

垂直电场下 BaTiO₃ 单晶的畴变与压痕裂纹的演化 *

赵显武

(北京大学力学与空天技术系, 北京 100871)

褚武扬 乔利杰

(北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083)

摘 要 利用微分干涉相衬显微镜, 在垂直于极化方向的电场下, 对 BaTiO₃ 单晶的畴变过程和单晶上压痕裂纹的变化过程进行了原位观察. 通过对压痕周围和远离压痕区畴变过程的对比, 研究了压痕对其周围畴变的影响. 结果显示, 面内极化试样在垂直于极化方向的面内电场作用下, 原有压痕和压痕裂纹随整个试样经历 90° 畴变后也要发生变化, 变化后其形貌与在新的极化状态下重新压制的压痕相似; 对离面极化试样加面内电场时, 畴变速度先增大后减小, 畴变完成一半时, 速度最大; 而且畴变初始阶段速度呈现大小相间的振荡性.

关键词 BaTiO₃ 单晶, 畴变, 压痕裂纹, 断裂

中图法分类号 TG111.91

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2010)03-0340-06

DOMAIN SWITCHING AND THE CHANGE IN INDENTATION CRACKS FOR BaTiO₃ SINGLE CRYSTAL UNDER THE ELECTRIC FIELD PERPENDICULAR TO THE POLARIZATION

ZHAO Xianwu

Department of Mechanics and Aerospace Engineering, Peking University, Beijing 100871

CHU Wuyang, QIAO Lijie

Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHAO Xianwu, Tel: (010)62757948, E-mail: zhaowx2341@163.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50632010 and 50572006)

Manuscript received 2009-04-07, in revised form 2009-12-14

ABSTRACT As a ferroelectric material, BaTiO₃ single crystal has the domain structure which can be changed by the application of mechanical stress and electric field. Therefore, the fracture behavior of the crystal is closely related with the domain switching. To understand the relationship between the fracture behavior and the domain switching clearly, the change of the indentation cracks and domain switching around the indentation under electric field perpendicular to the polarization of the samples were investigated through in situ observations by a differential interference contrast microscopy. The results show that for in-plane polarized sample, after completion of domain switching under the in-plane electric field perpendicular to the polarization of the crystal, the indentation cracks and the domains around the indentation are the same as the new indentation on the sample with new polarization state. In the case of applying in-plane electric field on the anti-plane polarized sample, the speed of the domain switching increases in the initial stage and decreases in the end stage, it has the maximum value as half of the domain switching completed. And the speed fluctuates in the first stage.

KEY WORDS BaTiO₃ single crystal, domain switching, indentation crack, fracture

由于特殊的晶体结构、良好的光折变性、较高的自泵

浦相位共轭反射率和二波混频效率, BaTiO₃ 单晶作为膜基材料、光折变材料和信息存储材料在元器件制作和科学研究领域有着广泛的应用. BaTiO₃ 单晶的断裂韧性很低, 在较低的应力下就容易断裂而导致元器件的失效^[1,2], 因而研究其断裂行为是十分必要的. BaTiO₃ 晶体在 5—120 °C 温度范围内为四方相 (*P*4mm), 其自发极化方向沿

