

DOI: 10.11973/jxgccl201906013

铁电材料细观畴变力学研究进展

陈渝^{1,2}, 胡驰³, 徐倩⁴, 谢少雄⁴, 许嘉庚⁵, 龙涛⁵, 王清远^{1,4}, 石维⁶, 朱建国²

(1.成都大学机械工程学院, 成都 610106; 2.四川大学材料科学与工程学院, 成都 610065;

3.四川建筑职业技术学院, 德阳 618000; 4.四川大学建筑与环境学院, 成都 610065;

5.成都大学建筑与土木工程学院, 成都 610106; 6.铜仁学院材料与化学工程学院, 铜仁 554300)

摘要: 铁电材料最显著的显微组织特征是电畴结构, 其自发极化矢量可以随外加电/力场转动(即畴变), 从而使铁电材料具有独特的机电性能。从畴变理论出发, 综述了畴变准则的研究进展, 并介绍了畴壁动力学以及与畴变相关的断裂力学研究成果, 旨在为铁电材料的细观力学研究提供参考。

关键词: 铁电材料; 电畴翻转; 畴变准则; 畴壁结构; 能量势垒

中图分类号: O348.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)06-0064-08

Research Progress on Micromechanics of Domain Switching in Ferroelectric Materials

CHEN Yu^{1,2}, HU Chi³, XU Qian⁴, XIE Shaoxiong⁴, XU Jiageng⁵, LONG Tao⁵, WANG Qingyuan^{1,4},
SHI Wei⁶, ZHU Jianguo²

(1.School of Mechanical Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

2.School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3.Sichuan Vocational and Technical College of Architecture, Deyang 618000, China;

4.School of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

5.School of Architecture and Civil Engineering, Chengdu University, Chengdu 610106, China;

6.College of Materials and Chemical Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China)

Abstract: Domain structure is deemed as the remarkable microstructural feature of ferroelectric materials, and its spontaneous polarization vector can be switched by the external applied electric/mechanical field (namely domain switching), leading to multiply electromechanical properties of ferroelectric materials. Starting from the theory of domain switching, research progress on the domain switching criterion is reviewed, and research results of the domain-wall dynamics and the domain switching-dependent fracture mechanics are described. It is aimed at providing some references for the micromechanics research of ferroelectric materials.

Key words: ferroelectric material; domain switching; domain switching criterion; domain-wall structure; energy barrier

0 引言

自1940年在钛酸钡(BaTiO_3)中首次发现铁电性以来, 压电陶瓷被广泛用于传感器、驱动器控制等各种电子器件的应用研究中, 但较低的压电性能严

重限制了其应用范围。而在1950年, 以锆钛酸铅(PZT)为代表的具有较好压电性能的铁电/压电材料的出现, 促使压电器件的应用研究向前推进了一大步; 该类材料也成为了现代电子装备领域重要的无机功能材料^[1-2]。

铁电材料在线弹性范围内的屈服条件有相变(结构转变)和畴变(电畴翻转)两种, 而相变与畴变是铁电材料细观力学研究中的两个重要问题^[3-8]。其中, 畴变是指电畴(自发极化矢量)取向的变化。在通常条件下(即不发生相变时), 畴变是铁电材料在较高电/电荷载荷下出现非线性和迟滞性响应甚至

收稿日期: 2019-05-10; 修订日期: 2019-05-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11702037, 11832007, 51332003, 51462030); 中国博士后科学基金面上资助项目(2017M623025)

作者简介: 陈渝(1984—), 男, 重庆人, 副研究员, 博士

通信作者: 王清远教授; 朱建国教授

失效破坏的根本原因^[9]。电致畴变是指对铁电材料施加直流电场进行极化,以实现电畴统一取向来获取压电性的微观过程,是铁电薄膜基于电滞回线特征应用于铁电随机存储器(FeRAM)并伴随有极化疲劳的物理本质^[10-13];力致畴变不仅具有显著的增韧效应,使得极化后的铁电材料出现断裂韧性各向异性特征^[14-19],也会使铁电材料产生机械疲劳并影响其宏观性能。例如,在单轴压缩载荷作用下,由于电畴翻转,铁电陶瓷会出现三段式应力-应变曲线,即低应力下线性段、中应力下非线性段和高应力下线性段^[20-22]。因此,对于长期工作于机电耦合载荷下的铁电材料,必须先理解其在宏观尺度上的电畴翻转行为及其影响机制,才能为其性能调控、失效分析和寿命预估等提供理论依据。而研究的关键在于找准实用的电畴翻转条件判据,即畴变准则(domain switching criterion)。这也是铁电材料本构关系研究的一个重要支柱。

畴变既包含微观的晶体学取向调整又涉及宏观的多物理场耦合叠加,还有细观上与微裂纹的相互作用,因此畴变准则难以准确描述。此外,铁电陶瓷等多晶材料本身的电畴结构非常复杂,晶粒的取向分布和相互约束对畴变行为的影响很大,畴变准则很难具有普适性^[7,23]。迄今为止,很少有研究人员对畴变准则的研究工作进行系统的归纳和总结。畴变涉及新畴的生长和旧畴的移动两个过程。虽然得益于微结构测试技术的发展,观察到的铁电材料畴壁结构越来越

