

VLIV PODMÍNEK SLINOVÁNÍ NA TEPLOTNÍ ZÁVISLOST REZONANČNÍHO KMITOČTU PIEZOKERAMIKY ZESOUSTAVY $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ S PŘÍDAVKY Cr_2O_3

KAREL NEJEZCHLEB, MIROSLAV BOUDYŠ

Výzkumný ústav elektrotechnické keramiky, 500 64 Hradec Králové, Pospíšilova 281

Došlo 12. 6. 1979

V piezoelektrické keramice $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ dotované Cr_2O_3 jsou v závislosti na celkovém obsahu PbO přítomna zrna ZrO_2 a sloučeniny Pb_2CrO_5 a Pb_5CrO_8 . Částečné odtěkání PbO při výpalu vede ke zvýšení obsahu ZrO_2 a posunu složení pevného roztoku směrem k vyšším obsahům PbTiO_3 . Nadifundování PbO do slinované keramiky se projevuje zvýšením obsahu sloučeniny Pb_5CrO_8 . Přítomnost ZrO_2 a Pb_5CrO_8 neovlivňuje podstatně teplotní závislost rezonančního kmitočtu, která je dána především složením pevného roztoku vzhledem k poloze morfolotropní fázové hranice ve stavovém diagramu PbTiO_3 — PbZrO_3 .

ÚVOD

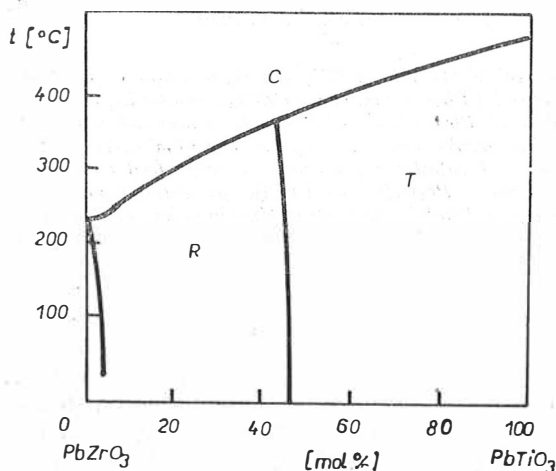
U piezokeramických materiálů na bázi pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ závisí teplotní stabilita rezonančního kmitočtu f_r výrazně na jejich složení [1], [2], [3]. Podle stavového diagramu PbTiO_3 — PbZrO_3 mohou v tomto systému pevných roztoků existovat tři základní fáze (obr. 1). Vysokoteplotní paraelektrická fáze má strukturu kubickou. Za normálních teplot, při obsahu PbZrO_3 vyšším než asi 53 % mol., mají tyto pevné roztoky strukturu romboedrickou. Při nižším obsahu PbZrO_3 byla zjištěna struktura tetragonální. Mezi oběma nízkoteplotními feroelektrickými fázemi probíhá ve stavovém diagramu tzv. morfolotropní fázová hranice (MFH), která se s rostoucí teplotou mírně sklání směrem k vyšším obsahům PbZrO_3 [4]. Vzhledem k tomuto sklonu MFH dochází s rostoucí teplotou pro určitá složení nejenom k fázovému přechodu z feroelektrické do paraelektrické fáze, ale i k přechodu z feroelektrické romboedrické do feroelektrické tetragonální fáze.

Při zvyšování teploty pak nastává v důsledku „měkknutí“ fononového spektra romboedrické fáze pokles f_r s rostoucí teplotou. Po překročení MFH, kdy je stabilní tetragonální fáze, f_r s rostoucí teplotou roste. Při dalším zvyšování teploty a přibližování se ke Curieově teplotě hodnota f_r opět klesá [2], [3]. Existují dvě složení pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, pro něž se při teplotách kolem 20 °C f_r s teplotou nemění. (Teplotní koeficient rezonančního kmitočtu $\text{TK}f_r = 0$.) Jedno z těchto složení se nachází přímo na MFH, druhé je proti němu posunuto do existenční oblasti pevných roztoků s tetragonální strukturou. Pro pevné roztoky mezi těmito dvěma složeními je hodnota $\text{TK}f_r > 0$. Pro ostatní složení pevných roztoků jak s tetragonální, tak i s romboedrickou strukturou jsou hodnoty $\text{TK}f_r$ záporné (obr. 2).

Při dotování pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ s tetragonální strukturou, jejichž složení se nachází v blízkosti MFH, kyslíčnickem chromitým, snižují se kladné hodnoty $\text{TK}f_r$ (obr. 2). Rezonanční kmitočet se pak poměrně málo mění s teplotou, takže tyto dotované materiály je možno využít jako rezonátory frekvenčních filtrů.

