

文章编号: 1001-1455(2010)05-0493-06

冲击合成 PZT95/5 的 X 射线电子能谱^{*}

王军霞¹, 杨世源¹, 贺红亮², 王 进¹, 刘雨生², 张福平², 梁晓峰³

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室, 四川 绵阳 621900;

3. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以 Pb_3O_4 、 ZrO_2 和 TiO_2 粉体为原料, 利用柱面冲击波合成了单一的钙钛矿相 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ (即 PZT95/5) 粉体, 用 X 射线衍射 (XRD) 和 X 射线电子能谱 (XPS) 对 PZT 的物相、元素化学态、分子结构和成分含量进行了表征。冲击合成粉体和制备陶瓷的 XPS 结果表明, 除表面存在少量的吸附氧外, 样品中存在 PZT 结构中的 Pb、Zr 和 O, 陶瓷的元素定量计算接近样品的配比。且冲击压缩造成 PZT 中 Zr—O、Pb—O 键的键长降低, 引起冲击合成粉体的 Pb4f、Zr3d 结合能增大。利用固相合成粉体制备陶瓷的 Zr3d XPS 比冲击合成粉体制备陶瓷的 Zr3d XPS 多 2 个峰, 对应于少量游离 ZrO_2 被还原的低价锆离子。

关键词: 固体力学; XPS; 冲击波; PZT95/5; 结合能

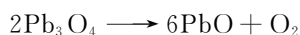
中图分类号: O347.5 **国标学科代码:** 130·15 **文献标志码:** A

1 引言

锆钛酸铅 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (PZT) 是由铁电相 $PbTiO_3$ 和反铁电相 $PbZrO_3$ 组成的二元系固溶体, 当 Zr/Ti 物质的量比为 95/5 时通常简称为 PZT95/5, 为钙钛矿结构。这类陶瓷在常态下为铁电相, 但靠近反铁电相, 当施加一个很小的应力时, 铁电相转变为反铁电相, 发生去极化, 从而释放出束缚电荷, 产生一个较大的脉冲电流或电压, 多年来被用于研究核武器、高功率微波武器和常规武器等储能元件中雷管起爆电源、中子发生器电源等脉冲电源^[1-2]。冲击波技术用于材料科学是近几十年发展起来的一种新方法, 作为材料研究的重要手段, 可提供一般手段所达不到的极端条件: 超高压 (数百吉帕) 和超高温 (数千摄氏度), 能够用于难烧结材料的改性活化^[3]、发现新的高压物相^[4] 和纳米材料的烧结^[5-6] 等研究中。近年来, 冲击波技术用于 PZT95/5 的研究也逐渐呈上升趋势, 如对冲击波作用下 PZT95/5 压电陶瓷的冲击诱导相变和压缩特性等进行的研究^[7-9]。本文中, 采用柱面冲击波作用于多组分氧化物粉体以合成 PZT 粉体, 对回收粉体进行 XRD 和 XPS 测试, 分析合成粉体的物相、元素化学价态和分子结构, 并计算表面粉体的成分含量, 研究冲击作用对粉体结构和元素化学键的影响。

2 实验方法

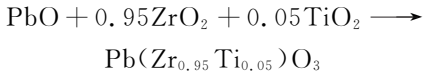
以 Pb_3O_4 、 ZrO_2 和 TiO_2 粉体为原料, 按 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 计量比配料, 混合粉体经球磨混合均匀后装入柱面冲击波滑移爆轰装置进行冲击处理。图 1 为柱面冲击波滑移爆轰装置示意图。混合粉体试样装填于钢质管状容器的柱形空腔内, 硝基甲烷炸药置于管状容器的四周和顶部。利用雷管起爆炸药, 产生的冲击波通过容器壁向内部传播到试样并在试样中产生高温和高压, 大大提高了物质的扩散速度和反应速度, 使氧化物粉体之间发生固相反应合成 PZT95/5 粉体, 其化学反应式如下^[10]



