

# PZT 陶瓷靶材的制备及相成分分析\*

贺麟翔<sup>†</sup> 彭 刚 杨卫明 郑朝丹 于 军 王耘波

(华中科技大学电子科学与技术系 微电子研究所, 武汉 430074)

**摘要:** 采用固相反应法制备了一系列 PZT 陶瓷靶材,并用 XRD 对其进行了相成分分析.结果表明,PbO 的富足可以大大抑制 PbZrO<sub>3</sub> 的分解,还可以抑制焦绿石相的产生,起到稳定钙钛矿相的作用.然而,过量的 PbO 会使材料局部区域的相成分发生波动,故而破坏相成分的一致性.此外,对单块的 PZT 样品进行烧结还会出现陶瓷分层现象,将多块样品放在一起烧结或采用先进的烧结工艺有利于抑制分层.

**关键词:** PZT; 固相反应; 烧结; 钙钛矿相; 焦绿石相

**PACC:** 7780

**中图分类号:** TN304.82

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2007)05-0711-06

## 1 引言

PZT 铁电陶瓷薄膜是一种重要的电子信息功能薄膜,具有优异的铁电、压电、介电及热释电性能,在诸如压电传感器、红外探测器、铁电薄膜存储器中都有着广泛的应用.在用物理方法,如溅射、PLD 制备薄膜的过程中,陶瓷靶材的制备是必不可少的.性能优良、相成分单一的陶瓷靶材无疑会极大地方便后续工艺的研究.传统制备 PZT 陶瓷靶材的方法是固相反应法,这种方法由于其工艺简单、反应效率高而得到了广泛的应用.然而,在用固相反应法制备 PZT 陶瓷的过程中,常常伴随着杂相的出现,如焦绿石相, PbTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, ZrO<sub>2</sub> 等,另外,陶瓷还易出现局部成分波动或分层现象.这些杂相或是成分的波动、变化严重影响了陶瓷靶材的性能.因此,我们根据最新的研究进展,分析了产生各种杂相的原因,并总结了促进相成分单一的有效途径.

## 2 样品制备

由于 Zr, Ti 以及它们的氧化物在高温下具有较低的平衡蒸气压<sup>[1]</sup>,故而难于挥发,而 PbO 在高温下极易挥发,所以我们首先分析了 PbO 的挥发对靶材相成分的影响.在 Zr, Ti 比例不变的条件下,按化学计量比 1 : 0.52 : 0.48 称取高纯 PbO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 粉末,再分别加入过量 0, 5mol%, 10mol%, 15mol% 和 20mol% 的 PbO,混合均匀后球磨 10h,在 800℃ 预烧 2h,再次球磨 10h 后在

25MPa 的压力下压制成形,再将样品放在铺有氧化铝粉的刚玉板上,最后在 1200℃ 烧结 2h.烧结成的圆片状 PZT 陶瓷直径约为 60mm,厚度为 6mm.然后,分析不同 Zr, Ti 比例对相成分的影响,固定 Pb/Zr + Ti = 1.15,改变 Zr, Ti 比例,分别在 Zr, Ti 比为 0.2 : 0.8, 0.35 : 0.65, 0.5 : 0.5, 0.65 : 0.35 和 0.8 : 0.2 的条件下进行预烧和烧结.

## 3 测试结果分析

### 3.1 杂相分析

图 1(a)为 PZT 陶瓷上表面中心区域的 XRD 图谱,图 1(b)为过量 PbO 与 PZT 陶瓷中钙钛矿相含量之间的关系,该含量可根据钙钛矿相、ZrO<sub>2</sub> 相最强 XRD 峰的强度来决定,即

$$X = \frac{I(110)_{\text{pero}}}{I(110)_{\text{pero}} + I(\text{ZrO}_2)} \times 100\% \quad (1)$$

可以看出,在 PbO 的量较低时,材料上表面中含有大量的 ZrO<sub>2</sub> 相,随着 PbO 含量的增加,PZT 趋近于完美的钙钛矿相. ZrO<sub>2</sub> 的产生主要是由于 PbZrO<sub>3</sub> 的分解. PbZrO<sub>3</sub> 与 PbTiO<sub>3</sub> 不同,在 Zr-O 八面体中,Zr-O 轨道杂化程度较弱.因而,PbZrO<sub>3</sub> 在高温下不稳定,有如下反应.