Malá teplotní a také časová závislost f_r je vysvětlována Thomannem [5] na základě stabilizace fázového složení těchto materiálů vlivem přísad Cr_2O_3 . Dotu-

jící chróm je totiž koncentrován v intergranulární fázi mezi zrna převládajícího pevného roztoku [6]. Thomann předpokládá, že v intergranulární fázi je zachycen prostorový náboj, který kompenzuje spontánní polarizaci jednotlivých zrn pevného roztoku. Elektrické pole vzniklé v důsledku tohoto náboje potlačuje změny fázového složení se změnami teploty. Důsledkem je zvýšení teplotní stability f_r [5]. Naopak Härdtl [7] předpokládá, že stabilizace f_r je u těchto materiálů dána přítomností defektů vyvolaných rozpuštěním dotujícího prvku v pevném roztoku.

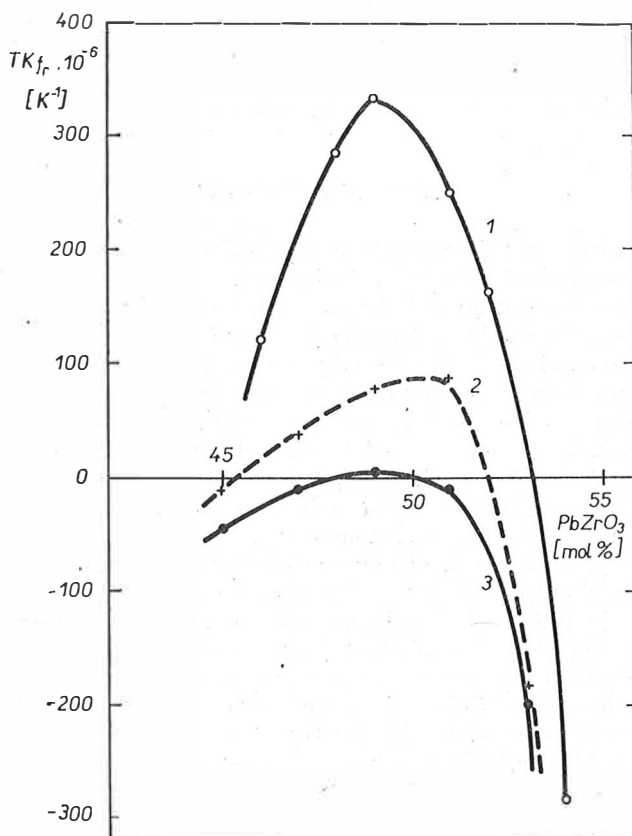


Obr. 1. Stavový diagram systému $\text{PbTiO}_3\text{--PbZrO}_3$; C — kubická fáze, T — tetragonální fáze, R — romboedrická fáze.

V dosud publikovaných pracích o koncentračních závislostech TK/f_r byla uvažován jen stechiometrická složení pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ s určitým přídatkem Cr_2O_3 [1], [2], [3] a nebyly brány v úvahu reakce, k nimž při přípravě těchto materiálů v průběhu slinování za vysokých teplot dochází. Podle Perduijna [8] i naši předcházející práce [6] nastává v tomto systému za vysokých teplot oxidace trojmocného chrómu na šestimocný za vzniku bázeických chromanů Pb_2CrO_5 a Pb_5CrO_8 . Jejich obsah je určen celkovým obsahem PbO ve slinutých vzorcích [6]. Přitom je nutno vzít v úvahu poměrně vysokou tenzi par PbO pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ za vysokých teplot. Jejich výpal je nutno provádět v atmosféře par kysličníku olovnatého. Potřebné koncentrace par PbO je možno dosáhnout podle Jaffeho [4] experimentálně odzkoušenými přídávky výlisků materiálů, u nichž je tenze par PbO vyšší než u slinovaných vzorků. K tomu je možno použít např. výlisků PbZrO_3 [4], [9]. Obsah PbO ve slinutých vzorcích je dán řadou obtížně postižitelných faktorů, např. i vzájemným uložením slinovaných rezonátorů a pomocných výlisků z PbZrO_3 ve slinovacích pouzdrech [4], [9]. U slinovaných rezonátorů může docházet jak k částečnému odtěkání, tak i k nadifundování kysličníku olovnatého.

Z uvedeného textu vyplývá, že skutečné a předpokládané složení těchto materiálů se může navzájem lišit. Cílem tohoto příspěvku je ukázat, jak se změny složení, způsobené nadifundováním nebo odtěkáním PbO během výpalu, projevují v průběhu závislosti f_r na teplotě. To umožňuje najít složení materiálu, které je

vhodné pro praktické využití, u něhož jsou hodnoty TK/f_r málo závislé na obsahu PbO a tím i podmínkách během slinování. Zjištěné závislosti f_r na teplotě jsou interpretovány na základě publikovaných koncentračních závislostí TK/f_r pro stechiometrická složení pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ [1], [2], [3] a poznatků o chování těchto materiálů za vysokých teplot.



