

力电失效学

MECHATRONIC RELIABILITY

杨 卫 著

清华大学出版社

Springer-Verlag

(京)新登字 158 号

内 容 简 介

本书为力电失效学方面的学术专著,读者对象为从事固体力学、材料科学、微电子、固体物理、机械等领域研究的高年级学生、研究生和专业技术人员。书中按照电致失效学、力电耦合学、力电畴变学和质流失效学的顺序来阐述力电失效学这一新学科分支的主要内容。第一篇电致失效学讨论电致断裂、电致疲劳和电致质流失稳的基本现象。第二篇力电耦合学讨论压电体、弛豫铁电体和畴变铁电体的本构关系,以及由于宏观场方程的耦合所造成的缺陷场特征。第三篇力电畴变学探讨与畴变有关的失效行为的机理,内容包括畴变理论与实验、断裂韧性与极化、交替畴变与疲劳裂纹扩展。第四篇质流失效学探讨与质流失稳有关的失效行为的机理,包括力电耦合下的质流、质流的演化与失稳、质流引致失效。

书中所探讨的研究命题着重于力学与电子学相耦合的交叉领域。通过确定材料在电场载荷或者在力电耦合载荷作用下的典型失效模式,分析失效机理,来建立新的理论分析方法,并提出一套可靠性评价方法。

版权所有,翻印必究。

本书封面贴有清华大学出版社激光防伪标签,无标签者不得销售。

图书在版编目(CIP)数据

力电失效学/杨卫著.—北京:清华大学出版社,2000

ISBN 7-302-04106-7

力... 杨... 失效分析 .TB114 .2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 76778 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学学研大厦,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者: 印刷厂

发行者:新华书店总店北京发行所

开 本:787×1092 1/16 印张:15.75 字数:290 千字

版 次:2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

书 号:ISBN-7-302-04106-7/TB·30

印 数:0001~0000

定 价: 元

Brief Introduction

This book is a monograph about Mechatronic Reliability, an emerging branch of modern technology. The readers of the book may include professionals, graduate students and even senior undergraduates who are engaged in researches of solid mechanics, material sciences, microelectronics, solid state physics and mechanical engineering. The contents of mechatronic reliability unfold according to the sequence of Electric Failures, Mechanical-Electrical Coupling, Domain Switching and Mass Flow Instability. Part I of the book discusses the phenomenological theory about electric fracture, electric fatigue and current induced mass flow instability. Part II presents the constitutive formulation of linear piezoelectrics, relaxor ferroelectrics and ferroelectrics with domain switching, with attention focused on the characterization of defect fields manifested by the coupling in macroscopic field equations. Part III explores mechanisms of mechatronic failures associated with domain switching. The contents cover theory and experiments of domain switch, fracture toughness and polarization, alternating switch and fatigue crack growth. The final part elucidates the mechanisms related to mass flow instability, such as mass flow under mechanical & electric fields, microstructural evolution and failure by mass flow instability.

Various subjects endeavored in the book are positioned in the interdisciplinary area between mechanics and electronics. Typical failure modes for materials under electrical and/or mechanical loading are identified. Analyses devoted to those failure modes reveal their mechanisms, and lead to the establishment of new theories that serve to assess their reliability.

本书由清华大学学术专著基金资助出版。

著者简介

《力电失效学》一书作者杨卫于 1954 年 2 月 16 日生于北京, 现年 46 岁。1976 年毕业于西北工业大学材料与热加工系, 1981 年获清华大学工程力学系工学硕士, 1984 年底获美国 Brown 大学工学院博士学位。1987 - 1988 年受聘为英国皇家学会邀请学者; 1988 年和 1990 年分别在法国 Grenoble 大学和美国 Brown 大学担任短期客座教授; 1993 年、1995 年两度在美国加州大学担任短期客座研究员; 1996 .10 - 1997 .2 在台湾大学担任特案研究员; 1998 年在美国普林斯顿大学担任短期客座研究员; 2000 .10 - 2001 .3 任日本东京工业大学客籍讲座教授。杨卫主要从事固体力学领域的研究, 研究方向包括: 宏微观破坏力学、固体本构理论、微力电系统失效学、结构完整性评价、材料的增强与增韧理论。近年来开展了航天领域的研究。现任清华大学教授, 工程力学系主任。兼任中国科学技术协会常委, 中国力学学会副理事长, 并任亚太断裂学会副主席, 是国际学术刊物 *Int J .Fracture* 的亚太区编辑, *Fatigue & Fracture Eng .Mater .& Structs .*, *Int J .Damage Mechanics* 的编委, *Material Sci . Res .Int* 的国际顾问。在国内还担任《力学学报》副主编, 全国第三届青年学术年会(1998 年)学术委员会主任。出版中英文学术著作 4 种, 发表学术论文 220 篇。学术专著《宏微观断裂力学》1996 年获得中国人民解放军优秀图书奖。1993 年获得全国优秀教师奖章, 被评选为北京市十佳教师之一。1994 年获得中国青年科学家奖。研究项目《固体材料的宏微观本构理论与断裂》于 1995 年获得国家自然科学基金三等奖(第一获奖人)。

序

循古至今,力学参与到推动一门新技术之日,即其兴盛繁荣之时。于是,力学的语言拓展繁衍,力学的工具揭示出新的奥秘。然而,一门特定技术中蕴含的基本力学问题毕竟有限。这些问题现出其庐山真面目后,仍会有一些力学工作者继续在该技术领域孜孜耕耘,但另一些人则移往新的技术领域。过去的两个世纪中,力学对主要技术领域(如建筑、交通和能源)均产生重大影响。其辉煌成就使我们时时感到一种知识上的归宿。但这决不应使我们固步自封,对新的机遇视而不见。只有当投身于新的挑战时,才会感觉到今天的科学仍是多么地不成熟。

在即将来临的数十年间,挑战的一个主要来源在微电子和通信体系。集成电路中的特征尺寸现已缩到十分之一微米。光子网络中正在发展纳米结构。这两门技术均涉及到种类繁多的材料。其装置的每个功能部件都承受着高强度的力——热学的、力学的、电学的、化学的——汇聚作用于一个很小的尺度之中。沿不同路径的原子运动缘此而生,造成该部件的演化。当器件尺寸不断缩小时,如何维护结构的稳定性便成为一再出现的挑战。为满足可靠性的需求,各主要工业实验室正忙于测试问题的各个方面。在世界一流大学中也出现了若干个研究组。探讨纳米结构行为之时,来源颇不熟悉的各种力得以浮现。它们组装着“自装配”结构。

杨卫教授是这一令人振奋领域的一名带头人。过去若干年中,他及其合作者作出了诸多播种式的贡献。通过他学生的学位论文和若干篇综述论文,杨教授一直在塑造这一年轻的领域。在本部书中,他专注于两个现象:铁电行为和电迁移。两个现象均反映了力电作用之耦合。书中描绘了技术背景、物理基础、实验发现和理论进展。将读者从基本概念一直带到最前沿的文献。它是这一新领域的第一部著作。它不仅集两个所选现象诸多研究成果之大成,同时还提供了接近其他现象的透视方法。关于演化中微小结构的研究将使固体力学学科定位于当代主要技术前沿之上。这一领域宽广无垠。

Z .Suo

普林斯顿,新泽西,2000年6月

FORWARD to “ Mechatronic Reliability ”by Wei Yang

Historically, mechanics thrives whenever it participates in advancing a new technology .The language finds new variants, the tools unravel new mysteries .There are, however, only a finite number of basic mechanics problems in a given technology .When these problems are solved, some of us stay and evolve with the technology, and others move on to newer technologies .In the past two centuries, mechanics has impacted all major technologies-construction, transportation, and energy .The dazzling success makes us feel, at times, intellectually settled .But never should it blind us from new opportunities .Only in confronting new challenges do we realize how immature our science is .

In the coming decades one major source of challenges will be microelectronics and communication systems .The feature size in integrated circuits is now about a tenth of a micron-meter .Nanostructures are being developed for photonic networks .Both technologies involve diverse materials .Each functional part in a device is subject to intense thermodynamic forces-thermal, mechanical, electrical and chemical-all acting within a small dimension .In response, the part evolves by atomic movements along various paths .Maintaining structural stability is a recurring challenge in electronics industry as the size continues to shrink .To meet reliability requirements, all major industrial laboratories are doing testing on various aspects of the problem .A few research groups have appeared in leading universities worldwide .As we explore behaviors of nanostructures, forces of less familiar origins manifest themselves .They assemble the “ self-assembled ”structures .

Professor Wei Yang is a leader of this exciting field .In the last few years, he and his collaborators have made seminal contributions .Through thesis of his students and several review articles, Professor Yang has been shaping this young field .In this book, he focuses on two phenomena: ferroelectricity and electromigration .Both phenomena couple mechanical and electrical actions .This book describes technological background, basic physics, experimental findings, and theoretical developments .The reader is brought

from basic concepts to up-to-date literature .This book is the first in the emerging field .Not only does it synthesize the studies of the two chosen phenomena, it also provides a perspective on how other phenomena might be approached .The study of evolving small structures will position the solid mechanics discipline at the frontier of major technologies of our time .The field is wide open .

Z .Sou

Princeton, New Jersey

June 2000

目 录

绪论.....	1
0.1 信息结构的力电耦合失效	1
0.2 力电耦合的三个层面	2
0.3 信息结构可靠性的瓶颈	3
0.4 力电失效学	5
0.5 本书内容概述	8

第一篇 电致失效学

第 1 章 电致断裂.....	9
1.1 电致断裂行为	9
1.2 断裂韧性的各向异性.....	12
1.3 电场对断裂韧性的非对称影响.....	14
1.4 断裂韧性的晶粒尺度效应.....	17
第 2 章 电致疲劳	20
2.1 超矫顽电场下疲劳裂纹扩展.....	20
2.2 亚矫顽电场下疲劳裂纹扩展.....	26
2.3 各种电致疲劳模型评述.....	32
第 3 章 电致质流失稳	35
3.1 电迁移.....	35
3.2 多晶导线的质流失稳.....	41
3.3 竹节导线的质流失稳.....	48

第二篇 力电耦合学

第 4 章 线性压电体	51
4.1 压电行为.....	51
4.2 线性压电体定解方程.....	54
4.3 缺陷与边界条件.....	56
4.4 二维裂纹解.....	59
4.5 裂纹偏折.....	62
第 5 章 弛豫铁电体	70

5.1	弛豫铁电体的物理描述.....	70
5.2	弛豫铁电体的本构方程.....	72
5.3	电极和绝缘裂纹处的电场集中.....	76
5.4	电致应力集中.....	80
5.5	裂纹萌生与应力强度因子.....	83
第6章	畴变铁电体	87
6.1	铁电体的原子模型.....	87
6.2	180°与90°畴变	93
6.3	电畴表征.....	95
6.4	畴变型本构关系	101

第三篇 力电畴变学

第7章	畴变理论与实验	107
7.1	畴变准则	107
7.2	畴片几何	109
7.3	裂尖畴变的实验观察	120
7.4	单晶压痕畴变实验	126
第8章	断裂韧性与极化	129
8.1	小范围畴变理论	129
8.2	面内极化	133
8.3	电场透越率的影响	142
8.4	离面极化	147
8.5	极化方向对断裂韧性的影响	152
8.6	极化铁电体的维氏压痕力学	154
第9章	交替畴变与疲劳裂纹扩展	156
9.1	正负电场下的裂尖畴变区	156
9.2	正负电场下的裂尖应力强度因子	158
9.3	交替畴变驱动的疲劳裂纹扩展	160
9.4	稳态疲劳断裂模型	165

第四篇 质流失效学

第10章	力电耦合下的质流	169
10.1	质流公式.....	169
10.2	化学势与驱动质流的广义能量力.....	170
10.3	约束质流的分布位错表达.....	172

目 录

第 11 章 质流的演化与失稳	176
11.1 位错环屈曲.....	176
11.2 孔洞演化与失稳.....	180
11.3 内导线侧壁波动.....	186
11.4 晶粒凸起与凹陷.....	190
第 12 章 质流引致失效	198
12.1 质流塞积引致的钝化层开裂.....	198
12.2 内导线的孔洞形核.....	199
12.3 单晶和竹节内导线的开路失效.....	203
12.4 多晶内导线的短路和开路失效.....	208
结束语.....	215
致谢.....	216
参考文献.....	217
主题索引.....	234

Contents

Introduction	1
0.1 Mechatronic failure of information devices	1
0.2 Three aspects of mechanical/electrical coupling	2
0.3 Bottlenecks for the reliability of information devices	3
0.4 Mechatronic reliability	5
0.5 Outline of the book	8

Part Electric Failures

Chapter 1 Electric Fracture	9
1.1 Cracking under electric field	9
1.2 Fracture toughness anisotropy	12
1.3 Effect of field asymmetry on fracture toughness	14
1.4 Size effect of fracture toughness	17
Chapter 2 Electric Fatigue	20
2.1 Fatigue crack growth above coercive field	20
2.2 Fatigue crack growth below coercive field	26
2.3 Survey for the electric fatigue models	32
Chapter 3 Current induced mass flow instability	35
3.1 electromigration	35
3.2 Mass flow instability of polycrystal lines	41
3.3 Mass flow instability of bamboo lines	48

Part Mechanical-Electrical Coupling

Chapter 4 Piezoelectrics	51
4.1 Piezoelectric behavior	51
4.2 Governing equations for linear piezoelectrics	54
4.3 Defects and boundary conditions	56
4.4 Two dimensional crack solution	59
4.5 Crack kinking	62

Chapter 5 Relaxor ferroelectrics	70
5.1 Physics of relaxor ferroelectrics	70
5.2 Constitutive relations of relaxor ferroelectrics	72
5.3 Field concentration near defects and electrodes	76
5.4 Stress concentration	80
5.5 Cracking and stress intensity factors	83
Chapter 6 Ferroelectrics	87
6.1 Atomic model of ferroelectrics	87
6.2 180° and 90° domain switching	93
6.3 Domain characterization	95
6.4 Constitutive laws of ferroelectrics	101

Part Mechatronic Study of Domain Switching

Chapter 7 Theory and experiments of domain switch	107
7.1 Switching criteria	107
7.2 Domain assemblies	109
7.3 Experiment for crack tip domain switching	120
7.4 Micro-indentation of ferroelectric single crystals	126
Chapter 8 Fracture toughness and polarization	129
8.1 Small scale switching	129
8.2 In-plane poling	133
8.3 Effect of permeability	142
8.4 Out-of-plane poling	147
8.5 Fracture toughness influenced by polarization	152
8.6 Vickers indents for poled ferroelectrics	154
Chapter 9 Alternating switch and fatigue crack growth	156
9.1 Crack tip switching zones under positive and negative fields	156
9.2 Stress intensity factors under positive and negative fields ...	158
9.3 Fatigue cracking driven by alternating switch	160
9.4 Steady state model	165

Part Mass Flow Induced by Electric Field

Chapter 10 Mass flow under mechanical & electric fields	169
10.1 Mass flow formula	169

10 2	Chemical potential and energetic forces for mass flow	170
10 3	Distributed dislocations for constrained mass flow	172
Chapter 11	Microstructural evolution	176
11 1	Buckling of dislocation loops	176
11 2	Evolution and instability of voids	180
11 3	Waviness of interconnects	186
11 4	Hillocks and sinks	190
Chapter 12	Failure by mass flow instability	198
12 1	Passivation cracking by mass flow blocking	198
12 2	Voiding within interconnects	199
12 3	Open circuit failure for single crystalline and bamboo lines	203
12 4	Open and close circuit failures for polycrystalline lines	208
Concluding Remarks	215
Acknowledgements	216
References	217
Subject indices	234

绪 论

乘力之威，挟电之掣。
摧材之坚，摄流之魄。

0.1 信息结构的力电耦合失效

力与电,是500年科技进步的推动力。古今明哲对其不洋溢美之词。马克思说:力学是“大工业的真正科学的基础”(马克思恩格斯全集第26卷II,第116页)。恩格斯说:“在自然科学的历史发展中最先发展起来的是关于简单的位置移动的理论,即天体和地上物体的力学”(恩格斯著,《自然辩证法》,人民出版社,1971年,第53页);“认识机械运动,是科学的第一个任务”(同上,第230页)。列宁说:“苏维埃加电气化就是共产主义”。钱学森说:“不可能设想,不要现代力学就能实现现代化”(力学与实践,1979,1:4-9)。

在千年之交,信息科学成为科技进步的主要动力。力与电交织在一起,在微机电、微电子元件与封装、智能结构和空间技术中,展现出一片科学技术发展的崭新天地。

例如,在超大规模集成电路的发展所提供的深亚微米加工技术下,电子元器件的微型化(miniaturization)正在以 Moore 定律预测的速度前进(简睿杰,1999)。微电子元件的几何构型从基底上的单层薄膜发展为百余层摩天大楼式的叠合膜。深亚微米立体加工技术使制造毫米乃至微米级的微机械(micromachine)或微系统(microsystem)成为可能。几克重的直升飞机、3 mm大小的可运动的汽车、毫米级尺寸的微泵、定子外径为1.5 mm的平面电磁电机、转子直径为0.08 mm的电磁电机等微机械在国际上相继问世。由具有感知功能的微传感器,具有电脑功能的微电子元器件及具有致动功能的微执行器可组成一个集感官、思维和动作于一身的微机电系统(MEMS),并形成了一个称为“力电学(mechatronics)”的新学科(Bradley等,1991)。

对信息结构而言,力与电之结合是一柄双刃剑。一方面,力电结合造成对压电、铁电、存储、致动、传感、能带调移等多方位功能的激发(Gandhi与Thompson,1992;王晓明等,1995;陶宝祺,1997);另一方面,力电结合又是造成种种力电失效行为的源泉(杨卫,1996)。本书无意去探讨力电结合而产生的功能,而旨在讨论由力电结合衍生而至的失效行为。

力电失效行为具有三点特征:(1) 小尺度,(2) 应力场(stress field)与电场(electric field)的耦合,(3) 温度场和传质过程的影响。下面以微机电系统和微电子器件为例窥其一斑。

微机电系统的典型构形为薄膜/基体和多层膜(multi-layers)结构。其主要特征是:尺度小、层状异质、多场耦合。小尺度特征推动了细观力学的发展,推动了力学与材料科学、物理学和制造工艺在微结构演化这一共同点上的结合(Suo, 2000)。膜基结构和多层膜结构中常存在着高达弹性模量千分之一乃至百分之一量级的应力;薄膜的形状演化所需的时间尺度远低于块体材料;膜基结构的损伤有着层出不穷的形式;膜基结构的可靠性(reliability)往往是制约高新技术结构发展的瓶颈。因此,研究薄膜结构的应力、形状演化、损伤和可靠性便成为具有重要意义的工作。

亚微米集成电路失效的一个重要原因在于力学、热学和电学的耦合效应。电流引起的导体中的质量输运称为电迁移(electromigration)。半导体器件中内导线(interconnect)星罗棋布,数量巨大。一条内导线的开路失效(open circuit failure)或两相邻导线的短路失效(short circuit failure)足以导致整个器件的失效;而一个器件的失效可能导致整个系统的错误或瘫痪。传质过程的不均匀还可能引起附加应力分布,从而引发其他破坏行为。在我国现用微米级集成电路的制造工艺下,内导线的材料微结构为亚微米柱状晶(sub-micron tubular grains),可能造成严重的电迁移问题(Zhao 和 Yang, 1997)。

信息技术发展到今天,已从发明的时代逐渐步入规范化制造的时代。在层出不穷的信息材料和信息结构中,真正得以浮现出 IT 竞争之林的是具有高可靠性的规范化产品。提高器件及封装(packaging)的可靠性成为具有竞争性的新一代信息产品的关键技术。当前国产多层微电子元件与封装的可靠性、微机械的可靠性远低于国际先进水平。在中国微电子和微机械产业的跨世纪发展中,将实现从进口组装到仿制,再到自行研制的技术进步。在即将来临的这一时代,力电耦合(mechatronic coupling)失效研究的重要性将逐渐为国人所认识。

0 2 力电耦合的三个层面

力可以生电,电可以激力。力电耦合可以从微观、细观和宏观的三个层面上来加以诠释。

从微观层面来说,力之产生源于电子云的交互作用,而电之体现源于电子的定向流动。电子云交互的强弱制约着电子的整体定向流动;电子的定向流动也影响着电子云交互。因此,力电耦合是微观上电子云行为这一共同动因

之必然表现。

从细观层面来说,力电耦合有两类过程:(1)由电场激发的不协调应变引致的不协调应力;(2)由电场激发的传质过程,并由于传质不均匀而导致的不协调应力。后一类细观力电耦合机理更隐晦,但力学研究的方法却有共通性。

从宏观层面来说,力电耦合指由宏观力学场与电场造成的场耦合。力学场与电场的耦合可分为单耦合和全耦合两类。对单耦合而言,某一环节的耦合较强,而另外环节的耦合较弱。如对线性压电材料来说:应力场引起电场信号,而该电场信号对应应力场本身的影响却是次要的;对铁电材料来说,电场引起较大变形,而变形对电场变化的影响却很小。因此,压电材料的力电耦合主要表现在从应力场引起电场,而铁电材料的力电耦合主要表现在从电场引起应力场。铁电材料中由电场引起不协调应变又有两种机制:(1)在电场下由电致伸缩(electrostriction)引起渐增的不协调应变;(2)在电场超过某一临界值时导致畴变(domain switch),引起突发的不协调应变。对全耦合问题,无论是应变的表达式,还是电场的表达式,均共同地取决于应力场和电位移场,无法由任何方式进行解耦求解。

0 3 信息结构可靠性的瓶颈

0 3 1 智能结构的瓶颈:脆弱的铁电材料

人们对实现力电功能转换的材料提出了日益苛刻的要求。线性压电体(piezoelectrics)可在很小的接触应力下输出灵敏的电学信号,但在一定强度的电场下却无法给出足够的致动(actuation)。具有钙钛矿结构(perovskite structure)的铁电陶瓷(ferroelectric ceramics)在可实现的电场信号下引起较大的致动。它具有较大的力电功能转换率及良好的性能可调控性,因而在电子技术中广泛应用。目前,铁电陶瓷已经被广泛应用于致动器(actuator)、微定位器(micro-positioner)等机敏器件(Cross, 1993; Uchino, 1997)。20世纪80年代后期,铁电薄膜制备技术的重大突破使得铁电体薄膜与半导体器件的集成变为可能,从而导致了以铁电存储器(ferroelectric memory)为代表的新型信息功能器件和系统的开发和应用(Scott与Araujo, 1989)。用铁电材料与电极交叠而成的机敏结构(smart structures)可在不高的电压下得到足够的致动。1990年的统计表明,仅在电子学应用方面,铁电陶瓷就占据了世界范围内高技术陶瓷市场的60%(Cross, 1993)。