清晰,但由于分子动力学模拟技术的限制,针对畴壁运动的动力学研究才刚刚起步。因此,作者围绕铁电材料非线性本构及变形问题,从畴变理论出发,重点综述了畴变准则的研究进展,同时也介绍了畴壁动力学和与畴变相关的断裂力学研究成果,希望能为铁电材料的细观力学研究提供参考。

1 畴变理论

铁电材料最本质的特征是其居里温度以下会形成电畴(即晶胞自发极化取向一致的微区),并且电畴形态可以被外场(应力、电场或机电耦合场)改变。图1中: θ 为温度; θ_c 为居里温度; P_s 为自发极化强度; E 为外加电场强度; σ 为外加应力; P 为极化强度; P_r 为剩余极化强度; E_c 为矫顽场强; σ_c 为矫顽应力; s 为材料变形量。由图1可见,当温度在从高温向低温过渡经过居里温度 θ_c 时,铁电材料会从顺电相转变为铁电相,在晶体结构上从高对称晶系转变为低对称晶系,晶胞正负中心不再重合而形成自发极化,在三维空间中具有六种取向模式。为了降低由退极化电场形成的静电能和由晶格畸变存储的应变能,晶体中将形成与相邻晶胞自发极化方向成 180° 和 90° 夹角的界面结构,即 180° 畴壁和 90° 畴壁(四方相结构铁电体通常以这两种类型为主);在外场作用下,电畴的自发极化矢量会发生翻转。其中: 180° 的电畴翻转只能由电场诱导,只涉及极化强度的改变; 90° 的电畴翻转既可由电场诱导也可由

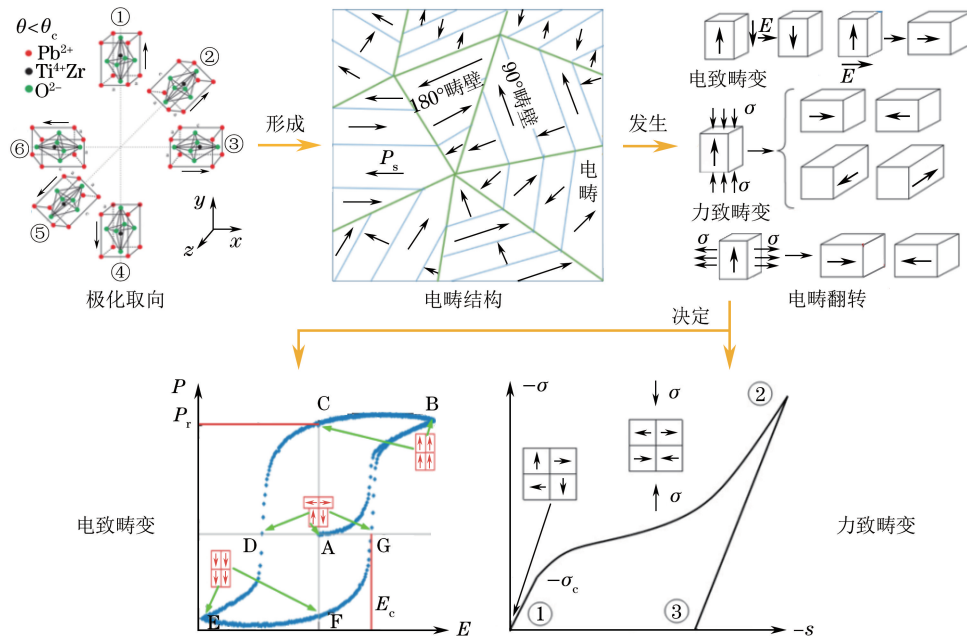


图1 铁电材料电畴翻转的微观机制和宏观效应

Fig.1 Microscopic mechanism and macroscopic effect of domain switching in ferroelectric materials

应力诱导,除了极化强度变化外,还伴随有转向应变的产生。通常把应力诱导的电畴翻转行为称为力致畴变或铁弹性畴变,而把电场诱导的电畴翻转行为称为电致畴变或铁电性畴变。正是这样的畴变机制决定了铁电材料对电场或力场宏观响应的非线性特征,即铁电滞后回线(P - E)和铁弹滞后回线(σ - S)分别是由电致畴变和力致畴变引起的。如果是在力电耦合载荷作用下,铁电材料的剩余极化强度 P_r 还会随着压应力的增加而增加,随着张应力的增加而减小,而电致应变随着压应力的增加而增加,随着张应力的增加而减小。这取决于力电耦合载荷的施加对电畴翻转所需能量的影响。

为了理解电畴翻转所诱导的铁电材料微观状态的变化,如图2所示建立坐标系 x_1x_2 ,假设 ϕ 是电畴极化矢量与极轴 x_1 之间的夹角,在平面应变状态下电畴翻转 90° 导致的变化如下:

$$\begin{Bmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \end{Bmatrix} = \sqrt{2} P_s \begin{Bmatrix} \cos\left(\phi \pm \frac{3}{4}\pi\right) \\ \sin\left(\phi \pm \frac{3}{4}\pi\right) \end{Bmatrix} \quad (1)$$

$$\Delta \epsilon_{ij} = \gamma_s H_{ij}(\phi) = \gamma_s \begin{bmatrix} -\cos 2\phi & -\sin 2\phi \\ -\sin 2\phi & \cos 2\phi \end{bmatrix} \quad (2)$$