Obr. 2. Závislost teplotního koeficientu f_r na složení pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ — 1, nedotovaných; dotovaných 0,25 % hmotn. Cr_2O_3 — 2, dotovaných 0,7 % hmotn. Cr_2O_3 — 3.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Sledované materiály na bázi pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ ($0,45 \leq x \leq 0,55$) jednak nedotovaných, jednak dotovaných 0,25; 0,5 a 0,7 % hmotnostních Cr_2O_3 byly připraveny ze směsi PbO, TiO_2 a ZrO_2 stechiometrického složení a uvedeného přídatku kyslíčnicku chromitého. Postup přípravy je popsán v naší předcházející práci [6]. Slinováním při teplotě 1280 °C po dobu jedné hodiny v atmosféře par PbO [6] byly připraveny kruhové rezonátory o průměru 12 mm, tloušťky 2 mm. Byly sledovány změny hmotnosti výlisků během slinování. Při zvýšení hmotnosti

došlo k difúzi PbO do slinovaných rezonátorů. Naopak snížení hmotnosti během výpalu ukazuje na částečné odtěkání PbO z připravovaných vzorků [6], [9].

Slinuté vzorky byly planparalelně zbrušeny na tloušťku 1 mm a na obroušené plochy byly naneseny stříbrné elektrody. Pokovené vzorky byly polarizovány elektrickým polem intenzity 3 kV/mm při teplotě 100 °C. Za 24 h po polarizaci byl u takto připravených rezonátorů měřen rezonanční kmitočet v teplotním rozmezí -30 až +80 °C. Měření bylo provedeno fázovou metodou [10]. Vzorky při měření byly umístěny v teplotní komůrce vybavené regulací teploty.

Rentgenostrukturní analýza byla provedena na práškových vzorcích na přístroji Kristaloflex 4 firmy Siemens za použití záření K_{α} měděné antikatomy. Měřené hodnoty byly registrovány analogovým způsobem.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Z měření f_r připravených rezonátorů v závislosti na teplotě byly sestaveny závislosti TKf_r na předpokládaném složení pevného roztoku $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ (obr. 2). Hodnoty TKf_r pro teplotu 50 °C byly určeny z hodnot f_r měřených při teplotách 40 a 60 °C. V tomto úzkém teplotním intervalu byly závislosti f_r na teplotě považovány za lineární. Jednotlivé křivky z obr. 2 odpovídají sériím rezonátorů, které byly charakterizovány srovnatelnou změnou hmotností během slinování. U rezonátorů připravených z nedotovaných pevných roztoků se hmotnostní změny při výpalu nacházely v rozmezí -0,1 až +0,4 %. Složení slinutých vzorků pak odpovídá předpokládanému výchozímu složení. Rezonátory, připravené z materiálů dotovaných 0,25 % hmotn. Cr_2O_3 , byly charakterizovány zvýšením hmotnosti během výpalu o 0,8 až 1 %. U rezonátorů z hmot dotovaných 0,7 % hmotn. Cr_2O_3 došlo při výpalu ke zvýšení hmotnosti o 2,0 až 3,0 %. Nadifundování PbO během výpalu do slinovaných vzorků, které je charakterizováno uvedeným zvýšením hmotnosti, je nutné pro vznik pevného roztoku a kompenzaci přídavků Cr_2O_3 ve formě Pb_2CrO_5 . Lze předpokládat, že pevný roztok $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ se i v tomto případě blíží uvažovanému výchozímu složení [6].

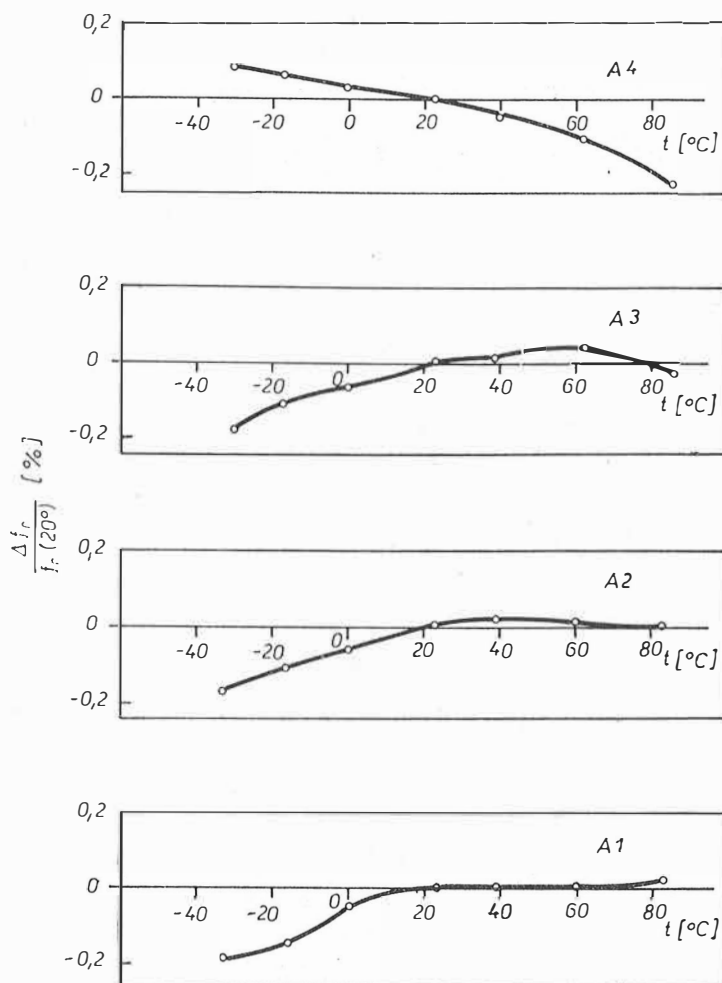
Z obrázku 2 v kombinaci s obr. 1 je patrné podstatné zvýšení teplotní stability f_r rezonátorů z pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ s tetragonální strukturou, jejichž složení se nachází v blízkosti MFH, vlivem dotujícího Cr_2O_3 . Závislosti uvedené na obr. 2 dobře souhlasí s údaji, které pro teplotní stabilitu pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ dotovaných Cr_2O_3 uvádí Uchida [1].