* 国家自然科学基金项目 50632010 和 50572006 资助

收到初稿日期: 2009-04-07, 收到修改稿日期: 2009-12-14

作者简介: 赵显武, 男, 蒙古族, 1967 年生, 讲师

DOI:10.3724/SP.J.1037.2009.00210

四重轴 (c 轴), 晶体中电畴在应力和电场作用下极化方向可能发生 90° 和 180° 的转变, 这种转变分别称为 90° 畴变和 180° 畴变. 如果相邻电畴极化方向互相垂直, 则畴界称为 90° 畴界, 此时畴界与两边电畴夹角为 45° ; 如果相邻电畴极化方向互相平行 (方向相反), 则畴界称为 180° 畴界, 此时畴界平行于两边电畴. 因为铁电材料的电畴结构在应力场和电场中可能发生变化^[3-7], 所以 BaTiO₃ 晶体的断裂行为也与其畴变紧密相关. Vickers 压痕裂纹是研究脆性材料断裂行为的有效手段, 已有许多人以此对 BaTiO₃ 单晶进行了研究^[8-14]. Busche 和 Hsia^[10] 指出, 在压痕顶端附近存在许多畴界, 但这些畴界处并不存在裂纹; 极化方向转向拉应力方向的 90° 畴变使拉应力变小从而抑制了裂纹的扩展; 对于离面极化 (电畴极化方向垂直于试样表面) 的 BaTiO₃ 单晶, 压痕裂纹把压痕周围分成四个畴变区, 这四个畴变区在 45° 方向上相交, 相邻两个畴变区的结构错配使裂纹在该处容易产生和扩展. Fang 和 Yang^[11] 认为, 对于面内极化试样 (极化方向平行于试样表面), 在两个畴变区的交界处或者是在已畴变区和未畴变区的交界处容易产生裂纹. 虽然对裂纹的形状、类型和压痕周围的畴分布已有了清晰的认识^[8], 但对电场作用下压痕周围的畴变和裂纹的变化还没有较为系统的研究. 由于铁电材料经常在电场中工作, 其断裂规律也总是与电场和电畴有关, 因此, 了解其压痕裂纹在电场下的变化规律是十分必要的. 本文报道了 BaTiO₃ 单晶在与极化方向垂直的电场作用下裂纹的演化和压痕周围的畴变; 此外, 由于压痕周围的畴变与电场和压痕应力场有关, 作为参照, 本文还对恒电场下远离压痕区域的畴变进行了研究.

1 实验方法

BaTiO₃ 单晶试样的尺寸为 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, 把 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ (100) 面抛光并压制 Vickers 压痕作为观察面, 压痕载荷为 0.98 N , 保持时间为 20 s . 用微分干涉相衬法 (DIC) 观察压痕裂纹的表面形貌, 用正交偏振光观察试样的电畴分布 (在正交偏振光下, 不同电畴会因为不同的旋光性而呈现不同的亮度). 图 1a 是典型极化方向沿 $[001]$ 方向的面内极化试样上的压痕形貌, 图 1b 是其剖面 (沿 xz 面) 示意图^[8]. 图中, O 和 O' 处为压痕, 压痕下方有一个圆锥形裂纹 ($\alpha=19^\circ$), 裂纹所围圆锥体由 c 畴 (极化方向垂直于试样表面) 构成; A 与 A' 对应, $OAB(O'CA'D$ 或 $O'EF)$ 区为 c 畴区 ($\beta=16.3^\circ$), $O'CE$ 和 $O'DF$ 为 a 畴 (极化方向平行于试样表面) 区; 图 1b 中 OA 处阴影部分为压痕形成时 OAB 区域 $[001]$ 方向 a 畴转变为 $[100]$ 方向 c 畴后表面的凸出部分.

为了研究 BaTiO₃ 单晶压痕裂纹和压痕周围电畴在与极化方向相垂直的电场下的变化, 以 3 种方式施加电场: 首先, 对面内极化试样 (如图 2 中极化方向沿 $[001]$

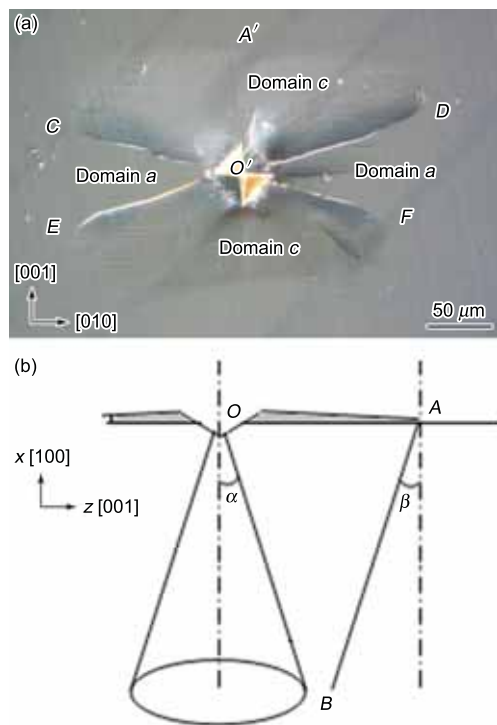


图 1 BaTiO₃ 单晶压痕表面形貌和剖面示意图

Fig.1 Surface morphology (a) and schematic cutaway view (b) of indentation for BaTiO₃ single crystal sample in-plane polarized along $[001]$ (loading 0.98 N , loading time 20 s)