式中: ΔP 为极化强度的变化量,下角标 1 和 2 分别代表沿 x_1 和 x_2 两个方向; $\Delta \epsilon_{ij}$ 为转向应变; $+3/4\pi$ 和 $-3/4\pi$ 分别代表极化矢量沿极轴 x_1 反时针转动和正时针转动 $3/4\pi$; γ_s 为晶胞沿极化轴的自发应变,是一个纯剪切应变,对于四方晶胞, $\gamma_s = (c - a)/c$, a 和 c 分别为底长和边长; H_{ij} 为矩阵算式。

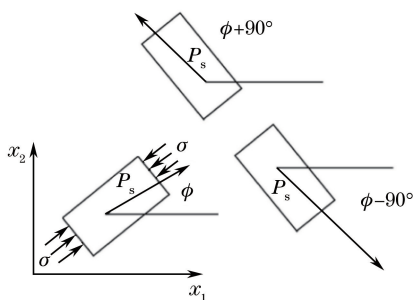


图2 电畴翻转 90° 示意

Fig.2 Diagram for 90° switching of electric domains

电畴翻转 90° 后,晶胞沿初始极化方向收缩,沿新的极化方向伸长,从而产生转向应变或畴变应变。电畴翻转 180° ,转向应变为 0 而极化矢量倒转 180° ,在球坐标中极化强度的变化量为

$$\begin{Bmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \end{Bmatrix} = -2P_s \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ \sin \phi \end{Bmatrix} \quad (3)$$

2 畴变准则研究

从热力学角度而言,畴变一方面是由于电场和应力做功导致的,而另一方面还需要越过一定的势垒(energy barrier)才能发生,即只有当外加应力或电场做功超过某个临界值时,电畴才能在没有热起伏的情况下发生自发极化矢量的翻转。在罗伊斯假设(Reuss assumption)和不区分 $90^\circ/180^\circ$ 翻转的前提下,把这个功看成电畴翻转的驱动力,由此提出了下述畴变法则^[24],即

$$E_i \Delta P_i + \sigma_{jk} \Delta \gamma_{jk,s} \geq 2P_s E_c \quad (4)$$

式中: E_i 和 σ_{jk} 分别为外加电场强度和应力; ΔP_i 和 $\Delta \gamma_{jk,s}$ 分别为由电畴翻转引起的晶胞自发极化强度和自发应变的变化量。

该畴变法则是一个最简单、应用却最广泛的电畴转向法则,其不足之处在于:一是未能区别电畴翻转 90° 和 180° 所对应的不同临界值(这一点已在试验中得到证实),二是忽略了外加应力场对矫顽电场的影响。

考虑到电畴翻转除了会引起铁电材料本构关系的变化外,还会引起其总应变和总电位移的变化,SUN 等^[25] 提出了 180° 和 90° 的畴变准则,即

$$\sigma_{ij} \Delta \epsilon_{ij} + E_i \Delta D_i \geq 2P_s E_c (180^\circ) \quad (5)$$

$$\sigma_{ij} \Delta \epsilon_{ij} + E_i \Delta D_i \geq \sigma_c \gamma_{jk,s} (90^\circ) \quad (6)$$

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}^* + M_{ijkl} \sigma_{kl} + d_{kij} E_k \quad (7)$$

$$D_i = D_i^* + d_{ijk} \sigma_{jk} + k_{ij} E_j \quad (8)$$

式中: ϵ_{ij} 和 D_i 分别为总应变和总电位移; ϵ_{ij}^* 和 D_i^* 分别为本征应变和本征电位移,即外加电场和应力为 0 时的应变和电位移; M_{ijkl} , d_{kij}/d_{ijk} 和 k_{ij} 分别为材料在第一类压电方程组中的弹性常数、压电常数和介电常数。

后续研究发现,SUN 等提出的畴变准则在预测外加应力对矫顽电场的影响时,预测结果和试验结果相违背。

CHEN 等^[26] 从铁电单晶的本构关系出发,考虑到不同晶粒之间的相互作用,建立了一个可量化的多晶铁电陶瓷细观力学模型。在该模型中,每个晶粒和陶瓷基质之间的相互作用被近似为这个晶粒的自发极化强度和自发应变与陶瓷基质的剩余极化强度和剩余应变之差。因此,可近似描述每个晶粒和陶瓷基质之间相互作用能的关系式为

$$U_1 = U_{1,D} + U_{1,\gamma} \quad (9)$$

式中: $U_{1,D}$ 为由电位移失配引起的相互作用能; $U_{1,\gamma}$

为由晶粒与基质之间的应变失配引起的相互作用能。

$U_{1,D}$ 和 $U_{1,\gamma}$ 可以近似表达^[27]为

$$U_{1,D} = \frac{c_1}{2\epsilon} (D_{i,s} - D_{i,r})^2 \quad (10)$$

$$U_{1,\gamma} = c_2 \frac{Y}{2} (\gamma_{ij,s} - \gamma_{ij,r})^2 \quad (11)$$

式中: c_1, c_2 为人为设定的两个优化参数; $D_{i,s}, \gamma_{ij,s}$ 分别为每个晶粒的自发电位移和自发应变; $D_{i,r}, \gamma_{ij,r}$ 分别为陶瓷基质的剩余电位移和剩余应变,可取所有晶粒的平均值。

