</sup> para cerámicas del último material en su

propia MPB. Además, el coeficiente piezoeléctrico de carga es comparable con el de las cerámicas piezoeléctricas de alta sensibilidad comercialmente disponibles de PZT modificado químicamente.

5 Sin embargo, y a pesar del intervalo teóricamente ampliado de temperatura de operación, posibilitado por la alta temperatura de Curie, el  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  no puede usarse directamente en la mayoría de aplicaciones. Este es el caso de la generación de ultrasonidos y de los motores ultrasónicos que implican operación en condiciones de alta potencia, porque las pérdidas dieléctricas y mecánicas del material causan calentamiento  
10 durante el servicio. Por lo tanto, y por las razones afirmadas anteriormente, es necesario desarrollar nuevos materiales de  $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$  optimizados para aplicaciones específicas.

### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15

La presente invención da a conocer un material cerámico piezoeléctrico de fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , en la que  $x$  oscila de 0,02 a 0,05, que exhibe una respuesta electromecánica potenciada en una frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$ , alta temperatura de Curie y  
20 la inclusión de un defecto puntual bajo diseño para reducir significativamente las pérdidas dieléctricas y mecánicas. Además, la cerámica piezoeléctrica de alta temperatura, alta sensibilidad y bajas pérdidas de la presente invención presenta una microestructura de grano fino, densa y altamente homogénea, con un tamaño de grano promedio que puede ajustarse de 1,5  $\mu\text{m}$  hasta 9  $\mu\text{m}$ . En concreto, los materiales cerámicos con  $x=0,02$  tienen  
25 una temperatura de Curie de 435 °C y un coeficiente  $d_{33}$  de 250 pC N<sup>-1</sup>, que puede potenciarse hasta 310 pC N<sup>-1</sup> mediante el aumento del tamaño de grano mientras que se mantienen las pérdidas reducidas.

Además, la presente invención da a conocer un proceso para obtener dicho material  
30 cerámico que hace referencia a su preparación mediante sinterización convencional de polvos nanocristalinos sintetizados mediante la activación mecanoquímica de precursores en un molino planetario de alta energía. Este procedimiento basado en polvos altamente

reactivos permite suprimir la volatilización de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$  durante la sinterización a alta temperatura, de modo que pueden usarse mezclas estequiométricas de los precursores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), y evitando la necesidad de controlar la atmósfera durante el tratamiento térmico final al enterrar las piezas en crudo en polvo durante la sinterización. Esto es muy ventajoso para un control riguroso de la composición y de la coexistencia de fases mientras se incluyen defectos puntuales bajo diseño, que no puede conseguirse reproduciblemente mediante tecnologías cerámicas convencionales tales como síntesis en estado sólido por calentamiento de precursores.

- 10 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material cerámico piezoeléctrico caracterizado porque presenta
- la fórmula general  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , en la que  $x$  oscila de 0,02 a 0,05;
  - una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$ ; y
  - una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,5  $\mu\text{m}$  y 9  $\mu\text{m}$ .

El material cerámico piezoeléctrico de la presente invención tiene una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$  que es responsable de la alta respuesta piezoeléctrica y, además, incluye un defecto puntual bajo diseño para reducir significativamente las pérdidas dieléctricas y mecánicas que posibilita una operación en condiciones de alta potencia.

25

El término "defecto puntual bajo diseño" hace referencia a un defecto puntual que se introduce en o alrededor de un sitio concreto de la celda unidad de la estructura perovskita  $\text{ABO}_3$ , específicamente mediante la sustitución controlada de  $\text{Sc}^{3+}$  por  $\text{Mn}^{3+}$  en el sitio B (coordinación octaédrica), su reducción parcial a  $\text{Mn}^{2+}$  en presencia de vacantes de oxígeno y la asociación de las dos especies químicas formando complejos dipolares de  $\text{Mn}^{2+}$ -vacante de oxígeno que reducen eficazmente la movilidad de las paredes de dominio ferroeléctrico, y por tanto dan como resultado pérdidas dieléctricas y mecánicas

reducidas. Esta sustitución controlada se consigue mientras el material se mantiene en la frontera entre las fases morfotrópicas de simetría romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$ , conocida por ser necesaria para una alta respuesta piezoeléctrica.

5 Adicionalmente, también se controla la microestructura durante la introducción del defecto puntual bajo diseño, de modo que se obtiene una microestructura de grano fino densa y homogénea optimizada para propiedades mecánicas óptimas.

En una realización preferida, el material cerámico piezoeléctrico de la presente invención  
10 tiene una microestructura de grano fino densa y homogénea con un tamaño de grano promedio de entre  $1,5 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ .

En otra realización preferida de la presente invención, el material cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente tiene la fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  en la que  $x$  oscila  
15 de 0,02 a 0,03.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un proceso de obtención del material cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

20

a) síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , en la que  $x$  oscila de 0,02 a 0,05, mediante la activación mecanoquímica de una mezcla estequiométrica de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; y

b) sinterización al aire del polvo nanocristalino obtenido en la etapa (a) en un  
25 intervalo de temperatura entre  $1100$  y  $1150$  °C.

En una realización preferida, se efectúa la activación de la etapa (a) en un molino planetario a 300 rpm durante tiempos de entre 15 y 20 h.

30 Un tercer aspecto de la invención hace referencia al uso del material cerámico piezoeléctrico mencionado anteriormente como parte, es decir elemento activo, de dispositivos de generación de ultrasonidos o motores ultrasónicos.

A menos que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un especialista en la materia a la que pertenece esta invención. Pueden usarse 5 procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica de la presente invención. A lo largo de la descripción y reivindicaciones, no se pretende que la palabra “comprende” y sus variaciones excluyan otros rasgos, aditivos, componentes o etapas técnicas. Resultarán evidentes para los especialistas en la materia objetos, ventajas y rasgos adicionales de la invención tras el 10 examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15

FIG. 1 Patrones de difracción de rayos X de muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0, 0,02$  y  $0,05$ , que muestran la ausencia de segundas fases distintas de perovskita.

20 FIG. 2 Patrones de difracción de rayos X con estadística mejorada a través del pico de difracción 200 referido a la fase cúbica de alta temperatura de muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0, 0,02$  y  $0,05$ , que muestran la coexistencia de fases polimórficas, y por tanto la localización de materiales en la frontera entre fases morfotrópicas.

25

FIG. 3 Imágenes de microscopia de barrido electrónico (MBE) para muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0, 0,02$  y  $0,05$ , que muestran una microestructura de grano fino densa y homogénea.

30 FIG. 4 Imagen de MBE y patrón de difracción de rayos X de una muestra cerámica de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0,02$  y tamaño de grano aumentado.

FIG. 5 Gráficos de Arrhenius de la conductividad total en continuo para muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$  A) de grano fino y B) tamaño de grano aumentado (EGG), C) junto con las contribuciones del volumen y de la frontera del grano, demostrando la correcta incorporación de los defectos puntuales (por 5 la aparición de un mecanismo de conducción electrónica a baja temperatura con  $E_g \approx 0,65$  eV).

FIG. 6 Permitividad relativa  $\epsilon_r$  ( $\chi\epsilon_0$ ) frente a la temperatura ( $^\circ\text{C}$ ) de muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$  A) de grano fino y B) tamaño de grano 10 aumentado (EGG), que muestran la posición de la transición ferroeléctrica (que determina la temperatura máxima de operación).