随着铁电陶瓷日益广泛的应用,其可靠性问题变得尤为突出。铁电陶瓷在应用过程中,常承受较强的直流或交流电场,这将使得在铁电陶瓷内电

极(internal electrode)以及制备过程产生的缺陷(defect)或裂纹(crack)附近,产生较强的电场集中(field concentration)与应力集中(stress concentration)(Winzer 等, 1989)。另一方面,铁电陶瓷十分脆弱,其断裂韧性仅为 $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 左右。因此,在实际使用过程中,常常会出现由于电场载荷作用而引致的断裂行为——电致断裂(electric fracture),以及交变电场作用下的疲劳裂纹扩展——电致疲劳(electrically induced fatigue crack growth)。电致断裂与电致疲劳问题的出现,限制了铁电陶瓷的广泛应用和微电子元器件性能的提高。因而,铁电陶瓷的可靠性问题变得尤为突出与重要,从而促使人们研究电致失效机理(Winzer 等, 1989; 杨卫, 1996; Suo, 1998),并提出相应的增韧机制(toughening mechanism)。

0 3 2 微电子元件的瓶颈:铝导线的电迁移

半导体微电子器件经历了几代的迅速发展,已经达到超大规模集成电路(very large scale integration, VLSI)的水平。半导体集成器件的可靠性和寿命直接影响着微电子器件的成品率、价格竞争性、保修周期和用户满意程度。

VLSI 半导体集成电路中往往集成了 $10^6 \sim 10^7$ 个单元,各单元间靠薄膜内导线相连。巨大数量的薄膜内导线可占据高达 80% 的芯片面积。为提高集成度和电路速度应尽量缩短内导线,并采用多层膜(王阳元等, 1991)。在复杂的内导线结构中,一条导线的开路失效或相邻两条导线之间的短路失效,就足以造成器件的失效。虽然绝大部分内导线寿命可以很长,但是起决定因素的将是寿命最短的导线。随着微电子器件集成度的提高,构成器件薄膜内导线的线宽随之缩小。现代微电子技术已使亚微米的导线线宽工艺达到成熟,并广泛应用于大规模批量生产中。在 1995 年采用 $0.18\ \mu\text{m}$ 导线线宽工艺的 1Gb DRAM 已研究成功;在 1999 年采用 $0.18\ \mu\text{m}$ 导线线宽工艺的 1Gb DRAM 已经上市。现在导线线宽还在向更细的水平发展,INTEL 公司正在研制 $0.13, 0.10, 0.08$ 乃至 $0.06\ \mu\text{m}$ 线宽的微电子线路(简睿杰, 1999)。我国于 1995 年在试验室研制成功国产的 $0.8\ \mu\text{m}$ 半导体制造工艺。引进的 $0.35\ \mu\text{m}$ 集成电路生产线目前已告投产。

在集成电路采用铝导线(aluminum lines)还是铜导线是一个涉及到千亿美元量级投资方向的基本技术路线问题。早在 20 世纪 70 年代, d Heurle (1971) 指出:采用高熔点、低扩散系数、高激活能的金属,如铜、银、金、钼等,可以提高导线的抗电迁移破坏的性能。然而铝及其合金作为内导线,有以下的优越性(王阳元等, 1991): (1) 低电阻率,从而有利于提高集成电路的速度; (2) 与硅之间低阻的欧姆接触; (3) 与绝缘体,如 SiO_2 , 有良好的附着性; (4)

耐腐蚀;(5)易于沉积和刻蚀;(6)易于键合,且键合点能长期工作。由于这些优势,铝及其合金一直是半导体工业中薄膜内导线的首选介质。在集成电路工艺中,金属导线中90%以上使用铝基导线,而且能在铝熔点(933K)一半左右的温度下正常工作。铝及其合金的缺点是熔点低、抗电迁移性能差。另一种选择是铜。虽然铜的熔点高、抗电迁移性能好,但铜与 SiO_2 粘附性差,工艺成本高,使产品价格昂贵。仅在亚微米薄膜导线工艺中,铜才被用作制造导线的材料。1999年,由于深亚微米薄膜导线中愈显突出的电迁移行为,IBM公司推出铜内导线的集成电路芯片。

薄膜内导线的失效是应力迁移(stress migration)、热迁移(thermal migration)和电迁移的综合结果。引起应力迁移的应力场往往来源于热失配和器件工作时的暂态过程。电流的焦耳热效应引起的导线内的温度梯度所导致的热迁移也不可忽视。但最为严重的是:内导线需要承受高密度且方向不变的工作电流,于是便不可避免地引起严重的电迁移问题。人们通常使用的体材料导线,由于工作电流密度小,电迁移现象并不显著。然而,半导体器件中所用的薄膜导线便与之截然不同。由于硅基体的良好散热条件,附着其上的薄膜导线能承受高达 10^{10} A/m^2 以上的工作电流密度而不会熔断。在这样的高电流密度下,薄膜导线的电迁移现象变得非常明显,成为薄膜导线失效的重要因素。集成度的提高使薄膜内导线不断变窄,通过导线的电流密度就不可避免地随之升高,使由电迁移引起的内导线失效始终成为威胁微电子器件可靠性的瓶颈。

电迁移引起的导线失效不是一个孤立问题。电场决定了电迁移引起的质量在薄膜导线中的运输和重新分布,而质量的重新分布又会引起导线中产生应力(Blech, 1976; Blech 与 Herring, 1976; Thouless 等, 1996)。Huang 等(1996)报道在有坚硬钝化层(passivation)的薄膜导线中的应力甚至可以超过导线材料屈服应力数倍,乃至引起孔洞形核(void nucleation)。导线的应力场反过来又会影响质量的运输。电迁移和其他质量运输过程还引起形貌变化,从而影响电场和应力场。

0.4 力电失效学

进入20世纪90年代以来,固体破坏理论的一个新兴的学科分支——力电失效学(mechatronic reliability)得到迅速发展并成为固体力学的前沿领域之一(杨卫, 1993, 1996)。力电失效学研究材料在电场载荷或力电耦合载荷作用下由应力引起的失效行为。失效(failure)的起因在于电场载荷,失效的机理却根植于应力引起的破坏。研究命题的选择侧重于力学与电子学耦合的

交叉领域,通过确定材料在电场载荷或者在力电耦合载荷作用下的失效模式(failure mode),来分析失效机理,建立新的分析方法,并提出一套系统的可靠性评价方法,最终提高信息材料与微机电系统的服役寿命(service life)。力电失效学的研究尚处于起步阶段,但它无疑是力学工作者开拓的一个充满机遇的领域。

力电失效学把力学理论对材料强度的研究从传统的结构材料延伸至信息材料与微机电构件,从而实现各类力协同作用理论下力学与材料结合的学科飞跃。

这一学科发展的意义之一在于进行微机电系统的主动设计与智能预报。其超出传统经验设计的诸发展阶段为:(1) 力电耦合行为的建模与机理解释;(2) 可靠性原理指导下的定性设计;(3) 力电耦合的定量设计、优化与计算机模拟试验;(4) 高可靠度和可修复性的智能预报设计。

该学科发展的意义之二为在多类力场模型下统一表达力、电、热的耦合作用场,并进而探讨耦合作用下的失效机制。

该学科发展的意义之三为从连续介质尺度与原子尺度相结合的角度上,探索力学场与电学场宏微观耦合作用,探寻力电失效学的基本机理。

0.4.1 失效的现象:电致失效学

电致失效学(electric reliability)揭示电场载荷下的失效现象。它的研究内容涵盖了电致断裂、电致疲劳、电迁移等一系列电致失效现象。其研究从力学与电磁学相结合的角度上进行。

对电致失效现象的研究目的在于防范电致失效,提出具有高可靠性的设计方案。典型的例子包括:如何通过铁电致动器的设计来防范电致断裂和电致疲劳?如何根据电致伸缩的原理设计智能型定向止裂元件?如何为防范薄膜与多层膜的失效来进行力电耦合设计?如何使电迁移下的质量流动不产生形状失稳?等等。

0.4.2 失效的原因:力电耦合学

力场与电场的耦合造就了力电失效的内因。力电耦合可通过本构关系(constitutive relation)来进行研究。具有力电耦合的典型本构关系有:(1) 线性压电本构关系;(2) 弛豫铁电体(relaxor ferroelectrics)本构关系;(3) 畴变型铁电本构关系。在这三类具有力电耦合特征的本构关系下,缺陷顶端会出现什么样的特征状态?这是从力电耦合学的角度上探讨力电失效的重要问题。

0.4.3 失效的机理:力电畴变学

铁电材料的断裂韧性(fracture toughness)呈现出有趣的电场依赖行为:它不仅取决于测试时施加的电场,还取决于测试前施加的电场。实测数据表明:(1)极化电场(poling field)可使断裂韧性出现各向异性(anisotropy),平行于极化向量(polarization vector)的断裂韧性高,垂直于极化向量的断裂韧性低;(2)对垂直于极化方向扩展的裂纹来说,在断裂韧性测试时加正电场(positive field,即外加电场与极化电场同向)或负电场(negative field,即外加电场与极化电场反向)可使断裂韧性出现各种变化。

畴变是解开铁电材料失效机理的钥匙。研究表明:可用应力场和电场共同激发的裂尖畴变区来解释上述实验现象(Yang 与 Zhu, 1998a, b)。在裂纹尖端高度集中的应力场可能促成裂尖附近的 90°畴变。对均匀电场的情况,电场影响着畴变区的尺寸,却不影响畴变区形状。对电场集聚于裂纹尖端的情况,畴变区的尺寸与形状都受到电场的影响。非均匀电场对断裂韧性的影响错综复杂,断裂韧性的变化对缺陷具有边界条件敏感性。

若能定量地预测电场对断裂韧性的影响,便可将这一关系应用于铁电致动器的抗失效设计(failure resilient design)和实际运作之中。例如,可通过合理的极化(poling)来提高铁电材料在受载方向的断裂韧性,也可以在铁电致动器的实际运作时通过施加负向电场来提升其断裂韧性。

0.4.4 流动中的失效:质流失效学

在铝基内导线中,流动的电子流在铝原子上造成电子风(electron wind)的“吹拂”作用,驱动铝原子在导线中扩散(diffusion)。质流(mass flow)的其他驱动因素包括:应力梯度(stress gradient)、曲率效应(curvature effect)、界面能等。凡影响质流体系的化学势(chemical potential)变化的因素均可造成质流驱动。质流速率则受到温度、质流扩散的可动性(mobility)、质流的激活能(activation energy)等因素的影响。质流失效学旨在研究在电场、应力梯度场和表面能等因素驱动下的物质流动失效,在力学描述上可概括为物质流动的失稳过程。典型的研究问题包括单晶导线(single-crystal line)或竹节导线(bamboo line)的自由质流失稳和约束质流(constrained mass flow)失稳,以及多晶导线(polycrystal line)由于晶界处不均匀质流而引起的三维凸沉过程。

0 5 本书内容概述

本书按照电致失效学、力电耦合学、力电畴变学和质流失效学的顺序来阐述力电失效学这一学科分支的主要内容。第一篇电致失效学讨论电致断裂、电致疲劳和电致质流失稳的基本现象。第二篇力电耦合学探讨线性压电体、弛豫铁电体和畴变铁电体的本构关系,以及由于宏观场方程的耦合所造成的缺陷场特征。第三篇力电畴变学展示与畴变有关的失效机理,包括畴变理论与实验、断裂韧性与极化、交替畴变与疲劳裂纹扩展等内容。上述机理性研究将揭示畴变和电场对铁电材料断裂韧性的影响,并定量地推测疲劳裂纹的扩展速率。第四篇质流失效学阐述与质流失稳有关的失效机理,其内容包括力电耦合下的质流、质流的演化与失稳、质流引致失效。这一机理性研究使人们得以真实地模拟内导线的孔洞形核、钝化层开裂,乃至单晶、竹节与多晶导线的短路和开路失效。

本书在探讨由场耦合和传质耦合造成的力电失效这一定位下来展示力电失效学。所阐述的内容集中于2个典型案例:由铁电材料为代表的场耦合力电失效和以集成电路内导线为代表的传质耦合力电失效。以3种典型的力电失效行为作为讨论对象,即电致断裂(第1,4,5,6,7,8诸章),电致疲劳(第2章和第9章)和电致质流失稳(第3,10,11,12诸章)。本书对力电耦合的材料描述通过3类力电耦合型本构关系来进行展示,分别是线性压电体(第4章)、弛豫铁电体(第5章)和畴变铁电体(第6章)。本书详细讨论了力电失效的2个关键过程:即畴变(第6,7,8,9章)和电迁移(第3,10,11,12章)过程。著者希望通过多方位的展示使读者对力电失效学的梗概有一个初步的认识。

为了表示对他人知识产权的尊重,书中以明显的方式标注了行文之处所涉及的主要研究贡献,提供了详尽的参考文献,并对书中来源于著者未参与署名工作的数据图均加以引注。

第一篇 电致失效学

第 1 章 电致断裂

奇兮铁电，裂兮铁电。
电击其魂，力残其颜。

1.1 电致断裂行为

1.1.1 神奇的铁电体

压电体和铁电体是高技术材料的典范(Uchino, 1998)。过去的 10 年已完成了铁电薄膜在硅片上的集成(Ramesh, 1997)。铁电材料既可用于新一代动态内存(random access memory)的高介电电容,又可以用于双稳态的不可抹存储器,还可以用做微机械中的主动元件。当需要高效产出、高频运行、精确定位、快速反应、微小尺寸等性能时,铁电体便成为必然的选择(Giurgiutiu 等, 1995)。Uchino (1986)曾列举了压电和铁电材料的 21 种典型用途,分别是:高灵敏交流干涉膨胀计、双稳态光学装置、可变形镜面、可变形光栅、显微加载台、超高精度导向仪、切割机误差补偿致动器、油压伺服阀、VTR 录像头、摆动式 CCD 图象传感器、微角度调整器、点阵式打印机头、压电延时计、喷墨头、超声外科手术刀、压电风扇、超声除湿计、压电泵、超声马达、超声直线马达、运动微机构。

1.1.2 脆弱的铁电体

铁电体的应用瓶颈与其断裂行为紧密相关。高畴变应变 (switching strain) 和低断裂韧性成为发展铁电材料的两难问题。铁电体在畴变过程中产生的非协调应变可能引起数亿帕乃至 10 亿帕量级的内应力(Suo, 1998),而其典型的断裂韧性值只有 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。因此,铁电体中寥寥数微米的缺陷便可能引发断裂。

电致断裂指由于电场加载造成的断裂行为。若铁电结构中存在夹杂或内电极等导电不均匀相,电加载时便形成电场集中。有趣的是:在电场加载下的

断裂行为并不由电场本身造成,却是电场诱发的拉伸应力的产物(Taylor 等, 1988)。Chung 等(1989)观测到钛酸钡(BaTiO_3)和锆钛酸铅(PZT)铁电样品在电场作用下,会产生晶间开裂和损伤。

1.1.3 多层共烧铁电陶瓷的断裂

为提高铁电致动元件的效率,致动器中常采取多层交叠的内电极配置,见图 1.1。Winzer 等(1989)历数了多层共烧致动器(co-fired multi-layer actuators)中铁电陶瓷的种种断裂破坏现象。实验观测表明,在制造加工过程中会出现 4 种典型的缺陷:即分层、剪切缺陷、陶瓷与电极界面的开裂、陶瓷层内开裂。致动元件的使用中也会产生裂纹状缺陷。缺陷附近的电场与应力集中将引致裂纹的形核与扩展,最终导致介电击穿(dielectric breakdown)或断裂破坏。

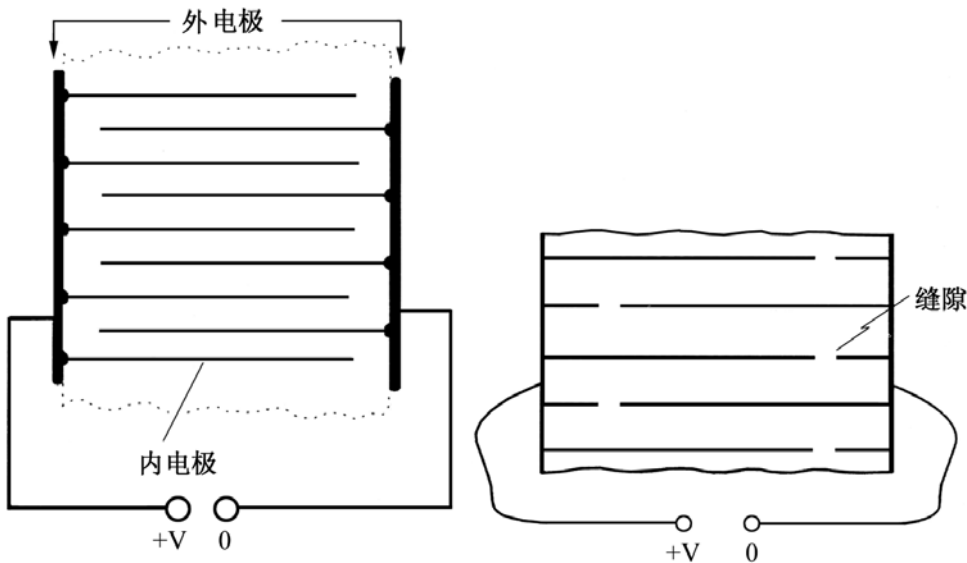


图 1.1 多层铁电致动器的典型构型

图 1.2(a)和(b)展示了在含内电极和导电裂纹(conducting cracks)的铁电元件中的电力线分布。在内电极和导电裂纹附近的电场具有平方根奇异性,其强度由电场强度因子(field intensity factor) K_E 表征,详见后文式(5.11)。

内电极或导电裂纹顶端的电场具有导电类电场集中的特征:电极前方的电场平行于电极,电极后方的电场垂直于电极,在这之间的电场方向以极坐标的半角关系过渡。绝缘裂纹顶端的电场则是另一种特征:裂纹前方的电场垂直于裂纹,裂纹后方的电场平行于裂纹,在这之间的电场方向亦以极坐标的半角关系过渡。

内电极或裂纹顶端的集中电场可引起电致伸缩或畸变,从而造成不协调应力。导电类电场集中在内电极或导电裂纹前方引起拉应力;绝缘类电场集

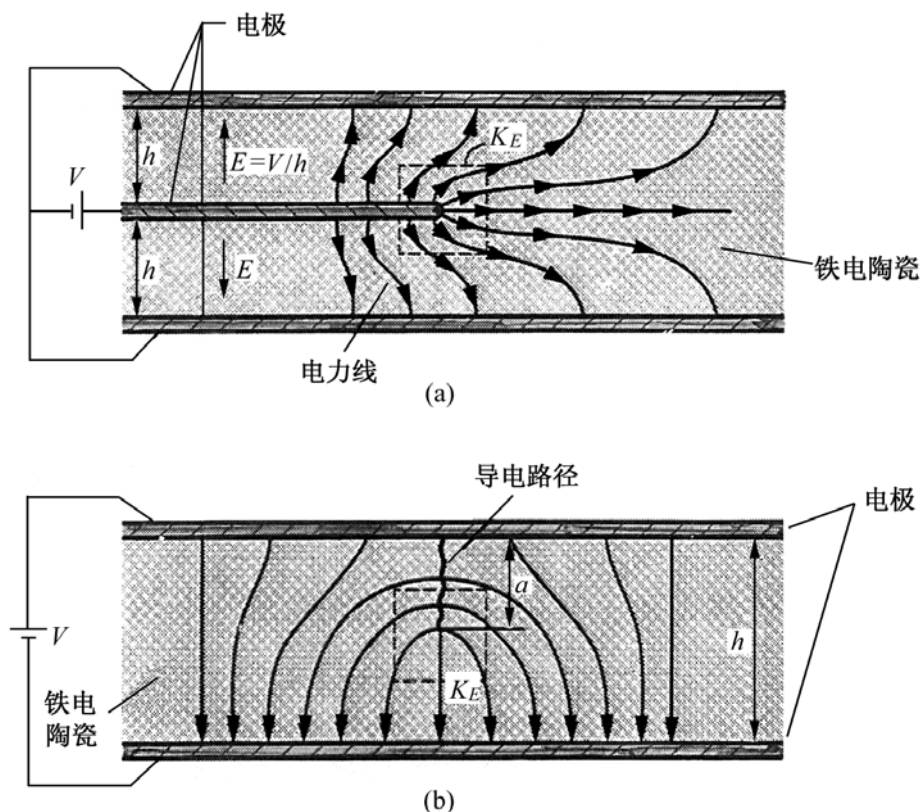


图 1 2 内电极和导电裂纹引起的电场集中

中在绝缘裂纹(impremeable crack)前方亦引起拉应力(杨卫,1996)。若在内电极或裂纹前方有材料缺陷,该缺陷便可能以隧道延伸(tunneling)的方式汇入内电极或裂纹。制约该汇入过程的应力强度因子(stress intensity factor)为拉伸型,其大小可达到 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的量级,与铁电材料的断裂韧性相当。

1.1.4 层厚效应

多层共烧致动器的电致断裂行为具有层厚效应(thickness effect)。层厚越大,越容易产生电致断裂(Uchino 与 Furuta,1992)。多层共烧铁电致动器之断裂强度的层厚效应可用简单的标度律(scaling law)来加以说明。令各铁电薄膜的厚度为 h , 铁电层内应力幅度为 σ , 杨氏模量为 Y , 则单位长度铁电层中蕴含的弹性应变能为 $\sigma^2 h^2 / Y$, 式中 σ 是量级为 1 的无量纲数。当多层铁电致动器出现强度破坏时,上述弹性应变能转变为裂纹的表面能,而含单位长度裂纹的铁电层中新增的表面能为 2γ , γ 为表面张力。于是,多层铁电致动器的强度 σ_f 具有下述标度律:

$$\sigma_f \propto Y \gamma^{1/2} / h \quad (1.1)$$

即破坏强度与层厚的平方根成反比。因此,抑制电致断裂的一个有效手段在于铁电致动器的微型化。

第 5 章将从理论上定量阐述层厚效应。感兴趣的读者亦可参阅 Yang 与 Suo (1994), Hao 等 (1996), Gong 与 Suo (1996), Hom 与 Shankar (1996) 等