方向) 加垂直于极化方向的面内电场 (电场方向平行于试样表面, 如图 2 中沿 $[010]$ 方向) $E=500\text{ V/mm}$, 观察压痕周围电畴和裂纹的变化; 其次, 对面内极化试样 (如图 3a 中极化方向沿 $[001]$ 方向) 加同样大小的离面电场 (如图 3a 中沿 $[100]$ 方向), 观察压痕周围电畴和裂纹的变化; 最后, 对离面极化试样 (如图 3b 中极化方向沿 $[100]$ 方向) 加同样大小的面内电场 (如图 4 中沿 $[001]$ 方向), 观察压痕周围电畴和裂纹的变化及试样整体的畴变.

将涂在样品侧面的银浆做电极作为试样加面内电场, 在显微镜下原位观察试样表面的畴变; 用可移去的 Cu 板夹在试样上下表面为试样加离面电场, 撤去电场后对试样表面的畴变情况进行准原位观察.

2 实验结果

图 2 是极化方向沿 $[001]$ 的试样加 $[010]$ 方向电场 $E=500\text{ V/mm}$ 后, 压痕畴变区和压痕裂纹的变化. 图 2a 和 b 分别是未加电场时压痕处试样的 DIC 图像和正交偏振光照片. 图 2b 中暗条带是极化方向沿 $[010]$ 方向的 a 畴, 这些暗条带的存在说明试样未经完全极化, 即试样不是单畴, 在极化方向沿 $[001]$ 方向的主体电畴 (亮条带) 间夹有少量的极化方向沿 $[010]$ 方向的电畴 (暗条带), 所以试样上的压痕裂纹与标准的压痕裂纹 (图 1a) 有所不同, 但这并不影响本文所讨论的问题. 图 2a 中 $OBEC$ 区域存在表面凸起, 是该处 a 畴转变为 c 畴的结果, 由于 c 畴