FIG. 7 Ciclos de histéresis ferroeléctricos para muestras cerámicas de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$ , tanto de grano fino como de tamaño 15 de grano aumentado (EGG), que muestran el efecto de la inclusión del defecto puntual bajo diseño consistente en el aumento del campo coercitivo (y por tanto la reducción de la movilidad de las paredes de dominios ferroeléctricos).

FIG. 8 Resonancias radiales piezoeléctricas para muestras cerámicas de 20  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0$  y  $0,02$ , tanto de grano fino como de tamaño de grano aumentado (EGG), que muestran el efecto de la inclusión del defecto puntual bajo diseño consistente en el aumento del factor de calidad mecánica (y por tanto la reducción de pérdidas).

## 25 EJEMPLOS

### **Preparación de muestras cerámicas piezoeléctricas de $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ con $x= 0, 0,02$ y $0,05$**

30 Se sintetizaron polvos nanocristalinos monofásicos de perovskita de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$  mediante la activación mecanoquímica de mezclas estequiométricas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9 % puro),  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99,9 % puro),  $\text{PbO}$

(Merck, 99 % puro),  $\text{TiO}_2$  (anatasa, Cerac, 99 % puro) y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99 % puro) de purzas analíticas con un molino planetario Fritsch modelo Pulverisette 6. En todos los casos, inicialmente se homogeneizaron aproximadamente 10 g de la mezcla de óxidos precursores en un mortero de ágata a mano, y se dispusieron en tarro de carburo de 5 wolframio (WC) de 250 ml con 7 bolas de 2 cm de diámetro y 63 g de masa cada bola de WC para activación a 300 rpm durante 20 h.

Estas condiciones proporcionan polvos totalmente cristalinos monofásicos de perovskita con homogeneidad química a escala nanométrica.

10

Se compactó aproximadamente 1 g de polvo nanocrystalino en pastillas de 12 mm de diámetro por prensado uniaxial, que se sinterizaron posteriormente en un crisol cerrado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dentro de un horno. Se seleccionaron una temperatura de 1100 °C, un tiempo de a esa temperatura de 1 h y velocidades de calentamiento/enfriamiento de  $\pm 3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

15

Nótese que no se producen pérdidas significativas de PbO ni  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en estas condiciones, lo que permite evitar el uso de excesos de precursor inicial o de polvo sacrificable, es decir, tampoco es necesario enterrar las piezas en crudo en polvo durante el tratamiento térmico. Esto es esencial para obtener una composición exacta y el control adecuado de 20 la coexistencia de fases, especialmente importante para el problema afrontado. En este caso, se incluyen defectos puntuales manteniendo el control completo de las características estructurales y microestructurales. Se consiguieron consistentemente valores de densificación superiores al 95 % y microestructuras de grano fino homogéneas con tamaños de grano promedio entre 1,5 y 3  $\mu\text{m}$ .

25

Además, se preparó una muestra cerámica piezoeléctrica de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0,02$  y tamaño de grano aumentado (marcada con EGG en los dibujos) reduciendo el tiempo de activación durante la mecano-síntesis de 20 h hasta 15 h, y aumentando la temperatura durante la sinterización de 1100 hasta 1125 °C.

30

### **Caracterización del material cerámico piezoeléctrico**



Se prepararon muestras para la caracterización de las fases y la microestructura de las cerámicas adelgazando los discos sinterizados retirando la superficie ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ), seguido de su pulido hasta un acabado de espejo. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento térmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h con  $\pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  para eliminar el daño introducido, y para restaurar la coexistencia de fases polimórficas y la configuración de dominios de equilibrio, que se modifican por las tensiones de cizalla implicadas en el pulido.

La estabilidad de la fase de perovskita durante la sinterización se controló por difracción de rayos X (XRD) con un difractómetro en polvo Siemens D500 y radiación de  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Se registraron los patrones entre  $20$  y  $50^\circ$  ( $2\theta$ ) con pasos de  $0,05^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de paso de 5 s. También se llevaron a cabo barridos lentos, de paso  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ) y tiempo de paso de 10 s, entre  $43$  y  $47^\circ$  ( $2\theta$ ) a través del pico de difracción 200 de la fase cúbica de alta temperatura para el análisis de la distorsión ferroeléctrica y la evaluación de los porcentajes de fase en la región de frontera entre fases morfotrópicas.

15

La microestructura se estudió con un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión de campo FEI Nova<sup>TM</sup> NanoSEM 230 equipado con un espectrómetro de rayos X por dispersión de energía Oxford INCA 250 para análisis químico.

20 Se prepararon condensadores cerámicos para las caracterizaciones eléctrica y electromecánica adelgazando discos hasta  $0,5 \text{ mm}$ , pintando electrodos de Ag en las caras principales y sinterizándolos a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La caracterización eléctrica se inició evaluando la conductividad dc total, junto con sus componentes de volumen y de frontera de grano, mediante análisis de espectroscopia de impedancia. Los datos se registraron en condiciones estáticas entre  $250$  y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , a intervalos de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , en la ventana de frecuencia  $20 \text{ Hz} - 1 \text{ MHz}$  con un medidor de LCR de precisión HP4284A. Para el análisis se usó el software comercial Z-view2.

30 En una segunda etapa se caracterizaron la permitividad dieléctrica y los ciclos de histéresis ferroeléctricos. Las dependencias de la temperatura de la permitividad dieléctrica y las pérdidas se midieron entre temperatura ambiente (TA) y  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  con un

medidor de LCR de precisión HP4284A. Las medidas se llevaron a cabo dinámicamente durante un ciclo de calentamiento/enfriamiento con una velocidad de  $\pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  a varias frecuencias entre 100 Hz y 1 MHz. Los ciclos de histéresis ferroeléctricos se registraron a temperatura ambiente bajo ondas sinusales de voltaje de amplitud creciente de hasta 10 kV con una frecuencia de 0,1 Hz, obtenidas mediante la combinación de un sintetizador/generador de función (HP 3325B) y un amplificador de alto voltaje (TREK modelo 10/40), mientras que la carga se midió con un conversor de carga en voltaje construido ex profeso y software para la adquisición y análisis de ciclos .

10 Finalmente, los discos cerámicos se polarizaron para caracterización electromecánica. En concreto, se aplicó un campo de  $4 \text{ kV mm}^{-1}$  a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 min que se mantuvo durante el enfriamiento hasta  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se midió entonces el coeficiente piezoeléctrico longitudinal  $d_{33}$  24 h después de la etapa de polarización con un medidor de tipo Berlincourt. Se obtuvo también el coeficiente piezoeléctrico transversal mediante análisis  
15 complejo de las resonancias radiales piezoeléctricas de los discos mediante el procedimiento iterativo automático descrito en C. Alemany *et al.* J. Phys. D: Appl. Phys. 1995; 28: 945. Este procedimiento proporciona también las deformaciones  $s_{11}^E$  y  $s_{12}^E$  y la permitividad  $\epsilon_{33}^\sigma$  del material polarizado todo en forma compleja y, por tanto, todas las pérdidas mecánicas, eléctricas y electromecánicas.

20

En la Figura 1 se muestran los patrones de XRD para materiales cerámicos de grano fino de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x=0, 0,02$  y  $0,05$ . No se encuentran segundas fases además de la perovskita en las cerámicas con un nivel creciente de sustitución de Mn, indicando la incorporación efectiva de la nueva especie atómica a la estructura.

25

En la Figura 2 se dan patrones con estadística mejorada a través del pico de difracción 200 de la fase cúbica de alta temperatura, junto con su deconvolución usando tres funciones pseudovöigt. Se supone la coexistencia de las fases romboédrica y tetragonal. Los resultados indican claramente que todos los materiales con una cantidad creciente de  
30 Mn están dentro de la región de frontera entre fases morfotrópicas.