的文献。

1.1.5 断裂路径

Furuta 和 Uchino (1993) 实时观测了自导电电极向铁电陶瓷中叉状延伸的裂纹, 以及两平行电极间的连接裂纹。电极长度为 3 mm, 电极之间的层厚为 280 μm 。自铁电致动器内电极处的裂纹萌生和扩展过程由 CCD 显微摄像机记录。其观察结论为: (1) 裂纹自内电极处萌生; (2) 在裂纹萌生初期便呈偏斜角度; (3) 断裂路径(fracture path)为自内电极顶端至相邻内电极界面的倾斜连接。

Hao 与 Wang (2000) 研究了垂直于内电极发出的弧形裂纹, 从一定程度上解释了裂纹偏折(crack kinking)现象。

1.2 断裂韧性的各向异性

1.2.1 极化与极化方向

为使铁电体具备一致的压电或记忆功能, 需预先沿某一方向施加电场, 使各铁电畴一致取向, 该过程被称之为极化, 而施加电场的方向被称为极化方向。通常要求极化电场高出该材料的矫顽电场(coercive field)一倍以上。如此极化后的铁电材料才能展示整体的铁电行为。在极化过程中可能产生内应力, 这些内应力可能起到“退极化”(depoling)的作用(Lynch, 1996; Schaufele 与 Hardtl, 1996)。

1.2.2 维氏压痕试验

Pisarenko 等 (1985), Mehta 和 Virkar (1990), Calderon-Moreno 等 (1997), Park 等 (1998) 先后报道了在纯机械载荷作用下, 极化铁电体中出现的断裂韧性各向异性。他们对极化了的 BaTiO_3 和 PZT 进行维氏压痕(Vickers indentation)实验, 发现沿极化方向扩展的裂纹长度比垂直于极化方向扩展的裂纹长度短。该现象表明: 极化铁电体的断裂韧性具有各向异性, 裂纹平行于极化方向时量测的断裂韧性较高, 而垂直于极化方向时量测的断裂韧性较低。

1.2.3 三点弯曲试验

为实验确定极化方向对电致断裂的影响, Fang 与 Yang (2000) 采用 PZT-5 铁电陶瓷制成的单边缺口梁试件 (SENB) 进行三点弯曲(three point

bending) 试验研究。试件如图 1.3 左图所示,其三向切制尺寸为 $4\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 。在 130 和 2.5 MV/m 电场下,对试件进行为时 30 min 的极化,极化电场是该材料矫顽电场的 2.27 倍。将试件分为 3 组,每组 10 枚试件,分别沿梁试件的高度方向、长度方向和厚度方向进行极化。参见图 1.3 右图中的(a)和(b),沿着高度和长度的极化为面内极化(in-plane poling),其理论分析由 Yang 与 Zhu (1998a)给出。沿着厚度的极化为离面极化(out-of-plane poling),参见图 1.3 右图中的(c),其理论分析由 Yang 等 (2000)给出。极化后,用金刚石锯条开制宽度为 0.3 mm 的缺口,缺口长度为 $a = 1.85\text{ mm}$ 。

图 1.3 不同极化方向下三点弯曲试件的断裂韧性测量

对每枚试件可测得其断裂载荷。对不同极化方向的 3 组试件可得到各自的断裂载荷平均值。该平均值按照 $F_l = 16.95\text{ N}$, $F_h = 19.31\text{ N}$, $F_t = 22.25\text{ N}$ 的顺序由低至高排列,下标“ l ”,“ h ”,“ t ”分别标记经长度、高度、厚度方向极化后对应的断裂载荷值。对 SENB 试件,当 $a/h = q < 0.6$ 时,可由下述公式 (Mencik, 1992) 从断裂载荷 F 估算其表观断裂韧性 (apparent fracture toughness):

$$K_{Ic} = \frac{3Fl}{2bh^2} [1.93 - 3.07q + 14.53q^2 - 25.11q^3 + 25.80q^4] \quad (1.2)$$

该测试的诸几何参数为:有效梁长 $l = 12\text{ mm}$, 梁高 $h = 4\text{ mm}$, 梁厚 $b = 2\text{ mm}$, 裂纹长 $a = 1.85\text{ mm}$ 。因此, $q = a/h = 0.46$, 满足估算式(1.2)的前提条件。

对沿着长度、高度、厚度方向进行极化的试件,其对应的断裂韧性值 K_{IC} 分别为:

$$K_{IC}^{(l)} = 0.94 \text{ MPa} \cdot \text{m}, K_{IC}^{(h)} = 1.08 \text{ MPa} \cdot \text{m}, K_{IC}^{(t)} = 1.24 \text{ MPa} \cdot \text{m} \quad (1.3)$$

上述结果定量地说明了极化引起的断裂韧性各向异性。

1.3 电场对断裂韧性的非对称影响

1.3.1 正电场与负电场

可对极化后的铁电陶瓷试件进行力电耦合加载。考察外加电场与极化方向相平行(但不一定同向)的特例。顺极化方向施加的电场称为正电场,逆极化方向施加的电场称为负电场。实验发现:极化铁电陶瓷的断裂韧性随电场正负号的改变呈不对称变化。关于断裂韧性的电场非对称影响(field induced asymmetry),文献中的报道并不一致。

1.3.2 Park-Sun 紧凑拉伸断裂实验

Park 和 Sun (1995a)采用紧凑拉伸(compact tension)试件,测量了 PZT-4 铁电陶瓷的破坏载荷随外加电场的改变。图 1.4(a)显示了紧凑拉伸试件的几何尺寸,其极化方向垂直向上。图 1.4(b)展示了加载方式:由 MTS 试验机实现 I 型力加载,通过镀在试件端面的电极来施加电场加载,由控制直流电源中电压降的正负来实现正电场或负电场加载。

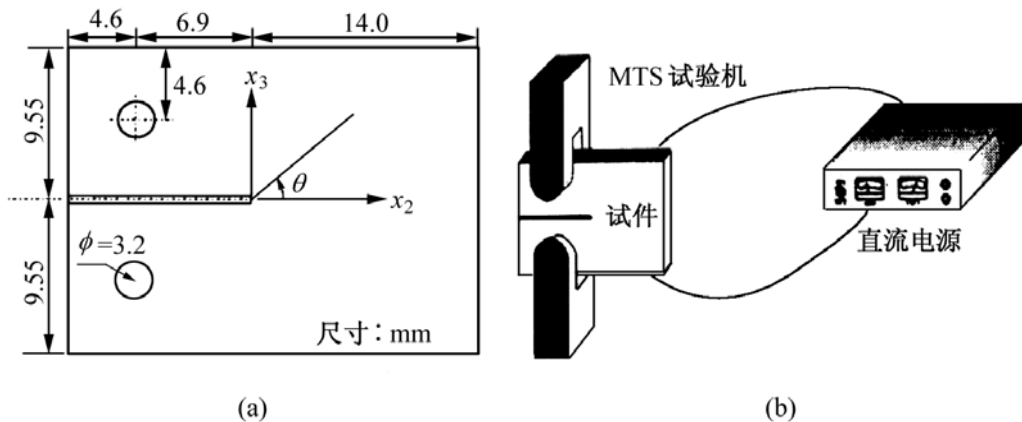


图 1.4 紧凑拉伸试件断裂韧性的力电联合加载测量

引自 Park 与 Sun (1995a)

图 1.5 给出了实测的断裂载荷随施加电场的变化。实验结果表明:随着正电场的增加,破坏载荷降低;而随着负电场的增加,破坏载荷增加。对垂直于极化方向扩展的裂纹来说,在断裂韧性测试时加正电场(即外加电场与极化

电场同向)使断裂韧性降低,加负电场(即外加电场与极化电场反向)使断裂韧性升高。

图 1.5 在正负电场下的断裂韧性

引自 Park 与 Sun (1995a)

1.3.3 Singh-Wang 维氏压痕实验

Singh 与 Wang (1995), Wang 与 Singh (1997) 采用维氏压痕实验, 测量了电场对 PZT EC-65 铁电陶瓷的表观断裂韧性的影响。图 1.6 显示了不同电场下, 未经极化试样的压痕裂纹长度, 引自 Wang 与 Singh (1997)。记 $2a$ 为所量测的裂纹长度, d 为压痕金字塔锥底印记的对角线长度。可按下式估算在施加压痕力 P 时铁电陶瓷的断裂韧性 (Anstis 等, 1981a, b):

图 1.6 未经极化的 PZT EC-35 铁电陶瓷在不同施加电场下的压痕裂纹长度

引自 Wang 与 Singh (1997)

$$K_{Ic} = 0.0113 \frac{d}{a^{3/2}} PY \quad (1.4)$$

在确定的压痕载荷下,压痕裂纹长度越长,材料的表观断裂韧性越差。图 1.6 上方的曲线为垂直于施加电场方向的压痕裂纹长度;下方的曲线为平行于施加电场方向的压痕裂纹长度。由图可见:(1) 材料对平行于电场方向的断裂阻力大于对垂直于电场方向的断裂阻力;(2) 随施加电场加大,平行于电场方向的开裂阻力增加,而垂直于电场方向的开裂阻力减少。

图 1.7 展示了正电场与负电场对极化试样断裂韧性的影响,引自 Wang 与 Singh (1997)。图 1.7(a)和图 1.7(b)分别对应施加正电场和负电场的情况。由图可见:(1) 对平行于极化方向扩展的裂纹,正负电场的值对材料的表

图 1.7 不同施加电场下,极化的 PZT EC-35 铁电陶瓷的压痕裂纹长度

引自 Wang 与 Singh (1997)

观断裂韧性影响不大;(2) 对垂直于极化方向扩展的裂纹,正电场提高材料的表观断裂韧性,负电场降低材料的表观断裂韧性。后一观察所针对的情况类似于第 1.3.2 节中的 Park-Sun 试验,而结论却截然相反,即正电场抑制裂纹扩展,负电场促进裂纹扩展。

1.3.4 Fu-Zhang 电致减韧实验

最近, Fu 与 Zhang (1999) 采用类似于紧凑拉伸试件的装置对不同外加电场下铁电陶瓷的断裂韧性进行了测量。其结果既不相同于 Park 与 Sun (1995a) 的结果,也不同于 Singh 与 Wang (1995), Wang 与 Singh (1997) 的结果。他们的试验表明:无论是正电场还是负电场,均降低铁电陶瓷的表观断裂韧性。

1.3.5 缺陷的描述

上述试验结果的不一致性表明:正负电场对极化铁电陶瓷的断裂阻力的影响十分复杂,不同实验者所得的结果可能截然不同,没有普遍接受的结果。使问题复杂化的一个因素是铁电陶瓷的断裂阻力对缺陷边界条件的敏感性(参见第 8.3.4 节)。当施加电场时,对缺陷的不同描述可导致缺陷顶端迥然不同的电场集中,因此便影响到不同电场下的铁电陶瓷的断裂阻力。由于不同实验者在制备裂纹状缺陷时的细观几何差异,以及在缺陷处绝缘或导电状况的差别,就可能引起铁电陶瓷的断裂阻力随正负电场的不同变化。本书将在第 8.3 节中定量阐述这一问题(Zhu 与 Yang, 1997—1998)。

1.4 断裂韧性的晶粒尺度效应

1.4.1 力电参数的晶粒尺度效应

铁电陶瓷由一定尺度的晶粒 (grain) 组成。其力电性能的晶粒尺度效应 (grain size effect) 可借助于内禀机制或外赋机制形成 (Randall 等, 1998)。随着晶粒尺度的细化,在确定的晶界结构厚度下,晶界区域所占据的体积百分比上升,晶界处聚集的空间电荷也相应增加。因此,铁电陶瓷的介电系数、压电系数、力电耦合系数均随晶粒尺度之细化而下降。

随着晶粒尺度的减小,人们还发现铁电陶瓷晶格的偏立方度(即偏离立方晶格的程度)随之下降。其原因在于铁电陶瓷中残余应力随晶粒尺寸而变化。残余压应力与铁电陶瓷中的畴域排布有关。残余压应力越大,铁电陶瓷晶格的偏立方度就越受到抑制。

1.4.2 多畴晶粒模型

在 Landau 与 Lifshitz (1935) 开创性工作的启迪下, Kittel (1946) 计算了铁磁畴的最低能量构型。考虑高度为 D 的铁磁薄膜, 其上交错排列有厚度为 t 的铁磁畴。该构型的能量由两部分构成。其一为畴壁能 (domain wall energy), 若记 γ_w 为单位面积的畴壁能, 则单位长度铁磁薄膜中的畴壁能为 $\gamma_w D/t$ 。其二为磁场能, 由求解 Maxwell 电磁场方程可得单位长度铁磁薄膜中的磁场能约为 $1.7 M_s^2 t$, 其中 M_s 为饱和磁矩。由于畴壁能与畴片厚度 (domain band thickness) t 成反比, 磁场能与畴片厚度 t 成正比, 因此必然存在使总能量为极小的畴片厚度值。该值为:

$$t = \frac{\gamma_w D}{1.7 M_s^2} \quad (1.5)$$

后人 (Khachaturyan, 1983; Salje, 1990; Arlt, 1990a, b; Cao 与 Randall, 1996) 将这一热力学理论推广到铁电畴的畴片厚度确定。记晶粒尺度为 D , 铁电畴的畴片厚度为 t , 介电常数为 ϵ , 自发极化强度为 P_s , 90° 畴壁能为 γ_{90} 。由畴壁能和退极化能 (depolarization energy) 的热力学平衡, 可得

$$t = \frac{\gamma_{90} D}{P_s^2} \quad (1.6)$$

文献中常把畴片厚度 t 与晶粒尺寸 D 平方根的正比关系称为“抛物线尺度律”。

当畴片厚度随晶粒尺寸的增加而增加时, 每个晶粒内的畴片个数 n 也随 D 递增。为说明这一点, 可取 $t = D/n$, 代入式(1.6)后得

$$n = \frac{P_s^2}{\gamma_{90}} D \quad (1.7)$$

即 n 与 D 成正比。

1.4.3 断裂韧性的晶粒尺度依赖性

Uchino (1997) 阐述了断裂韧性的晶粒尺度依赖性。陶瓷的机械强度依赖于晶粒尺度。PLZT9/65/35 样品的压痕显微照片表明: 对晶粒尺度分别为 $1.1 \mu\text{m}$ 和 $2.4 \mu\text{m}$ 的样品, 在同样的压痕印记尺寸 d 下, 前者的压痕裂纹长度 (即 $2a$) 为 $208 \mu\text{m}$, 后者的压痕裂纹长度却达到 $275 \mu\text{m}$ 。由式(1.4)可知, 细晶粒的样品具有较高的断裂韧性。图 1.8 显示了维氏硬度 HV 和断裂韧性 K_{IC} 随晶粒尺度的变化。HV 随晶粒尺寸变化不大; 但当晶粒尺寸小于 $1.7 \mu\text{m}$ 时, K_{IC} 值却呈陡升趋势。

铁电陶瓷在烧结过程中会生成残余压应力。可用多畴晶粒模型

图 1.8 维氏硬度 HV 和断裂韧性 K_{IC} 随晶粒尺度的变化

引自 Uchino (1997)

(multi-domain model)和残余压应力的变化来解释 K_{IC} 值在小晶粒尺寸下的陡升。当晶粒尺寸 D 很大时,由式(1.7)可知 n 也较大。铁电陶瓷中的铁弹性畴域处于多畴状态。不同畴域之间的择优排列可部分地消除残余压应力,因此铁电晶格的偏立方度也基本不受抑制,见第 1.4.1 节。晶粒尺寸的减小导致 n 值的减小,晶粒转变为寥寥数畴,甚至单畴的形态。若晶粒由单一畴域组成,不同取向晶粒间的残余压应力无法抵消,铁电晶格的偏立方度也会受到较大的抑制(Randall 等, 1998)。在小晶粒尺度(也就是单畴状态下)所无法消除的残余应力造成裂纹闭合(closure effect),从而提升铁电陶瓷的表观断裂韧性 K_{IC} 。

第 2 章 电致疲劳

电滞循环，裂进蜿蜒。
电击遍遍，裂行翩翩。

2.1 超矫顽电场下疲劳裂纹扩展

2.1.1 电疲劳与电致疲劳

除直流电场导致的单调断裂行为外，铁电材料服役中更严峻的考验来自交变电场(alternating field)下的可靠性行为。典型的例子是用于主动振动抑制的传感器和致动器，它们所用的铁电材料将承受交变电场，从而引起装置的劣化(Hwang 等, 1995; Uchino, 1997)。交变电加载下，铁电材料既可能出现电疲劳(electric fatigue)，也可能出现电致疲劳，两者均与铁电材料的电滞回线(electric hysteresis)有关。

铁电材料的极化向量 \mathbf{P} 与电场 \mathbf{E} 间的关系可由图 2.1 所示的电滞回线来描述，图中显示了 Zhu 等(1999)对 PZT-5 测量的电滞回线。该曲线的 E 轴截距称为矫顽电场 E_c ， P 轴截距为剩余极化(remanent polarization) P_r ，而由电滞曲线尖点沿切线延伸至 P 轴的截距为自发极化(spontaneous polarization) P_s 。两者数值相近，在后文中不再区分。电滞回线表明铁电材料可在双

图 2.1 PZT-5 的电滞回线

稳态下工作,并借助于畴变来实现它们之间的转换。双稳态间的畴变响应速度在纳秒量级。铁电体由于具有上述优良特征而成为下一代高性能存储元件的备选材料。

在巨量的畴变循环下,铁电材料可能逐渐丧失其电滞回线,从而失去存储性能。这一失效行为称为电疲劳。电疲劳的定义由材料科学工作者给出,特指在交变电场下材料电学性能的劣化。其典型特征为随着电场循环次数的增加,铁电体剩余极化强度降低,矫顽场上升。上述性能变化对用于存储元件的铁电材料具有重要影响。McQuarrie (1953)最早报道了钛酸钡陶瓷在交变电场下的电学性能劣化。随后,Merz 和 Anderson (1955), Taylor (1967)又先后报道了钛酸钡单晶和 PLZT 陶瓷中的电疲劳现象。Jiang 等 (1994a, b, c) 在一系列文章中,针对温度、成分、晶粒尺寸、孔隙度等因素对电疲劳进行了详细的实验研究。电疲劳是近年来铁电材料界的一个热门课题,但它与力学意义上的疲劳并不类同,也不是本书的研究对象。

力学工作者将电疲劳的概念延拓至电致疲劳,即指材料性能在外电场作用下的劣化,包括力学性能和电学性能的劣化(Cao 与 Evans, 1994; Lynch 等, 1993, 1995a, b; Hill 等, 1996; Kim 与 Tai, 1996)。电致疲劳主要指铁电材料和铁电装置在交变电场作用下产生裂纹疲劳扩展(杨卫, 1996; 杨卫等, 1998)。与机械疲劳行为不同,电致疲劳并非由裂尖处累积的往复塑性变形造成,而是由铁电体在交变电场下的反复迸裂和止裂过程造成。

铁电陶瓷的电致疲劳的研究大多局限于定性的分析。He 等 (1994)最先指出交变电场下的疲劳裂纹扩展需考虑机械和电场载荷的共同影响,他们将机械疲劳理论进行了延拓,在 Paris 公式中引入了电位移(electric displacement)强度因子。Cao 和 Evans (1994)认为由于电致伸缩,已经张开的裂纹在电场的作用下,其上下表面发生部分接触,接触区和非接触区的变形不一致产生错配应力,从而驱动裂纹扩展,详见第 2.4.5 节。Kim 和 Jiang (1996)指出铁电陶瓷在循环电场的作用下,由不同晶粒的非协调变形导致晶间开裂和损伤,微裂纹在晶界萌生、串接,最终形成宏观裂纹。

电致疲劳裂纹扩展的机理是什么?它与机械疲劳断裂有什么不同?这些问题亟待力学工作者加以澄清。

若交变电场的幅值超过铁电材料的矫顽电场,称之为超矫顽电场;若交变电场的幅值低于矫顽电场,称之为亚矫顽电场。本节探讨超矫顽电场下的疲劳裂纹扩展;下节探讨亚矫顽电场下的疲劳裂纹扩展。

2.1.2 Cao-Evans 实验

Cao 和 Evans (1994)最早定量报道了电致疲劳下的裂纹扩展。他们通过

维氏压痕在热压的 PLZT 和烧结形成 PZT 试件上引入表面裂纹,然后观察裂纹长度随外加交变电场的变化。实验表明:在交变电场作用下,可自铁电材料的压痕处引发平行于电极的疲劳扩展裂纹。

Cao 与 Evans (1994) 量测了疲劳裂纹扩展速率 (fatigue crack growth rate) 与外加交变电场幅值的关系,见图 2.2。他们发现:当外加电场低于 0.9 倍的矫顽场时,疲劳裂纹的扩展量较小,大约为 $50\ \mu\text{m}$,然后止裂,裂纹不再随交变电场扩展;而当外加电场大于 1.1 倍的矫顽场时,裂纹将不断扩展,并达到与裂纹长度无关的稳态阶段。由此,他们认为电致疲劳裂纹扩展主要发生于超矫顽电场加载。

图 2.2 疲劳裂纹扩展速率与外加交变电场幅值的关系

引自 Cao 与 Evans (1994)