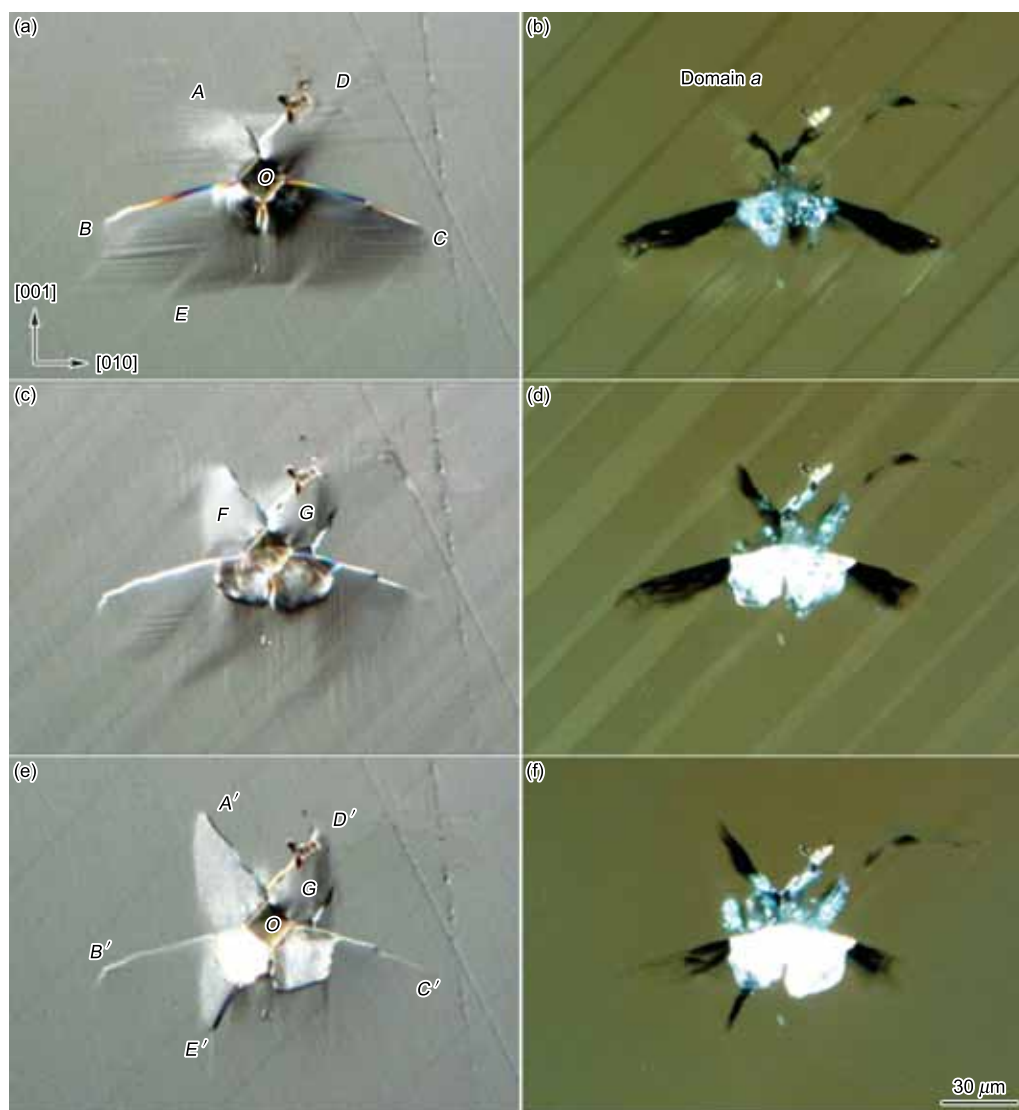


图 2 极化方向沿 [001] 的面内极化试样加 [010] 方向电场 $E=500$ V/mm 后, 压痕畸变区和压痕裂纹的变化 (左列为 DIC 照片, 右列为正交偏振光照片)

Fig.2 The changes of the domain and cracks around an indentation after application of electric field $E=500$ V/mm for 0 min (a, b), 10 min (c, d) and 50 min (e, f), the left column (a, c, e) corresponding to differential interference contrast photos and the right column (b, d, f) to polarized light photos

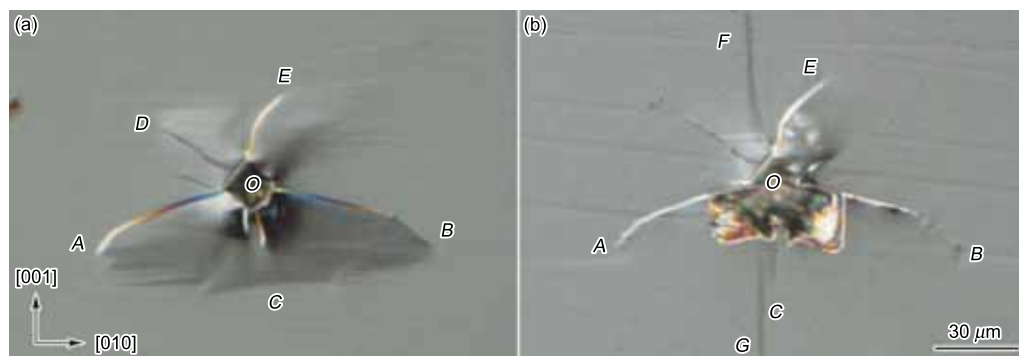


图 3 极化方向沿 [001] 的面内极化试样上压痕和加 [100] 方向离面电场 $E=500$ V/mm 50 min (畴变完成) 后该压痕的形貌

Fig.3 Morphologies of the domain and cracks around an indentation before (a) and after (b) domain switching under an electric field $E=500$ V/mm for 50 min along the direction [100] for the sample in-plane polarized along [001] direction