De hecho, el porcentaje de fases romboédrica y tetragonal no cambia significativamente

después de la sustitución con  $x= 0,02$ , siendo el único efecto un pequeño desplazamiento de todos los picos hacia ángulos mayores. Esto indica la contracción de la celda, que se esperaba de acuerdo con los radios iónicos de  $\text{Sc}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  con coordinación sextuple, que son  $0,745 \text{ \AA}$  y  $0,58/0,645 \text{ \AA}$  (configuraciones de espín bajo/alto), respectivamente.

5

Sí que se encuentran cambios después de la sustitución con  $x= 0,05$ , que da como resultado un aumento del porcentaje romboédrico, aunque todavía en coexistencia con la fase tetragonal, que muestra también una distorsión tetragonal reducida.

10 En la Figura 3 se muestran imágenes de microscopia electrónica de barrido (MEB) para cerámicas de grano fino de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$ . Se obtiene una microestructura homogénea con un tamaño de grano promedio de  $2,4, 1,7$  y  $2,3 \mu\text{m}$  para  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$ . Por tanto, no se inducen cambios microestructurales significativos por la sustitución de Mn.

15

En la Figura 4 se muestran imágenes de MEB de una muestra cerámica de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0,02$  y tamaño de grano aumentado, junto con su patrón de XRD. No se encuentran segundas fases por XRD, aunque es claramente observable una fase líquida en puntos triples y fronteras de grano por MEB. Esto sugiere  
20 la activación de crecimiento de grano exagerado, y de hecho se obtiene un tamaño de grano promedio de  $9 \mu\text{m}$ .

Los resultados indican claramente la incorporación efectiva de Mn a la perovskita, evitando la segregación de óxidos de manganeso en las fronteras de grano, por los  
25 cambios en la conductividad después de la sustitución de Mn. La Figura 5a muestra los gráficos de Arrhenius para la conductividad total en continuo de muestras de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$ . Todos los materiales muestran un régimen de alta temperatura común caracterizado por una energía de activación de  $1,1-1,2 \text{ eV}$ . Esta cifra es típica de la electromigración de vacantes de oxígeno doblemente  
30 ionizadas móviles ( $\text{V}_\text{O}''$ ), lo que permite suponer que la conductividad iónica domina la respuesta eléctrica por encima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . En este régimen, la sustitución de Mn provoca una reducción característica de la conductividad. Este efecto se asocia a la reducción

parcial de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , y a su asociación con vacantes de oxígeno para formar complejos dipolares que inmovilizan efectivamente los portadores de carga iónica.

En el caso de materiales cerámicos sin sustitución de Mn ( $x=0$ ), la dependencia de la temperatura de la conductividad muestra un cambio característico de pendiente a  $\sim 450$  °C, por debajo del cual la energía de activación aumenta hasta 1,6 eV. Esta temperatura es la de la transición ferroeléctrica, a la que se desarrollan los dominios ferroeléctricos. Suponiendo que las vacantes de oxígeno siguen en los portadores de carga, se sugiere que el aumento de la energía de activación podría estar asociado con la aparición de las paredes de dominio que son un obstáculo para el movimiento de las vacantes de oxígeno.

En el caso de los materiales con sustitución de Mn ( $x=0,02$  y  $0,05$ ), se encuentra un comportamiento muy diferente. Se observa también un cambio de pendiente, pero indicando en este caso una disminución de la energía de activación de hasta 0,65 eV. Esta cifra es más típica de conducción electrónica que de transporte iónico, y se asocia a la conducción de huecos en la banda de valencia, específicamente con un mecanismo de salto electrónico entre  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$  en el sitio B.

Las contribuciones del volumen y de la frontera del grano a la respuesta eléctrica total se aislaron por análisis de espectroscopia de impedancias, lo que permitió confirmar que los efectos de Mn sobre la conductividad eran realmente efectos volumétricos y no de frontera. Los datos se analizaron inicialmente usando el formalismo de módulo eléctrico, que permitió identificar fácilmente dos procesos de relajación de tipo Debye para todos los materiales con contenido creciente de Mn. Esto indica la presencia de dos regiones electroactivas que están asociadas al volumen (proceso de baja frecuencia) y a la frontera del grano (proceso de alta frecuencia). Las contribuciones de las dos regiones se separaron usando un circuito eléctrico equivalente para modelizar los datos experimentales. Se usó una conexión en serie de dos elementos paralelos (RQC) y (RQ) asociados a los componentes volumétricos y de frontera de grano, respectivamente. Los resultados se dan en la Figura 5B. Obsérvese que el proceso electrónico a baja temperatura que se ha asociado con el salto entre las especies  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  en el sitio B de

la perovskita se observa en el componente volumétrico. Esto confirma definitivamente la correcta incorporación de Mn a la perovskita.

En la Figura 5B, se dan también los resultados del material con tamaño de grano 5 aumentado. Se reproducen los rasgos principales de conductividad, indicando que el crecimiento de grano exagerado no da como resultado la segregación de Mn en las fronteras de grano.

La incorporación de Mn al volumen de perovskita viene indicado también por la 10 disminución de la temperatura de transición ferroeléctrica al aumentar la sustitución, evaluada por la posición de la anomalía dieléctrica. Este desplazamiento se ilustra en la Figura 6a, en la que se muestra la dependencia con la temperatura de la permitividad para las tres cerámicas a lo largo de un ciclo completo de calentamiento/enfriamiento de TA hasta 550 °C. La anomalía dieléctrica asociada a la transición se observa a una 15 temperatura de 450, 435 y 420 °C para  $x = 0, 0,02$  y  $0,05$ , respectivamente. También se encuentra una disminución característica de la permitividad dieléctrica a temperatura ambiente y de las pérdidas de la cerámica no polarizada al aumentar el contenido de Mn.

En la Figura 6b, se compara la permitividad del material de grano fino con  $x = 0,02$  con la 20 de una cerámica con tamaño de grano aumentado. Se encuentra que el crecimiento exagerado de grano no modifica la posición de la transición ferroeléctrica, pero sí provoca un aumento de la permitividad, tal que los materiales cerámicos con  $x = 0,02$  y un tamaño de grano de  $9 \mu\text{m}$  tienen una permitividad mayor que el material de grano fino con  $x = 0$ .

25 En la Tabla I se dan la temperatura de Curie ( $T_C$ ), permitividad dieléctrica ( $\epsilon_{33}^\sigma$  sin polarizar) y las pérdidas ( $\text{Tan } \delta$  sin polarizar) para el estado nopolarizado, y todos los parámetros después de la polarización: coeficiente piezoeléctrico longitudinal ( $d_{33}$ ), coeficiente piezoeléctrico transversal ( $d_{31}$ ), módulo de elasticidad longitudinal ( $s_{11}^E$ ) y módulo de elasticidad transversal ( $s_{12}^E$ ) para las muestras cerámicas de grano fino y 30 tamaño de grano aumentado (EGG) de  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con  $x = 0, 0,02$  y  $0,05$ .