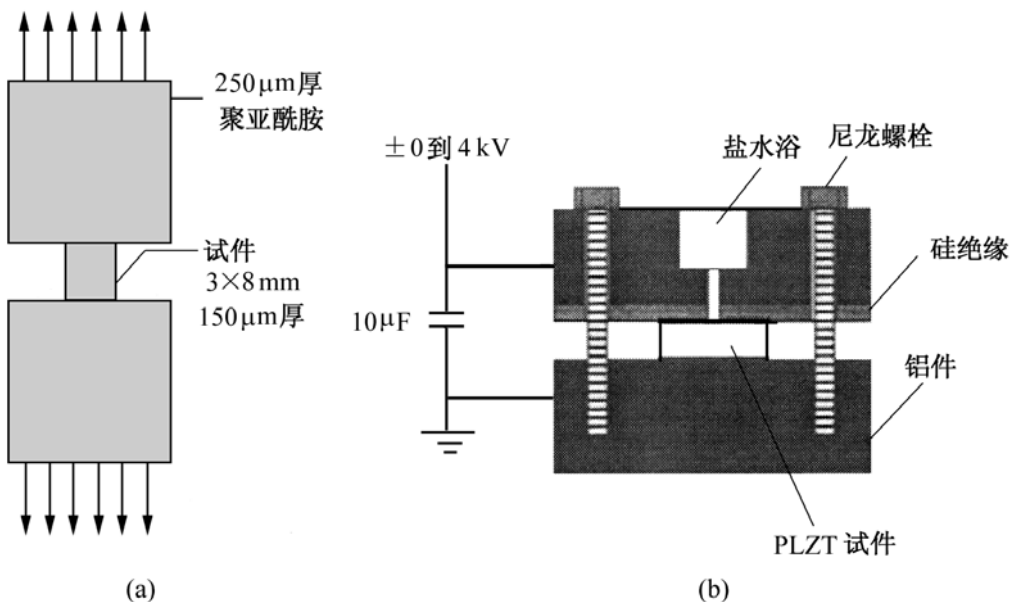


图 2.3 电致疲劳裂纹扩展测试装置简图

2.1.3 Lynch 等电致疲劳断裂实验

紧继 Cao 与 Evans (1994) 的工作, Lynch 等 (1993, 1995a, b) 报道了交变电场下电致疲劳断裂的进一步实验观察结果。他们选择了 8/65/35 PLZT 材料, 其电致疲劳加载装置见图 2.3(a)。试件浸泡在绝缘的硅油之中, 试件上下端面镀有电极, 通过 Sawyer-Tower 回路进行电加载。Lynch 等 (1995a) 在线拍摄了 8/65/35 PLZT 材料在交变电场施加时造成的双折射条纹 (birefringence), 其条纹图见图 2.4。不同颜色的条纹表示不同大小的残余应力。他们发现裂纹扩展呈枝叉状, 随裂纹扩展在上下裂纹岸的尾区遗留下 2 条高

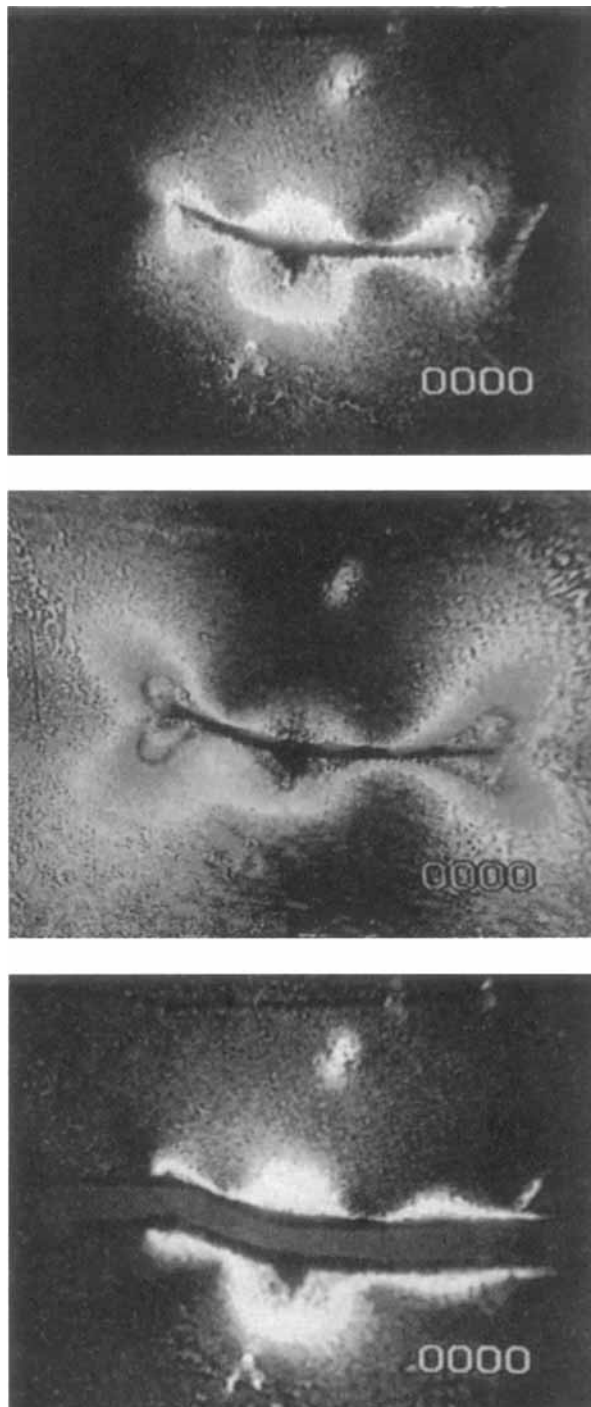


图 2.4 对 8/65/35 PLZT 材料在交变电场施加时测得的双折射条纹

残余应力带,由裂纹扩展过程中激发的不可逆畴变造成。

Lynch 等 (1995a)还进行了另一种与导电裂纹有关的实验,其实验装置见图 2.3(b)。在 8/65/35 PLZT 材料的上端面进行维氏压痕可形成初始缺陷,然后在上下端面镀上电极进行交变电场加载。在维氏压痕上方连有一个盛有导电溶液的容器。随交变电场的加载,导电裂纹不断扩展,而导电溶液亦不断渗入裂纹尖端。图 2.5 显示了该导电裂纹的延展过程,最后发展为树状裂纹(tree-like crack)。

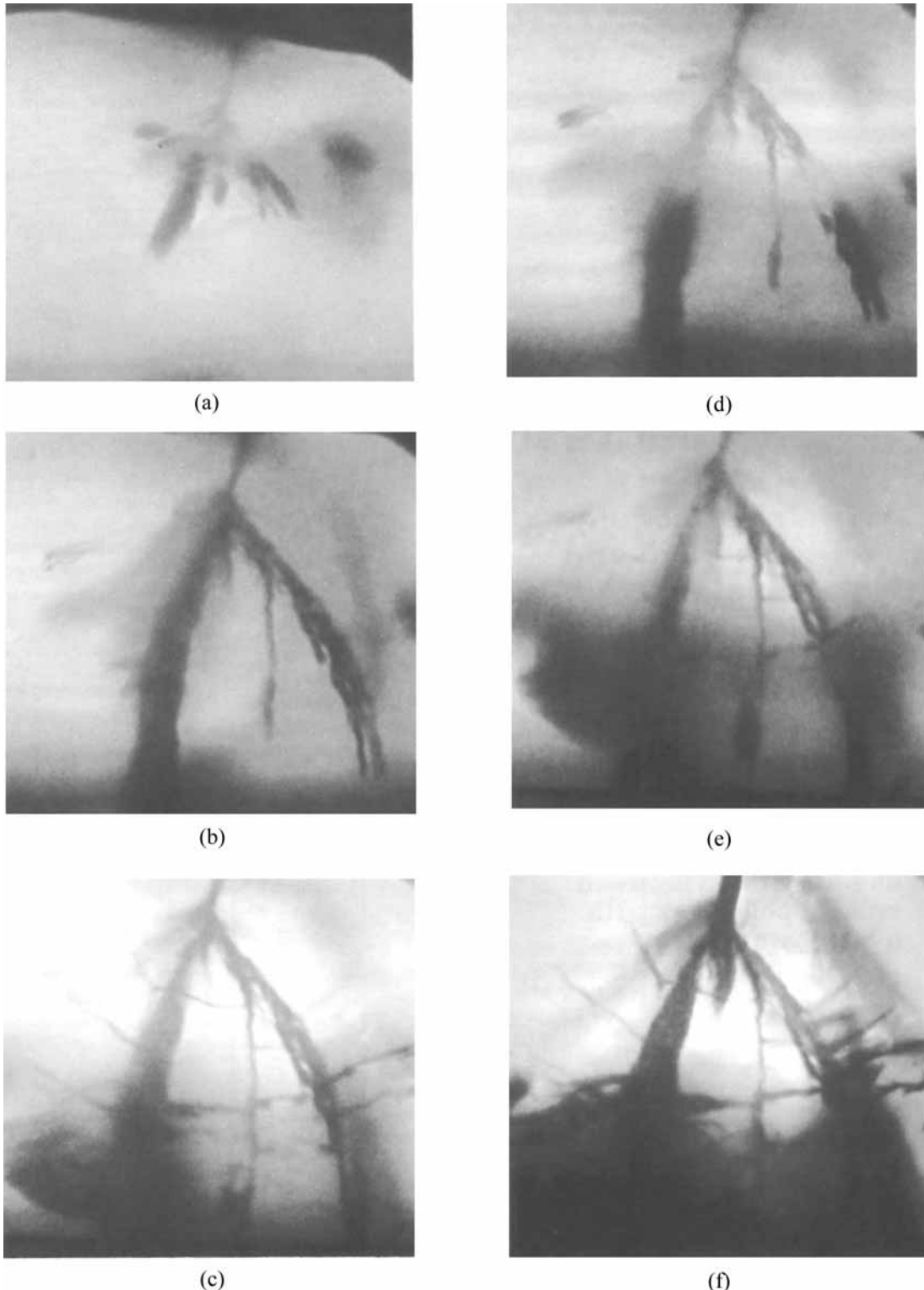
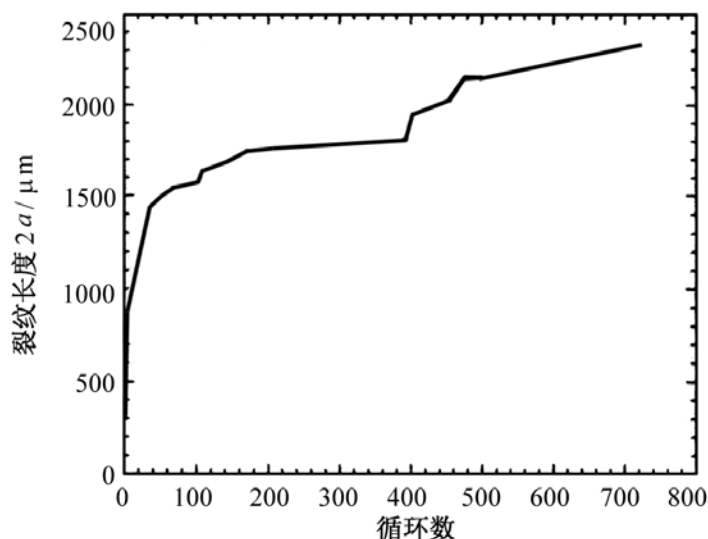
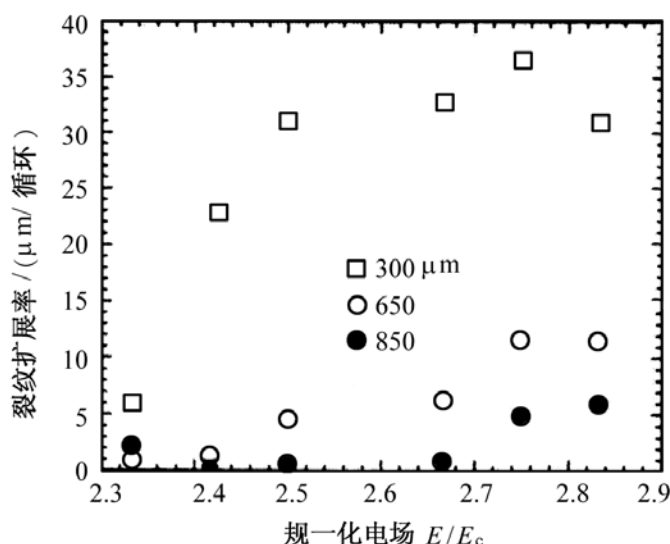


图 2.5 8/65/35 PLZT 材料在交变电场施加时测得的树状裂纹图象

Lynch 等 (1993, 1995a, b) 亦测量了疲劳裂纹扩展长度与电加载循环数之间的关系, 如图 2.6(a) 所示。与机械疲劳不同, 裂纹越长, 疲劳裂纹扩展速率越低。图 2.6(b) 显示了疲劳裂纹的初始扩展速率与交变电场幅值和压痕初始裂纹长度的关系。实验结果表明: (1) 交变电场幅值越高, 疲劳裂纹的初始扩展速率越高; (2) 压痕初始裂纹越短, 疲劳裂纹的初始扩展速率越高。后一观察与常规机械疲劳裂纹的扩展规律不同。



(a) 裂纹扩展长度随电加载循环数的变化



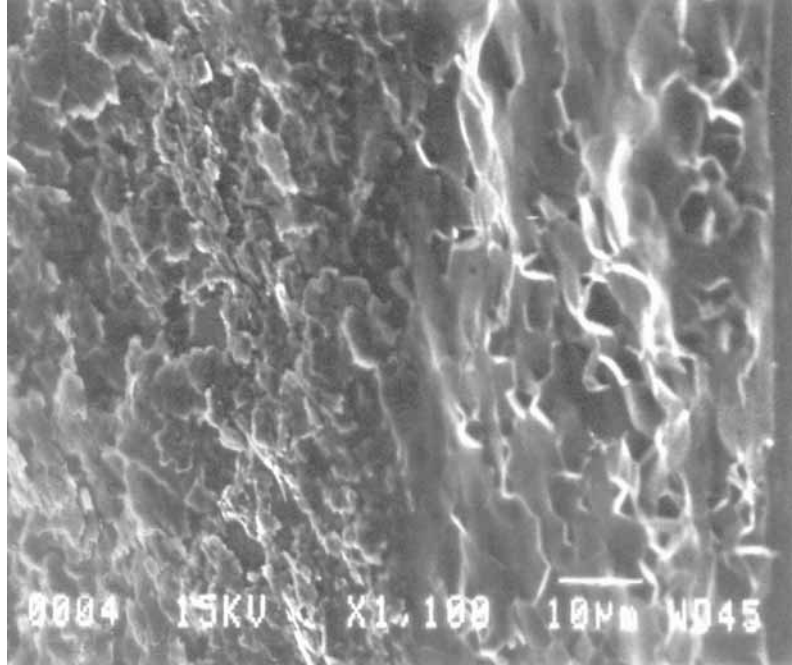
(b) 初始疲劳裂纹扩展速率

图 2.6 8/65/35 PLZT 材料的疲劳裂纹扩展测试

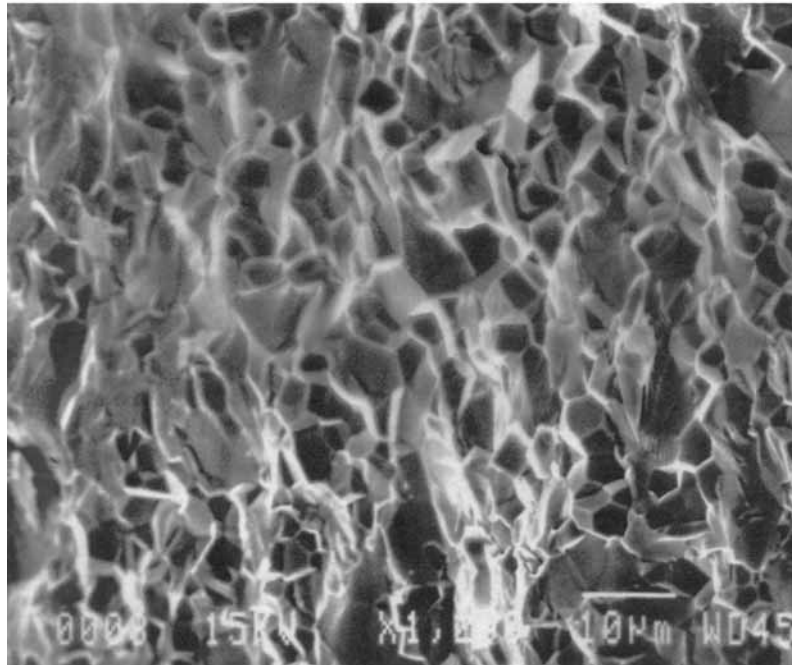
2.1.4 电致疲劳与机械疲劳的断口形貌

从断口形貌学(fractography)的角度来说, 电致疲劳与机械疲劳的断口形貌存在着本质差别(Cao 与 Evans, 1994)。Lynch 等 (1995a) 的实验观察表明: (1) 铁电陶瓷在机械加载下的断口形貌为穿晶, 而在电加载下的断口形貌为沿晶; (2) 对 8/65/35 PLZT 材料, 机械疲劳的裂纹断口呈现出鲜明的塑性

流动花纹,而电致疲劳断口却呈现出典型的沿晶解理断裂特性,见图 2.7。这一形貌差别预示了两者疲劳断裂机理的不同:机械疲劳断裂归结于往复的塑性流动,而电致疲劳断裂归结于交替的解理断裂。



(a) 机械疲劳断口形貌



(b) 电致疲劳断口形貌

图 2.7 8/65/35 PLZT 材料的疲劳断口形貌

2.2 亚矫顽电场下疲劳裂纹扩展

2.2.1 电致疲劳裂纹扩展的在线量测

在亚矫顽电场下,虽然电场尚未达到使铁电陶瓷发生整体电畴翻转的强

度,但是缺陷附近的电场集中仍可以诱发电畴翻转。电畴翻转造成的应变导致裂尖区的应力集中,最终导致裂纹起裂扩展。因此,幅值低于矫顽场的交变电场也可能导致疲劳裂纹扩展。Zhu 等(1999)从实验观测和理论分析的角度出发,在外加交变电场低于矫顽场的条件下,对铁电陶瓷的电致疲劳裂纹扩展进行了在线量测(in-situ measurement)。

铁电陶瓷材料选用中科院声学所提供的 PZT-5 材料。PZT-5 是一种“软性”铁电陶瓷,其杨氏模量 Y 为 33 GPa(李长青,1998; Fang 与 Li,1999)。室温下,PZT-5 晶胞为四方相,晶粒的平均尺寸为 $3\ \mu\text{m}$ 。对于未极化的 PZT-5 陶瓷,采用 Sawyer-Tower 电路测量电滞回线。实测的电滞回线见图 2.1。测得矫顽场 E_c 为 $1\ 100\ \text{V}/\text{mm}$,自发极化 P_s 为 $0.3787\ \text{C}/\text{m}^2$ 。

从 PZT-5 块体材料上切割出尺寸为 $4\ \text{mm} \times 2\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ 的条形试件。如图 2.8 所示,在 $2\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ 的表面溅射金电极。然后,对试件进行高温极化。试件浸入硅油浴,加热至 $130\ ^\circ\text{C}$,外加电压 $2\ \text{MV}/\text{m}$,极化方向沿 $4\ \text{mm}$ 方向。为保证充分极化,极化时间为 $30\ \text{min}$ 。

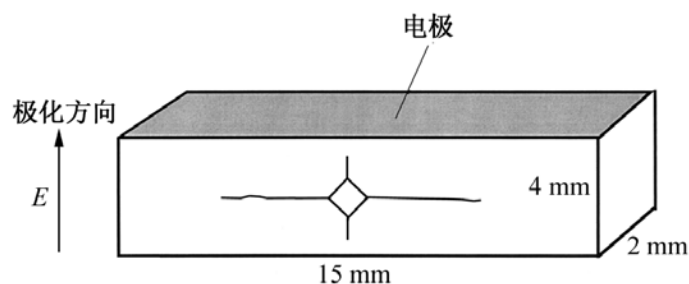


图 2.8 试件及表面压痕示意图

将经过极化的试件的 $4\ \text{mm} \times 15\ \text{mm}$ 侧面先后用 $7\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $3.5\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \mu\text{m}$ 的研磨膏顺序抛光。抛光后,在其表面的中心引入维氏压痕,载荷为 $29.8\ \text{N}$ 。如图 2.8 所示,由压痕的四角萌生表面裂纹。

2.2.2 矩形波加载

将试件浸入硅油浴,以维氏压痕诱发的裂纹为初始裂纹,外加交变电场,如图 2.9 所示,波形为正负对称的矩形波(rectangular wave)。电场强度的幅值为 $900\ \text{kV}/\text{m}$,约为 $0.8 E_c$ 。通过长焦距显微镜,在线观测并记录电致疲劳裂纹扩展过程。图 2.10 为实验装置的示意图。实验装置选取绝缘性能好的材料,油槽的材料选用透明的有机玻璃,夹具材料为聚四氟乙烯。为缩短试件与长焦距显微镜镜头的距离,聚四氟乙烯夹具粘结在油槽的内侧壁。

2.2.3 长距离显微照片

图 2.11(a)为由维氏压痕诱发的初始裂纹,图象放大倍数为 150 倍,每小

图 2.9 外加交变电场示意图

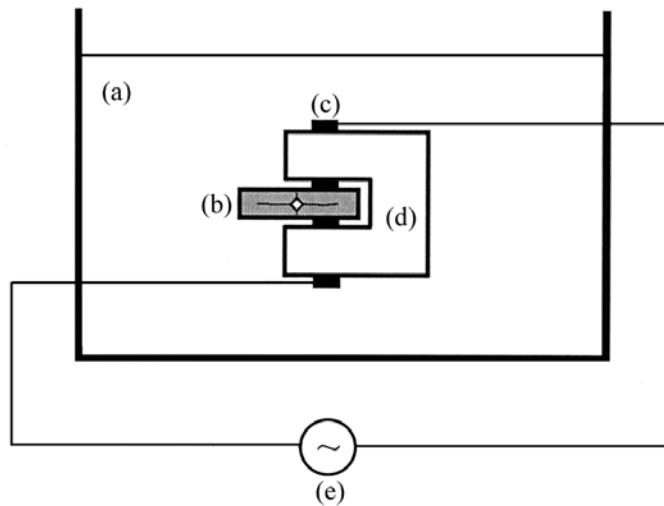


图 2.10 电致疲劳实验装置示意图

(a) 硅油浴; (b) 试件; (c) 导电棒; (d) 聚四氟乙烯夹具; (e) 交变电源

格刻度代表 $10 \mu\text{m}$ 。平行电极裂纹和垂直电极裂纹的半长 a 的实测值分别为 $300 \mu\text{m}$ 和 $146 \mu\text{m}$, 压痕对角线长度 d 为 $140 \mu\text{m}$ 。将实验数据代入式(1.4), 可以得到铁电陶瓷 PZT-5 沿水平方向的断裂韧性 $K = 0.30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 沿垂直方向的断裂韧性为 $K = 0.88 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

外加交变电场按照如图 2.9 所示的方波变化。随着电场的翻转, 通过长焦距显微镜可实时观察到裂纹起裂、扩展、些许前进, 然后止裂的扩展过程; 当电场方向翻转时, 裂纹又再度起裂、扩展、止裂。这一过程不断重复, 裂纹循环向前扩展。图 2.11(b), 2.11(c) 和 2.11(d) 分别为随每一次电场方向翻转, 裂纹扩展止裂后摄取的照片。