没有旋光性,所以在偏振光照片中未观察到透明的 c 畴,在该处看到的是更深处的 a 畴. 图 2c 和 d 是加电场 10 min 后的情形. 图 2d 与 b 比较可以看到暗条带变宽,即 $[010]$ 方向 a 畴增多,图 2c 与 a 比较可以看到 $OBEC$ 区凸出部分变小,即 c 畴变少,同时在 F 和 G 两处产生了新的 c 畴,裂纹 OA 和 OD 也有所增长. 图 2e 和 f 是加电场 50 min 后整个试样完成畴变后的图像. 图 2f 中明暗条带消失,说明试样已完全转变为 $[010]$ 方向的 a 畴,图 2e 中压痕上方的裂纹分别扩展至 A' 和 D' 处,在压痕下方又产生了一条新的裂纹 OE' . $OA'E'$ 区域变成了 c 畴区. 显然,压痕裂纹和压痕周围的电畴与在此试样(极化方向已变为 $[010]$ 方向)上重新压制的压痕裂纹相似,即压痕裂纹在与试样极化方向 ($[010]$) 成 $90^\circ \pm 16.3^\circ$ 的方向上扩展^[10]; 夹钝角的两条裂纹间形成 c 畴区.

图 3a 和 b 分别是极化方向沿 $[001]$ 的面内极化试样加 $[100]$ 方向离面电场前后的压痕形貌. 图 3a 中 $OACB$ 区域为压痕时形成的 c 畴; 加电场 50 min 后,试样完全变成 c 畴,此时 $OACB$ 区域不再有表面凸出现象,并且在 F 和 G 处产生少许的表面起伏,如图 3b 所示.

对图 3b 中已被离面极化后的试样再加沿 $[001]$ 方向的面内电场 $E=500$ V/mm, 则整个试样除压痕处的 c 畴

外均逐步转变为 a 畴. 加电场 2 min 后试样表面出现一些白色的水平条带,它们是新产生的 a 畴,如图 4a 所示. 随时间延长,这些 a 畴带逐渐变宽,而新的 a 畴带又不断出现,如图 4b—h 所示. 室温空气(相对湿度为 20%)中保持 75 min 后,压痕以外区域全部变为白色的 a 畴,但裂纹所围 OAB 和 ODE 区域仍然保持为 c 畴,如图 4i 所示. 对于图 3a 所示的面内极化试样,压制压痕时,压痕应力场使 $OACB$ 区中的 a 畴变成 c 畴,当试样经过两次 90° 畴变,重新回到原来的极化状态时,即其极化方向经历 $[001] \rightarrow [100] \rightarrow [001]$ 变化后, $OACB$ 区内的应力场也同样回复,它仍能阻止该区域的 c 畴转变为 a 畴. 从应变的角度看,原来 c 畴区的体积经过两次畴变后形状和大小又回到原来的状态,而要在这有限的空间里把 c 畴变为 a 畴,则必然引起整个试样的应变,所以必须大幅度地增大外电场才有可能实现这一畴变. 由图 4i 可以看出,在 $OACB$ 区中已存在少量的白色水平条带,它们是 a 畴. 也就是说,500 V/mm 的电场已经对该区域有影响(尽管非常小).

把在畴变过程中原位观察所得的照片(多于图 4 所示照片)中亮带宽度增量的总和与所需时间的比值定义为畴变速度,计算可得畴变速度与时间的关系,如图 5 所示.