Muestras	$\epsilon_{33}^{\sigma}$ ( $x\epsilon_0$ )	Tan $\delta$	$T_c$ ( $^{\circ}C$ )	$d_{33}$ ( $pC$ $N^{-1}$ )	$d_{31}$ ( $pC$ $N^{-1}$ )	$\epsilon_{33}^{\sigma}$ ( $x\epsilon_0$ ) polarizada	$s_{11}^E$ ( $\times 10^{-12}$ $m^2$ $N^{-1}$ )	$s_{12}^E$ ( $\times 10^{-12}$ $m^2$ $N^{-1}$ )
de $Bi_{0,36}$ $Pb_{0,64}$ $Sc_{0,36-x}$ $Mn_x$ $Ti_{0,64}$ $O_3$	sin polarizar	sin polarizar						
x= 0	835	0,095	450	440	- 144+15i	1486-143i	13,8- 0,7i	- 3,6+0,2i
x= 0,02	820	0,055	435	250	-83+i	1153-16i	11,3- 0,1i	-3,4
x= 0,05	730	0,025	420	210	-76+i	935-12i	10,6	-3,0
x= 0,02 EGG	1045	0,050	435	310	-83+3i	978-27i	12,1- 0,1i	-4,0

En la Figura 7 se muestran los ciclos de histéresis ferroeléctricos de muestras cerámicas de grano fino y tamaño de grano aumentado de  $Bi_{0,36}Pb_{0,64}Sc_{0,36-x}Mn_xTi_{0,64}O_3$  con  $x= 0, 0,02$  y  $0,05$ . Obsérvese el aumento característico del campo coercitivo, desde 2,5 hasta  $3,5$   $kV$   $mm^{-1}$ , cuando se introduce un contenido de Mn de  $x= 0,02$ . Esto tiene lugar en dos materiales de tamaño de grano y coexistencia de fases muy similar, así que es una evidencia directa de que la movilidad de pared de dominio se reduce después de la sustitución de Mn.

10 Es sorprendente la fuerte merma de las características ferroeléctricas para el material con  $x= 0,05$  que tiene una polarización residual de  $13$   $\mu C$   $cm^{-2}$ , en comparación con  $36$  y  $40$   $\mu C$   $cm^{-2}$  para aquellos con  $x= 0,02$  y  $0$ . Su carácter inclinado es típico de materiales con gradientes composicionales o de deformación congelados, que podría ser también responsable de la distorsión tetragonal reducida encontrada. Aparte, esto podría explicar  
15 por qué los valores de conductividad apenas cambian de  $x= 0,02$  y  $0,05$ . Se supone por tanto que este material es heterogéneo; lo más probablemente en relación con la sustitución de Mn.

En la Tabla I se dan los valores del coeficiente longitudinal de carga  $d_{33}$  después de polarizar. Hay una disminución continua de  $x$  desde 440 hasta 250 y 210 pC N<sup>-1</sup> para  $x=0$ , 0,02 y 0,05, respectivamente.

- 5 En la Figura 8 se muestran las resonancias radiales piezoeléctricas para los materiales con  $x=0$  y 0,02. Obsérvese el estrechamiento significativo de las resonancias después de la adición de Mn (también observado para  $x=0,05$ , no mostrado), relacionado con un aumento de los factores de calidad mecánica  $Q_s$  y  $Q_p$  de 20 y 45 a 235 y 400.
- 10 En la Tabla I se dan los coeficientes complejos del material obtenidos de los análisis de estas resonancias. Todos los valores de coeficiente piezoeléctrico  $d_{31}$ , deformaciones  $s_{11}^E$  y  $s_{12}^E$  y permitividad  $\epsilon_{33}^\sigma$  disminuyen con  $x$ , junto con todas las pérdidas dieléctricas, mecánicas o electromecánicas, desde valores de 0,096, 0,05 y 0,1 hasta 0,014, 0,009 y 0,01, respectivamente, cuando se sustituye un nivel de Mn de  $x=0,02$ , mientras que la
- 15 microestructura se mantiene constante. En relación con la muestra con tamaño de grano aumentado, se observa un ligero ensanchamiento de la resonancia piezoeléctrica después del crecimiento exagerado de grano para  $x=0,02$ , aunque el factor de calidad mecánica no vuelve a los valores del material no modificado, como no lo hace ninguno de los coeficientes o de las pérdidas.

20

## REIVINDICACIONES

1. Un material cerámico piezoeléctrico **caracterizado porque** presenta
  - 5 - la fórmula general  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , en la que x oscila de  $x= 0,02$  a  $0,05$ ;
  - una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica  $R3m$  y tetragonal  $P4mm$ ; y
  - una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre  $1,5 \mu\text{m}$  y  $9$ 

10  $\mu\text{m}$ .
  
2. El material cerámico de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** presenta una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre  $1,5 \mu\text{m}$  y  $3 \mu\text{m}$ .
 

15
3. El material cerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** tiene la fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$  con x entre  $0,02$  y  $0,03$ .
 

20
4. Un proceso de obtención del material cerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** comprende las siguientes etapas:
  - a) síntesis de un polvo nanocristalino de fórmula  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{0,36-x}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , en la que x oscila de  $0,02$  a  $0,05$ , mediante la activación mecanoquímica de una
 

25 mezcla estequiométrica de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; y
  - b) sinterización al aire del polvo nanocristalino obtenido en la etapa (a) en un intervalo de temperatura entre  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ .
  
5. El proceso de obtención del material cerámico de acuerdo con la
 

30 reivindicación 4, **caracterizado porque** la activación de la etapa (a) se efectúa en un molino planetario de alta energía a  $300 \text{ rpm}$ , durante tiempos en el intervalo entre  $15$  y  $20$  h.



6. Uso del material cerámico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como parte de dispositivos de generación de ultrasonidos o motores ultrasónicos.