所以,在 PbO 不足的富锆相中,烧结完毕后在陶瓷表面会出现一层白色 ZrO<sub>2</sub> 粉末.由于这是一个可逆过程,所以在烧结过程中提供足够的 PbO 有利于 PbZrO<sub>3</sub> 的稳定,故而抑制了 ZrO<sub>2</sub> 的产生. PbZrO<sub>3</sub>

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:90407023)

<sup>†</sup> 通信作者. Email: hlxworenwei@yahoo.com.cn

2006-11-06 收到,2006-11-21 定稿

的这种高温分解特性使得在富锆 PZT 的烧结过程中,必须提供更多的 PbO 以抑制它的分解.图 2 即是在  $Pb/Zr + Ti = 1.15$  的条件下,改变锆钛比所测得的 5 个样品的 XRD 图谱及钙钛矿相的相对含量.

可见,在 PbO 量固定的条件下,高锆钛比的 PZT 样品更容易发生分解产生  $ZrO_2$ ,而低锆钛比的样品则为纯正的钙钛矿相.对于这种  $PbZrO_3$  的分解,也有一些其他的解释,Medvecky 等人<sup>[2]</sup>认为,  $TiO_2$  会与 PZT 发生反应,取代 PZT 中的  $ZrO_2$ ,使 PZT 向富钛相转变.但我们认为这不是本征的反应,因为在 Pb 过量不是很多的情况下,我们的反应物中也有少量的  $TiO_2$  出现,虽然这些  $TiO_2$  可能是来源于  $PbTi_3O_7$  在高温下的分解.

图 3(a)为陶瓷下表面中心区域的 XRD 图谱,图 3(b)为钙钛矿相含量与  $Pb/Zr + Ti$  比关系,该含量由钙钛矿相和焦绿石相的最强 XRD 峰决定,即

$$X = \frac{I(110)_{\text{pero}}}{I(110)_{\text{pero}} + I(222)_{\text{pyro}}} \times 100\% \quad (2)$$

可以看出,随着铅的含量增多,PZT 陶瓷趋近于完美的钙钛矿相.PZT 中的焦绿石相主要以  $Pb_2Ti_2O_7$  形式出现.虽然 Cattani 等人<sup>[3]</sup>直接称  $PbTi_3O_7$  为焦绿石相,但 Vasant-Kumar 等人<sup>[4]</sup>却认为  $PbTi_3O_7$  不应当被称为焦绿石相,并提出了相关的理由.所以在这里,我们也暂且不将  $PbTi_3O_7$  归为焦绿石相.Aykan<sup>[5]</sup>认为,在  $PbO-TiO_2$  体系中钛的含量较多时,随着温度的升高,将发生下列一系列反应:

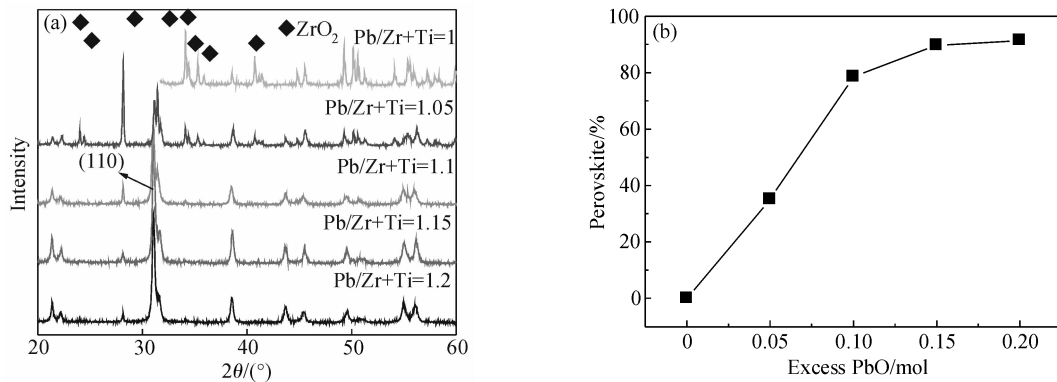
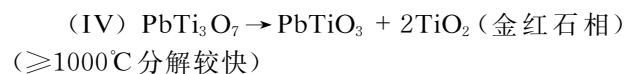
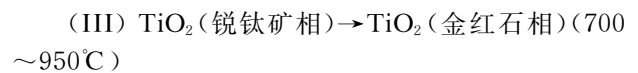
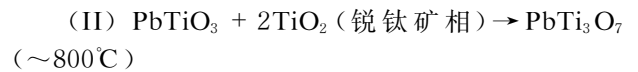
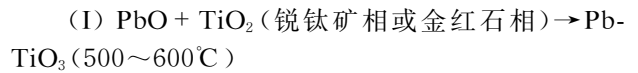


图 1 不同 PbO 含量对 PZT 陶瓷相成分(a)及钙钛矿相含量(b)的影响

Fig.1 Influence of different amounts of PbO on phase composition (a) and content of perovskite phase (b) of PZT ceramics

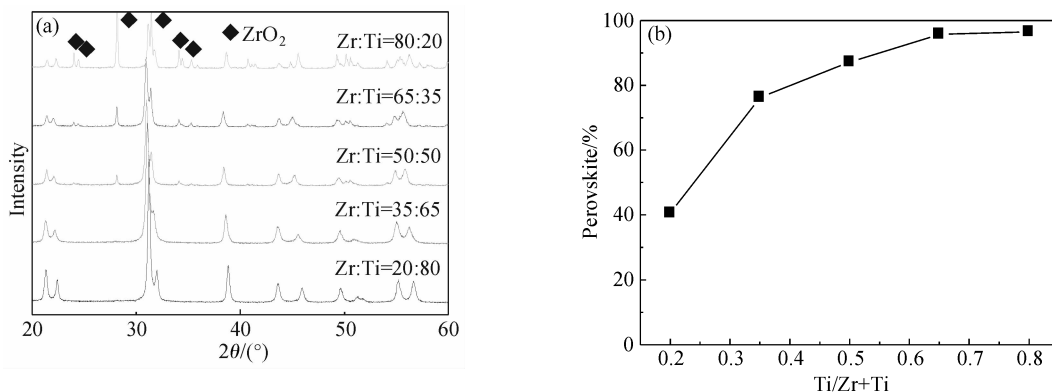


图 2 不同锆钛比对 PZT 陶瓷相成分(a)及钙钛矿相含量(b)的影响

Fig.2 Influence of different Zr/Ti ratios on phase composition (a) and content of perovskite phase (b) of PZT ceramics