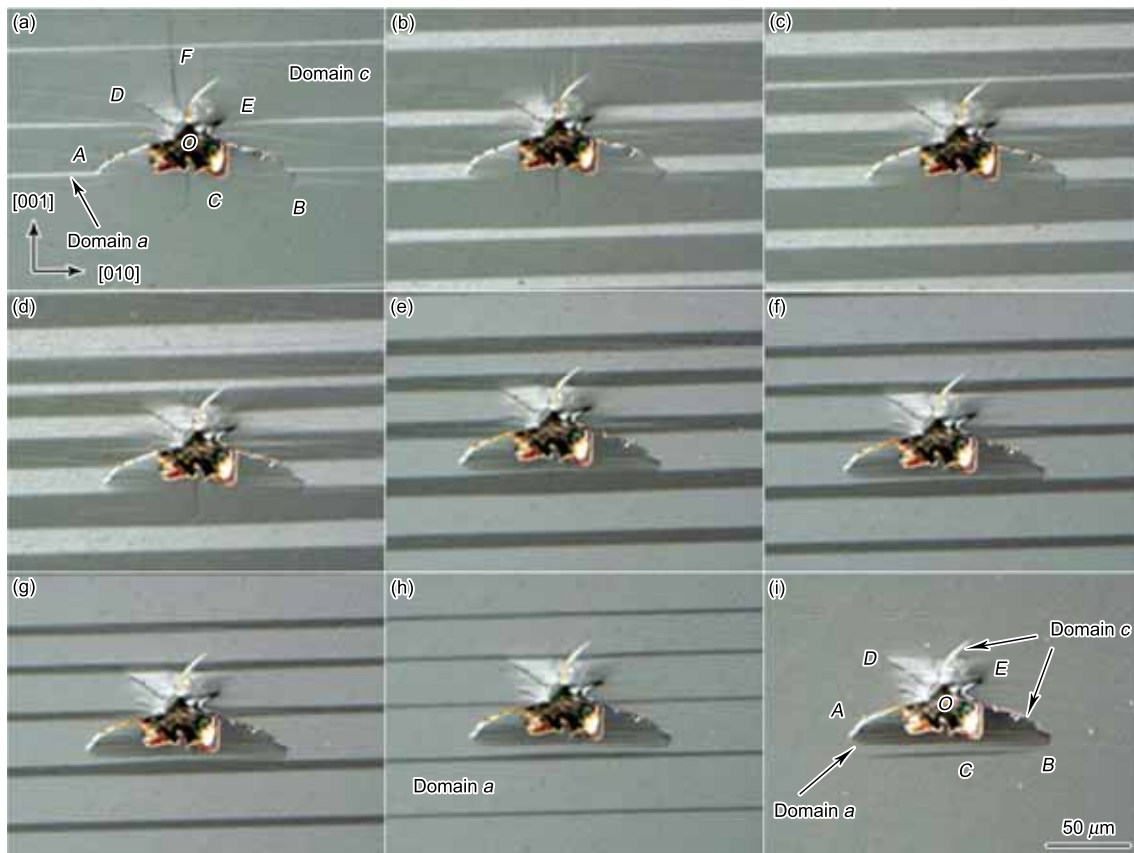


图 4 离面极化试样(图 3b)加 $[001]$ 方向面内电场 $E=500$ V/mm 的畴变过程

Fig.4 Process of domain switching in the anti-polarized sample (Fig.3b) under electric field $E=500$ V/mm along $[010]$ direction for 2 min (a), 12 min (b), 15 min (c), 25 min (d), 30 min (e), 37 min (f), 45 min (g), 55 min (h) and 75 min (i)

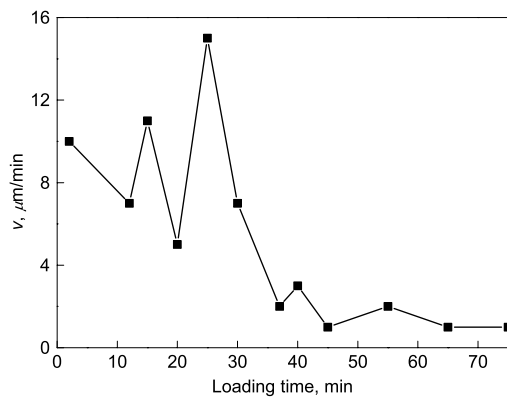


图 5 畴变速度随极化时间的变化

Fig.5 Speed of the domain switching (v) vs loading time of electric field

3 讨论

面内极化 BaTiO_3 单晶试样的 Vickers 压痕下方有一圆锥形裂纹, 圆锥形裂纹内部为 c 畴^[8]. 圆锥形裂纹属于 Hertz 裂纹, 它是在加载阶段由压痕载荷产生的弹性应力引起的裂纹. 对于半无限大各向同性弹性体, 设压痕载荷为 P (点力), 则弹性体内距离压痕 (O) 为 r 的 A 处的径向 (OA 方向) 弹性应力 σ_{rr} 为^[15]

$$\sigma_{rr} = \frac{P}{2\pi r^2} [(1 - 2\nu) - 2(2 - \nu)\cos\theta] \quad (1)$$