Na obrázku 3 jsou uvedeny relativní teplotní změny f_r rezonátorů výchozího složení $PbTi_{0,51}Zr_{0,49}O_3 + 0,7\%$ hmotn. Cr_2O_3 (vzorky A1, A2, A3, A4). Vzorek A1 je charakterizován zvýšením hmotnosti slinovaného výlišku o 4,2 %, vzorek A2 o 2,3 %, A3 o 0,1 %. U vzorku A4 došlo při výpalu k odtěkání PbO, které je charakterizováno snížením hmotnosti výlišku o 2 %. Části rentgenogramů vzorků A1 a A4 jsou uvedeny na obr. 4. Jsou zachyceny difrakční linie (200) (002), z nichž je patrné, že tyto vzorky mají tetragonální strukturu.

Na obr. 5 jsou uvedeny relativní změny f_r rezonátorů výchozího složení $PbTi_{0,47}Zr_{0,53}O_3$ dotované 0,7 % hmotn. Cr_2O_3 , které jsou charakterizovány změnou hmotnosti při výpalu o +3,0 % (vzorek B1) a 0,1 % (vzorek B2). Části rentgenogramů těchto vzorků jsou uvedeny na obr. 6. Z obr. 3 a 5 je patrné, že u rezonátorů série A se na rozdíl od vzorků B1, B2 závislosti f_r na teplotě poměrně málo mění s obsahem PbO ve slinutých vzorcích.

DISKUSE VÝSLEDKŮ

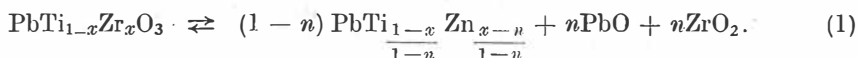
Relativní teplotní změny f_r , které jsou uvedeny na obr. 3 a 5, je možno interpretovat na základě vztahů mezi hodnotou TKf_r a složením pevných roztoků $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$ vzhledem k poloze MFH ve stavovém diagramu $PbTiO_3$ – $PbZrO_3$.



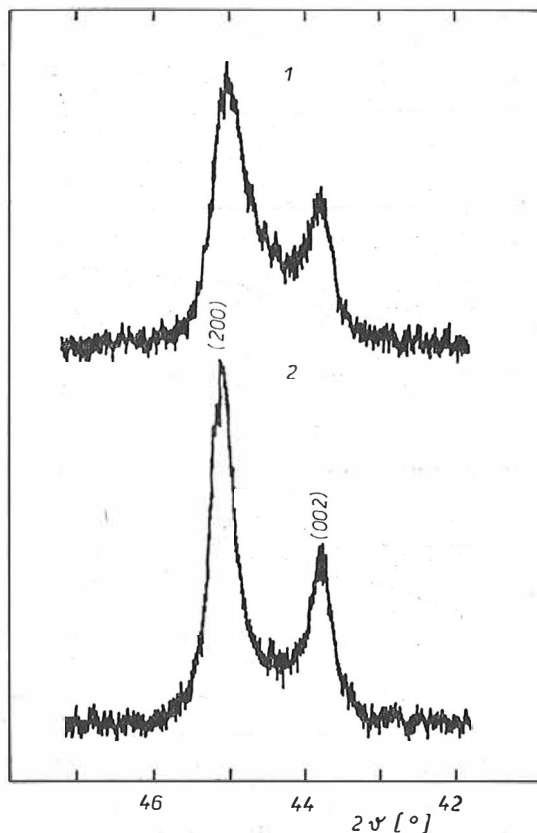
Obr. 3. Relativní teplotní změny f_r rezonátorů A1–A4 výchozího složení $PbTi_{0,51}Zr_{0,49}O_3 + 0,7\%$ hmotn. Cr_2O_3 . Vzorky jsou charakterizovány změnou hmotnosti při výpalu. A1: $+4,2\%$, A2: $+2,3\%$, A3: $+0,1\%$, A4: $-2,0\%$.