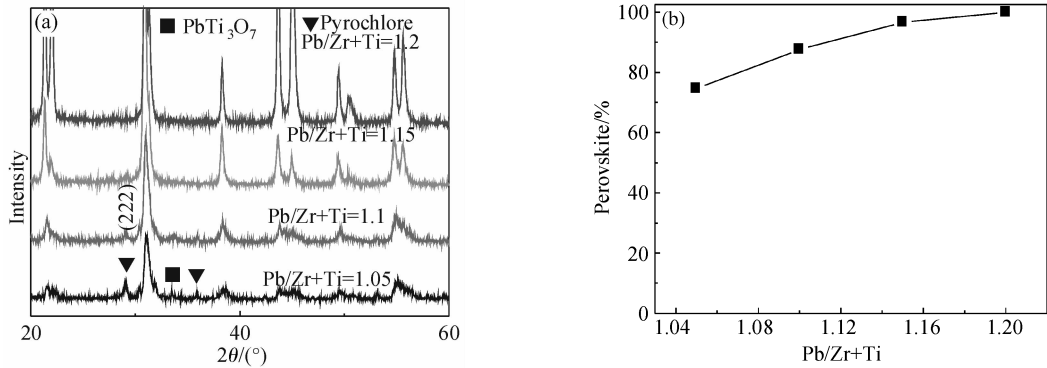


图 3 不同 PbO 含量对 PZT 陶瓷 (a) 相成分及 (b) 钙钛矿相含量的影响

Fig. 3 Influence of different amounts of PbO on phase composition (a) and content of perovskite phase (b) of PZT ceramics

因此,  $PbTi_3O_7$  的产生是由于 PbO 的缺乏直接导致的. 正是由于 PbO 的相对缺乏, 使得  $TiO_2$  的多余成为可能, 并进一步与  $PbTiO_3$  反应形成  $PbTi_3O_7$ , 而陶瓷底部中心区域的低温 (由于没有暴露在外) 则为  $PbTi_3O_7$  的稳定提供了条件. 所幸的是,  $PbTi_3O_7$  的分解不是可逆的, 因为分解产生的是金红石相的  $TiO_2$ , 它不与  $PbTiO_3$  发生反应. 因此, 提高 PbO 的含量, 或提高烧结温度, 或增加保温时间都有利于  $PbTi_3O_7$  的消除. 对于  $Pb_2Ti_2O_7$ , 则同样是由于 PbO 的缺乏导致的. Okada 等人<sup>[6]</sup>发现, 与钙钛矿相比, 焦绿石相缺乏 Pb. 还有人认为, 在 PZT 中焦绿石相可被  $Pb^{4+}$  所稳定<sup>[7]</sup>. 因此我们认为, 在 PbO 缺乏的条件下,  $Pb^{2+}$  将被氧化为  $Pb^{4+}$ , 进而产生了焦绿石相  $Pb_2Ti_2O_7$ . 另外, 有人指出, 钙钛矿相的形成与 PZT 中锆的含量有关. 例如, Polly 等人<sup>[8]</sup>认为反应过程中, PZT 首先晶化为亚稳态的萤石相, 这种萤石相有着不同程度的类似焦绿石相的氧空位有序, 它在进一步受热的过程中将会转变为完整的钙钛矿相, 而富锆的 PZT 有利于萤石相的稳定并且抑制氧空位有序, 所以不利于钙钛矿的形成. 但在我们的实验过程中并没有发现此类现象.

### 3.2 微观相成分波动分析

虽然在原始粉料中加入过量 PbO 可以消除杂相的出现, 但同时也使得陶瓷发生了成分的变化及局部相的波动. 尤其是在准同型相界附近, 成分微量变化就可以导致相的变化. 根据高温条件下的  $PbO-PbTiO_3-PbZrO_3$  的相图<sup>[9]</sup> 可以判断, 过量的 PbO 将会溶掉几乎等摩尔的  $PbTiO_3$  和极少量的  $PbZrO_3$ , 这就使得固相 PZT 的组分向富锆相一方偏移, 引起固相 PZT 的相构成发生变化. 由相图 4 可见, 若原始组分为 1mol PbO, 0.5mol  $ZrO_2$  及