* 收稿日期: 2009-08-07; 修回日期: 2009-11-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(10476023); 中国工程物理研究院科学技术基金项目(2010A0201005); 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地开放基金项目(10zxkf26)

作者简介: 王军霞(1978—), 女, 硕士, 讲师。



爆轰处理后回收样品管,将样品管中心区域粉体取出后在乙醇介质中研磨和超声波分散处理以减少粉体团聚,干燥后进行分析检测。利用日本理学 D/max-RB 型 X 射线粉晶衍射仪进行 XRD 分析,分析粉体物相,采用 Cu 靶,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$; 采用 KARATOS 公司的 XSAM800 型 X 射线电子能谱仪分析元素的化学态、分子结构和粉体表面成分含量,AlK α X 射线为激发源,分析室真空度为 $4 \mu\text{Pa}$,用 C (C1s 结合能 284.8 eV) 作为内标校正荷电效应。

3 结果与讨论

3.1 PZT 粉体的物相分析

对冲击处理回收的样品管中心区域粉体进行 XRD 物相分析,图 2 是冲击回收粉体的 XRD 衍射图。从图中可以看出,在衍射角 2θ 分别为 21.336° 、 30.380° 、 37.556° 、 43.539° 、 48.898° 、 54.061° 、 63.600° 、 67.699° 和 71.802° 处存在衍射峰。通过与标准图谱及已报道的合成 PZT95/5 的 XRD 谱图^[11-12]对比,可以发现经过冲击波的高温高压处理,各原始氧化物原料间发生了化学反应,已经合成了单一的钙钛矿相 PZT 粉体。利用谢乐公式计算 PZT 粉体的衍射峰中垂直于最强峰面(110)的平均晶粒大小 $D_{110} = 30 \text{ nm}$ 。

3.2 粉体的 XPS 分析

为进一步研究在冲击作用下合成的 PZT 样品的原子间化学键特征和各元素的化合态变化,对冲击合成的粉体和采用常规固相合成方法制备的 PZT 粉体进行 X 射线光电子能谱分析。由于配方中 Ti 的比例很小和仪器本身的检测限制,2 种方法制备的粉体都没有检测到 Ti,只有 Pb、Zr 和 O。图 3 为冲击合成粉体和固相合成粉体的 XPS 窄扫描谱图。比较 2 种粉体的各个分图,可以看出两者的谱图形状基本一致,只是各元素的结合能大小略有差别,表 1 给出了 2 种粉体的 XPS 参数,表中 E_b 表示峰值的电子结合能, E_f 表示峰的半高宽。图 3(a)为 2 种粉体的 Pb4f 轨道由于自旋-轨道分裂产生的双峰 Pb4f $_{7/2}$ 和 Pb4f $_{5/2}$,分别对应于 PZT 结构中的 Pb4f $_{7/2}$ 和 Pb4f $_{5/2}$ ^[13]。图 3(b)为 Zr3d 峰的 XPS 谱图,通过计算机拟合后,分为 Zr3d $_{5/2}$ 和 Zr3d $_{3/2}$ 双峰,分别对应于 PZT 结构中的 Zr3d $_{5/2}$ -O 和 Zr3d $_{3/2}$ -O^[14]。从图 3(c)中可以观察到 2 种粉体的 O1s 峰的谱图,经过拟合后分为 2 个峰,说明存在 2 种状态的氧。通过对比 XPS 的标准结合能数据,认为低结合能对应于 Pb(Zr, Ti)O $_3$ 结构中的晶格氧,高结合能对应于样品表面污染而吸附的氧^[15]。由此可以知道混合粉体经冲击处理后合成了 PZT 粉体,这与 XRD 的结果一致。而且从表 1 中还可以发现冲击合成粉体的 Pb4f、Zr3d 结合能都有不同程度的增大,而且各元