FIG. 1

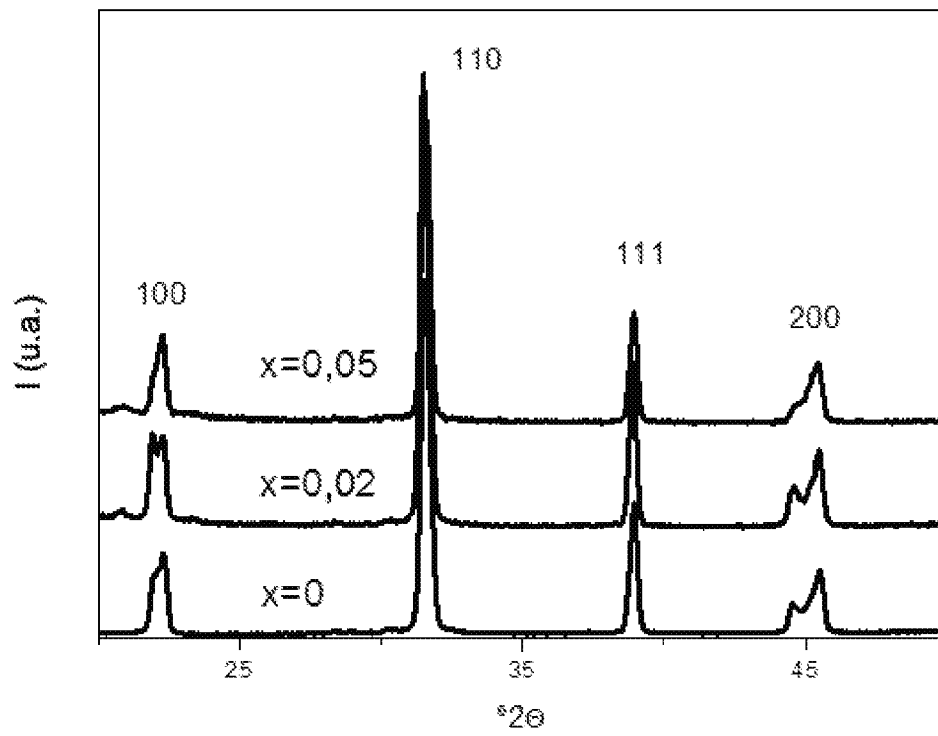


FIG. 2

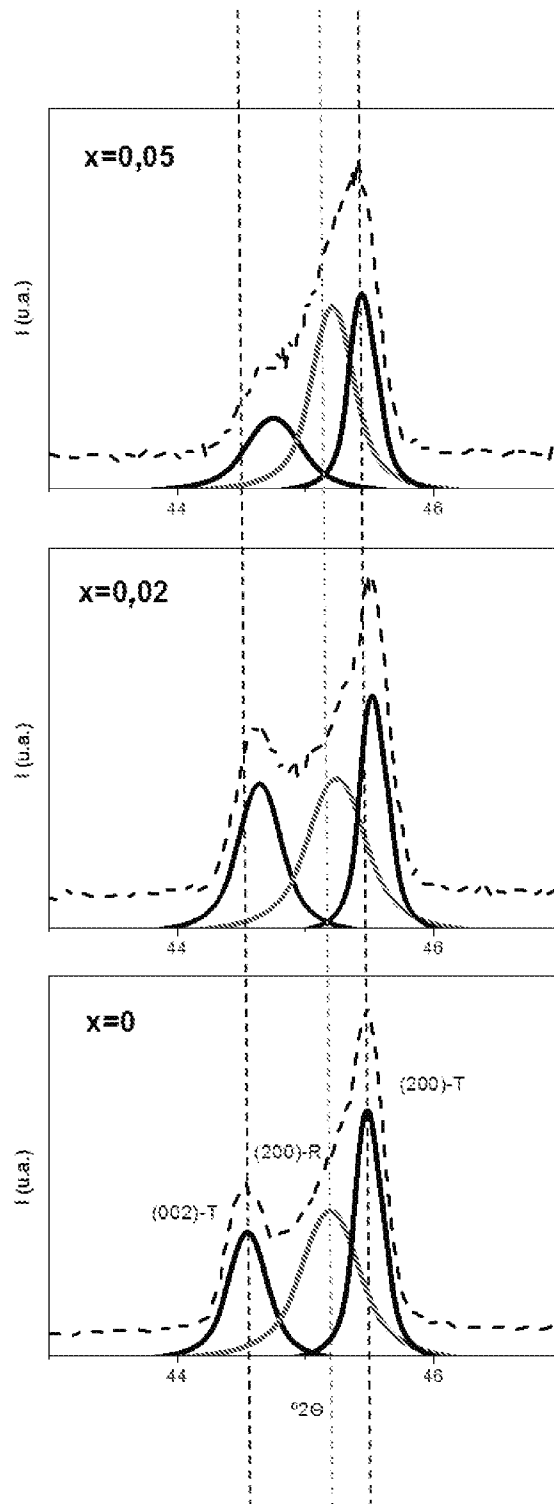


FIG. 3

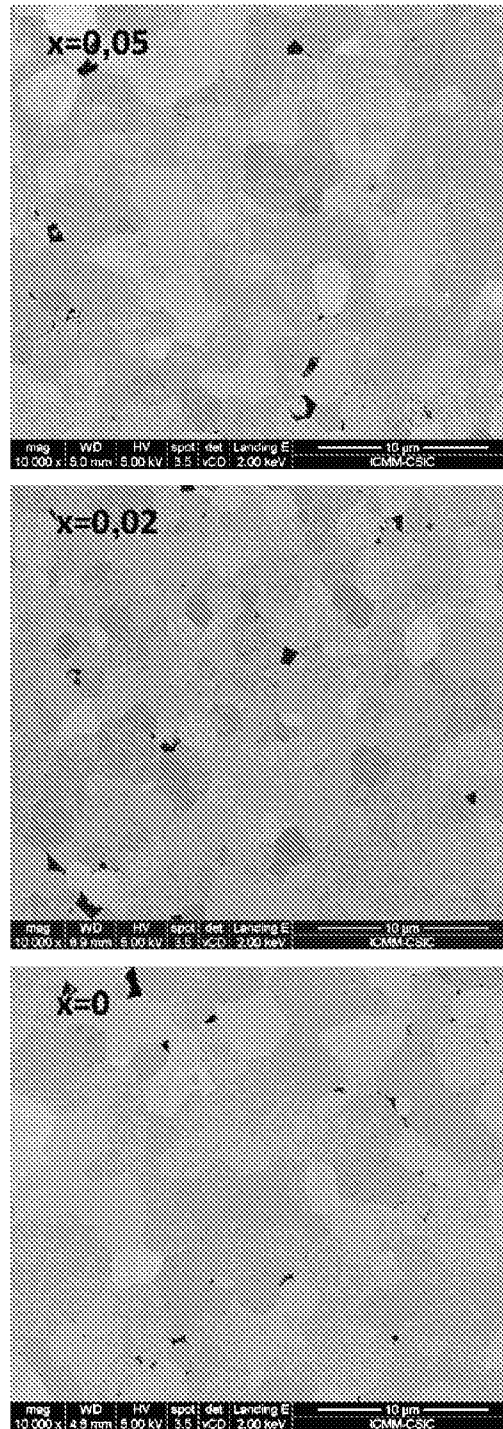
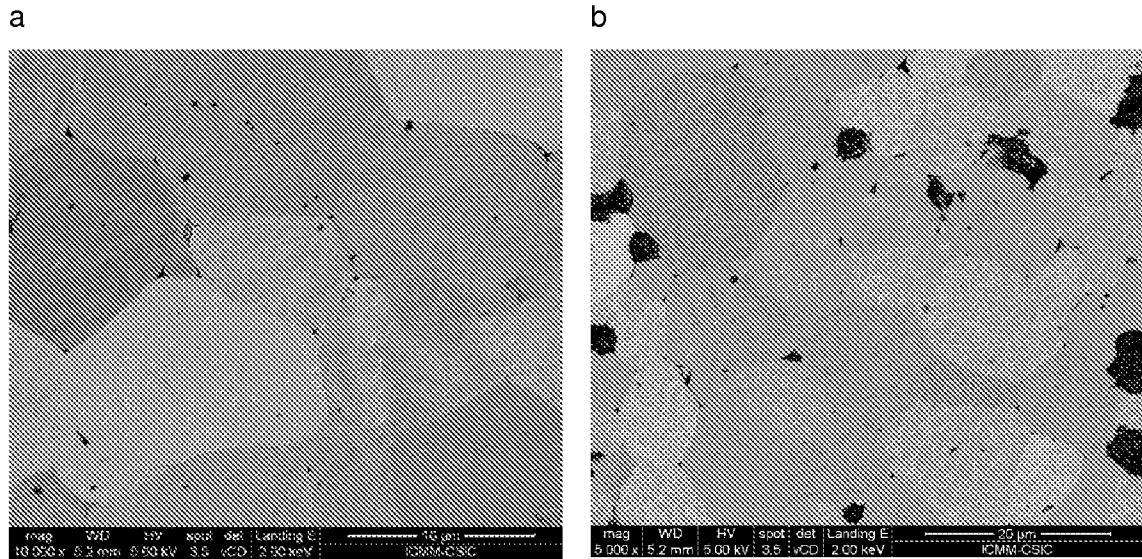