Přitom je nutno přihlídnout k možné disociaci těchto pevných roztoků za vysokých teplot. Podle předcházející práce [6] u vzorků A3, A4, B2 obsah PbO nedostačuje na vznik pevného roztoku a kompenzaci dotujícího Cr_2O_3 . Neuvažujeme-li v prvním přiblížení rozpustnost chrómu v pevném roztoku $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$

[6], [11], došlo u těchto vzorků k posunu složení pevného roztoku směrem k vyššímu obsahu PbTiO_3 , což lze vyjádřit rovnicí



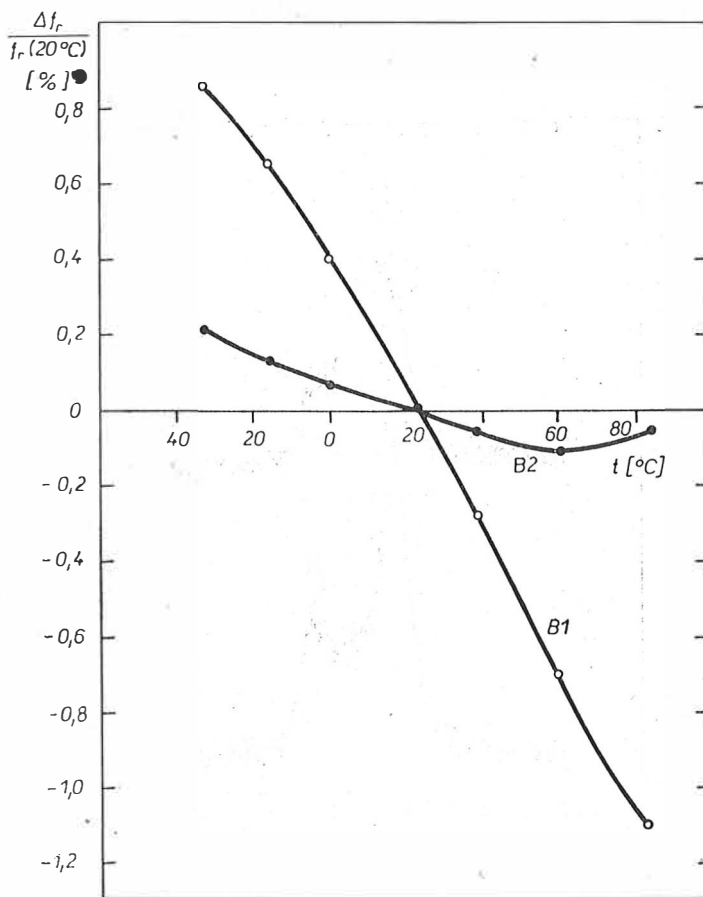
Kyslíčník olovnatý vytváří s Cr_2O_3 v oxidační atmosféře sloučeninu Pb_2CrO_5 , popř. během výpalu částečně těká. Slinuté vzorky pak obsahují zrna ZrO_2 [6].



Obr. 4. Difrakční linie (200), (002) rentgenogramů vzorků A1 — 1, A4 — 2.

Lze předpokládat, že se u vzorku A2 (zvýšení hmotnosti při výpalu o 2,3 %) složení pevného roztoku podstatně neliší od předpokládaného, tj. $\text{PbTi}_{0,51}\text{Zr}_{0,49}\text{O}_3$. Vzorek A3 ve srovnání se vzorkem A2 obsahuje o 3,3 % mol. méně PbO a složení pevného roztoku je za tohoto předpokladu podle rovnice (1) $\text{PbTi}_{0,527}\text{Zr}_{0,47}\text{O}_3$; u vzorku A4 je pak posunuto o dalších 1,7 % mol. směrem k vyššímu obsahu PbTiO_3 . V souladu se závislostmi z obr. 2 se posun složení vzorku A3 ve srovnání se vzorkem A2 neprojevuje v teplotní závislosti f_T . U vzorku A4 je pozorovaný mírný pokles f_T s rostoucí teplotou opět v souladu se závislostmi z obr. 2.