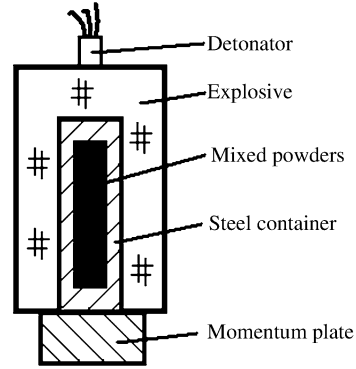


图 1 柱面滑移爆轰装置示意图

Fig. 1 Configuration of the cylindrical shock-wave-loading device

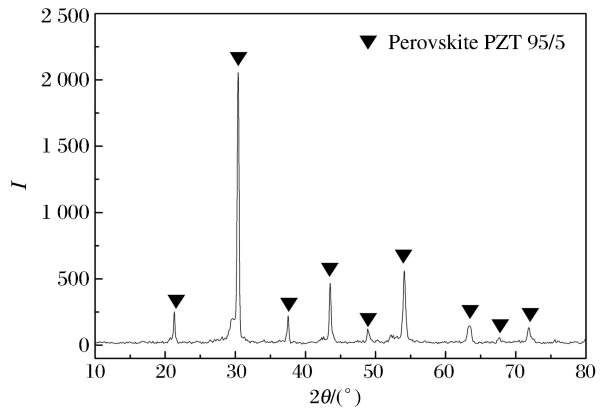


图 2 冲击合成 PZT95/5 粉体的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of PZT95/5 powders synthesized by shock wave

素的半高峰宽值都比固相合成粉体的大,即峰展宽了。这是由于冲击压缩后粉体的晶胞参数和体积都小于固相合成粉体的晶胞参数和体积^[16],即 Zr—O、Pb—O 键的键长降低,导致电子云交叠增加,从而结合能变大^[17]。