2.2.4 裂纹扩展速率

量测每一次扩展止裂后的裂纹长度, 可以得到裂纹扩展量随电场翻转的变化曲线, 见图 2.12。由该图可见, 与 Cao 和 Evans (1994) 报道的亚矫顽电场下裂纹扩展有限长度后止裂的结果不同, 每一次电场方向翻转都诱发了显

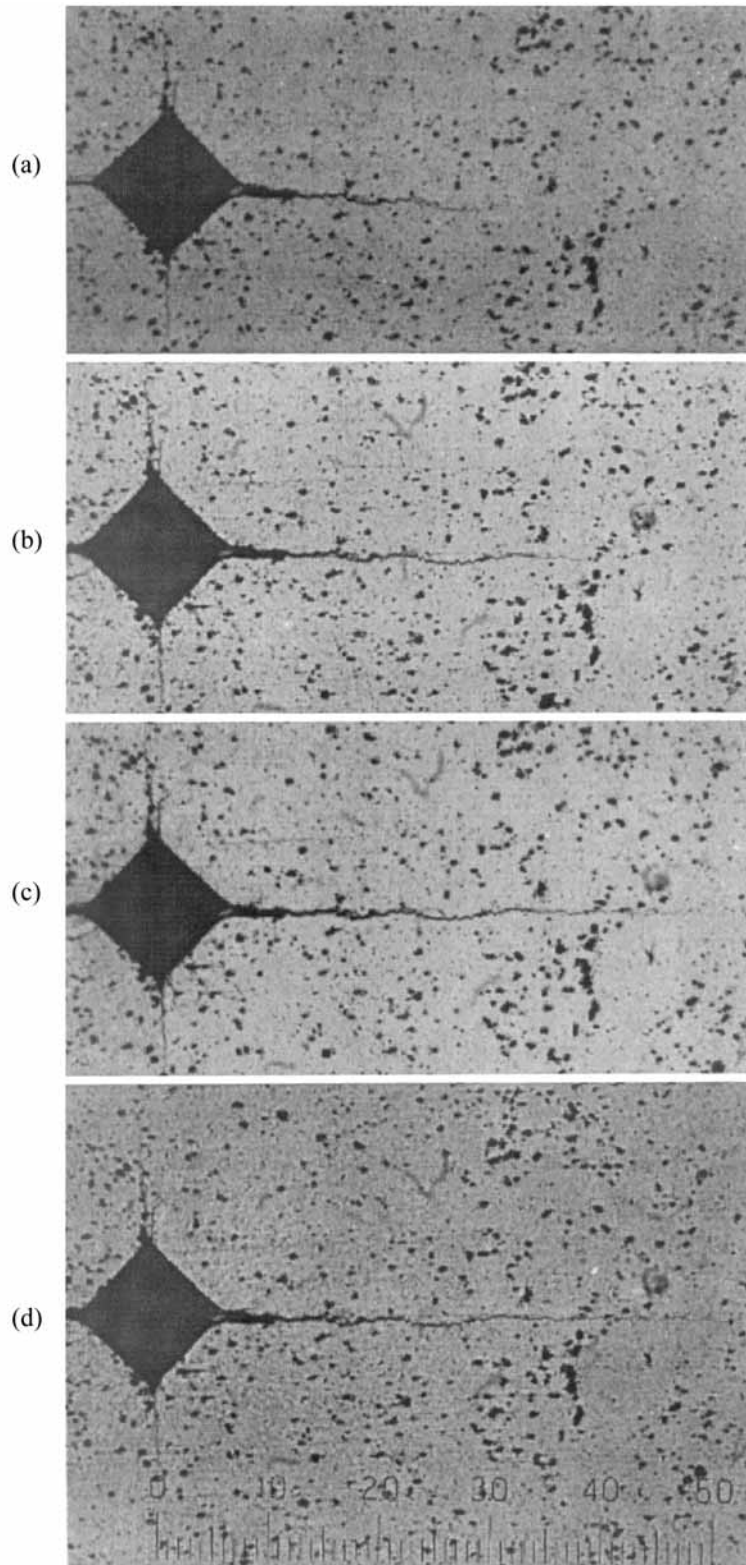


图 2.11 电致疲劳裂纹扩展过程图

著的裂纹扩展。裂纹扩展长度随着电场翻转次数的增加不断减小,最终达到一稳态扩展速率(steady growth rate)。

2.2.5 裂尖集中电场的交替疲劳

亚矫顽电场下仍可以在裂尖形成电场集中。该电场集中造成电畴翻转,并由于不协调的畴变应变而造成裂纹尖端的应力集中,详见本书第二篇和第

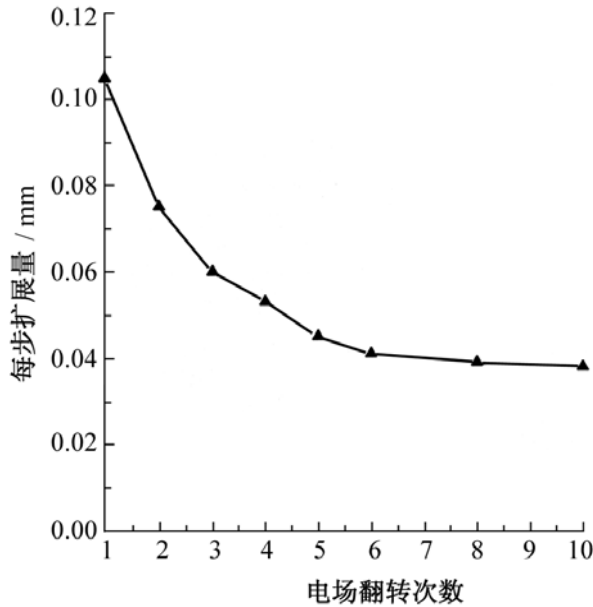


图 2.12 裂纹扩展量随电场翻转次数的变化曲线

三篇。在交替变化的亚矫顽电场加载下,将造成裂纹尖端交替变化的集中电场。这一交替变化的集中电场将造成裂纹尖端的交替畴变(alternating switch)过程,乃至形成随交替电畴翻转与之俱来的裂纹尖端应力交替集中过程。从而由裂尖集中电场引致交替疲劳。

2.2.6 交变电场特征与疲劳裂纹扩展速率

疲劳裂纹的扩展速率与交变电场加载的特征有关。在矩形波慢循环加载下,随电场变化而产生的交替畴变过程(见第 9.3 节)得以充分形成。而在其他交变电场特征下,交替畴变的过程并不充分,从而降低了裂纹扩展的驱动力,于是便抑制了疲劳裂纹的扩展速率。在同样的交变电场幅值下,影响疲劳裂纹扩展速率的 2 个因素是:(1) 电场波形;(2) 交变频率。电场波形越接近矩形波,交变频率越慢,交替畴变的形成便越充分,疲劳裂纹扩展速率就越高。

图 2.13 显示了在 50 Hz 正弦波(sinusoidal wave)电场下裂纹扩展量随电场交变次数的变化,图中诸曲线表示所对应的电场幅值。图中的数据表明:(1) 在较高的电场交变频率和正弦交变波形下,裂纹扩展速率比矩形波慢加载的情况大为降低;(2) 尽管如此,在亚矫顽电场下仍然可观察到显著的疲劳裂纹扩展;(3) 对 50 Hz 正弦波电场加载,当电场幅值小于 $0.83 E_c \sim 0.85 E_c$ 时,其疲劳裂纹扩展的细观特征为垂直于电场方向的众多平行微裂纹的扩展,参见图 2.14(a);当电场幅值大于 $0.83 E_c \sim 0.85 E_c$ 时,其疲劳裂纹扩展的细观特征为主裂纹的扩展,参见图 2.14(b)。

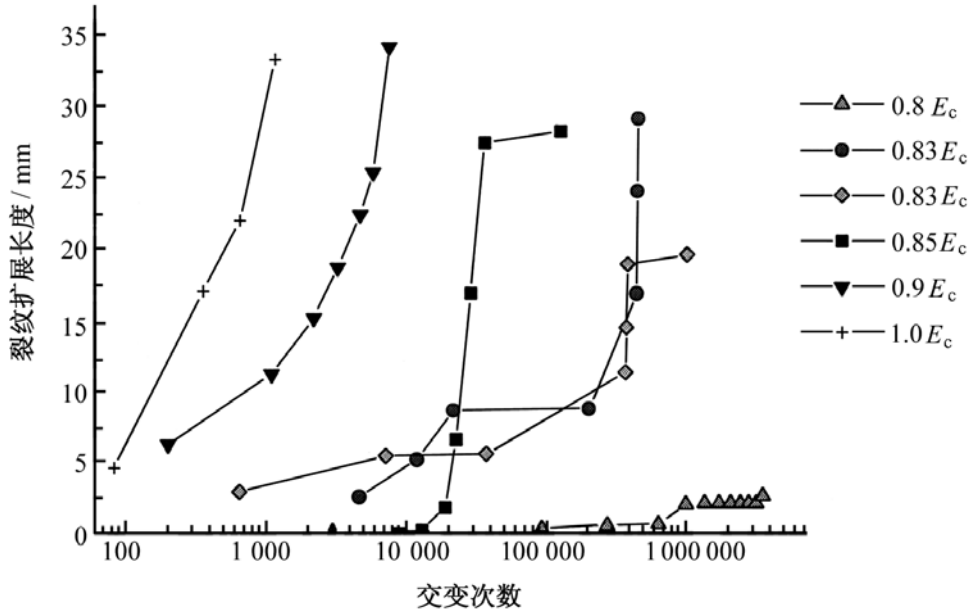
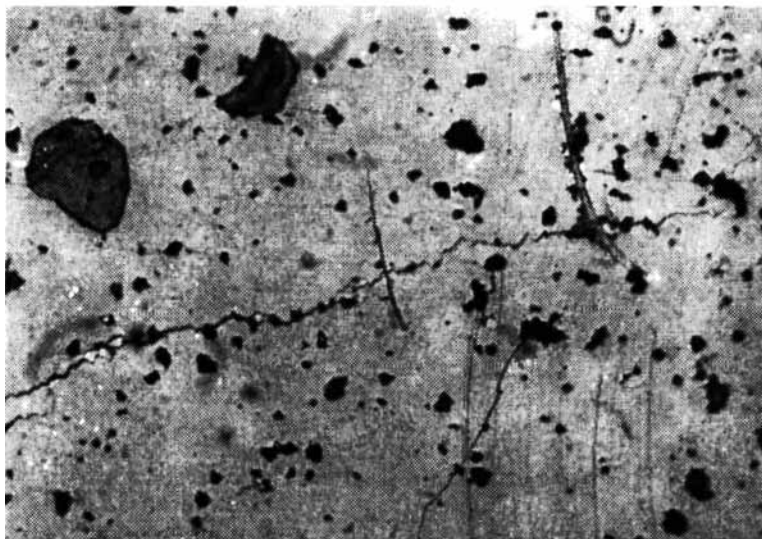


图 2.13 50 Hz 正弦波电场下, 裂纹扩展量随电场交变次数的变化
承蒙方岱宁教授惠赠



(a) $E=0.8 E_c, \times 50$



(b) $E=1.0 E_c, \times 400$

图 2.14 疲劳裂纹扩展的细观特征, 承蒙方岱宁教授惠赠

2.3 各种电致疲劳模型评述

2.3.1 电致疲劳模型的要素

完整的电致疲劳模型应具备以下 4 个要素:(1) 电致断裂的预测能力,由此可以判断疲劳断裂的起始;(2) 止裂的预测能力,否则裂纹只能发生灾难性的扩展,而不能出现载荷循环下的疲劳裂纹扩展;(3) 反向加载下的再起裂预测能力,这样才能揭示交变载荷下的不断开裂行为;(4) 正确地预测疲劳裂纹的扩展速率,在尽量少用或不用拟合参数下能够与实验测试数据相符合。

2.3.2 电击穿模型

人们往往从表观现象出发,忽略在交变电场加载下发生疲劳断裂的力学因素,而将之归结为纯粹的电学现象。如认为交变电场下的裂纹疲劳扩展源于反复的电击穿。在电击穿模型下,电加载造成裂纹尖端高度集中的电场,若该电场超过了该处的击穿强度,便发生电击穿,造成裂纹延展。裂纹延展后,在其前方发生新的电场集中和新的电击穿。由此循环往复,造成交变电场下的疲劳断裂过程。

电击穿模型无法解释图 2.7(b)所揭示的断裂表面形貌。该图展示了一个纯粹由于解理断裂而造成的断裂表面,没有电击穿行为的痕迹。此外,无论初始缺陷是导电的(充满导电溶液)、绝缘的(浸泡在硅油中)、还是部分导电的(充斥真空或空气),都会发生电致疲劳断裂。这一点也无法用电击穿模型解释。

2.3.3 压电模型

压电模型(见第 4 章)是最简单的力电耦合理论。该模型既可以解释缺陷处的电场集中,也可以解释由力电耦合造成的缺陷处应力场集中。在压电模型下,缺陷顶端的应力集中造成奇异型应力,从而出现电致断裂行为。

然而,压电模型无法描述强烈的力电耦合,它更不具备第 2.3.1 节中所阐述的 4 个要素中的第 2 个和第 3 个要素,即它无法同时解释止裂和再度起裂问题。压电模型也无法描述图 2.1 所示的电滞回线,以及由该回线所表征的在交变电加载下的能量耗散。

2.3.4 弛豫铁电体模型

Lynch 等 (1995a)曾试图利用弛豫铁电体模型来解释电致疲劳断裂行

为。尽管弛豫铁电体模型可描述强烈的非线性力电耦合,且在解释电致断裂行为中显示出潜力(Yang 与 Suo, 1994; Gong 与 Suo, 1996; Hao 等, 1996),但该模型无法表现迟滞回线。由此,弛豫铁电体模型也难于解释止裂和再度起裂。一个可能的妥协方案是借助裂纹尖端的小范围放电 (small scale discharge) 行为来局部地描述电滞回线,再利用不可逆畴转假设来处理止裂和再度起裂问题(杨卫, 1996)。

然而,弛豫铁电体模型毕竟没有抓住铁电体在交变电场下由于反复畴变而产生疲劳断裂的本质。因此只能是一个辅助模型。

2.3.5 楔桩模型

Cao 与 Evans (1994)在解释超矫顽电场下电致疲劳断裂数据时提出了楔桩模型(wedging model),参见图 2.15。

该模型由下列要素组成:

(1) 疲劳断口为沿晶断裂,凹凸不平。在超矫顽电场下,裂纹表面产生部分接触。记接触区为 A 区,分离区为 B 区,如图 2.15(a)所示。

(2) 电场加载时,在接触区产生电场集中,分离区出现电场消退。 A 区的电场方向大致垂直于裂纹。该电场引起电致应变: A 区沿垂直于裂纹方向伸长,沿平行于裂纹的方向收缩,起“楔桩”作用,如图 2.15(b)所示。

(3) A 区的电致应变造成 B 区中出现双向拉应力状态,如图 2.15(c)所示。该拉应力可能造成裂纹的延伸。

(4) 因为拉应力场局部地出现于孤立分布的诸 B 区之中,所以裂纹在类似于楔桩的 A 区作用下,扩展一段距离后即行终止,如图 2.15(d)所示。扩展量大致相当于相邻 B 区的间距。

楔桩模型有 3 点不足:(1) 它完全依赖于凹凸表面的接触行为,而在浸泡在硅油中且不发生接触的缺陷处(参见图 2.4)仍可能出现疲劳断裂扩展;(2) 该模型从本质上来说并不具有迟滞效应。对正向和反向的电场加载,虽然电场变号,但电致应变却保持不变,因此该模型难于同时解释止裂和反向再起裂现象;(3) 该模型所预测的每循环裂纹扩展量仅与裂纹表面凹凸的波长有关,而与缺陷宏观几何和外加电场无关,这显然与实验数据(见图 2.2、图 2.6、图 2.12、图 2.13)不符。

本书将在第 5.5.5 节中阐述基于弛豫铁电体和裂纹尖端小范围放电假设的电致疲劳模型,在第 9 章中全面阐述铁电体基于畴变力学的电致疲劳模型。

图 2 .15 Cao 与 Evans (1994)的楔桩模型

第 3 章 电致质流失稳

电拂百孔，力耸千峰。
圆孔飘变，横缝陡成。

3.1 电迁移

3.1.1 电子风与电迁移

电流通过导线时,电子风的吹拂使原子沿着电子流的方向扩散。这一现象称为电迁移,指在电子风的持续撞击下由于质量粒子的不断移位而造成的质量迁移。原子扩散一方面引起孔洞形核和孔洞长大(void growth),乃至导线的开路失效;另一方面引起“丘凸(hillock)”,导致导线的短路失效。

集成电路的内导线多用铝制成,铝抗电迁移的性能很差。几十年来,电迁移的阴云一直笼罩在集成电路的可靠性上,见 Ho (1966, 1970), d Heurle (1971), Ho 与 Kwok (1978), Totta (1991), Thompson 与 Lloyd (1993)。

电迁移的驱动力来源于两种完全不同的机制。其一,晶体中的阳离子受到金属中的电场作用力 F_{field} ,其方向与电场方向一致。其二,当金属中通过电流时,诸电子逆电流方向做宏观定向运动,称为“电子风”,与金属阳离子发生碰撞并交换动量,使金属阳离子感受到逆电流方向的电子风力 F_{wind} 。Huntington 与 Grone (1961), Huntington (1968)从电子与金属阳离子碰撞发生散射出发,从理论上解释了这一现象。对于铝这类电子导电的金属导体, F_{field} 与 F_{wind} 的方向相反,它们的合力构成金属中电迁移的驱动力。金属阳离子的迁移方向取决于两个力的相对大小。在铝、铜、金等金属中,电子风力 F_{wind} 比电场对金属阳离子作用的电场力 F_{field} 大 1 个数量级,因而电子风力 F_{wind} 力起主导作用,电迁移的方向与电流方向相反。对于铂等金属,电迁移方向却与电流方向一致。

电迁移的研究始于 20 世纪初。早期的电迁移研究集中于探讨电迁移的本质,以图确立电迁移的原子流与电流的关系。该期间实验研究的对象为体材料。Huntington 和 Grone (1961) 通过理论分析,得到电子风对迁移原子的作用力以及迁移原子的流量的理论结果。其预测与金导线表面刻痕随电流演化的实验观察相符合,从而揭示了电迁移现象的物理本质。

由于电子工业,尤其是半导体工业的需要,在20世纪60年代中后期到70年代初,出现了一个电迁移研究的高潮。有些研究侧重于电迁移对钨灯丝寿命的影响(Berry等,1966;Peacock与Wilson,1968)。由于半导体工业的需要,铝或铝合金薄膜导线在电迁移下的损伤及失效,成为人们研究的重点。除少量关于单晶的研究工作(d'Heurle与Ames,1970)外,该阶段的研究对象集注于多晶铝导线。在相同条件下,多晶铝导线仅需30 h就开路失效,而单晶铝导线经过26 000 h仍然无电迁移损伤发生(d'Heurle,1971)。此外,多晶薄膜导线的电迁移激活能为 $0.5 \sim 0.6$ eV,而单晶中晶格扩散的激活能大约为 1.4 eV。d'Heurle(1971)指出,多晶导线相对于单晶导线的低寿命可归因于两方面:(1)单晶的电迁移通过晶格扩散完成,该种扩散远慢于多晶导线中的晶界电迁移;(2)单晶导线性质均匀,缺少多晶导线中电迁移下孔洞或丘凸等损伤形核的机制(d'Heurle与Ames,1970)。Rosenberg(1970)指出:铝的体迁移效应在 400°C 以上才变得重要,而微电子器件的使用温度一般低于 200°C 。因此,多晶导线中的电迁移主要在大量晶界构成的高速迁移网络上进行。

Berenbaum和Patnaik(1971)采用高压电子显微镜观察了Al-4%Cu的薄膜导线在电迁移下的失效行为,指出铝铜合金薄膜导线与铝薄膜导线有着相同的电迁移失效模式。铝中加入的铜抑制了迁移原子的扩散性,从而使铝铜合金薄膜导线的寿命比铝薄膜导线长得多。

半导体集成电路常覆盖有钝化层。钝化层可以防止生产过程中对电路的污染和机械损伤,保护电路不被腐蚀,并且可用做在垂直方向隔离邻层薄膜内导线的绝缘介质。钝化层影响着薄膜导线在电迁移作用下的寿命。Lloyd和Smith(1983)关于钝化层厚度对铝铜薄膜导线的电迁移寿命的研究指出:坚硬的钝化层对薄膜导线的约束作用可使薄膜导线寿命提高;且钝化层越厚,导线寿命越长。对于无钝化层保护的薄膜导线,当导线中由于电迁移所产生的应力达到材料屈服极限后,丘凸便不可避免。

到了20世纪90年代,随着超大规模集成电路的出现,铝内导线的宽度由微米级降低到亚微米级。在微电子装置的电压不变的情况下,铝内导线中的电流强度越来越高,电迁移引致的导线失效越来越成为人们关注的焦点(Suo,1997)。与70年代相比,人们开始定量地探索电迁移损伤的形核、演化过程,试图建立完善的理论体系来描述薄膜导线的电迁移与应力迁移等实验现象,并且建立基于微观机制的损伤破坏准则。微米和亚微米薄膜导线的广泛使用,使竹节导线的电迁移失效成为新的研究焦点。Genut等(1991)在90年代初发表了电迁移下三晶交处的孔洞或丘凸形核的实验观察,并给出了一个定量的数学模型。Li等(1992)指出:在钝化层约束的细薄膜导线中,由热

应力引起的孔洞常被吸附于晶界或三晶交处。当某个孔洞足够大时,它可在电子风作用下摆脱晶界的束缚,开始漂移、汇合,最终使导线发生开路失效。金属与钝化层之间的界面也可能成为长程扩散的通道(Ma与Suo, 1993)。竹节导线中,晶界不再构成长程电迁移通道。孔洞漂移(void drifting)由原子沿孔洞侧面的扩散(一侧销蚀,一侧堆积)造成。因此孔洞在电子风作用下的漂移和形状演化在细导线或竹节导线的失效中起着重要作用。实验表明(Sanchez等, 1992; Rose, 1992; Arzt等, 1994):竹节导线在电迁移作用下,往往形成垂直于导线长度方向的穿晶裂隙,而造成导线的开路失效。Yang等(1994)对电迁移下位错以及孔洞漂移、形状演化(morphological evolution)和孔洞失稳(void instability)进行了理论上的研究。随着半导体工艺的发展,多层薄膜内导线的失效也开始引起人们的关注(Onoda等, 1993)。随着研究的深入,人们开始关注电迁移引起的材料的演化过程,并从数值上模拟电迁移行为(Bower与Freund, 1993; Kraft与Artz, 1995)。数值模拟开始成为电迁移研究的重要手段。