电畴翻转过程中外场所做的功 W 可表示为

$$W = E_i \Delta D_i + \sigma_{ij} \Delta \gamma_{ij,s} \quad (12)$$

$$\Delta D_i = D_{i(2)} - D_{i(1)} \quad (13)$$

$$\Delta \gamma_{ij,s} = \gamma_{ij,s(2)} - \gamma_{ij,s(1)} \quad (14)$$

式中: $\Delta D_i, \Delta \gamma_{ij,s}$ 分别为电畴翻转过程中电位移和自发应变的变化,下角标(1)和(2)表示电畴翻转前后。

由于弹性应变和电位移对外场做功和相互作用能的贡献较自发应变和自发极化小得多,故当外场做功和相互作用能降低的总和超过某个临界值时,电畴翻转即被激活。因此,畴变准则可定义为

$$W - \Delta U_1 \geq 2D_0 E_0 \quad (15)$$

$$\Delta U_1 = U_{1(2)} - U_{1(1)} \quad (16)$$

式中: ΔU_1 为相互作用能的变化; D_0 为电位移; E_0 为单个晶粒在只有电场加载条件下发生电畴翻转所需的临界电场强度。

四方相结构中 180° 和 90° 电畴翻转与斜方相结构中 $70.5^\circ, 109.5^\circ$ 和 180° 电畴翻转的临界电场强度各不相同;临界电场强度取决于材料具体的晶体结构和电畴类型。此畴变准则对 8/65/35 锆钛酸铅镧(PLZT)陶瓷在机电耦合载荷作用下的极化和变形曲线的拟合度很高,还能够为晶体结构效应、相互作用能和相变对其畴变行为的影响做参数研究,为后续研究铁电材料的多轴、非线性以及滞后现象本构关系奠定了基础。

此后,国内外学者从电畴翻转过程的状态序参量选择出发,相继提出了一些新的畴变准则。吕炜^[28]选取吉布斯自由能作为序参量,将电畴翻转前后吉布斯自由能的变化作为翻转驱动力而提出了另一种畴变准则。HWANG 等^[29]以势能作为序参量也提出了一种畴变准则,但这个准则只适用于有限元模拟,与单个电畴翻转的试验结果相矛盾。FOTINICH 等^[30]以电位移作为电畴翻转的驱动力,忽略其翻转前后的变化,只考虑翻转前的状态而

提出了一种畴变准则,但该准则与试验结果偏差很大,因此很少使用。SUN 等^[31]提出了内能强度的概念,仅考虑电畴翻转前的状态而提出了一种畴变准则,预测得到的外加应力场对矫顽电场的影响与试验结果非常吻合;但是该畴变准则因缺乏理论基础而未得到广泛认可,因为其定义的内能强度并不是一个真实的状态参数,缺乏相应的物理意义和合理解释。ZHOU 等^[32]对软铅钛酸铅基压电陶瓷在共轴成比例的机电耦合载荷作用下的畴变准则进行了试验研究,基于残余变形法确定了在双轴应力和电场空间中的起始畴变面,总结了现有文献中的一些畴变准则并与所得试验结果进行了比较。

近年来,畴变准则的研究逐渐转向电畴翻转的微观过程和率相关性,着眼于对电畴翻转动力学过程的重新认识。鉴于之前一些畴变准则的预测结果和试验数据不吻合,ZHANG 等^[33]基于电畴翻转的微观力学特性,把 180° 畴变分解成两步 90° 畴变而提出了一种新的畴变准则;该畴变准则模拟得到的铁电材料滞后回线和蝶形曲线与试验结果非常吻合,并且可以准确预测不同外加应力下的矫顽电场。MENZEL 等^[34]对 PCI51 多晶铁电/弹陶瓷材料与率相关的电畴转向行为进行了研究,通过在三维迭代和机电耦合有限元网格中引入微观力学驱动模型,基于吉布斯自由能的降低原则建立了与能量相关的畴变准则,并通过加入与变形相关的极限时间参数与率效应的线性动力学理论阐明了畴壁成核和扩展过程的微观特性,该畴变准则对试验测得的应力-应变曲线和应力-电位移曲线的拟合效果非常好。CUI 等^[35]基于电畴翻转体系能量变化最低值的计算结果,结合数值模拟和试验观察结果,提出了一个用分段函数定义的准解析畴变准则,利用此准则描绘了静止裂纹尖端附近非均匀的电畴翻转区域,量化了翻转区域尺寸并预测了铁电翻转和铁弹翻转的体积分,预测结果与试验结果非常吻合;此准解析畴变计算公式为

$$V_{90} =$$

$$\begin{cases} 0 & (\Delta W < \Delta W_{th}) \\ V_{90th} + k(\Delta W - \Delta W_{th}) & (\Delta W_{th} \leq \Delta W \leq \Delta W_{sat}) \\ V_{90sat} & (\Delta W > \Delta W_{sat}) \end{cases} \quad (17)$$

$$k = \frac{V_{90sat} - V_{90th}}{\Delta W_{sat} - \Delta W_{th}} \quad (18)$$

式中: V_{90} 为 90° 翻转的电畴体积分,下角标 th 与

sat 分别表示理论值与饱和值; k 为第Ⅲ段曲线的斜率; ΔW_{th} 为电畴翻转启动的临界功; ΔW_{sat} 为电畴翻转饱和的最终功。

除了 ΔW_{sat} 由试验确定外,式(18)中的其他参数均由曲线拟合得到。

陈浩森^[36]采用自主搭建的试验平台测试得到了不同环境温度、电场加载频率下 PZT-5 铁电陶瓷的电滞回线,发现不同温度和频率下该铁电陶瓷的剩余极化强度和矫顽场强不同。这一规律和金属材料的塑性非常类似。在金属材料考虑应变速率和温度的 J-C 本构模型^[37]基础上,将 HWANG 等^[24]的畴变准则表达为如下形式:

$$E_i \Delta P_r \geq 2P_r E_c(\theta, f) = 2P_0 E_0 f^{*(a_1+a_3)} \theta^{*(a_2+a_4)} \quad (19)$$

$$f^* = \frac{f}{f_0} \quad (20)$$

$$\theta^* = \frac{\theta_c - \theta}{\theta_c - \theta_0} \quad (21)$$

$$E_c(\theta, f) = E_0 f^{*a_1} \theta^{*a_2} \quad (22)$$

$$P_r(\theta, f) = P_0 f^{*a_3} \theta^{*a_4} \quad (23)$$

式中: E_i 为电场强度; ΔP_r 为剩余极化强度的变化值; $2P_r E_c$ 为与温度和频率相关的势垒; f 为加载电压频率; θ 为环境温度; E_0, P_0 分别为在参考频率 f_0 和参考环境温度 θ_0 下的矫顽电场和剩余极化强度; θ_c 为居里温度;下标 a_1, a_2 分别为频率和温度对矫顽场的影响程度, a_3, a_4 分别为频率和温度对剩余极化强度的影响程度,均可由试验数据拟合确定。

这种 J-C 型畴变翻转准则可简单、高效地评估环境温度和加载电场频率对畴变势垒的影响。

SHANG 等^[38]采用维氏压痕技术结合透射电镜对沿〈010〉取向的铌镁酸铅(0.65PMN-0.35PT)压电单晶的铁电畴对应力的响应进行了研究,基于临界剪切应力准则,通过受力分析给出了压痕诱导 90°电畴翻转的条件,预测畴变区的边界呈双曲线轮廓,与试验观察结果一致。

LI 等^[39]发现 BaTiO₃ 铁电单晶在 90°电畴翻转过程中出现显著的硬化行为,据此提出了一个渐进型 90°畴变准则,并描述了机电耦合下的电畴结构相图,最后利用材料在附加偏压电场的单轴退极化载荷作用下伪弹性行为和大应变特征的试验,证实了此畴变准则的实用性。

KOZINOV 等^[40]在利用 ABAQUS 软件对铁电驱动器中裂纹扩展方向进行数值模拟的研究过程中建立了一个电畴翻转的细观力学模型。该模型认

为具有剩余应变和剩余极化强度的铁电材料的细观本构行为导致了其应变(蝴蝶)和极化滞回特征,可用笛卡尔坐标系 $[x_k, k \in (1, 2, 3)]$ 进行相关描述。

$$\sigma_{ij} = C_{ijls}(\gamma_{ls} - \gamma_{ls,r}) - e_{sij} E_s \quad (24)$$

$$D_i = e_{ils}(\gamma_{ls} - \gamma_{ls,r}) + \kappa_{is} E_s + P_{i,r} \quad (25)$$

式中: C_{ijls}, e_{sij} 和 κ_{is} 分别为材料的弹性模量、压电常数与介电常数。

式(24),(25)中的所有下标取值均在 1~3 之间。对于四方晶系的电畴结构而言,仅能发生 90°或 180°翻转。作者在前人的畴变准则基础^[25]上,提出了新的畴变准则,如下:

$$\sigma_{ij} \epsilon_{ij} + \sigma_{ij} \Delta \gamma_{ij,s} + E_i D_i + E_i \Delta P_{i,s} \geq \sqrt{2} P_s E_c \quad (26)$$

$$\sigma_{ij} \epsilon_{ij} + \sigma_{ij} \Delta \gamma_{ij,s} + E_i D_i + E_i \Delta P_{i,s} \geq 2 P_s E_c \quad (27)$$

3 畴壁动力学研究

目前普遍认为,电畴翻转涉及新畴的生长和旧畴的移动两个过程。张晖辉等^[41]提出成核率模型来模拟铁电材料的非线性本构行为,并建立了基于微观电畴运动的电畴翻转体积分数演变方程,结果表明,该模型能够描述铁电材料的非线性本构行为。MUÑOZ-SALDAÑA 等^[42]研究发现, BaTiO₃ 压电陶瓷表面的力致畴变过程开始于分别平行和垂直于压缩应力方向的“前向”电畴和“侧向”电畴的生长,涉及电畴宽化和畴壁移动两个过程,而驱动畴壁开始移动的临界应力和促使电畴翻转的矫顽应力相差数倍。此外,不同于常见的钙钛矿结构铁电材料,一些高居里温度铁电体的畴壁结构类型很复杂。YE 等^[43]的研究表明,层状结构铁电体 Bi₄Ti₃O₁₂ 单晶中存在 11 种结构类型的畴壁,包括 5 种铁电畴壁(DW),1 种反向界(APB)和 5 种 APB 组合型铁电畴壁, $P_s(a)$ -180°畴壁充满负束缚电荷。此外,掺杂改性引入的多种离子缺陷通常对畴壁具有钉扎效应。铁电材料的畴壁与钉扎中心的相互作用,对于畴变行为的研究具有重要的意义。理论上,畴壁运动是典型的非平衡态动力学过程;应用上,畴壁运动与新型的存储设备及逻辑运算元件的开发相关。因此,不管是在理论上还是在应用上,畴壁运动都是非常重要的研究课题。钦小平^[44]引入含无序相互作用的微观格点模型,如 XY 模型、伊辛模型、多态时钟(Clock)模型等研究了低维磁性薄膜的畴壁运动,模拟结果与试验结果具有较好的一致性。