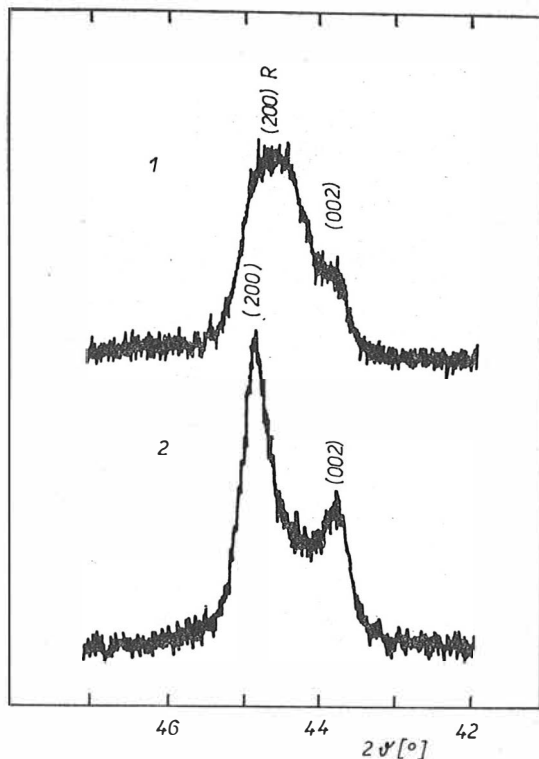
Na obr. 3 jsou rovněž uvedeny relativní teplotní změny f_r u vzorku A1 charakterizovaného zvýšením hmotnosti při slinování o 4,2 %. Tento vzorek obsahuje na rozdíl od vzorků A2 až A4 v intergranulární fázi spolu s Pb_2CrO_5 rovněž bázecký chroman Pb_5CrO_8 [6]. Z uvedených teplotních závislostí f_r vyplývá, že přítomnost sloučeniny Pb_5CrO_8 v připravených rezonátorech podstatně neovlivnila teplotní stabilitu f_r .



Obr. 5. Relativní teplotní změny f_r rezonátorů vzorků B1, B2 výchozího složení $\text{PbTi}_{0,47}\text{Zr}_{0,53}\text{O}_3 + 0,7\%$ hmotn. Cr_2O_3 . Vzorky jsou charakterizovány změnou hmotnosti při výpalu B1: +3,0 %, B2: +0,1 %.

Vzájemné porovnání rentgenogramů z obr. 4 a 6 ukazuje, že u hmoty výchozího složení $\text{PbTi}_{0,47}\text{Zr}_{0,53}\text{O}_3 + 0,7\%$ hmotn. Cr_2O_3 (vzorky B1, B2) se výrazně projevilo snížení obsahu PbO ve struktuře připravených rezonátorů. U vzorku B1 převažuje struktura romboedrická. Vzorek B2 s nižším obsahem PbO má strukturu tetragonální. U rezonátorů A1 až A4, jejichž výchozí složení se ve stavovém diagramu z obr. 1 nachází ve „vzdálenosti“ kolem 3 % mol. od MFH směrem k vyšším

obsahům PbTiO_3 , nedošlo vlivem uvedených změn ve složení ke změně tetragonální struktury pevného roztoku. V důsledku toho se podstatně nezměnila teplotní stabilita f_r . U vzorků B1, B2, pro něž se výchozí složení nachází v těsné blízkosti morfotropní fázové hranice, se rozdíly ve struktuře způsobené snížením obsahu PbO projevily v průběhu závislosti f_r na teplotě. Pozorované zvýšení teplotní stability f_r u vzorku B2 ve srovnání se vzorkem B1 přitom odpovídá vztahům mezi složením pevného roztoku a hodnotami TK/f_r , které jsou zachyceny na obr. 2.



Obr. 6. Difrakční linie (200), (002) rentgenogramů vzorků B1 — 1, B2 — 2 (R — difrakční linie romboedrické fáze).

U piezokeramiky na bázi pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ dotovaných Cr_2O_3 dochází tedy při výpalu vlivem částečného odtěkání nebo nadifundování PbO ke změnám ve složení pevného roztoku, změnám složení intergranulární fáze, v níž je koncentrován dotující chrom a změnám v obsahu zrn ZrO_2 . Uvedené výsledky však ukazují, že průběh závislosti f_r na teplotě je dán především strukturou a složením pevného roztoku vzhledem k poloze MFH ve stavovém diagramu $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ z obr. 1. Teplotní závislost f_r podstatně neovlivňuje eventuelní přítomnost zrn ZrO_2 vlivem snížení obsahu PbO při výpalu. Rovněž změny ve

složení intergranulární fáze — přítomnost sloučeniny Pb_5CrO_8 vedle Pb_2CrO_5 vlivem nadifundování nadměrného množství PbO při slinování se výrazně neprojevují v hodnotách TK_f .

Pro materiály, jejichž složení se ve stavovém diagramu $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ nachází na morfotropní fázové hranici, změny v obsahu PbO ovlivňují fázové složení pevného roztoku a tím i průběh závislosti f_r na teplotě. Pokud v těchto materiálech převládá romboedrická struktura pevného roztoku, rezonanční kmitočet se značně snižuje s teplotou. Při snížení obsahu PbO může u pevného roztoku převládat struktura tetragonální, což je provázáno zvýšením teplotní stability f_r . Pro reprodukovatelnou přípravu teplotně stabilních rezonátorů jsou tedy vhodné materiály, u nichž má pevný roztok tetragonální strukturu a svým složením se nachází ve „vzdálenosti“ 2 až 3 mol. od MFH stavového diagramu z obr. 1. V tomto případě jsou teplotní závislosti f_r velmi málo ovlivňovány změnami ve složení pevného roztoku vyvolanými změnami celkového obsahu PbO v keramice.