式中, ν 为材料的 Poisson 比, θ 为载荷方向与 OA 的夹角. 在压制压痕的初期, 压痕不大时这部分应力占主导作用, 如此时产生裂纹, 则显然式 (1) 中轴对称的正应力要产生环形裂纹. 由于实验中已观察到压痕下方的圆锥形裂纹^[8], 所以这一圆锥形裂纹要早于表面径向裂纹而产生, 也就是说, 表面无径向裂纹的压痕下方可能存在圆锥形裂纹. 圆锥形裂纹内部的 c 畴是卸载过程中由于压痕残余应力引起的. 卸载后压痕下方的应力可表示为^[16]

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = \frac{B}{r^3} 4[(5 - \nu)\cos^2\theta - (2 - \nu)] \\ \sigma_{\theta\theta} = -\frac{B}{r^3} 2(1 - 2\nu)\cos^2\theta \\ B = \frac{6}{5\pi} Y \delta V \end{cases} \quad (2)$$

式中, B 为常数, 用于表征局部应力场的强度; δV 为压痕的体积; Y 为材料的 Young's 模量; $\sigma_{\theta\theta}$ 为 A 处在载荷方向和 OA 形成的平面内垂直于 OA 方向的应力. 可见, 在压痕下方 (θ 较小), 在垂直于试样表面方向上有张应力, 在平行于试样表面的方向上有压应力, 而这两个应力正是促使圆锥内部 c 畴形成的原因.

对于面内极化试样, 从试样表面上看, 夹角为钝角的两条压痕裂纹所围的区域为 c 畴区, c 畴区有明显的表面凸出现象; 夹角为锐角的两条裂纹所围的区域为 a 畴区, 压痕裂纹是 c 畴和 a 畴的分界面 (图 1a). 压痕裂纹向深

度扩展时并不垂直于试样表面, 而是沿其解理面, 即 (113) 面^[10], 此面与表面以倾角 71.57° 向 c 畴区倾斜 (图 2b 中裂纹处的黑区, 它是倾斜的裂纹面形成的). 这里 c 畴的形成也可以从式 (2) 中第一式结合裂纹走向而得出. 另一个 a, c 畴界处 (图 1b 中 AB) 由于应力较小而没有产生裂纹.

由图 2 可见, 给试样加 $[010]$ 方向电场后, 原有水平方向裂纹 OB 和 OC 长度并无大的变化, 在竖直方向上要产生新的裂纹 OE' , 畴变区也有相应的变化. 值得注意的是, 给试样加 $[010]$ 方向电场时, 可使长轴沿 $[001]$ 方向的 a 畴变为长轴沿 $[010]$ 方向的 a 畴, 也可使 c 畴变为 a 畴. 这个电场不能使 a 畴变为 c 畴, 但从图 2e 可知, $OA'E'$ 区和 G 处已由 a 畴变为 c 畴, 这并不是电场引起的, 而是由压痕应力场引起的. 该区加 $[010]$ 方向电场前 $OBEC$ 区为 c 畴 (图 2a), 加 $[010]$ 方向电场后, 绝大部分 c 畴已转变成 a 畴 (图 2e). c 畴转变成 a 畴后不仅导致 $[010]$ 方向变长, 而且解理面 (113) 也改变了方向, 在如式 (2) 的压痕应力场下, 将沿新的 (113) 面产生裂纹, 形成新的 c 畴, 如同在新极化状态下的试样上重新压制的压痕裂纹一样, 如图 2e 所示.

图 3a 是极化方向沿 $[001]$ 的面内极化试样上的压痕, 加 500 V/mm 的离面电场 ($[100]$ 方向) 50 min 后试样的畴变完成, 即整个试样为 c 畴, 此时裂纹所围 c 畴区 $OACB$ 不再凸出, 如图 3b 所示. 当试样整体变成 c 畴时整个表面要缩小, 但压痕周围原来已经是 c 畴的区域难于再缩小, 这就相当于在均匀材料中挤入一个硬质楔子, 所以整个试样不能均匀收缩而全部转变为 c 畴, 如图 3b 中 F 和 G 处留有少量 a 畴存在. 在这一应力变换过程中压痕裂纹也有所扩展.