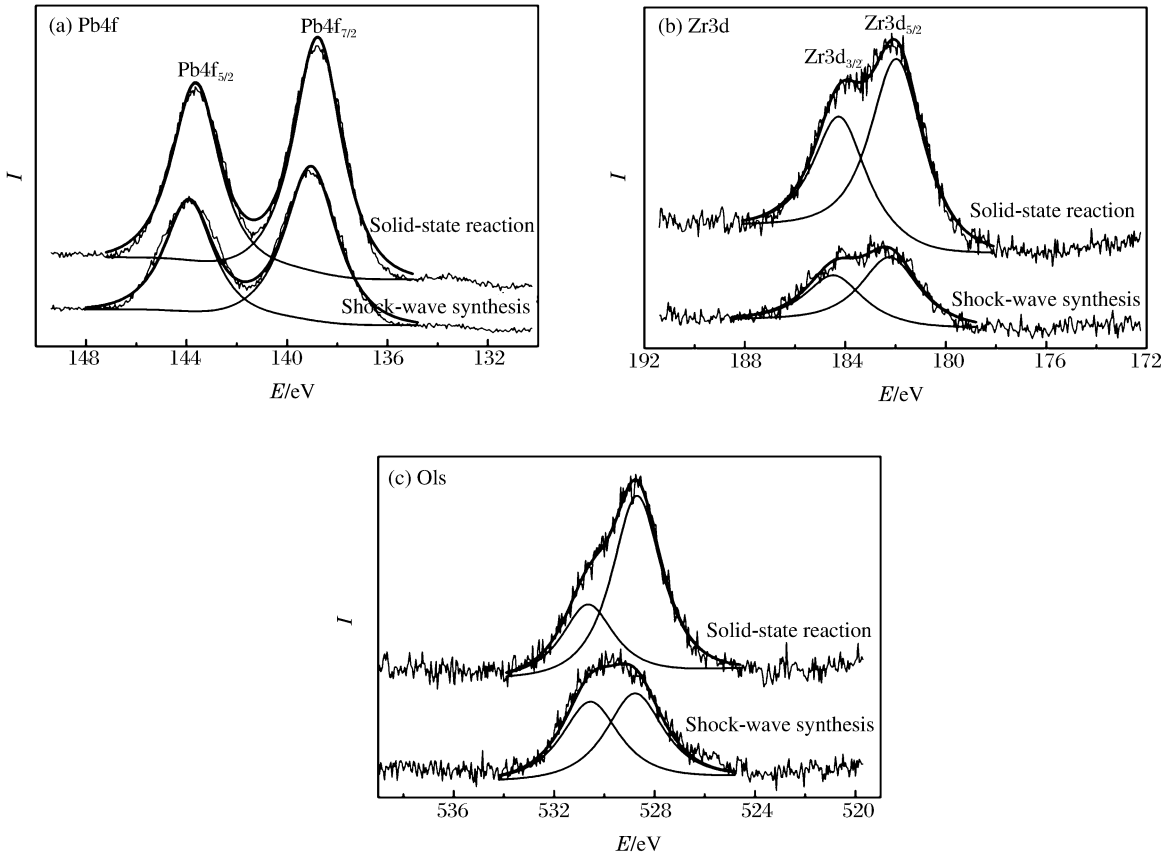


图 3 不同方法制备的 PZT 粉体的 Pb4f、Zr3d 和 O1s XPS 窄扫描谱图

Fig. 3 High resolution XPS spectra with peak fitting of PZT powders prepared by different methods

表 1 PZT 粉体的 XPS 参数

Table 1 XPS parameters of PZT powders

合成方法	参数	Pb4f		Zr3d		O1s	
		Pb4f _{7/2}	Pb4f _{5/2}	Zr3d _{5/2}	Zr3d _{3/2}		
冲击合成	E _b /eV	139.030	143.900	182.214	184.451	528.780	530.554
	E _F /eV	2.4	2.2	2.6	2.5	2.6	2.6
固相合成	E _b /eV	138.762	143.633	181.941	184.235	528.698	530.650
	E _F /eV	2.2	2.2	2.4	2.3	2.2	2.3

3.3 陶瓷的 XPS 分析

将 2 种方法合成的 PZT 粉体等静压成型后,在保护气氛下烧结制备的陶瓷片打磨抛光成 2 mm 厚的薄片,利用 XPS 分析陶瓷表面成分含量和元素的化学价态。同粉体的 XPS 检测结果一样,样品中没有检测到 Ti 元素。图 4 为陶瓷样品的 Pb4f、Zr3d 和 O1s 的 XPS 窄扫描谱图。从图 4(a)、(c)中可以看出,利用 2 种粉体制备的陶瓷的 Pb4f 和 O1s 的 XPS 精细谱谱图形状相同,结合能的数据也基本相同。冲击合成粉体制备陶瓷的 Pb4f_{7/2} 和 Pb4f_{5/2} 结合能分别为 138.691、143.536 eV,固相合成粉体制备的 Pb4f 双峰结合能分别为 138.760、143.603 eV,分别对应于 PZT 结构中的 Pb4f_{7/2} 和 Pb4f_{5/2}。前者的

O1s 的结合能为 528.648、530.415 eV, 后者的 O1s 的结合能为 528.746、530.740 eV, 其中低结合能对应于 PZT 中的晶格氧, 高结合能为由于样品表面污染而吸附的氧。但从图 4(b) 中可以看出, 2 种陶瓷样品的 Zr3d XPS 谱图存在差别。经过计算机拟合冲击合成粉体制备陶瓷的 Zr3d 峰为 Zr3d_{5/2} 和 Zr3d_{3/2} 双峰, 其结合能分别为 181.980、184.205 eV, 对应于 PZT 中的 Zr—O。而固相合成粉体制备的陶瓷 Zr3d 的 XPS 谱图分裂成 4 个独立峰, 按照谱峰面积由大到小对应的结合能依次为 182.200、184.330、180.800、183.191 eV, 这说明存在 2 种形式的 Zr, 其中前 2 个主峰的结合能对应于 PZT 中的 Zr—O, 而谱峰面积较小的 2 个峰为低价 Zr 离子的结合能^[18], 这是由于固相合成的粉体烧结活性比冲击合成的粉体低^[19], 从而烧结温度高, 这样在缺氧气氛的高温烧结时, 锆钛酸铅陶瓷中的少量游离 ZrO₂ 容易被还原成低价的锆离子, 这将影响压电陶瓷的电性能。