0.5mol  $TiO_2$  (图 4 中 A 点), 则在加入过量 30mol% PbO 后 (对应的为 B 点), 1200°C 高温烧结时钙钛矿相的组分为  $Pb(Zr_{0.6}Ti_{0.4})O_7$  (图 4 中 C 点). 可见, 过量的 PbO 使得固相 PZT 中 Zr 的含量增加 (见图 5), 并使相结构由四方转变成为三方. 至于液相, 则是溶掉大量  $PbTiO_3$  和极少量  $PbZrO_3$  的液相 PbO (图 4 中 D 点), 它们在降温过程中将结晶为富钛四方相. 这种富钛四方 PZT 相与上述富锆菱形相的共存使得局部的相成分发生了波动. 另外, 根据 Kakegawa<sup>[10]</sup> 观点, 由于小晶粒暴露的相对面积较大, 在高温烧结时将首先被过量的 PbO 溶掉, 大晶粒则较难被溶掉. 所以我们认为, 烧结完毕后小晶粒对应的区域应该为高温时的液相区域, 它们在降温过程中晶化为小晶粒. 根据这个前提, 我们用能谱仪 (EDAX) 分别对样品断面处的大晶粒和晶界处的小晶粒进行了成分分析, 结果如图 6 和 7 所示. 由结果可以得出, 大晶粒为富锆的菱形相, 而小晶粒则

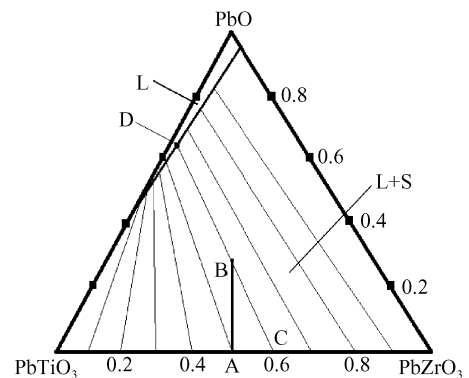


图 4 1200°C 时  $PbO-PbTiO_3-PbZrO_3$  相图<sup>[9]</sup>

Fig. 4 Phase diagram of the system  $PbO-PbTiO_3-PbZrO_3$  at 1200°C

为富钛的四方相. 故而在 PbO 过量的 PZT 陶瓷中局部相的波动事实上是存在的.

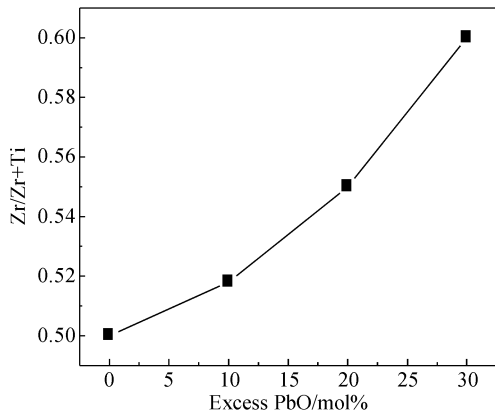


图 5 过量 PbO 引起的固相 PZT 成分变化

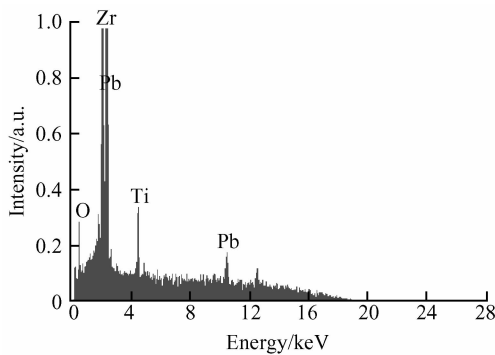
Fig. 5 Compositional change of solid-phase PZT caused by excess PbO

很多方法都可以抑制微观区域相成分的波动现象, 如避免在原始粉料中加入太多的 PbO, 通过掺杂的方法来降低烧结温度<sup>[1]</sup>, 对样品采用气氛烧结等.

### 3.3 宏观相成分变化分析

用传统的固相反应法制备的 PZT 陶瓷很容易出现分层现象, 如图 8 所示.