MCGILLY 等^[45]研究发现,畴壁运动的表现速度会随着缺陷密度的增加而增加,但当缺陷密度足够高时,畴壁会被无限地钉扎在其运动阈值以下。除了缺陷密度,铁电材料界面的失配应变也会对畴壁产生影响,但其影响的内部机理尚不明确,需要进一步研究。郭莉莉^[46]利用相场模型研究了界面失配应变对畴壁移动、倾斜角变化、应变梯度及畴壁能的影响,结果表明界面失配应变对畴的形状、畴壁性能具有调控作用。孙芮^[47]采用时变的金兹堡-朗道(Time Dependent Ginzburg-Landau)方程描述了在多场耦合作用下相变过程中,铁电材料畴结构以及畴界等微观结构的演变动力学特性,开展了 PbTiO_3 材料在外电场和外力诱发下的相变机制与畴结构演变过程的模拟研究。

4 与畴变有关的断裂力学研究

细观力学研究通过选取合适的微观对象,对材料宏观性能改变的微观物理机制作出适当的描述。对铁电材料来说,引起其宏观性能变化的主要因素是电畴的状态调整。KRATZER 等^[48]利用矢量压电力显微镜对多晶 PZT 陶瓷的取向分布函数进行了重建,获取了预期的电畴分布图样。ALIKIN 等^[49]利用压电力显微镜和透射电镜对稀土金属改性铁酸铋(BiFeO_3)陶瓷的极化反转行为进行了研究,发现多晶陶瓷的压电性质和铁电/铁弹畴反转行为受到局部尺度($<100\text{ nm}$)现象,如相偏析、电畴结构和缺陷等的严重影响。

钱蓉等^[50]研究了 PZT-5 铁电陶瓷的细观结构及其轴向压缩性能和四点弯曲性能,结果表明此铁电材料产生自发极化和自发应变时的内应力通过晶间和晶内微裂纹得到释放,轴向压缩和四点弯曲断裂均与畴变时引起的新增微裂纹和初始微裂纹的扩展有关。JIANG 等^[51]使用偏振光显微镜原位观察了 $[010]$ 方向面内极化的 $[001]$ 取向 BaTiO_3 铁电单晶在面内力电协同载荷下的畴变和裂纹扩展的相关性,发现 90° 畴变引起的不协调应变是裂纹扩展的驱动力;裂纹扩展的顺序和路径与初始电畴结构和外加载荷有关。张飒^[52]采用维氏压痕技术在四方结构掺镧锆钛酸铅(PLZT)铁电陶瓷中预制裂纹,并沿预极化方向施加外电场,利用拉曼光谱原位观测了压痕裂纹尖端附近不同位置的畴变,结果表明,在远小于矫顽电场强度的外电场作用下,裂纹尖端发生了电致应变和 90° 畴变。作者所在课题组近年

来也采用单轴压缩、压痕断裂和单边切口等方法结合扫描电镜、激光拉曼等技术对两类离子掺杂型 PZT 和钛酸铋(BIT)铁电陶瓷在断裂过程中电畴翻转与裂纹扩展之间的相互作用,以及材料的裂纹扩展阻力和畴变增韧效应进行了研究。

5 结束语

铁电材料的铁电性和铁弹性都是一种非线性行为,导致这种非线性行为的根本原因是电畴的翻转。精确描述材料的非线性电畴翻转行为仍然是一项具有挑战性的工作。

随着科学技术的发展,铁电材料的组成体系在不断开发、性能在不断优化,工程应用越来越宽广,但同时服役环境也越来越复杂。现有的畴变准则必须更多地考虑材料应用环境的变化及其引发的材料本构关系的变化才能更具实用价值。多铁材料(如铁磁材料、铁电材料、铁弹材料等)的物理性质不同,其畴变准则是今后一个值得深入研究的课题。

畴壁运动与许多物理现象相关,一直以来都是研究的热点。其中多铁材料中的畴壁运动受到了广泛关注。温度、掺杂类型以及多物理场耦合等均会显著影响畴壁形态、相变现象以及畴壁准则的普适类。因此,多铁材料在复杂环境和多场耦合下的畴变准则和畴壁动力学将成为今后铁电材料细观力学研究的重要方向。此外,利用数字图像相关性分析方法发展铁电材料全场应变光学测量技术,也有助于明确畴变应变对裂纹尖端变形场的影响,从而为铁电材料非线性本构关系的建立提供可靠的试验依据。

参考文献:

- [1] HAERTLING G H. Ferroelectric ceramics: History and technology[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(4): 797-818.
- [2] UCHINO K. Relaxor ferroelectric devices[J]. Ferroelectrics, 2011, 151:321-330.
- [3] CHEN L Q. Phase-field method of phase transitions/domain structures in ferroelectric thin films: A review[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(6): 1835-1844.
- [4] 王春雷,李吉超,赵明磊. 压电铁电物理[M]. 北京:科学出版社, 2009.
- [5] FANG D N, LIU J X. Fracture mechanics of piezoelectric and ferroelectric solids[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2012.
- [6] GAO P, BRITSON J, NELSON C T, et al. Ferroelastic domain switching dynamics under electrical and mechanical