对冲击合成粉体制备的陶瓷进行元素定量计算, 采用灵敏度因子法, 各元素的相对灵敏度因子从与仪器配套计算机处理程序中得到, Pb4f、Zr3d 和 O1s 的类因子校正系数分别为 3.85、2.1 和 0.66。计算得到 Pb : Zr : O = 1.29 : 1 : 2.93, 接近样品的配比。

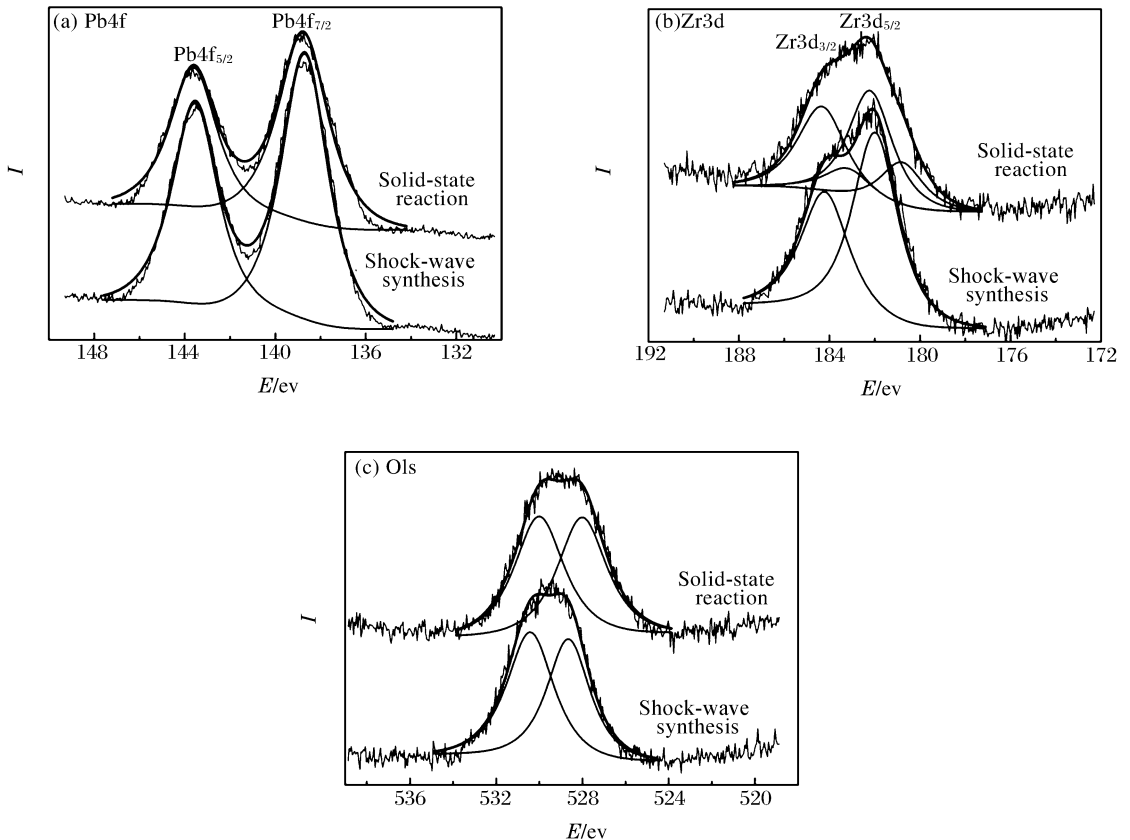


图 4 用不同方法合成粉体制备的 PZT 陶瓷的 Pb4f、Zr3d 和 O1s XPS 窄扫描谱图

Fig. 4 High resolution XPS spectra with peak fitting of PZT ceramics prepared with powders synthesized by different methods

4 结 论

(1) 采用 Pb₃O₄、ZrO₂、TiO₂ 粉体为原料, 利用柱面滑移爆轰冲击波产生的高温高压, 各原始氧化物原料间发生了化学反应, 合成了单一的钙钛矿相 PZT 粉体。