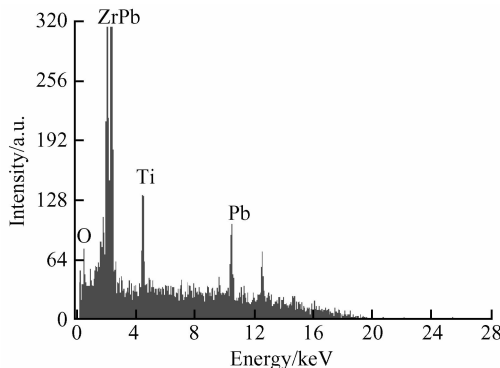
分层实质上为相成分在宏观范围内的突变, 它使得陶瓷相成分不再均匀, 严重影响了陶瓷的性能. 为此, 我们在样品烧结完毕后, 对样品的断面进行了分析. 结果发现, 对于高 Zr, Ti 比的样品, 断面一般分为 3 层(见图 8), 最上层为一层极薄的白色粉末层, 中间为青黄色的致密陶瓷层, 下层则为深红色的致密陶瓷层, 在下表面的中心区域往往还有一层黄白色的物质. 我们认为, 在 PZT 的烧结过程中, 样品的上表面并非是以同样的速率从陶瓷体中排出多余的 PbO. 由于暴露的面积相对较大, 边缘区域的 PbO 蒸发速率较快, 所以, 反应进行后不久样品表面就会出现沿着径向的 PbO 浓度梯度, 这个梯度迫使中心区域的 PbO 在进行蒸发的同时, 不得不沿着径向做放射状的运动, 即系统首先蒸发掉边缘区域的 PbO, 然后再沿着径向运输出体内的 PbO 来维持一定的蒸气压. 在降温过程中, 边缘区域上表面的 PbO 逐渐蒸发耗尽, 未来得及蒸发的中心区域的 PbO 便滞留在了陶瓷体下部, 由此使陶瓷发生了分层现象.



Element	wt%	at%
OK	06.98	40.39
ZrL	16.72	16.98
TiK	05.73	11.08
PbL	70.57	31.55
Matrix	Correction	ZAF

图 6 大晶粒能谱及成分分析

Fig. 6 EDAX and composition analysis of a large grain



Element	wt%	at%
OK	04.85	32.53
ZrL	10.94	12.87
TiK	06.38	14.29
PbL	77.83	40.31
Matrix	Correction	ZAF

图 7 小晶粒能谱及成分分析

Fig. 7 EDAX and composition analysis of a small grain

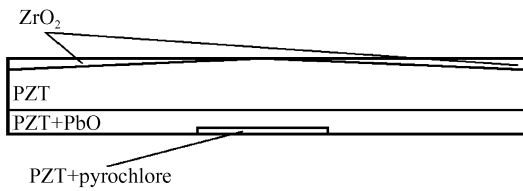


图 8 传统固相烧结 PZT 陶瓷中的分层

Fig. 8 Stratification in PZT ceramics prepared by traditional solid-phase reactive sintering

为了验证上述观点,我们对各层进行了 XRD 分析.发现白色粉末层为  $ZrO_2$ ,该层在边缘区明显变厚,说明边缘区的  $PbO$  耗尽得更为严重.对于低  $Zr, Ti$  比的样品,陶瓷烧成后表面则很少出现此白色粉末.图 9 即为样品  $Pb_{1.15}(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$  在  $1200^\circ C$ 、不同保温时间下烧结后所测得的 XRD 图谱;图 10 为显微镜测试的表面耗尽层厚度与保温时间的关系.可以看出,这一层的厚度与保温时间密切相关. Northrop<sup>[11]</sup>指出,该层的厚度与保温时间的平方根相关,在我们的结果中该关系也基本上成立. 第二层则为所需的铁电钙钛矿相.至于深红色陶瓷层,我们认为被红色  $PbO$  包裹着的钙钛矿层,它是由于反应过程中剩余的或是未来得及蒸发的  $PbO$  凝聚在晶界处造成的.这两层的微结构有着很大的不同(见图 11, 12),前者由直径大约为  $5\mu m$  的晶粒构成,晶界处无偏析,而后者晶粒稍大,晶界处有大量偏析物质存在,可能是未来得及挥发的  $PbO$ .底部中心区域的黄白色致密层则为含有大量  $PbTi_3O_7$  的钙钛矿层,可以根据 3.1 中所述将其消除掉.一般来说,上表面的极薄白色粉末层和下表面的黄白色致密层都很薄,对体 PZT 陶瓷的性能不会有很大影响.