电迁移、热迁移及应力迁移等多种质量输运现象往往共存。应力迁移引起的半导体集成电路失效最早于1984年报道。声表面器件中的薄膜铝电极的应力迁移损伤由器件工作时不可避免地产生的应力所造成;集成电路中的应力迁移主要产生于导线与钝化层之间的失配应力。应力迁移的失效形式为拉应力引起的孔洞形核和生长,并最终导致开路失效(Okabayashi, 1993)。在微电子器件的生产和使用过程中的热循环也是引起薄膜导线应力的重要因素(Thouless等, 1993)。导线越细,越容易由于热失配应力引起导线中孔洞的失稳扩展,造成开路失效(Huang等, 1996)。

电迁移引致的薄膜导线失效问题已有40多年的研究历史。在这期间出现了2次研究高潮,并且现在正处于第3次高潮中。电迁移引起的质量输运和热失配应力已被确认为薄膜导线失效的根本原因。电迁移的结果往往表现为应力引起的薄膜导线中的损伤形核和最终破坏,如钝化层开裂(passivation cracking)。因此力学在电迁移失效这一跨学科的问题中占有重要的地位。

3.1.2 长程质流输运

固体的扩散行为可由晶格扩散特征参数“激活能”来表征。通过铝、铜、银、钨、锂等金属的激活能与电迁移的激活能相同的实验事实,可确定电迁移在本质上与其他固体质量输运现象相同。各种扩散现象的区别仅在于导致扩散发生的“驱动力(driving force)”不同。在晶体内、晶界上以及晶体表面上发生的电迁移,分别通过晶格扩散、晶界扩散以及晶体表面扩散来完成。快速质量扩散通道包括:(1)晶界;(2)内导线与钝化层的界面;(3)孔洞表面;

(4) 攀移位错管道(Suo, 1994b)。上述快速扩散通道均可能形成长程的质流运输能力。

界面指两种材料之间、同种原子组成的两相之间或同种晶体结构的不同取向晶粒之间的交面。晶界是界面现象研究的重要组成部分。晶界的厚度约为 $0.5 \sim 1 \text{ nm}$, 其物理结构错综复杂。晶界处的原子激活能较低, 给原子的迁移提供了良好的通道。沿晶界的扩散往往决定着多晶薄膜的反应过程。对多晶铝线, 电迁移引起的质量扩散主要沿晶界进行, 如图 3.1 所示。

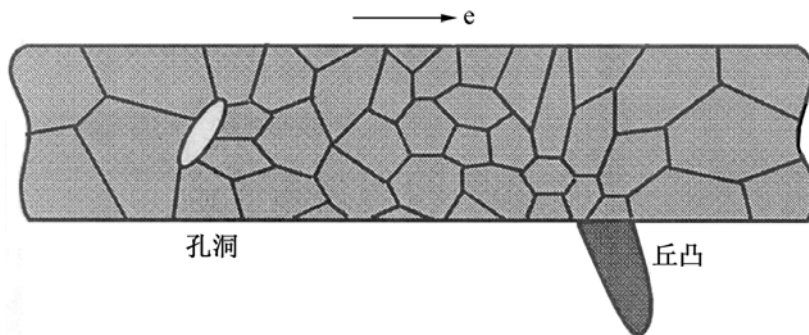


图 3.1 多晶导线中晶界构成的高速迁移网络

由细晶粒区转为粗晶粒区时, 粗晶粒区对电迁移的阻碍导致铝介质的丘凸溢出, 造成短路失效; 当由粗晶粒区转为细晶粒区时, 细晶粒区对电迁移的疏引导致铝线中的孔洞形成, 造成开路失效。如图 3.2 所示, 在多晶薄膜导线中三晶交处, 可能发生由于沿晶界流入三晶交的原子流 $J_1 + J_2$ 及流出三晶交的原子流 J_3 的不平衡而导致的原子流的源 ($J_1 + J_2 > J_3$) 或汇 ($J_1 + J_2 < J_3$)。这是形成凹陷(sink)和丘凸的原因。

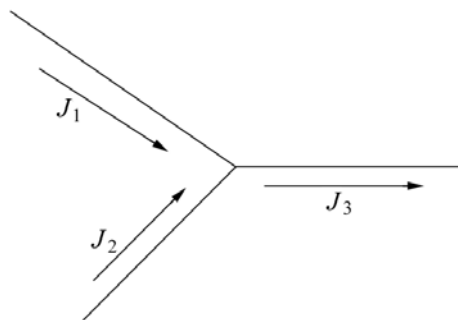


图 3.2 三晶交处的原子流

大晶粒的导线将大大减少晶界这类电迁移高速通道的数量, 从而减少薄膜导线由电迁移而引致的失效。此外, 还可在铝线中掺入少量的铜, 利用含铜沉淀相的钉扎效应来减缓电迁移(Ma 与 Suo, 1993)。竹节导线的线宽小于构成导线的晶粒尺寸, 因此晶界稀疏、难成网状。与多晶导线相比, 它基本上消除了造成电迁移高速进行的晶界网络, 减少了由三晶交构成的孔洞或丘凸的形核址, 因而有良好的抗电迁移的性能。

如果导线线宽远远小于构成导线的晶粒大小,则形成超竹节结构,沿导线宽度方向仅有一个晶粒,晶界基本与电子风方向垂直,参见图 3.3。超竹节导线抗电迁移性能更为优越。

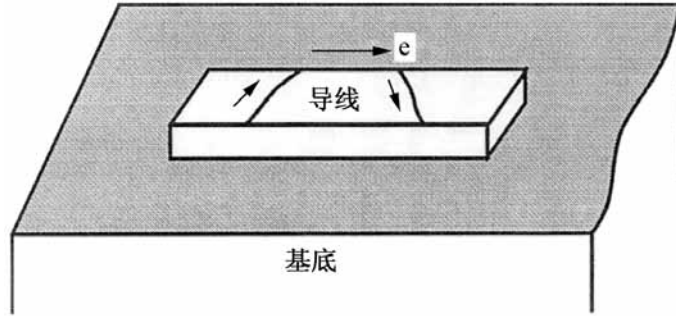


图 3.3 超竹节导线

对具有超竹节结构的内导线,沿晶界的质流不再成为长程的质量运输机制。但竹节中仍可能发生孔洞长大,这说明存在着另外的长程质量运输机制。位错线就是一种长程的质量运输机制。现举例说明位错线运输质流的相对能力。考虑位错间距为 L 的 1 根单晶导线和晶粒直径为 d 的 1 根多晶导线。记晶界的扩散系数为 D_{gb} ,晶界的厚度为 δ_{gb} ,位错芯的扩散系数为 D_{dis} ,位错芯的面积为 A_{dis} 。2 种导线中的质量输送率之比为 $\frac{D_{gb} \delta_{gb} / d}{D_{dis} A_{dis} / L^2}$ 。 D_{gb} 与 D_{dis} 常为同一量级,而 δ_{gb}^2 与 A_{dis} 大致相当。作为简单估算,设 $D_{gb} = D_{dis}$, $\delta_{gb}^2 = A_{dis}$,于是 2 种导线的质量输送率之比简化为 $\frac{L^2}{\delta_{gb}^2 d^2}$ 。由于晶界传质和位错线传质的激活能大致相同,所以上述比值并不随温度而变化。取典型代表值 $\delta_{gb} = 3 \times 10^{-10}$ m, $d = 3 \times 10^{-6}$ m 与 $L = 10^{-7}$ m,可得单晶线通过位错管道长程输送的质流约为多晶线通过晶界长程输送的质流的 10%。进行这一估算时,我们对沿电流方向的位错管道之密度赋予了一个较高的值。铝薄膜的制备过程中的热应力往往促进位错形核,各种退火工况下位错线的间距 L 在 0.1 至 0.7 μm 之间(Rose 等,1991)。

Suo (1994a) 对沿位错线电迁移的研究表明:(1) 与电流方向不平行的位错线也参与了质量运输过程;(2) 电子风下可以形成位错。电子风下还可以生成位错偶,由位错偶又可以繁衍出位错棱柱环。借助沿位错芯的质流,棱柱环可以在电迁移下移动。因此,位错环是电迁移下的一个质量运载工具。除了攀移型的位错运动外,位错在电流下还可以滑移,造成电塑性现象(Livesay 等,1992)。

孔洞表面传质是另一种长程质流运输方式。该方式是造成孔洞类缺陷在位错线密度较低的单晶线或超竹节线中漂移的主要方式。在电子风吹拂下,质量从孔洞的迎风侧冲刷下来,沿孔边运输到背风侧沉积起来,造成的整体效

果便是孔洞漂移,见图 3.4。

图 3.4 电子风吹拂下单晶线中的孔洞漂移

3.1.3 电迁移控制参数

电迁移的控制参数包括:(1) 表征电子风强弱的参数,如电场强度 E 和电子电量 $e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$; (2) 表征热激活的参数,如绝对温度 T 和玻耳兹曼常数 $K_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$; (3) 表征扩散可动性的参数,如表面扩散系数 D_s 或晶界扩散系数 D_{gb} 或位错芯扩散系数 D_{dis} , 和表面层厚度 δ_s 或晶界层厚度 δ_{gb} 或位错芯面积 A_{dis} ; (4) 表征原子迁移的参数,如迁移原子体积 Ω 和表面迁移原子的等效化学键 Z_s^* 或界面迁移原子的等效化学键 Z_{gb}^* 或位错芯迁移原子的等效化学键 Z_{dis}^* ; (5) 形貌几何参数,如圆形孔洞的半径 R 。上述参数的影响将在后文中予以定量地阐明。一般有: $D_s \delta_s$, $D_{gb} \delta_{gb}$, $D_{dis} A_{dis}/\Omega$, Z_s^* , Z_{gb}^* , Z_{dis}^* 。铝的主要质流参数参见表 3.1。

对等效化学键 Z_s^* 或 Z_{gb}^* 或 Z_{dis}^* , 文献上取值不一。如 Suo (1994a, b), Yang 等 (1994) 取 $Z_{dis}^* = 20$, Yang 等 (1994)、Wang 等 (1996) 取 $Z_s^* = 20$ 。而 Borgesen 等 (1992) 取 $Z_s^* = 10$ 。铝的表面或界面扩散数据在不同文献中相差很大。根据 Wohlbier (1986) 测定的铝的表面扩散数据, Wang 等 (1996) 取 $\delta_s = 0.286 \text{ nm}$, $D_s = 10^{-5} \times \exp(-0.7 \text{ eV}/K_B T) \text{ m}^2/\text{s}$, 于是在 300 K 时 $D_s \delta_s = 5.1 \times 10^{-27} \text{ m}^3/\text{s}$; 另一方面, 基于 Kaur 等 (1989) 的晶界扩散数据, Borgesen 等 (1992) 给出 300 K 下的 $D_{gb} \delta_{gb}$ 值为 $6.4 \times 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$ 。这 2 个数值相差近 4 个数量级。Huang 与 Yang (1998) 在数值模拟中选取了 1 个中间值 $D_{gb} \delta_{gb} = 1.02 \times 10^{-25} \text{ m}^3/\text{s}$ 。

表 3 1 铝的主要质流参数

Burgers 向量模 b / m	2.8×10^{-10}
原子体积 / m^3	1.66×10^{-29}
电阻率	$= \rho_0 (1 + \alpha T)$
20 °C 电阻率 ρ_0 / $\text{m}\Omega/\text{m}$	2.65×10^{-8}
热电系数 / K^{-1}	0.0043
热导率 / $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	240
剪切模量 μ / GPa	25.4
泊松比	0.348
剪切强度 τ_s / GPa	1.54
表面张力 γ / (Jm^{-2})	1
位错芯扩散 $D_{\text{dis}} A_{\text{dis}}/$ ($\text{m}^4 \text{s}^{-1}$)	$7.0 \times 10^{-25} \exp(-0.85 eV / K_B T)$, Volin 等 (1971)

3 2 多晶导线的质流失稳

电迁移对于多晶导线,特别是裸露线,会引起严重的可靠性问题 (Marib 等,1995;Zhao 与 Yang,1997)。薄膜导线的上下表面、侧面、晶界、表面凹陷区和包括位错在内的缺陷区域给电迁移提供了快速的扩散路径。质量流可能是不均匀的 (Thompson 与 Kahn,1993),由质流塞积(flow blocking)可能导致内导线的损伤。表面损伤于质流失稳(flow instability)处形核,并通过后续的形状演化得到加强。

3 2 1 多晶导线的准备

赵智军 (1996),Zhao 与 Yang (1997)对国产微米级集成电路的铝内导线进行了电迁移实验。实验所用的铝薄膜导线是在清华大学微电子研究所 $1 \mu\text{m}$ 生产线上,采用国内标准生产工艺制备。导线材料是生产中所用的 Al-Si (99% Al,1% Si)合金,以 $0.03 \mu\text{m}/\text{min}$ 的速率溅射于表面有 $0.4 \mu\text{m}$ 二氧化硅(SiO_2)薄膜的单晶硅片上制作而成。溅射有 $1 \mu\text{m}$ 厚铝膜的硅片采用 $1 \mu\text{m}$ 工艺用光刻法制成实验所需的铝导线,然后在 727K 下进行 30min 氮氢退火,但没有覆盖 SiO_2 钝化层。

薄膜导线被蚀刻为宽度从 $1.5 \mu\text{m}$ 到 $11.5 \mu\text{m}$ 的实验线。实验中用的薄膜导线分为两类:一类导线中预先刻蚀有直径为 $0.6 \mu\text{m}$ 的圆形孔洞,用来观察孔洞在电迁移下的演化;另一类无孔洞。所有实验导线的标尺长度均为 $100 \mu\text{m}$,标尺外的导线两端有渐宽的过渡段。为了获得薄膜导线在电迁移下的演化过程,在通电前以及通电后每隔一段时间在扫描电子显微镜下对导线进行实验观察。

3 2 2 亚微米柱晶与横向缺陷

观察所用的电子显微镜为日本日立公司的 S-4200 冷场发射扫描电子显微镜,极限分辨率为 1.5 nm。由于该扫描电子显微镜具有很高的分辨率,在不经过任何处理的情况下就能清晰地识别薄膜导线中的晶粒和晶界。电子显微图象表明薄膜铝导线由柱状超细晶粒组成。晶粒横截面直径约为 0.115 μm ,垂直于基体生长高度约为 1 μm ,且可能具有横向缺陷(lateral defect),如图 3.5 所示。铝内导线所呈现的亚微米柱晶结构是其特定制造工艺的产物。

图 3.5 薄膜导线微观结构

3 2 3 室温和高温服役寿命

由石英晶体稳频的秒脉冲发生器、数字计数器、断路检测和相关的电路,构成导线的加载时间记录装置。当导线开路失效时,该装置可精确地记录下导线的服役寿命(service life),读数精度为 1 s。试件的环境温度分为常温与高温两类。常温为 300 K,高温实验将试件置于 500 K 的恒温箱中进行,其温度的控制误差为 ± 1 K。导线采用恒定直流加载。实验结果表明高温下导线的寿命大大缩短,导线所能承受的电流密度也大大减少。从电子显微镜照片可见:高温下的实验结果与常温结果特征相似。

表 3.2 列出了不同试件的服役寿命。实验表明:所测试的铝薄膜导线抗电迁移能力与国外类似实验的结果相比(Sanchez 等, 1992; Arzt 等, 1994)有很大差距,导线服役寿命的离散性也非常大。在同样的环境温度和加载电流密度下,不同试件的寿命可相差 2 个数量级。其原因在于柱状多晶导线中的大量晶界造成了快速电迁移通道,而晶界分布的不均匀造成电迁移下严重的材料流动失稳。

表 3 2 实验结果

试件号	测试温度/ K	电流密度/ 10^{10} A/ m^2	线宽/ μm	失效时间/ h
100-08	300	3 .60	7 .5	1 171
100-09	300	3 .67	1 .5	2 .75
100-10	300	3 .14	3 .6	506
200-01	300	6 .16	1 .5	6 .5
200-02	300	2 .64	3 .5	3 081
200-06	300	2 .50	11 .5	> 5 000
400-09	300	3 .67	1 .5	409
500-04	500	3 .53	7 .5	0 .25
600-09	300	3 .67	1 .5	893
700-01	500	1 .88	1 .5	6 .0
800-01	500	1 .02	1 .5	23 .0
900-01	500	0 .507	1 .5	8 .25
900-02	500	0 .766	3 .5	51 .3
120-01	500	3 .60	1 .5	7 .5
120-16	500	0 .72	7 .5	66 .9
1000-G	500	1 .20	7 .5	43 .9

3 2 4 质流失稳的显微图象

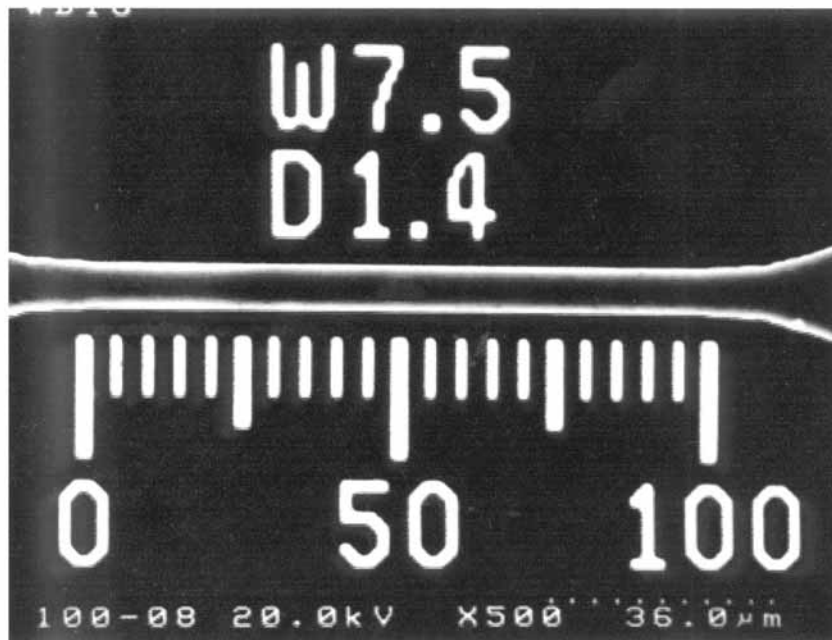
无钝化层的导线在电迁移下可出现严重的丘凸和凹陷。图 3 .6(a) ~ (h) 是薄膜内导线试件在 $T = 300$ K 下电迁移损伤演化至开路失效一系列过程的电子显微镜照片。测试电流密度为 $3 .56 \times 10^{10}$ A/ m^2 , 导线宽度为 $7 .5 \mu m$ 。这些扫描电镜照片分别是在 0、179、520、904、1 171 h 后中断实验得到的。在所有照片中, 电流方向均为从右至左, 因而电迁移从左向右进行。薄膜导线裸露的表面在电流加载前呈平坦形貌, 见图 3 .6(a)。

电场加载后, 导线表面在电迁移的作用下, 经过一段孕育时间后出现丘凸和凹陷状的损伤, 丘凸或凹陷区的边界均为多晶铝线的晶界。图 3 .6(b) 为电流加载 179 h 后导线的显微放大照片, 是单个丘凸的特写。由图可见, 柱状超细晶粒群呈整体凸起, 其高度为 800 nm 左右。

随着时间的增加, 不平衡的质量流在局部区域不断累积。在内导线的表面激发出更多的丘凸和凹陷, 见图 3 .6(c)。该图显示了薄膜导线在通电加载 520 h 的损伤全貌, 导线中丘凸和凹陷星罗棋布, 导线边沿也不再平直。图 3 .6(d) 是薄膜导线中若干丘凸的特写, 在导线边界挤出一个向下生长的丘凸, 其高度达到 $1 .5 \mu m$, 区域直径为 $2 \mu m$ 。图 3 .6(e) 是凹陷区域的局部特写。由图可见: 若干晶粒构成的晶粒群相对于周围晶粒凹陷, 凹陷边界为晶界。

随着电迁移损伤的继续, 导线上产生了更多的丘凸和凹陷。图 3 .6(f) 是

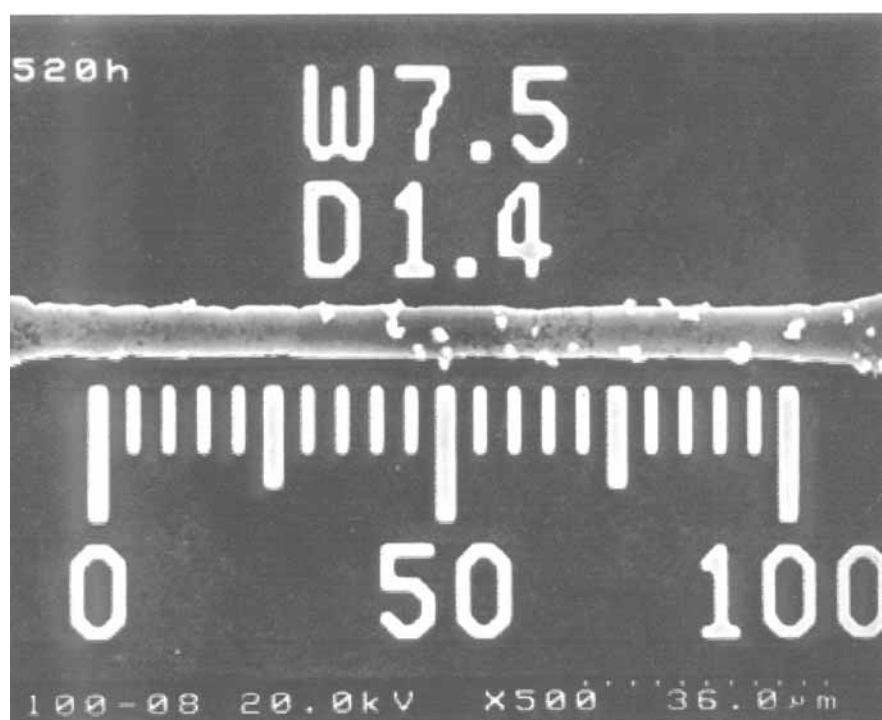
在电流加载 904 h 后薄膜导线的电镜显微照片, 丘凸在电迁移下的隆起过程开始减速, 若干成熟的丘凸已达到稳定而停止隆起, 同时还伴随着新的丘凸和凹陷的出现。通电加载到 1 171 h 时, 薄膜导线在标尺刻度 25 μm 处发生开路, 最终丧失承载电流的能力, 见图 3.6(g)。显微图象说明丘凸和凹陷密集地遍布于整个导线, 其中丘凸的高度最大可达到 4 μm 左右。图 3.6(h) 是导线开路断口处的特写显微照片, 在断口处可看到很多密集的孔洞。上述实验与其他多晶线的电迁移实验 (Besser 等, 1992; Kraft 等, 1993; Artz 等, 1994; Marib 等, 1995) 定性吻合。