FIG. 4



c

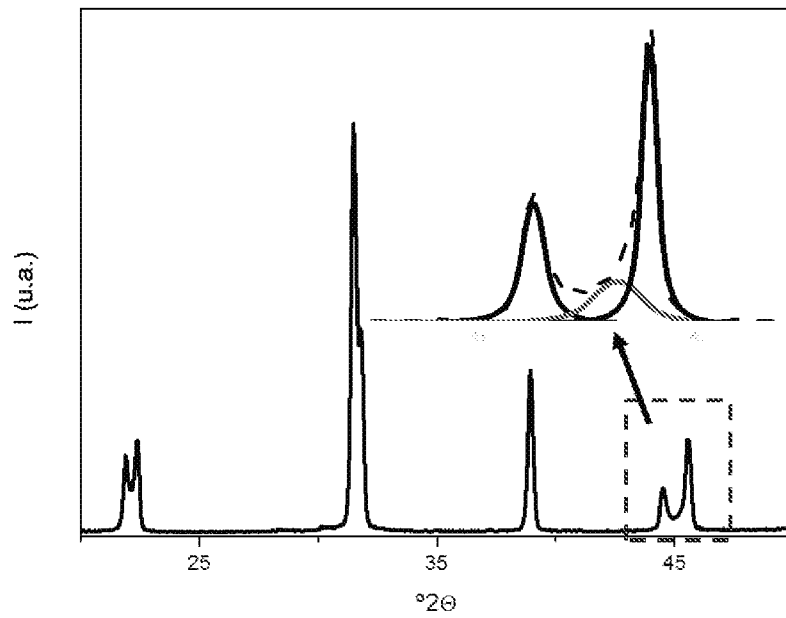


FIG. 5A

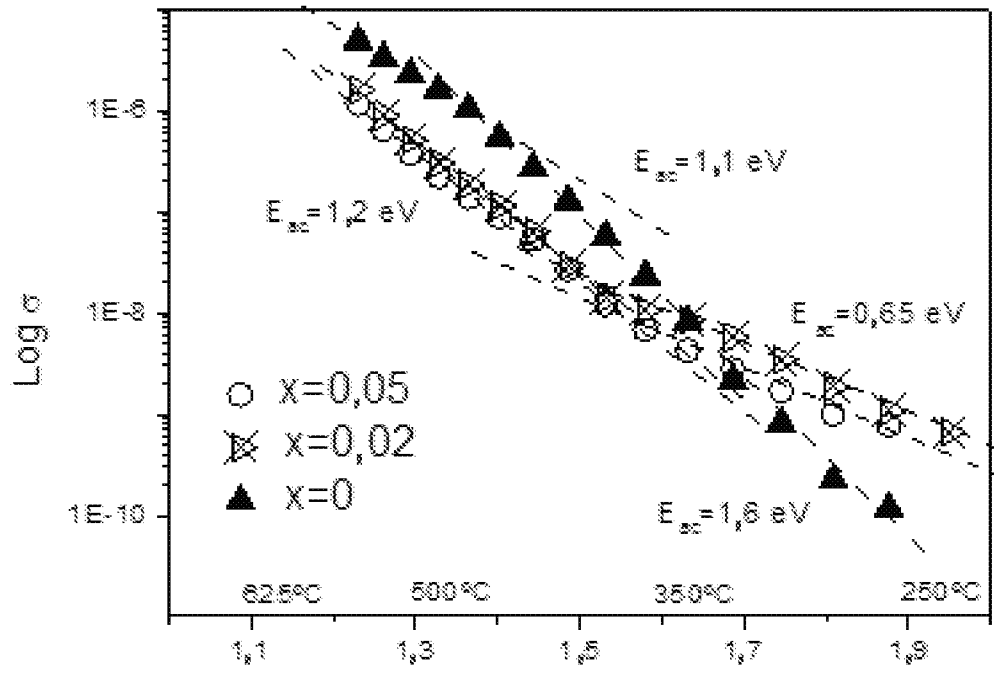


FIG. 5B

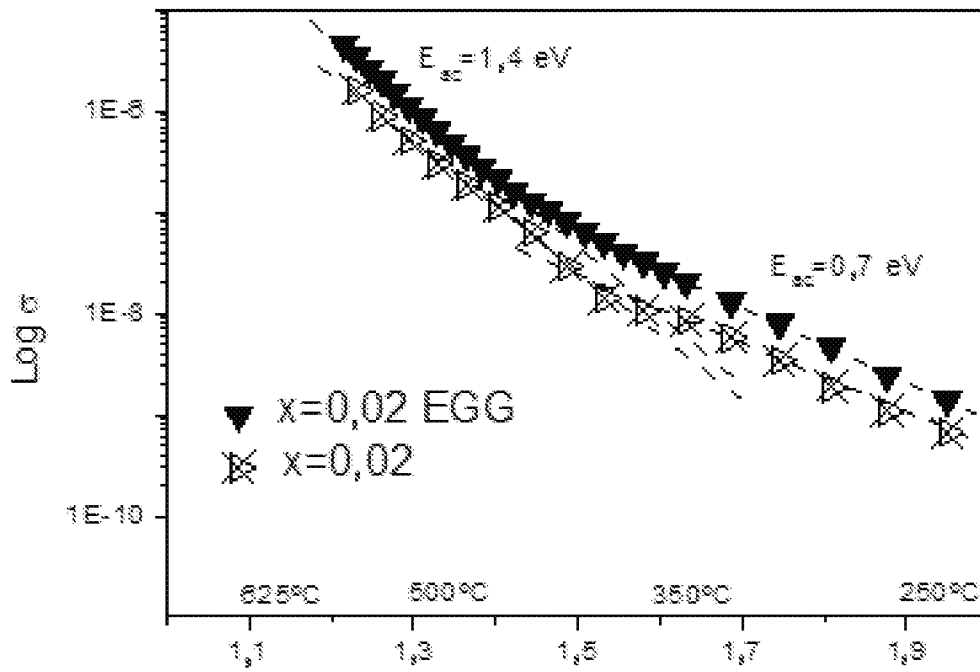


FIG. 5C

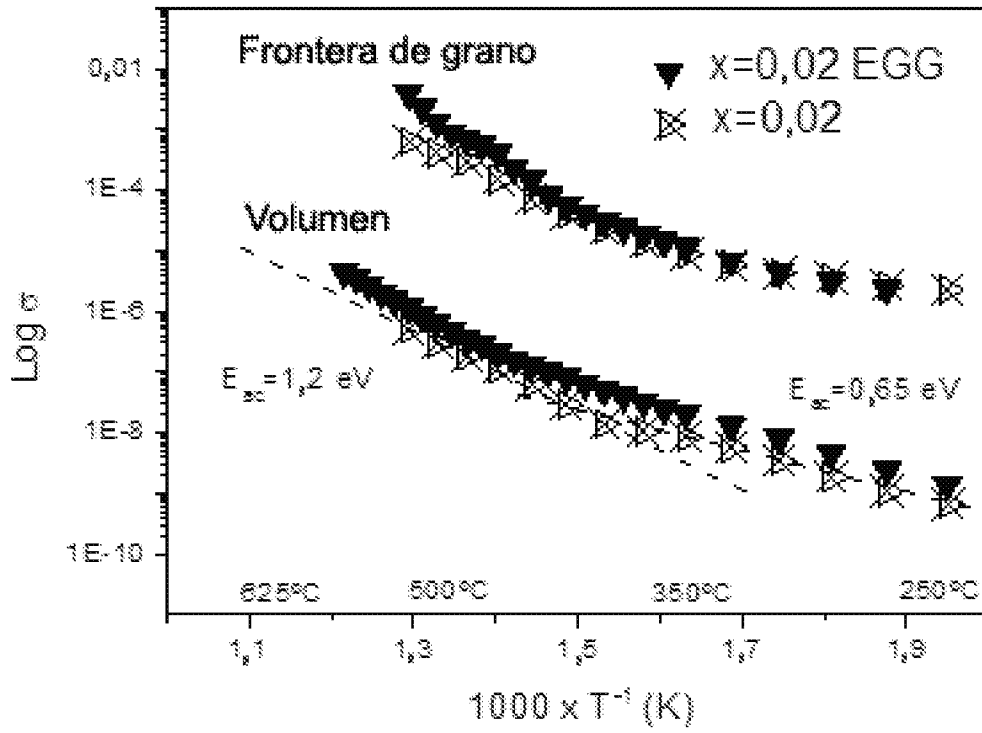
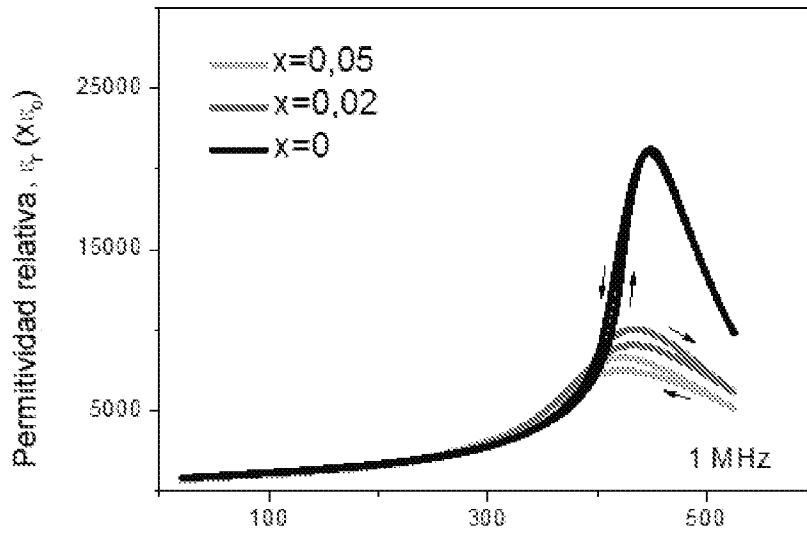