(2) 冲击合成粉体的 XPS 分析表明除粉体表面存在少量的吸附氧外, Pb4f、Zr3d 和 O1s 的结合能分别对应于 PZT 结构中的 Pb、Zr 和 O, 且结合能值与 PZT 的晶体结构相关, 表现出由于冲击压缩造成

PZT中Zr—O、Pb—O键的键长降低,引起冲击合成粉体的Pb4f、Zr3d结合能比固相合成的粉体有一定程度的增大。

(3)冲击合成粉体和固相合成粉体所制备陶瓷的XPS分析表明,Pb4f和O1s谱图基本一致,而固相法制备陶瓷的Zr3d XPS谱图多了2个峰,认为是由于在缺氧气氛的高温烧结时,锆钛酸铅陶瓷中的少量游离ZrO₂被还原成为低价锆离子所导致的。另对冲击合成粉体制备的陶瓷进行了元素定量计算,Pb:Zr:O接近样品的计量配比。

参考文献:

- [1] Yang P, Moore R H, Lockwood S J. Chem-Prep PZT95/5 for neutron generator applications; The effect of pore former type and density on the depoling behavior of chemically prepared PZT 95/5 ceramics[R]. Sandia Report SAND2003-3866, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, 2003.
- [2] 刘高旻,刘雨生,张毅,等. PZT铁电陶瓷及其在脉冲能源中的应用[J]. 材料导报,2006,20(6):75-77;81.
LIU Gao-min, LIU Yu-sheng, ZHANG Yi, et al. PZT ferroelectric ceramic for shock-driven pulsed power supply [J]. Materials Review, 2006,20(6):75-77;81.
- [3] Kuznetsova E M, Reznichenko L A, Razumovskaya O N, et al. Shockwave activation of high-temperature ferroelectric powders[J]. Technical Physics Letters, 2000,26(9):767-770.
- [4] Mattesini M, Almeida J S de, Dubrovinsky L, et al. High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic TiO₂ polymorph[J]. Physical Review B, 2004,70(21):212101-212104.
- [5] Marquis F D S, Mahajan A, Mamalis A G. Shock synthesis and densification of tungsten based heavy alloys[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005,161(1-2):113-120.
- [6] Yoshizawa Y, Kakimoto E, Doke K. Soft magnetic properties in bulk nanocrystalline alloys fabricated by a shock-wave sintering[J]. Materials Science and Engineering A, 2007,449-451:480-484.
- [7] Tuttle B A, Yang P, Gieske J H, et al. Pressure-induced phase transformation of controlled-porosity Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001,84(6):1260-1264.
- [8] 杜金梅,张毅,张福平,等. 冲击波加载下PZT95/5铁电陶瓷的脉冲大电流输出特性[J]. 物理学报,2006,55(5):2584-2589.
DU Jin-mei, ZHANG Yi, ZHANG Fu-ping, et al. Large current out-put of PZT95/5 ferroelectric ceramics under shock loading[J]. Acta Physica Sinica, 2006,55(5):2584-2589.
- [9] 刘高旻,杜金梅,刘雨生,等. PZT95/5铁电陶瓷的冲击压缩 Hugoniot 特性研究[J]. 高压物理学报,2008,22(1):30-34.
LIU Gao-min, DU Jin-mei, LIU Yu-sheng, et al. Shock wave compression of PZT95/5 ferroelectric ceramic[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2008,22(1):30-34.
- [10] 王军霞,杨世源,贺红亮,等. PZT95/5粉体的冲击合成反应机理初探[J]. 高压物理学报,2007,21(3):322-326.
WANG Jun-xia, YANG Shi-yuan, HE Hong-liang, et al. Study on the mechanism of PZT95/5 powder synthesis by shock waves[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2007,21(3):322-326.
- [11] Yang H, Lyashchenko A, Dong X L, et al. Fabrication and properties of the Nb doped Zr-rich lead zirconate titanate ceramics by a heterogenous precipitation method[J]. Ceramics International, 2007,33(3):497-503.
- [12] Zeng T, Dong X L, Mao C L, et al. Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT95/5 ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007,27(4):2025-2029.
- [13] Park C H, Won M S, Oh Y H, et al. An XPS study and electrical properties of Pb_{1.1}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃/PbO/Si (MFIS) structures according to the substrate temperature of the PbO buffer layer[J]. Applied Surface Science, 2005,252(5):1988-1997.
- [14] Kim J N, Shin K S, Kim D H, et al. Changes in chemical behavior of thin film lead zirconate titanate during Ar⁺-ion bombardment using XPS[J]. Applied Surface Science, 2003,206(1-4):119-128.
- [15] Zhang S T, Tan W S, Yuan G L, et al. Fabrication and electrical properties of LaNiO₃/Pb(Zr_{0.61}Ti_{0.39})O₃/LaNiO₃/LaAlO₃ all-perovskite heterostructures[J]. Microelectronic Engineering, 2003,66(1-4):701-707.