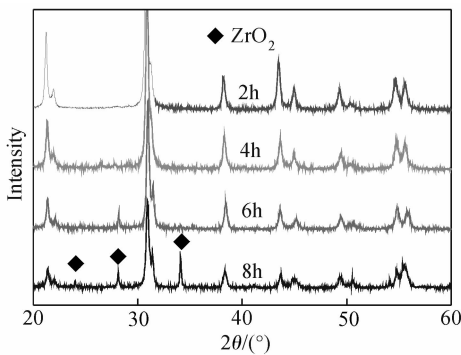


图 9 保温时间对 PZT 陶瓷表面相成分的影响

Fig.9 Influence of sintering time on phase composition of the ceramic surface

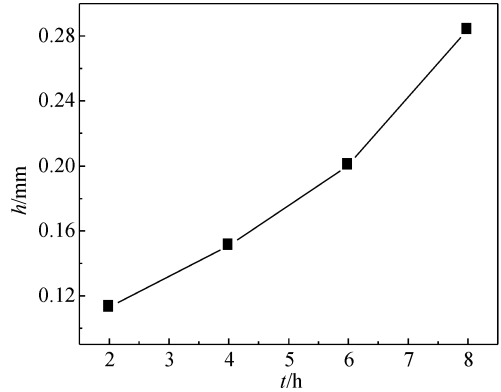


图 10 白色耗尽层厚度与保温时间的关系

Fig.10 Relation between the thickness of the depleted layer and sintering time

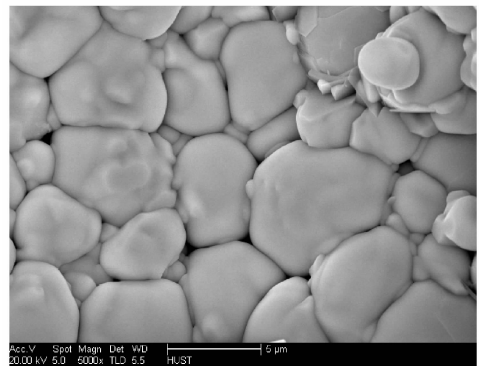


图 11 青黄色陶瓷层 SEM 图片

Fig.11 SEM micrograph of the yellow ceramic layer

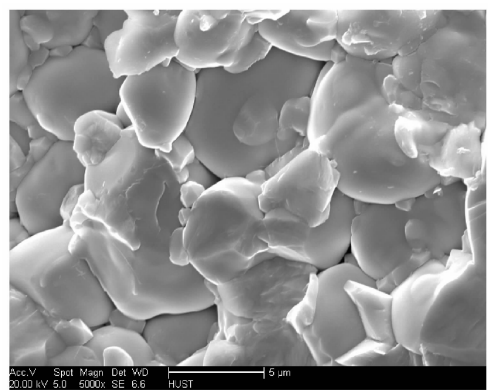


图 12 深红色陶瓷层 SEM 图片

Fig.12 SEM micrograph of the red ceramic layer

PZT 陶瓷分层是由于样品的上、下表面空间不一致性和  $PbO$  的挥发共同引起的.因此,烧结过程中应当尽量密封,以保证炉内一定的  $PbO$  气压.另外,也可以将多块样品堆在一起,中间加上样品粉末,并进行密封烧结.若是单样品烧结则可以采用气

氛烧结或是热压烧结, 这样一方面可以抑制 PbO 的挥发, 另一方面又可以使样品受热均匀, 进而大大抑制分层现象.

## 4 结论

(1) 当样品中 PbO 的含量不足或 Zr, Ti 比较高时, 烧结成的陶瓷上表面将出现一层白色  $ZrO_2$ , 而下表面将出现  $PbTi_3O_7$  和焦绿石相.