FIG. 6

a



b

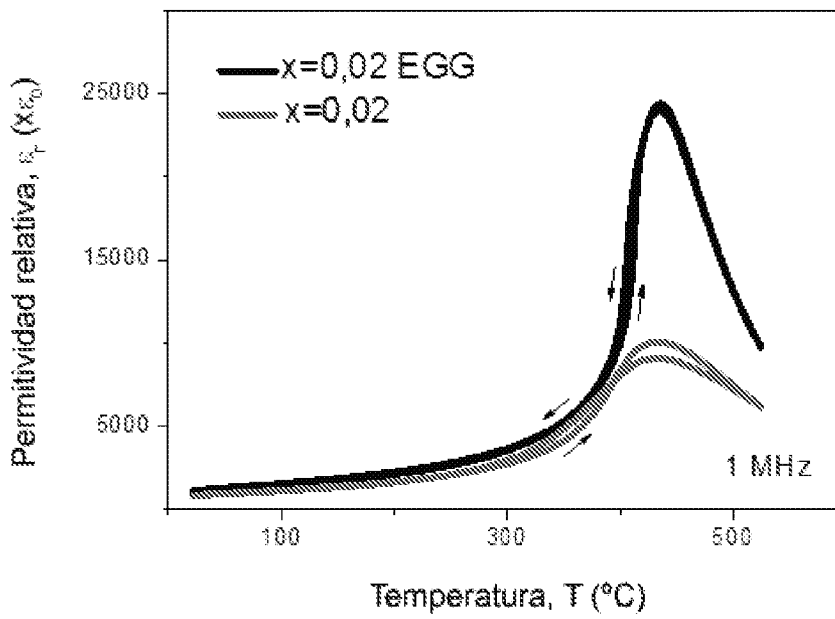


FIG. 7

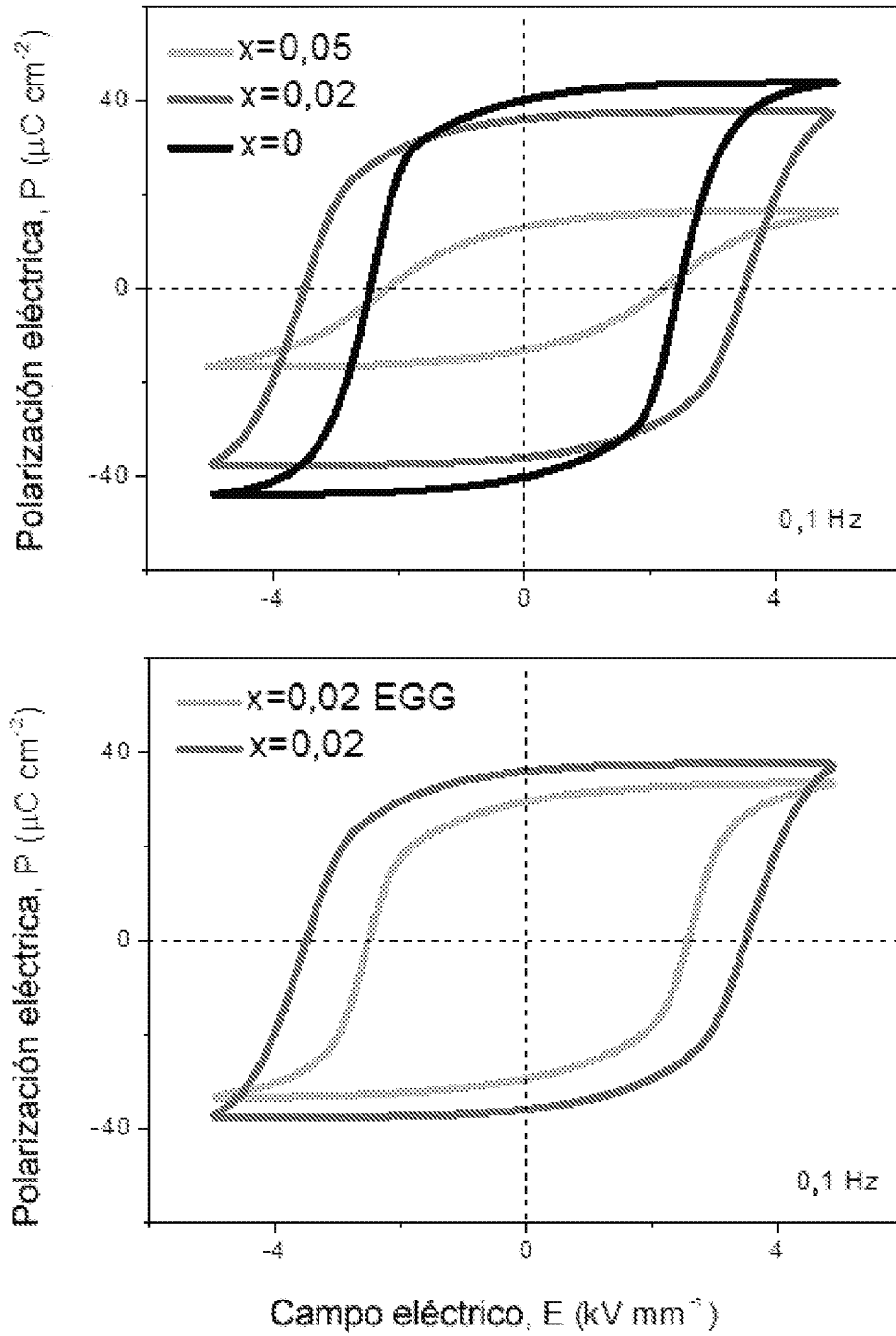
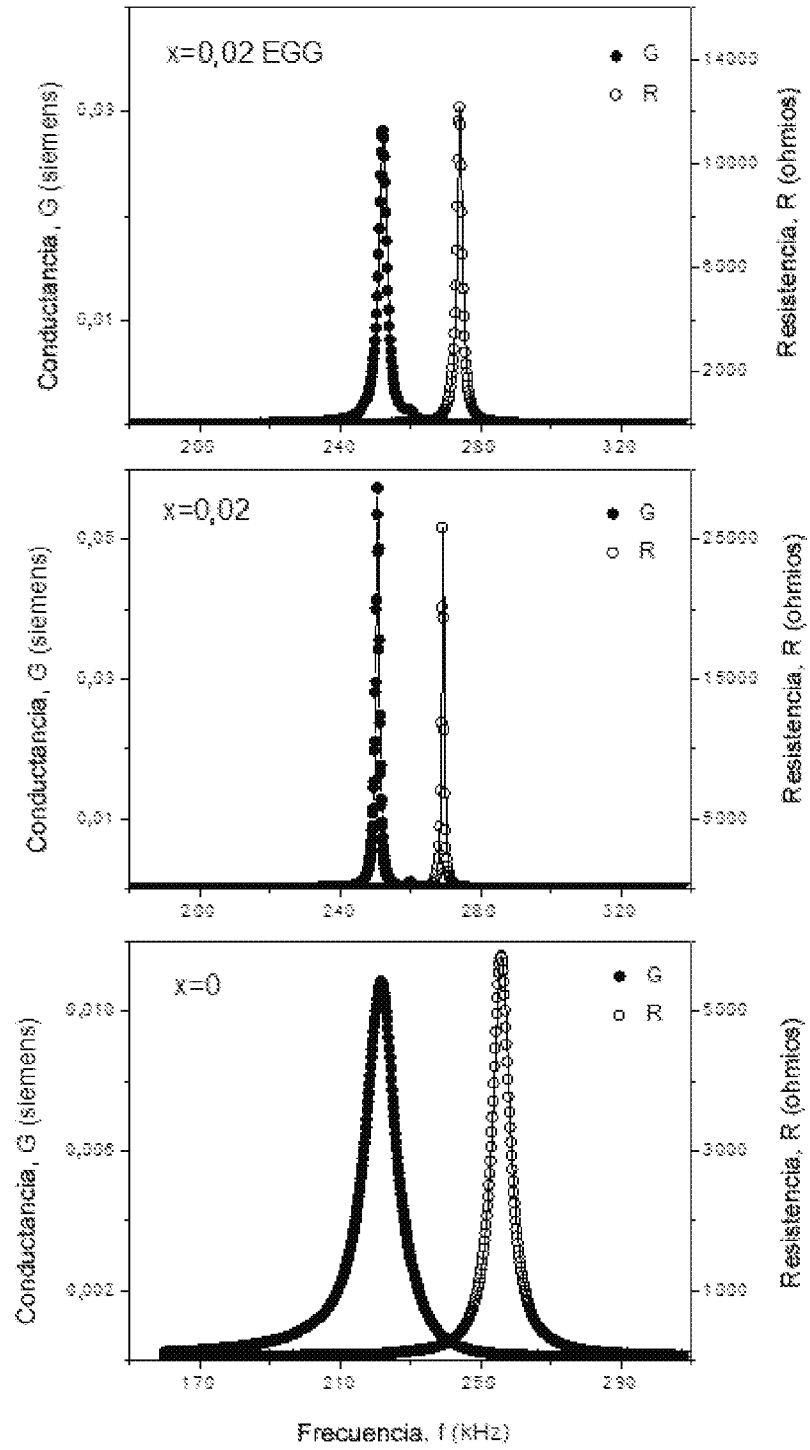


FIG. 8





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201531907

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.12.2015

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L41/187** (2006.01)  
**C04B35/472** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Zhang, S., et al., ELASTIC, PIEZOELECTRIC, AND DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF MODIFIED BISCO3-PBTIO3 CERAMICS, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 01/11/2005, Vol. 52, Páginas 2131 - 2139, ISSN 0885-3010, <DOI: doi:10.1109/TUFFC.2005.1561684>. apartados: "Materials Synthesis"; "Structural Analysis".	1-6
A	US 2003031622 A1 (EITEL RICHARD E et al.) 13/02/2003, Páginas 2 - 3.	1-6
A	Algueró, M., et al., LOW TEMPERATURE PHENOMENA IN FERROIC BIMO3-PBTIO3 (M: MN AND SC), Applied Physics Letters, 20/05/2011, Vol. 98, Páginas 202904 - 202904-3, ISSN 0003-6951, <DOI: doi:10.1063/1.3591176>. Página 1.	1-6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
13.06.2017

Examinador  
M. d. García Poza

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS, NPL, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.06.2017

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-6	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Zhang, S., et al., ELASTIC, PIEZOELECTRIC, AND DIELECTRIC CHARACTERIZATION OF MODIFIED BISCO3-PBTIO3 CERAMICS, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 01/11/2005, Vol. 52, Páginas 2131 - 2139	01.11.2005
D02	US 2003031622 A1 (EITEL RICHARD E et al.)	13.02.2003
D03	Algueró, M., et al., LOW TEMPERATURE PHENOMENA IN FERROIC BIMO3-PBTIO3 (M: MN AND SC), Applied Physics Letters, 20/05/2011, Vol. 98, Páginas 202904 - 202904-3	20.05.2011

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El documento D01 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=64\%$  y  $x=66\%$ ), modificado con manganeso, y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal. No se divulgan datos sobre la microestructura.