- excitations[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3801.
- [7] LI J Y, ROGAN R C, ÜSTÜNDAG E, et al. Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(10): 776-781.
- [8] 张丹书. 多畴 PZT 铁电薄膜畴变的实验和理论研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2013.
- [9] 张晖辉, 刘峰. 铁电陶瓷非线性本构行为的实验研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(1): 138-142.
- [10] AUCIELLO O, SCOTT J F, RAMESH R. The physics of ferroelectric memories[J]. *Physics Today*, 1998, 51(7): 22-27.
- [11] LOU X J. Polarization fatigue in ferroelectric thin films and related materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(2): 024101.
- [12] SCHENK T, YURCHUK E, MUELLER S, et al. About the deformation of ferroelectric hystereses[J]. *Applied Physics Reviews*, 2014, 1(4): 041103.
- [13] CHEN J Y, TANG Z H, TIAN R N, et al. Domain switching contribution to the ferroelectric, fatigue and piezoelectric properties of lead-free $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{TiO}_3$ films[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(40): 33834-33842.
- [14] KOZINOV S, KUNA M. Mechanically induced ferroelectric domain evolution during crack propagation [J]. *Smart Materials and Structures*, 2019, 28(2):024001.
- [15] LI Y W, LI F X. Large anisotropy of fracture toughness in mechanically poled/depoled ferroelectric ceramics[J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(5): 313-316.
- [16] CHEN Y, MIAO C Y, XIE S X, et al. Fracture behaviors and ferroelastic deformation in W/Cr co-doped $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(6): 2103-2109.
- [17] CHEN Y, XU J G, XIE S X, et al. Failure mode, ferroelastic behavior and toughening effect of bismuth titanate ferroelectric ceramics under uniaxial compression load[J]. *Materials & Design*, 2018, 152:54-64.
- [18] TAN Z, XIE S X, JIANG L M, et al. Oxygen octahedron tilting, electrical properties and mechanical behaviors in alkali niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Journal of Materiomics*, 2019. DOI: 10.1016/j.jmat.2019.02.001.
- [19] 朱廷. 铁电陶瓷的电致失效力学[D]. 北京:清华大学, 1999.
- [20] OKAYASU M, ODAGIRI N, MIZUNO M. Damage characteristics of lead zirconate titanate piezoelectric ceramic during cyclic loading[J]. *International Journal of Fatigue*, 2009, 31(8/9): 1434-1441.
- [21] SCHADER F H, ISAIA D, WEBER M, et al. High-temperature stress-dependent piezoelectric and dielectric coefficient of soft $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(5): 3296-3308.
- [22] 陈渝. W/Cr 共掺杂 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 高温压电陶瓷的微观结构、力学行为及电学性能研究[D]. 成都:四川大学, 2016.
- [23] 江冰, 方岱宁. 铁电材料的本构关系及相关问题研究进展[J]. *力学进展*, 1998, 28(4): 469-478.
- [24] HWANG S C, LYNCH C S, MCMEEKING R M. Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1995, 43(5): 2073-2084.
- [25] SUN C T, JIANG L Z. Domain switching induced stresses at the tip of a crack in piezoceramics [C]//International Conference on Micromechanics, Intelligent Materials and Robotics.[s.l.]:[s.n.],1998:715-722.
- [26] CHEN W, LYNCH C S. A micro-electro-mechanical model for polarization switching of ferroelectric materials[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(15): 5303-5311.
- [27] MCMEEKING R M, HWANG S C. On the potential energy of a piezoelectric inclusion and the criterion for ferroelectric switching[J]. *Ferroelectrics*, 1997, 200(1): 151-173.
- [28] 吕炜. 铁电材料与形状记忆合金的宏细观本构研究[D]. 北京:清华大学, 1998.
- [29] HWANG S C, MCMEEKING R M. A finite element model of ferroelastic polycrystals[J]. *International Journal of Solids and Structures*, 1999, 36(10):1541-1556.
- [30] FOTINICH Y, CARMAN G P. Nonlinear behavior of polycrystalline piezoceramics [C]//Smart Structures and Materials 2000: Active Materials: Behavior and Mechanics. Newport Beach, CA: International Society for Optics and Photonics, 2000, 3992: 319-331.
- [31] SUN C T, ACHUTHAN A. Domain switching criteria for piezoelectric materials[C]//Smart Structures and Materials 2001: Active Materials: Behavior and Mechanics. Newport Beach, CA: International Society for Optics and Photonics, 2001, 4333: 240-250.
- [32] ZHOU D Y, WANG Z G, KAMLAH M. Experimental investigation of domain switching criterion for soft lead zirconate titanate piezoceramics under coaxial proportional electromechanical loading[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(8): 084105.
- [33] ZHANG Z K, FANG D N, SOH A K. A new criterion for domain-switching in ferroelectric materials[J]. *Mechanics of Materials*, 2006, 38(1/2): 25-32.
- [34] MENZEL A, AROCKIARAJAN A, SIVAKUMAR M. Two models to simulate rate-dependent domain switching effects: Application to ferroelastic polycrystalline ceramics[J]. *Smart Materials and Structures*, 2008, 17(1): 015026.
- [35] CUI Y Q, ZHONG Z. A novel criterion for nonuniform domain switching of tetragonal ferroelectrics[J]. *Mechanics of Materials*, 2012, 45: 61-71.
- [36] 陈浩森. 铁电材料动态断裂力学研究[D]. 北京:清华大学, 2015.
- [37] JOHNSON G R, COOK W H. Fracture characteristics of three metals subjected to various strains, strain rates, temperatures and pressures [J]. *Engineering Fracture Mechanics*, 1985, 21(1): 31-48.
- [38] SHANG J K, TAN X. Indentation-induced domain switching in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ crystal[J]. *Acta Materialia*,