- [16] 王军霞, 杨世源, 贺红亮, 等. 冲击波合成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 粉体的结构和特性[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(6): 718-722.
WANG Jun-xia, YANG Shi-yuan, HE Hong-liang, et al. Structure and properties of lead zirconate titanate 95/5 powders synthesized by shock wave technique[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005, 33(6): 718-722.
- [17] 包定华, 吴小清, 张良莹, 等. MOD 制备的 PZT 薄膜的相结构发展和成分分析[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 119-126.
BAO Ding-hua, WU Xiao-qing, ZHANG Liang-ying, et al. Phase structure development and composition analysis of PZT thin films prepared by metallo-organic decomposition[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(1): 119-126.
- [18] Lu C J, Shen H M, Wang Y N, et al. Surface morphology and surface chemical states of epitaxial $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ thin films grown on $\text{SrTiO}_3(100)$ by sputter deposition[J]. Applied Physics A, 1998, 66(4): 445-449.
- [19] 陈丰, 杨世源, 王军霞, 等. 柱面冲击波合成对 PZT95/5 粉体性能及烧结特性的影响[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 827-832.
CHEN Feng, YANG Shi-yuan, WANG Jun-xia, et al. Effects of cylindrical shock synthesis on the PZT95/5 powder and its sintering performance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(5): 827-832.

X-ray photoelectron spectroscopy study on shock-synthesized PZT95/5*

WANG Jun-xia¹, YANG Shi-yuan¹, HE Hong-liang², WANG Jin¹,
LIU Yu-sheng², ZHANG Fu-ping², LIANG Xiao-feng³

- (1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composite and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;
2. National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan, China;
3. Analyzing and Testing Center, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China)

Abstract: By choosing the Pb_3O_4 , ZrO_2 and TiO_2 powders as the raw material, single perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PZT95/5) powders were synthesized with a cylindrical shock wave loading advice. The phase, elementary valence states, molecular structure and composition of PZT95/5 were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The XPS results show that there are the crystal lattices Pb, Zr and O of PZT in the powders and ceramics prepared by shock wave, with the exception of adsorbed oxygen on the sample surface. And the chemical composition of the ceramic samples is near the ideal stoichiometric ratio. In addition, the bond lengths of $\text{Zr}-\text{O}$, $\text{Pb}-\text{O}$ become short under shock compression, which enlarges the binding energy of $\text{Pb}4f$ and $\text{Zr}3d$ in the shock-synthesized powders. The $\text{Zr}3d$ spectra of the ceramics prepared with solid-state-synthesized powders have two peaks more than those of the ceramics prepared with shock-synthesized powders do, which attributes to the lower valence zirconium ion from the reduced ZrO_2 .

Key words: solid mechanics; XPS; shock wave; PZT95/5; binding energy

* Received 7 August 2009; Revised 5 November 2009

Supported by the National Natural Science Foundation of China (10476023)

Corresponding author: WANG Jun-xia, wangjunxia@swust.edu.cn