ZÁVĚR

Výsledky této práce ukazují, že při přípravě teplotně stabilních peizokeramických rezonátorů na bázi pevných roztoků $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ dotovaných Cr_2O_3 je nutno respektovat skutečné chemické a fázové složení slinutých rezonátorů. Bylo prokázáno, že změnou obsahu PbO během slinování dochází u těchto materiálů ke změně fázového složení a v některých případech i změnám teplotních závislostí f_r . Snížením obsahu PbO se posunuje složení pevného roztoku směrem k vyšším obsahům PbTiO_3 , a tím podle představ o vztahu mezi hodnotami TK_f a polohou MFH ve stavovém diagramu $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ dochází i k odpovídající změně teplotní závislosti f_r . Eventuální přítomnost zrn ZrO_2 vyvolaná částečným snížením obsahu PbO závislosti f_r na teplotě neovlivňuje.

V případě nadifundování většího množství PbO do slinovaných rezonátorů nedochází ke změně ve složení pevného roztoku, ale začíná se vedle Pb_2CrO_5 vylučovat bázecký chroman Pb_5CrO_8 . Hodnoty TK_f se však v tomto případě nemění. Změny hodnot TK_f jsou tedy dány změnami složení základního pevného roztoku.

Vliv změn ve složení pevného roztoku způsobený změnou celkového obsahu PbO na velikost změn TK_f je různý pro různá výchozí složení keramiky. Pro složení v blízkosti morfotropní fázové hranice způsobují změny v obsahu PbO změnu struktury pevného roztoku a tím i značnou změnu v závislosti f_r na teplotě. Pro výchozí složení s tetragonální strukturou ze „vzdálenosti“ kolem 3 % mol. od MFH se naproti tomu změnou obsahu PbO nemění fázové složení pevného roztoku. S tím spojené změny v teplotních závislostech f_r jsou pak značně nižší a tato složení je možno využít pro přípravu teplotně stabilních rezonátorů.

Literatura

- [1] Uchida N., Ikeda T.: Jap. J. Appl. Phys. 6, 1 292 (1967).
- [2] Zeyfang R. R.: Ferroelectrics 14, 743 (1976).
- [3] Boudyš M., Nejezchleb K.: Sborník přednášek 6. konference o keramice pro elektroniku, I. díl, str. 120 ČsVTS, Dům techniky Pardubice 1967.
- [4] Jaffe B., Cook W. R., Jaffe H.: Piezoelectric Ceramic. Academic Press, London and New York 1971.
- [5] Thomann H.: Ferroelectrics 4, 141 (1972).
- [6] Nejezchleb K., Plocek L., Košina S.: Silikáty XX, 215 (1976).

- [7] Härdtl H.: *Ferroelectrics* 12, 9 (1976).
- [8] Perduijn D. J., Verjans H. C.: *Ber. Deut. Keram. Ges.* 52, 227 (1975).
- [9] Okazaki K.: *Technologija keramičeskich dielektrikov*. Ruský překlad. Energija, Moskva 1976.
- [10] Híršl J., Černohlávek D., Stefan O., Čermák F.: *Keramická piezoelektrika*. Tesla VUST, Praha 1970.
- [11] Heywang W.: *Ber. Deut. Keram. Ges.* 47, 674 (1970).

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ РЕЗОНАНСОВОЙ ЧАСТОТЫ ПИЕЗОКЕРАМИКИ ИЗ СИСТЕМЫ $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ С ДОБАВКАМИ Cr_2O_3

Карел Неезхлеб, Мирослав Бодуш

Научно-исследовательский институт электротехнической керамики

Градец Кралове

В работе рассматриваются отношения между температурной зависимостью f_r и химическим и фазовым составами пьезокерамических материалов на базе твердых растворов $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с добавками Cr_2O_3 .

У пьезокерамики из этой системы происходят при обжиге под влиянием улетучивания и диффундирования PbO изменения в составе твердого раствора, измерения в составе интергранулярной фазы, в которой концентрируется добавляемый хром, и изменения содержания зерен ZrO_2 . Результаты показывают, что ход зависимостей f_r от температуры определяется прежде всего фазовым составом твердого раствора в отношении к положению морфотропной фазой границы (МФГ) диаграммы состояния из рис. 1.