图 4 是图 3b 中的试样在室温空气中加 $[001]$ 方向 500 V/mm 面内电场后的结果. 图 5 是其畴变速度随施加电场时间的变化曲线. 从图 5 可以看出, 整个试样的畴变速度并不恒定, 25 min 时达到最大, 然后越来越慢, 直到畴变结束. 从图 4 可以看到, 25 min 时畴变大致完成一半, 即试样中 a 畴和 c 畴各占一半 (图 4d). 这是由于畴带过窄时, 相邻畴壁间存在相互作用, 继续变窄和畴带消失需要额外的能量, 因而需要更多的时间. 即新畴形核和旧畴消失时, 其速度都较小, 所以当新旧畴数量相当时畴变速度比较大. 另外, 从开始畴变到速度最大的过程中, 畴变速度呈现振荡性变化, 这是由于 a 畴形核时, 其速度较小, 当畴带增宽时速度较大. 按照这样的解释, 图 4b 中试样正在进行新 a 畴的形核过程, 因而其速度较慢; 而图 4a 和 c 中试样新畴已经形成, 正在长大, 故其速度较大. 在这一阶段, 畴壁的增多也要消耗一定的能量, 从而使速度的极小值也在逐渐减小. 畴变速度振荡性变化的原因比较复杂, 还不是十分清楚, 例如空气中极性水分子在不同

畴上吸附的数量不同对畴变也会有影响^[17], 这需要进一步的研究.

4 结论

(1) 面内极化试样加垂直于极化方向的电场后, 原有压痕的形貌与新极化状态下新压制的压痕形貌一致, 即压痕形貌只与极化状态有关, 而与极化历史无关.

(2) 在室温空气中对离面极化的 BaTiO₃ 单晶试样加 500 V/mm 的面内电场时, 畴变是一个缓慢过程, 畴变速度先增大后减小, 畴变完成一半时, 速度最大, 而且畴变初始阶段速度呈现振荡性.

参考文献

- [1] Yang W. *Mechatronic Reliability*. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 9
(杨卫. 机电失效学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 9)
- [2] Hao T H, Gong X, Suo Z. *J Mech Phys Solids*, 1996; 44: 23
- [3] Li J Y, Rogan R C, Ustundag E, Bhattacharya E. *Nat Mater*, 2005; 4: 776
- [4] Rogan R C, Tamura N, Swift G A, Ustundag E. *Nat Mater*, 2003; 2: 379
- [5] Holt M, Hassani K, Sutton M. *Phys Rev Lett*, 2005; 95: 085504
- [6] Park Y B, Ruglovsky J L, Atwater H A. *Appl Phys Lett*, 2004; 85: 455
- [7] Li Z, Foster C M, Dai X H, Chan S K, Lam D J. *J Appl Phys*, 1992; 71: 4481
- [8] Zhao X W, Chu W Y, Su Y J, Li J X, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2006; 42: 13
(赵显武, 褚武扬, 宿彦京, 李金许, 高克玮, 乔利杰. 金属学报, 2006, 42: 13)
- [9] Yang W, Fang F, Tao M. *Int J Solids Struct*, 2001; 38: 2203
- [10] Busche M J, Hsia K J. *Scr Mater*, 2001; 44: 207
- [11] Fang F, Yang W. *Mater Lett*, 2002; 57: 198
- [12] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992; 7: 1564
- [13] Bhushan B, Li X D. *Int Mater Rev*, 2003; 48: 125
- [14] Li X D, Bhushan B. *Mater Charact*, 2002; 48: 11
- [15] Gong J H. *Fracture Mechanics of Ceramics*. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 88
(龚江宏. 陶瓷材料断裂力学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 88)
- [16] Yoffe E H. *Philos Mag*, 1982; 46: 617
- [17] Jiang B, Bai Y, Cao J L, Su Y J, Shi S Q, Chu W Y, Qiao L J. *J Appl Phys*, 2008; 103: 116102