- 2001, 49(15): 2993-2999.
- [39] LI Y W, LI F X. Domain switching criterion for ferroelectric single crystals under uni-axial electromechanical loading[J]. Mechanics of Materials, 2016, 93: 246-256.
- [40] KOZINOV S, KUNA M. Numerical investigation of crack propagation direction in ferroelectric actuators[C]//Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites 2017. Portland, Oregon: International Society for Optics and Photonics, 2017: 1016507.
- [41] 张晖辉, 刘峰. 铁电陶瓷微电畴演化的成核率模型[J]. 固体力学学报, 2010, 31(2):193-197.
- [42] MUÑOZ-SALDANA J, SCHNEIDER G A, ENG L M. Stress induced movement of ferroelastic domain walls in BaTiO₃ single crystals evaluated by scanning force microscopy[J]. Surface Science, 2001, 480(1/2):402-410.
- [43] YE W N, LU C J, ZHANG Y C, et al. Types and configurations of domain walls in ferroelectric Bi₄Ti₃O₁₂ single crystals[J]. Journal of Applied Crystallography, 2015, 48(4): 1080-1088.
- [44] 钦小平. 低维磁性模型中钉扎-退钉扎相变的 Monte Carlo 模拟研究[D]. 杭州:浙江大学, 2012.
- [45] MCGILLY L J, FEIGL L, SETTER N. Dynamics of ferroelectric 180° domain walls at engineered pinning centers [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(2): 022901.
- [46] 郭莉莉. 微观结构对铁电电畴影响机理的相场理论研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2016.
- [47] 孙芮. 力-电场作用下铁电材料微观结构演变的相场模拟研究[D]. 兰州:兰州大学, 2016.
- [48] KRATZER M, LASNIK M, RÖHRIG S, et al. Reconstruction of the domain orientation distribution function of polycrystalline PZT ceramics using vector piezoresponse force microscopy[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 422.
- [49] ALIKIN D O, TURYGIN A P, WALKER J, et al. The effect of phase assemblages, grain boundaries and domain structure on the local switching behavior of rare-earth modified bismuth ferrite ceramics[J]. Acta Materialia, 2017, 125: 265-273.
- [50] 钱蓉, 张颖, 黄郁仲. PZT 铁电陶瓷微观结构及其力学行为分析[J]. 西南交通大学学报, 1998, 33(1):53-57.
- [51] JIANG B, BAI Y, LI M, et al. In situ observation of correlations between domain switching and crack propagation in BaTiO₃ single crystals under coupling of mechanical and electric loads[J]. Scripta Materialia, 2014, 70:47-50.
- [52] 张颀. PLZT 铁电陶瓷裂纹尖端附近畴变的原位 Raman 观测 [J]. 机械工程材料, 2017, 41(6):20-24.

(上接第 63 页)

- [29] BAI S L, GUO W T, SUN J H, et al. Synthesis of SnO₂-CuO heterojunction using electrospinning and application in detecting of CO[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 226: 96-103.
- [30] LIANG X S, KIM T H, YOON J W, et al. Ultrasensitive and ultrasensitive detection of H₂S using electrospun CuO-loaded In₂O₃ nanofiber sensors assisted by pulse heating[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 934-942.
- [31] ALEV O, ŞENNIK E, ÖZTÜRK Z Z. Improved gas sensing performance of p-copper oxide thin film/n-TiO₂ nanotubes heterostructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 221-228.
- [32] YEH B Y, JIAN B S, WANG G J, et al. CuO/V₂O₅ hybrid nanowires for highly sensitive and selective H₂S gas sensor [J]. RSC Advances, 2017, 7:49605-49612.
- [33] WANG Y F, QU F D, LIU J, et al. Enhanced H₂S sensing characteristics of CuO-NiO core-shell microspheres sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 209: 515-523.
- [34] LUPAN O, CRETU V, POSTICA V, et al. Non-planar nanoscale p-p heterojunctions formation in Zn_xCu_{1-x}O_x nanocrystals by mixed phases for enhanced sensors [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 230: 832-843.

《失效分析应用技术》新书介绍

由王荣教授级高级工程师编著的《失效分析应用技术》一书,已于 2019 年 4 月由机械工业出版社出版。该书全面系统地介绍了失效分析中常用的分析技术和方法,内容包括失效分析概述、现场勘查技术、宏观分析技术、断口分析技术、金相分析技术、定量分析技术、X 射线分析技术、电子光学分析技术、痕迹分析技术、裂纹分析技术、失效诊断技术、失效预防与安全评估、失效分析在司法鉴定中的应用和失效分析报告的撰写。该书理论和实践结合紧密,每个章节都对

所述及的知识点进行了系统的归纳总结,有针对性地选用了 200 多个实际分析案例,用检测结果或图片印证了失效机理,具有很高的实用价值。

该书定价 79 元,需要订阅的单位及个人请联系本刊发行部。

联系人:王敏 电话:021-65527634

邮箱:wm@mat-test.com

《机械工程材料》编辑部