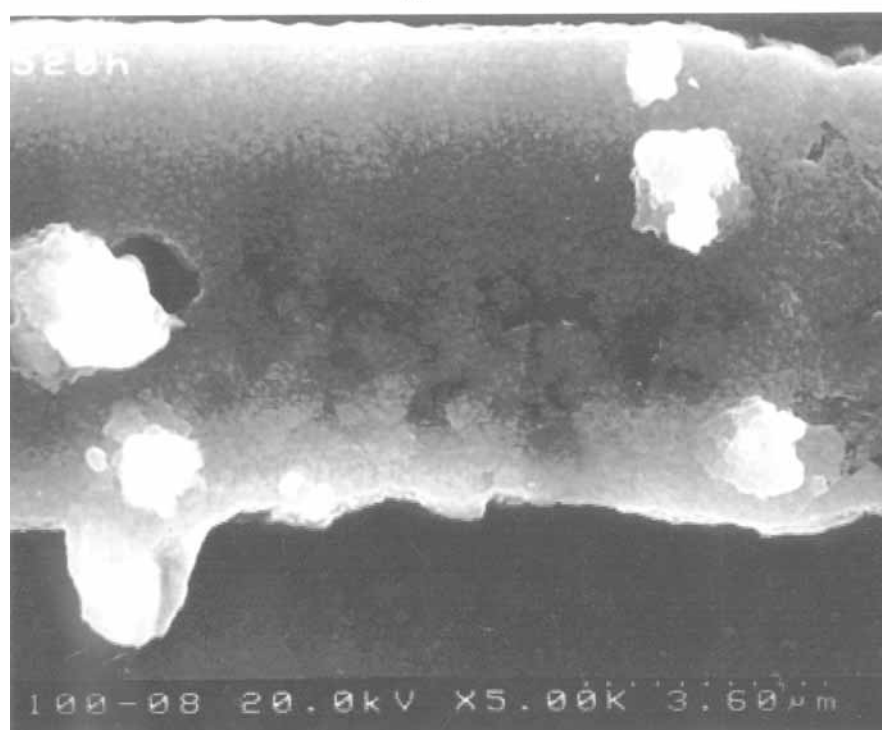
(a) 未进行电流加载时的导线全貌



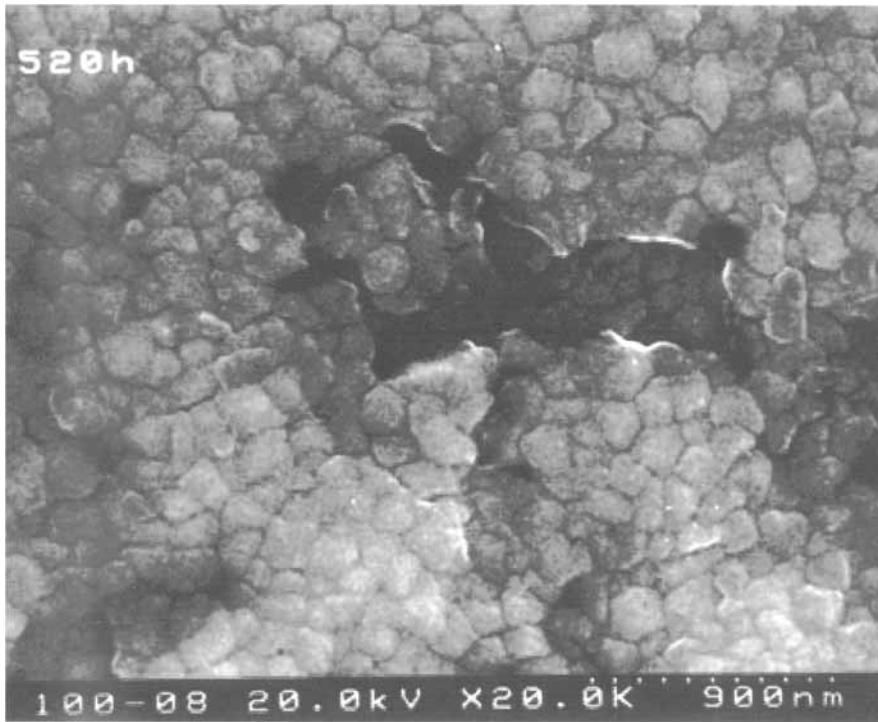
(b) 179 h



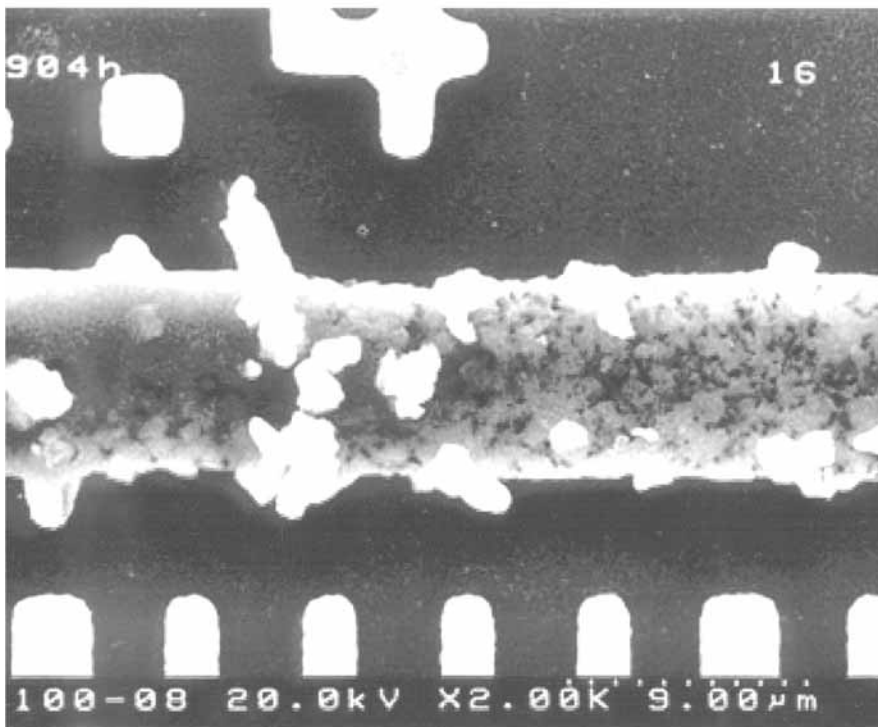
(c) 520 h



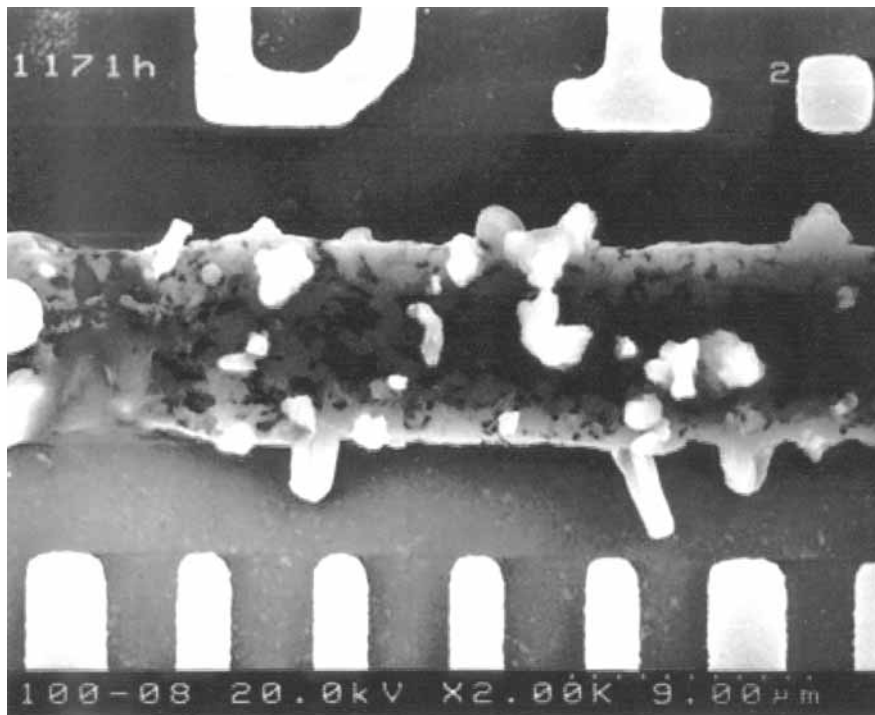
(d) 520 h



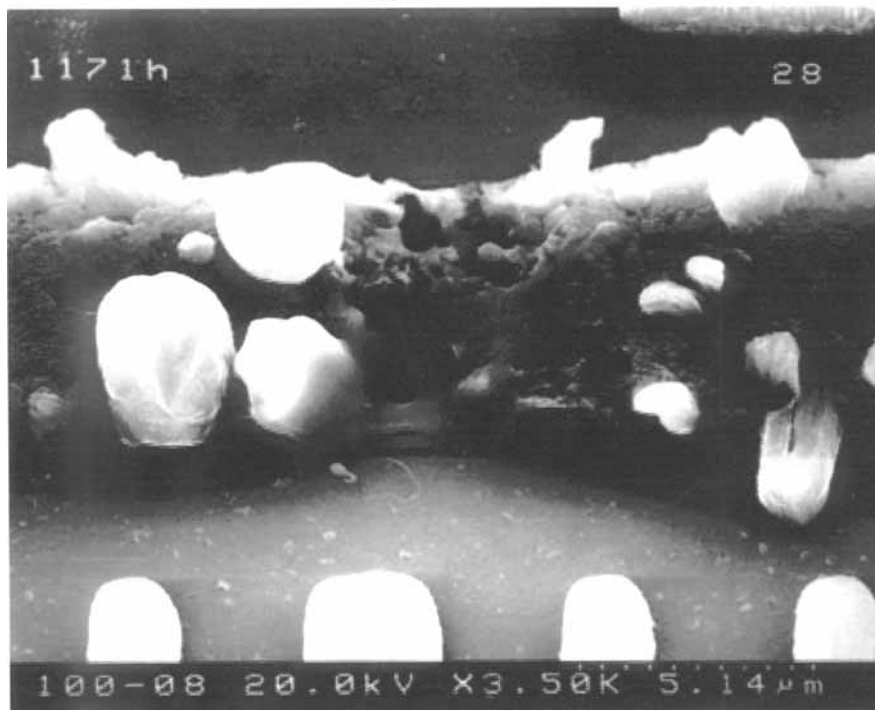
(e) 520 h



(f) 904 h



(g) 1171 h



(h) 1171 h

图 3.6 电迁移导致多晶导线损伤的扫描电镜照片

由于实验导线附近不存在近邻导线,因此其最终失效形式只能是开路失效。但是,从薄膜导线损伤的过程中所形成的大量丘凸可以推断:若被测试的薄膜导线与其他薄膜导线相邻,发生短路失效的可能性很大。在半导体集成电路中,导线往往为密距多层排布。当发生导线钝化层开裂后,隆起的丘凸由钝化层的裂隙刺向相邻的导线,引起短路失效。

对显微照片中丘凸的定量统计结果列于表 3 3。从中可见,丘凸的数目随着测试时间的延长而迅速增加,丘凸的平均高度远低于最大高度,邻近的丘凸可合成为一个高度略小的大型丘状凸起。

从试验电镜照片可见,在薄膜铝导线靠近边沿附近常有几个晶粒构成的晶粒群受到晶粒横向缺陷的质量填充的推挤,而合成各种形态的丘凸。在丘凸的隆起过程中,丘凸头部的晶粒群及凸起段的截面保持相对固定。沿隆起的晶界留下了丘凸挤出时的滑移痕迹,丘凸的侧面上也没有过多留下表面电迁移的印记。还观察到凹陷也是沿晶界进行的。

表 3 3 试件 100-08 中的丘凸演化

测试时间/ h	丘凸数目	凸起平均高度/ μm	凸起最大高度/ μm
0	0	0	0
69	6	0.4	0.5
112	12	0.5	0.6
242	18	0.6	0.8
356	23	0.7	1.1
520	40	0.75	1.5
746	60	0.8	1.9
904	100	0.85	2.8
1 171	150	0.87	4.0

3.3 竹节导线的质流失稳

3.3.1 竹节导线的孔洞形核

单晶导线能维持很长时间而不破坏,主要得益于其完好的微结构和均匀的材料性质(d Heurle and Ames, 1970; d Heurle, 1971)。对于竹节导线,由于沿界面扩散的不均匀,有时在内导线及其钝化层的界面上出现孔洞形核(Thouless 等, 1996);还可能在导线中不同晶粒的三晶交界处由于质量的注入流出差而造成孔洞形核。

3.3.2 电子风下的孔洞飘移

形核孔洞的进一步演化有两种可能:它既可能因形核处的净失质流而长大;也可能在电子风吹拂下向晶粒内部移动(Yang 等, 1994)。后一过程可解释如下:若导线中含有孔洞,在电迁移的作用下,物质会从孔洞的一侧沿孔边逐渐流向另一侧。其具体过程为:在较强的直流电场下,电子风沿着与电场相反的方向吹过导线,孔边为电子风作用下的一个质量快速流动通道。电子风

掠过孔边,使孔一侧的质量不断被冲刷,而这些质量不断被带到孔的另一侧沉积下来,于是造成孔洞形状保持不变,而孔洞逆电子风方向漂移。上述孔边传质过程是电迁移和表面张力共同作用的结果。电迁移的作用使孔洞形状偏离圆形,而表面张力的作用使孔洞复原为圆形。了解单晶中孔洞在电子风作用下的漂移和形状演化与失稳,是深入认识单晶和竹节结构薄膜导线电迁移损伤的演化过程的重要问题(Genut 等,1991)。

3.3.3 穿越晶界时的孔洞长大与横缝失稳

运动的孔洞会与竹节线的晶界遭遇(Li 等,1992; Besser 等,1992; Kraft 等,1993; Marib 等,1995)。在晶界或三晶交界处,由于空隙扩散快速通道的作用,孔洞急剧长大。孔洞长大到一定程度后便出现形状失稳,形成横缝(slit),参见图3.7。证据表明:单晶铝线的开路失效往往由圆形孔洞失稳演化为横跨线宽的横缝造成。横缝形成往往是穿晶的(Suo 等,1994)。能形成横缝的孔洞在文献中称为灾难性孔洞(fatal void, Li 等,1992; Rose, 1992)。

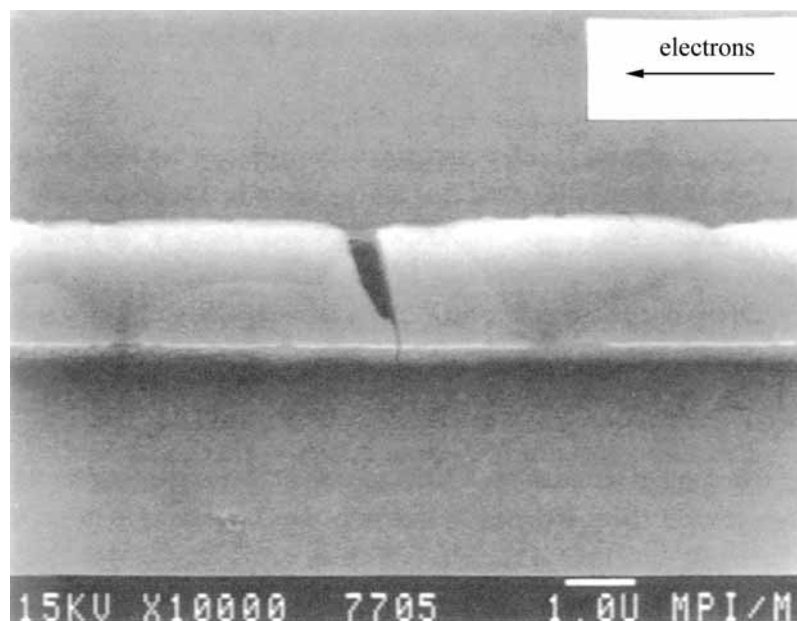


图3.7 电迁移导致单晶内导线中横缝形成

引自 Kraft 等 (1993)

横缝形成的时间演化过程可由高压透射电镜下的原位观察揭示(Sanchez 等,1992; Kraft 等,1993)。他们发现当孔洞漂过竹节结构铝线的晶界时,晶界的快速质量扩散通道使质量逐渐逃离孔壁,从而造成孔洞长大。一旦孔洞长到某一临界尺寸,形状失稳发生,孔洞在几个小时到几十个小时内迅速演变为垂直于导线的横缝。在图3.8左右两侧的一系列图片上展示了在不同的演化时间,在内导线/钝化层边界上的孔洞迁移、穿越晶界时的长大与横缝失稳的过程。

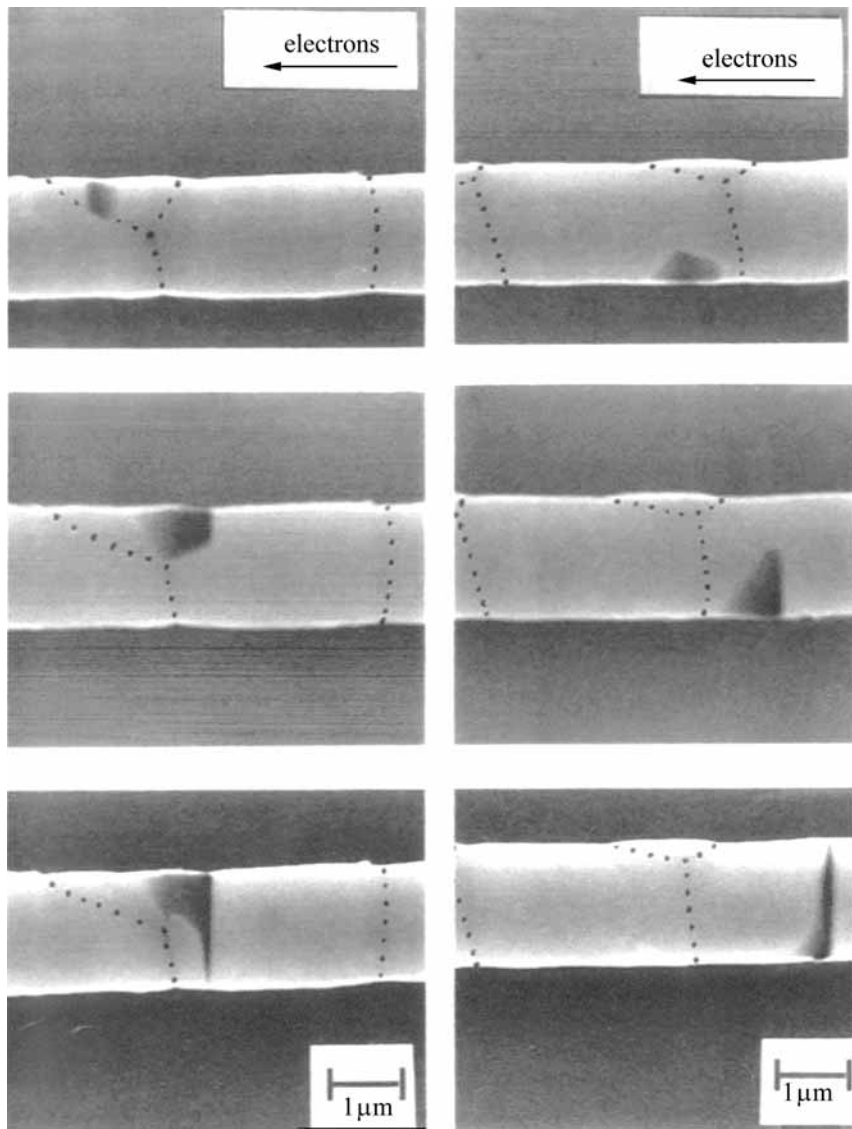


图 3.8 电迁移导致单晶铝导线损伤的扫描电镜照片

左方的上、中、下图所对应的试验时间分别为 42.2 h、140.6 h、161.8 h；
右方的上、中、下图所对应的试验时间分别为 42.2 h、140.6 h、144.9 h；

引自 Kraft 等 (1993)

第二篇 力电耦合学

第4章 线性压电体

力触电生，压电线性。

瑕萌电扰，场横裂倾。

4.1 压电行为

4.1.1 压电效应

“压电”(piezoelectricity)特指力电耦合行为,词头“piezo-”源于希腊文“piezein”,相当于英文的“press”(压)。该名词最早出现于居里兄弟(J. Curie 和 P. Curie)1880年的一篇论文中,该论文描述了对变形晶体表面上滋生电荷的观测。居里兄弟发现:对电石、罗息盐和石英晶体这类压电晶体,在外力作用下形变时,会在其特定的相对表面上产生异号电荷。这种由形变产生的极化现象称为正压电效应。一年之后,他们又发现了逆压电效应:即在电场下,压电材料不仅产生极化,同时还产生形变。正压电效应和逆压电效应统称为压电效应。在近代科学中,压电效应被严格定义为电介质在纯粹机械力作用下发生极化而在两相对表面间出现大小相等、符号相反的束缚电荷。

居里兄弟发现:对每一种压电体,均有特定的、出现压电效应的温度,后人称之为居里温度(Curie temperature,记为 T_c)。当温度降至居里温度以下,晶胞的极化强度在承受一定力电载荷时发生可逆的变化:(1)外加的应力使晶体结构发生变形,导致正负离子的相对位移;(2)外加电场改变正负离子的相对距离,引致晶体结构的变形。材料的压电性和逆压电性是这两种可逆效应的产物。

若材料中出现压电效应,该材料所对应的晶体点阵必然不具有中心对称性。在持续的形变过程中,正负离子的位移过程是连续的,但材料对称性(symmetry)却可能出现突变,见 Landau 与 Lifshitz (1980)。在材料对称性突变的临界点,产生从顺电性(paraelectricity)到压电性的相变。