Было доказано, что влияние изменений по составу, вызванное изменением общего содержания PbO , на величину изменений температурного коэффициента резонансовой частоты разное для разного исходного состава. Для состава с тетрагональной структурой из „расстояния“ около 3 % мол. от МФГ влияние изменений содержания PbO на структуру твердого раствора (рис. 4), а в результате того даже на температурную зависимость f_r (рис. 3) значительно ниже, чем для состава, имеющегося непосредственно вблизи МФГ (рис. 6, рис. 5). Присутствие Pb_5CrO_8 вместе с Pb_2CrO_5 при диффундировании чрезмерного количества PbO в спекаемые резонаторы (проба А1, рис. 3) не оказывает влияния на температурную зависимость резонансовой частоты.

Рис. 1. Диаграмма фаз системы $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$; С — кубическая фаза, Т — тетрагональная фаза, R — ромбоэдрическая фаза.

Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента f_r от состава твердых растворов $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ — 1, без добавки, с добавкой 0,25 % по весу Cr_2O_3 — 2, с добавкой 0,7 % по весу Cr_2O_3 — 3.

Рис. 3. Относительные температурные изменения f_r резонаторов А1—А4 исходным составом $\text{PbTi}_{0,51}\text{Zr}_{0,49}\text{O}_3 + 0,7\%$ по весу Cr_2O_3 . Для проб характерны изменения массы при обжиге. А1: +4,2 %, А2: +2,3 %, А3: +0,1 %, А4: -2,0 %.

Рис. 4. Дифракционные линии (200), (002) рентгенограмм проб А1 — 1, А4 — 2.

Рис. 5. Относительные температурные изменения f_r резонаторов проб В1, В2 исходным составом $\text{PbTi}_{0,41}\text{Zr}_{0,59}\text{O}_3 + 0,7\%$ по весу Cr_2O_3 . Для проб характерны изменения массы при обжиге. В1: +3,0 %, В2: +0,1 %.

Рис. 6. Дифракционные линии (200), (002) рентгенограмм проб В1 — 1, В2 — 2 (R — дифракционная линия ромбоэдрической фазы).

THE EFFECT OF SINTERING CONDITIONS ON THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF RESONANCE FREQUENCY FOR PIEZOCERAMICS IN THE SYSTEM $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ WITH Cr_2O_3 ADDITIONS

Karel Nejezchleb, Miroslav Boudyš

Research Institute of Electrotechnical Ceramics, Hradec Králové

The discussion is presented of the relations between temperature dependence of f_r and chemical and phase compositions of piezoceramic materials based on solid solutions of $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ doped with Cr_2O_3 .

In piezoceramics of this type firing brings about volatilization or diffusion of PbO and thus changes in the composition of the solid solution, changes in the composition of the intergranular phase in which the doping chromium is concentrated, and changes in the content of ZrO_2 grains. The results indicate that the course of temperature dependence of f_r is given above all by phase composition of the solid solution with respect to the position of the morphotropic phase boundary (MFH) in the phase diagram in Fig. 1.

It has been proved that the effect of changes in composition due to the change in total PbO content on the change of the temperature coefficient of the resonance frequency varies for various initial compositions. For compositions with a tetragonal structure at a „distance“ of about 3 mole % from MFH the effect in the changes of PbO content on the structure of the solid solution (Fig. 4) and thus also on the temperature dependence of f_r (Fig. 3) is much smaller than in the case of compositions arising in close proximity to MFH (Figs. 6 and 5). The presence of Pb_5CrO_8 besides Pb_2CrO_5 when excess PbO has diffused into the sintered resonators (sample A1, Fig. 3) does not influence the temperature dependence of the resonance frequency.

Fig. 1. Phase diagram of the system PbTiO_3 — PbZrO_3 ; C — Cubic phase, T — Tetragonal phase, R — Rhombohedral phase.

Fig. 2. Temperature coefficient f_r vs. the composition of solid solutions $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$; 1 — non-doped, 2 — doped with 0.25% by wt. Cr_2O_3 , 3 — doped with 0.7% by wt. Cr_2O_3 .

Fig. 3. Relative temperature changes f_r of A1—A4 resonators of initial composition $\text{PbTi}_{0.51}\text{Zr}_{0.49}\text{O}_3$ + 0.7 % by wt. Cr_2O_3 . The samples are characterized by the following changes in weight due to firing: A1: +4.2 %, A2: +2.3 %, A3: +0.1 %, A4: -2.0 %.

Fig. 4. Diffraction lines (200), (002) of X-ray diffractograms, samples A1 — 1, A4 — 2.

Fig. 5. Relative temperature changes f_r of resonator samples B1, B2 having the initial composition $\text{PbTi}_{0.47}\text{Zr}_{0.53}\text{O}_3$ + 0.7% by wt. Cr_2O_3 . The samples are characterized by the following changes in weight due to firing: B1: +3.0%, B2: +0.1 %.

Fig. 6. The diffraction lines (200), (002) of X-ray diffraction patterns of samples B1 — 1, B2 — 2 (R — diffraction line of the rhombohedral phase).