El documento D02 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general  $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$  ( $x=64\%$ ), dopado con manganeso, y que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal. No se divulgan datos sobre la microestructura.

El documento D03 divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general  $0,3\text{BiMnO}_3-0,7\text{PbTiO}_3$ , y que presenta una fase única de perovskita tetragonal.

Ninguno de los documentos citados divulga un material cerámico piezoeléctrico que presenta la fórmula general  $\text{Bi}_{0,36}\text{Pb}_{0,64}\text{Sc}_{(0,36-x)}\text{Mn}_x\text{Ti}_{0,64}\text{O}_3$ , que presenta una fase única situada en la frontera entre fases morfotrópicas con estructura perovskita y simetrías romboédrica y tetragonal y una microestructura con un tamaño de grano promedio de entre 1,5 y 9 micrómetros.

La diferencia entre el material divulgado en los documentos citados y el material de la invención, es que los materiales divulgados son una composición sólida de  $\text{BiScO-PbTiO}$  con manganeso. Además, aunque en los documentos citados no se hable de su microestructura, dado que los materiales de partida son diferentes a los materiales de partida del objeto de la invención, no sería esperable que el producto final fuera el mismo.

Por otro lado, no sería obvio para el experto en la materia llegar al mismo material de la invención sin el ejercicio de la actividad inventiva y con razonables expectativas de éxito.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el estado de la técnica, se considera que el material cerámico de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 3, su proceso de obtención, recogido en las reivindicaciones 4 y 5, y su uso, recogido en la reivindicación 6, presentan novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).