(2) 相对于低 Zr, Ti 比的样品, 高 Zr, Ti 比的样品需要更多的 PbO 以克服  $PbZrO_3$  的分解.

(3) 延长保温时间有利于消除  $PbTi_3O_7$ , 但同时也将使表面  $ZrO_2$  层的厚度增大.

(4) 过量 PbO 的存在可以抑制杂相的产生, 尤其是  $ZrO_2$ ,  $PbTi_3O_7$  和焦绿石相. 然而, 过多 PbO 的存在会使得 PZT 陶瓷发生成分的变化以及局部相的波动.

(5) 若采用传统方法对单个样品进行烧结, 则样品很容易发生分层, 保持炉内充足的 PbO 气氛, 多样品密封烧结, 采用先进的烧结工艺都有利于抑制这种现象发生.

## 参考文献

- [1] Wittmer D E, Buchanan R C. Low-temperature densification of lead zirconate-titanate with vanadium pentoxide additive. *J Am Ceram Soc*, 1981, 64(8): 485
- [2] Medvecky L, Kmecova M, Saksal K. Study of  $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$  solid solution formation by interaction of perovskite phases. *J Euro Ceram Soc*, 2007, 27(4): 2031
- [3] Cattani E, Velu G, Jaber B, et al. Structure control of  $Pb(Zr, Ti)O_3$  films using  $PbTiO_3$  buffer layers produced by magnetron sputtering. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(13): 1718
- [4] Vasant-Kumar C V R, Pascual R, Sayer M. Crystallization of sputtered lead zirconate titanate films by rapid thermal processing. *J Appl Phys*, 1991, 71(2): 864
- [5] Aykan K. A novel lead titanate,  $PbTi_3O_7$ . *J Am Ceram Soc*, 1968, 51(10): 577
- [6] Okada A. Electrical properties of lead-zirconate-lead-titanate ferroelectric thin films and their composition analysis by Auger electron spectroscopy. *J Appl Phys*, 1978, 49(8): 4495
- [7] Scott J F. *Ferroelectric memories*. Beijing: Tsinghua University Press, 2004 (in Chinese) [Scott J F. 铁电存储器. 朱劲松, 等译. 北京: 清华大学出版社, 2004]
- [8] Polly A D, Lange F F, Levy C G. Metastability of the fluorite, pyrochlore, and perovskite structures in the  $PbO$ - $ZrO_2$ - $TiO_2$  system. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(4): 873
- [9] Fushimi S, Ikeda T. Phase equilibrium in the system  $PbO$ - $TiO_2$ - $ZrO_2$ . *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(3): 129
- [10] Kakegawa K, Matsunaga O, Kato T, et al. Compositional change and compositional fluctuation in  $Pb(Zr, Ti)O_3$  containing excess PbO. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1071
- [11] Northrop D A. Vaporization of lead zirconate-lead titanate materials. *J Am Ceram Soc*, 1967, 50(9): 441

## Preparation and Phase Analysis of PZT Ceramic Targets\*

He Linxiang<sup>†</sup>, Peng Gang, Yang Weiming, Zheng Chaodan, Yu Jun, and Wang Yunbo

(Department of Electronic Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A series of PZT ceramic targets are prepared by traditional solid-phase reactive sintering, and their phase composition is examined by X-ray diffraction. It is shown that the existence of excess PbO could greatly inhibit the decomposition of  $PbZrO_3$  as well as the formation of pyrochlore, thus stabilizing the perovskite phase. However, excess PbO would make the ceramic composition change locally, thereby degrading the uniformity of the ceramic targets. In addition, one sole ceramic target fabricated by traditional solid-phase sintering tends to be stratified, which could be improved by sintering several samples or adopting advanced sintering technology.

**Key words:** PZT; solid-phase reaction; sintering; perovskite; pyrochlore

**PACC:** 7780

**Article ID:** 0253-4177(2007)05-0711-06

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 90407023)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: hlxworenwei@yahoo.com.cn

Received 6 November 2006, revised manuscript received 21 November 2006