压电效应是超声波振子的基础,可利用该效应来制备传声器、湿度计、加速度计、表面声波(SAW)装置、压电致动器、超声流量计、超声测距仪等(Uchino, 1986, 1997; Bradley 等, 1991)。

4.1.2 压电体的宏观热力学框架

对压电体宏观热力学理论的全面论述可参考 Grindlay (1970) 的专著。压电体的力电耦合由 2 种机制构成:(1) 跨越临界点的电畴翻转过程,这时电致变形与极化向量(或电位移向量)的符号无关,是后者的偶函数;(2) 不跨越临界点的离子连续移动过程,这时电致变形与极化向量(或电位移向量)近似呈线性关系,称为线性压电关系。

考虑具有线性压电、非线性电致应变和畴变过程的一般压电体。在应变张量 ϵ_{ij} 和电场 E_k 下,该压电体单位体积的自由能为 (Jona 与 Shirane, 1962):

$$F(\epsilon_{ij}, E_k) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + e_{ijk} E_i \epsilon_{jk} + \frac{1}{2} q_{ijkl} E_i E_j \epsilon_{kl} + \frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j + \frac{1}{3} \epsilon_{ijk} E_i E_j E_k + \frac{1}{4} \epsilon_{ijkl} E_i E_j E_k E_l + \dots \quad (4.1)$$

该展开式中忽略了二阶以上的应变项和四阶以上的电位移项。式中第 1 项代表弹性应变能,其中 C_{ijkl} 为四阶弹性张量,具有 Voigt 对称性;第 2 项代表压电能,其中三阶压电张量 e_{ijk} 最多具有 18 个独立常数;第 3 项代表电致应变能,其中 q_{ijkl} 为四阶电致张量,具有 Voigt 对称性;第 4 项代表介电(dielectric)能,其中 ϵ_{ij} 为二阶对称介电张量;最后两项为非线性介电项,对应于非线性畴变过程。若不专门说明,小写拉丁下标的值域从 1 到 3,重复出现的小写拉丁下标表示从 1 到 3 求和。

按照常规的热力学框架(Nye, 1957),可由式(4.1)表达的自由能求出压电体中的应力张量 D_i 为:

$$D_i = C_{ijkl} \epsilon_{kl} - e_{kij} E_k + \frac{1}{2} q_{ijkl} E_k E_l \quad (4.2)$$

其中第 1 项代表由弹性力学中广义胡克定律给出的机械应力,第 2 项代表由于线性压电效应产生的束缚应力;第 3 项代表由于电致应变效应而产生的束缚应力。

类似地,还可以得到压电体中的电位移向量 D_i 为:

$$D_i = e_{ijk} \epsilon_{jk} + q_{ijkl} E_j \epsilon_{kl} + \epsilon_{ij} E_j + \epsilon_{ijk} E_j E_k + \epsilon_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (4.3)$$

其中第1项代表由线性压电效应给出的电位移,第2项代表由电致应变效应产生的电位移,第3项代表线性介电效应,最后两项代表非线性介电效应。

本章讨论线性压电过程,在第5章讨论弛豫型(即无迟滞回线)的电致应变过程,第6章讨论有迟滞回线的电畴翻转过程。

4.1.3 压电体的基本类型

压电体可以是单晶体、多晶体(多以陶瓷的形式出现)或非晶体(例如聚合物)。在金属、半导体、铁磁体和生物体(例如骨骼和皮肤)中也存在压电效应。皮肤的感觉、手指的触觉,均与压电效应有关。力、电和化学反应的联合效应是生物物理的重要内容。目前已知的压电材料有1000多种。实际应用中,将其分为压电晶体、压电纤维、压电陶瓷和压电聚合物4类,应用最多的是后两类材料。压电陶瓷的典型代表是锆钛酸铅系列(PZT)和钾铌酸钠系列,其中PZT是机敏材料和机敏结构的主要选材之一。压电陶瓷具有较高的强度、刚度和良好的压电性,且制造工艺成熟,价格便宜。压电聚合物的主要特点是压电性能稳定;可塑性好,可以大面积成膜;声阻抗低,非常适合于作为声学材料。应用得最广泛的是聚偏二氟乙烯(PVDF),它是一种由 $\text{CH}_2 - \text{CF}_2$ 链段重复排列的长链高分子聚合物,具有柔软、质轻透明等特征。 $\text{CH}_2 - \text{CF}_2$ 单体具有很大的偶极矩,因此重复排列的 $\text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2 - \text{CH}_2 - \text{CF}_2$ 长链可形成高偶极矩的网状聚合物,从而具有优良的压电特征。

4.1.4 压电体的对称性

在三斜、单斜、正交、三角、四方、六方、立方7个Bravais晶系中,可依照对称性分类为不同的点群。表4.1列出了7大晶系的32个点群,其表示采用了国际符号。其中11个点群具有中心对称性,称之为中心对称点群。隶属中心对称点群的材料不具有压电性和自发极化特征。在不具有中心对称的21个点群中,除立方类432点群外,均可产生压电效应。压电体一般呈各向异性。在线性本构的一般情况下,有45个独立的材料常数,其中弹性常数21个,压电常数18个,介电系数6个。常见的压电陶瓷有横观各向同性压电陶瓷(属6mm晶系)和正交各向异性压电陶瓷(属2mm晶系)两种,尤以前者为普遍,如PZT压电陶瓷便在此列。横观各向同性压电材料有10个独立的材料常数,其中弹性常数5个,压电常数3个,介电系数2个。正交各向异性压电材料有17个独立的材料常数,其中弹性常数9个,压电常数5个,介电系数3个。

表 4 1 压电体和热电体的晶体学点阵对称特征

极化性	中心对称性	点群数目	晶体类型						
			立方	六方	四方	三角	正交	单斜	三斜
无极化 (22)	中心对称 (11)	11	m3m m3	6/ mmm 6/ m	4/ mmm 4/ m	$\bar{3}m$ $\bar{3}$	mmm	2/ m	T
	非中心对称	11	432 $\bar{4}3m$ 23	622 $\bar{6}m2$ $\bar{6}$	422 $\bar{4}2m$ $\bar{4}$	32	222		
极化 (10)	(21)	10		6mm 6	4mm 4	3m 3	2mm	2 m	1

4 2 线性压电体定解方程

4 2 1 基本方程

假定在压电体上作用有位移向量场 u_i 和电势 ϕ 。在压电陶瓷中只发生小变形,因此可由 u_i 和 ϕ 的梯度来构造应变张量场 ϵ_{ij} 和电场强度场 E_i :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2}(u_{i,j} + u_{j,i}) \quad E_i = -\phi_{,i} \quad (4.4)$$

下标撇代表对空间坐标的偏导数。

一般压电体均应满足连续介质力学的守恒方程和连续介质电动力学的守恒方程。由动量守恒可得:

$$\epsilon_{ij,j} + f_i = \rho \ddot{u}_i \quad (4.5)$$

式中 f_i 为体力向量, ρ 为材料密度。对绝大多数压电材料的应用来说,体力项可忽略不计。式(4.5)右端的加速度项对动力学和波传播问题十分重要。对惯性可以忽略的情况,该式简化为下述平衡方程:

$$\epsilon_{ij,j} = 0 \quad (4.6)$$

压电体应满足的连续介质电动力学方程为 Maxwell 方程 (Landau, 1984)。绝大多数压电问题的特征弛豫时间远大于电磁波振荡的周期,因此可代之以电介质静电场中的高斯定律:

$$D_{i,i} = \rho_f \quad (4.7)$$

式中 ρ_f 为体内的自由电荷密度。若体内无自由电荷,则式(4.7)的右端项为零。

4.2.2 电场-电位移方程

对不跨越临界点的线性压电过程,式(4.3)中的非线性项可忽略,电位移向量和电场强度向量之间遵循如下线性关系:

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + e_{ijk} \sigma_{jk} \quad (4.8)$$

4.2.3 应力-应变关系

对线性压电体,可忽略式(4.2)中的非线性项,应力张量与应变张量之间遵循如下关系:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} - e_{kij} E_k \quad (4.9)$$

式(4.4)、式(4.6)、式(4.7)、式(4.8)和式(4.9)组成了线性压电体的定解方程,参见 Maugin (1988)。

式(4.8)和式(4.9)的逆形式为(Suo 等,1992):

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j + d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (4.10)$$

$$\sigma_{ij} = M_{ijkl} \epsilon_{kl} + d_{kji} E_k \quad (4.11)$$

式中 M_{ijkl} 为弹性柔度张量,亦具有 Voigt 对称性; d_{ijk} 为压电应变张量, ϵ_{ij} 为零应力状态下的介电张量。

4.2.4 3 维通解与基本解

在动态方程(4.5)下,Sosa 与 Khutoryansky (2000)构造了其基本解(fundamental solution)的 3 类表达形式,该解相当于动态压电问题的 Green 函数。另外,Shindo 等(1990),Li 和 Magata (1996a, b),Chen 和 Yu (1997, 1998)针对压电介质求解了若干动态断裂问题。

在准静态方程(4.6)下,Ding 等(1996)给出了横观各向同性线性压电材料的通解,该解用 4 个加权调和函数来表示位移和电势。Zhou 等(1986)给出了压电体中存在多极矩缺陷的解。Deeg (1980),Wang (1992),Chen (1993),Dunn (1994b),Dunn 与 Wienecke (1996)对线性压电材料构造了 Green 函数,Ding 等(1997)对两相横观各向同性线性压电材料构造了 Green 函数。

另一项重要的工作是在无限大线性压电体中含有椭球夹杂的解,相当于线性压电问题的 Eshelby 解。这一问题由 Deeg (1980),Wang (1992),Benveniste (1992),Dunn 与 Taya (1993a, b),Chen (1994)进行了研究。他们发现在均匀应力场和电场加载下椭球夹杂的力学场和电学场为均匀分布。利用这一问题的解答可构造压电复合材料的等效模量(Dunn 与 Taya,1993a, b; Jiang 等,1999)。

关于压电介质中 3 维断裂力学的分析也获得了一些结果。Sosa 和 Pak (1990) 通过特征函数展开的方法, 求解了半无限裂纹的问题。Wang (1992) 从椭球夹杂的解取极限, 分析了平面椭圆裂纹, 得到了裂纹张开位移, 交互能以及应力强度因子的表达式。Pak (1992) 利用分布位错法, 得到了远场均匀力电载荷下裂纹周围的弹性场和电场。Wang (1994) 给出了含币形裂纹压电体在轴对称拉伸载荷下, 裂尖附近的应力和电位移场。Kogan 等 (1996) 得到了在远场均匀电载荷作用下应力和电位移强度因子的表达式。Huang (1997) 获得了在简单拉伸、纯剪切和均匀电位移作用下, 应力和电位移强度因子的复杂的表达式。Chen 与 Shioya (1999) 利用位势理论得到了在币状裂纹上下面作用有点力和点电荷时, 压电无限体内电场和弹性场的解析解。

4.3 缺陷与边界条件

从线性压电本构关系出发进行断裂力学分析始于 Parton (1976) 的工作, 他分析了远场作用机械载荷时压电介质的变形, 得到了广义的 Griffith 能量释放率。Deeg (1980) 在他的博士论文中, 将裂纹处理为共线位错和电偶极子, 采用格林函数的方法, 求解了压电介质的断裂问题。进入 20 世纪 90 年代以来, 人们得到了大量压电介质中平面问题解。Pak (1990) 求解了裂纹前沿与材料极化方向重合的断裂问题, 他发现当纯电场载荷作用时, 裂纹扩展的驱动力总是负值, 这表明裂纹在电场驱动下无法扩展; 当给定远场机械载荷而改变电场载荷时, 电场对裂纹扩展的影响将取决于电场的大小和方向。Sosa (1991, 1992) 采用复势的方法, 分析了压电介质中圆孔和椭圆孔附近的应力集中情况, 并进而求解了平面应变 I 型裂纹问题。他发现沿裂纹延长线方向, 应力分量与材料性质以及电场载荷无关; 类似地, 电位移分量与远场应力无关。Kumar 和 Singh (1996, 1997a, 1997b) 采用有限元分析方法, 验证了 Sosa (1992) 的理论分析。Suo 等 (1992) 求解了压电双材料中界面裂纹问题。Yu 和 Qin (1996a, b) 求解了热压电体中断裂问题。

4.3.1 缺陷的类型

关于压电材料的断裂问题, 特别值得注意的是电学边界条件的提法(侯鹏飞, 2000)。对与力学边界条件所对应的弹性力学分析来说, 不管裂纹内是气体还是真空, 弹性场都不存在(只存在均匀的气体压力)。设缺陷的法向为 n , 则有:

$$n_i = 0 \quad (4.12)$$

对与电学边界条件所对应的电场分析来说, 气体或真空却是电载体, 电场

得以在其中传播。因此,含裂纹压电体的求解涉及到一个几何、物理非连续的双区域问题,其真实的电学边界条件应为基体(用上标“m”标记)和缺陷(用上标“d”标记)界面上的法向电位移连续条件:

$$D_n^m = D_n^d \quad (4.13)$$

该边界条件下能得到的解实属凤毛麟角。针对不同的缺陷,可对上式进行近似处理,于是就有导通裂纹、绝缘裂纹、导电裂纹、介电椭圆等 4 种缺陷类型。

4.3.2 导通裂纹

在 Parton (1976)关于压电介质裂纹问题的早期分析中,认为由于裂纹厚度很小,裂纹面的电学边界条件应该上下连续,即裂纹上下表面(分别用上标“+”、“-”来表示)的电势和法向电位移应相等。即:

$$\phi^+ = \phi^-, \quad D_n^+ = D_n^- \quad (4.14)$$

这种边界条件称为导通边界条件,其所对应的缺陷称为导通裂纹(permeable crack)。

4.3.3 绝缘裂纹

考虑到压电陶瓷材料的介电常数比缺陷(空气或真空)的介电常数高出 1 000 倍以上,因此含裂纹压电体的多数研究中均基于绝缘裂纹的假设,即认为在裂纹表面,应力与表面电荷为零,数学上表述为:

$$D_n^+ = D_n^- = 0 \quad (4.15)$$

这一假设最早由 Deeg (1980)提出,并由 Pak (1990)加以详细讨论,在文献中称为 D-P 边界条件,参见 Zhang 与 Tong (1996)的评述。D-P 条件基于 2 条假设:(1) 裂纹面上无外加电荷;(2) 缺陷环境中的电位移可以忽略不计。在裂纹表面作用有电荷 q 时,电学边界条件应改写为:

$$D_n^+ = D_n^- = q \quad (4.16)$$

4.3.4 内电极与导电裂纹

对于线状缺陷,Suo (1991, 1993)指出横跨缺陷的电位移应有下述跳跃条件:

$$D_t^+ - D_t^- = -q \quad (4.17)$$

式中 q 为外界作用在缺陷面上的表面电荷。对层状机敏结构,在压电材料间叠合有内电极;此外,当裂纹俘获电解质或裂纹表面有大量高扩散性的离子时,该裂纹便成为导电裂纹。对诸如内电极与导电裂纹这类线状缺陷来说,可认为沿缺陷的切向电场(以下标“t”来标记)接地为零:

$$E_t^+ = E_t^- = 0 \quad (4.18)$$

4.3.5 介电椭圆

实际缺陷内部的空气或电离气体的介电常数是有限的,因而具有一定的导电性。这一效应由 McMeeking (1989)在求解电致伸缩材料中缺陷附近的应力电场集中,以及 Dunn (1994a)求解压电介质中裂纹的反平面问题时提出。他们采纳了图 4.1 所示的介电椭圆(dielectric ellipse)模型来描述缺陷,椭圆的长轴和短轴分别为 $2a$ 和 $2b$,椭圆内部和基体的介电常数分别为 ϵ_f 和 ϵ_m 。他们的分析表明可利用电场透越率(electric permittivity)参数 $\frac{a \epsilon_f}{b \epsilon_m}$ 来度量缺陷导电性:

$$= \frac{a \epsilon_f}{b \epsilon_m} \quad (4.19)$$

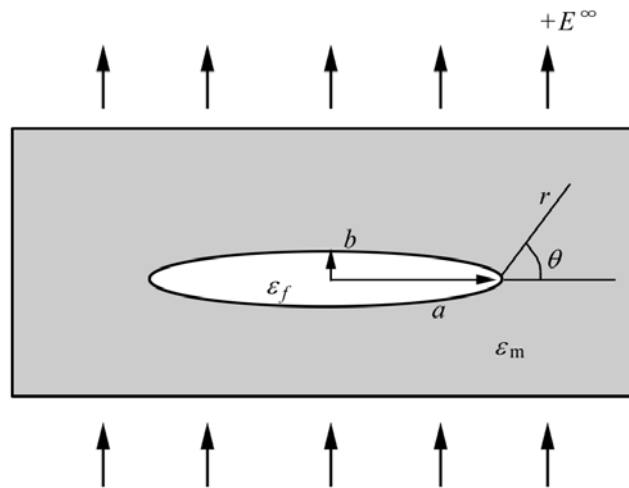


图 4.1 介电椭圆

考虑到裂纹的导电性,Sosa 和 Khutoryansky (1996),Zhang 等 (1998)求解了 I 型平面裂纹问题,Zhang 和 Tong (1996)重新求解了 III 型反平面裂纹问题。上述分析表明:当缺陷内的介电常数为零,或者 ϵ_f 很小而缺陷不是很细长时($\frac{a}{b} \rightarrow 0$),D-P 边界条件是合适的。然而,当 $\frac{a}{b}$ 为有限值时,绝缘假设却欠妥当。他们的解答表明,应力和电场集中在缺陷附近并非奇异,而趋近某有限值。

Hao 和 Shen (1994)提出了一个考虑裂纹腔内空气介质电导率的裂纹面电学边界条件,并据此分析了压电介质的断裂力学平面问题。Shindo 等 (1996)引入了真空电导率的概念,假定裂纹为真空腔,则得到裂纹面法向电位移连续、切向电场强度分量连续,即:

$$D_n^+ = D_n^- = D^c, \quad E_t^+ = E_t^- = E^c \quad (4.20)$$

式中带上标“c”的量为裂纹空腔中的值。

4.4 二维裂纹解

4.4.1 平面压电问题的 Stroh 列式

二维问题包括平面问题和反平面问题。对二维线性各向异性问题来说, Stroh 列式(Stroh formalism, Stroh, 1958; Ting, 1996)提供了最有力的数学求解手段。Barnett 和 Lothe (1975), Suo 等 (1992), Fan 等 (1996)将求解平面各向异性问题的 Stroh 列式推广到求解机电耦合的平面压电问题。本小节引述该解答的一般形式。

引入空间坐标系 (x_1, x_2, x_3) 。若材料极化向量沿任一坐标轴, 则离面位移与面内位移和面内电势解耦, $x_1 - x_2$ 面内的通解可表示为(Suo 等, 1992):

$$\mathbf{u} = \{u_1, u_2, \dots\} = \mathbf{a}f(z) \quad (4.21)$$

其中复势 $f(z)$ 的自变量为

$$z = x_1 + px_2 \quad (4.22)$$

复数 p 和向量 \mathbf{a} 的确定需求解以下特征值问题:

$$[\mathbf{Q} + (\mathbf{R} + \mathbf{R}^T)p + \mathbf{T}p^2]\mathbf{a} = 0 \quad (4.23)$$

其中 3×3 矩阵 \mathbf{Q} , \mathbf{R} 和 \mathbf{T} 为(Barnett 和 Lothe, 1975):

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{44} & a_{55} \\ 0 & a_{55} & -11 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{R} = \begin{pmatrix} 0 & a_3 & e_{31} \\ a_{44} & 0 & 0 \\ a_{55} & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{T} = \begin{pmatrix} a_{44} & 0 & 0 \\ 0 & e_{33} & e_{33} \\ 0 & e_{33} & -33 \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

其中 e_{ip} ($i=1, 2, 3; p=1, 2, \dots, 6$) 是压电张量 e_{ijk} 的矩阵表示, c_{pq} ($p, q=1, 2, \dots, 6$) 是刚度张量 C_{ijkl} 的矩阵表示。三阶张量的后 2 个下标和四阶张量的前 2 个和后 2 个下标均按照从(11, 22, 33, 23, 13, 12)换至(1, 2, 3, 4, 5, 6)的对应关系转成矩阵下标。

为得到 \mathbf{a} 的非平凡解, 式(4.23)的系数行列式需为零, 由此得到关于特征根 p 的二次多项式:

$$\det[\mathbf{Q} + (\mathbf{R} + \mathbf{R}^T)p + \mathbf{T}p^2] = 0 \quad (4.25)$$

记 p_1, p_2 和 p_3 为虚部为正的三个特征根, \mathbf{a} 为对应的特征向量, 所有 $x_1 - x_2$ 面的场量均可由三个复势 $f_i(z_i)$ ($z_i = x_1 + p_i x_2, i=1, 2, 3$) 的线性组合表示。如位移和电势为:

$$\mathbf{u} = \{u_1, u_2, \dots\} = 2\text{Re} \sum_{i=1}^3 \mathbf{a} f_i(z_i) \quad (4.26)$$

应力和电位移为:

$$\begin{aligned} \mathbf{t}^{(1)} &= \{ t_{11}, t_{12}, D_1 \} = -2\operatorname{Re} \sum_{i=1}^3 \mathbf{l} p_i f_i(z_i) \\ \mathbf{t}^{(2)} &= \{ t_{21}, t_{22}, D_2 \} = 2\operatorname{Re} \sum_{i=1}^3 \mathbf{l} f_i(z_i) \end{aligned} \quad (4.27)$$

其中向量 \mathbf{l} 为:

$$\mathbf{l} = (\mathbf{R}^T + p_i \mathbf{T}) \mathbf{a} = \frac{-1}{p_i} (\mathbf{Q} + p_i \mathbf{R}) \mathbf{a} \quad (4.28)$$

定义 3×3 矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{L} 分别为:

$$\mathbf{A} = [\mathbf{a}, \mathbf{a}, \mathbf{a}], \quad \mathbf{L} = [\mathbf{l}, \mathbf{l}, \mathbf{l}] \quad (4.29)$$

向量 \mathbf{a} 中有一待定复系数。为惟一确定 \mathbf{A} 和 \mathbf{L} , 正则化时令 \mathbf{L} 满足:

$$\mathbf{L} = \begin{matrix} -p_1 & -p_2 & -p_3 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 3 \end{matrix} \quad (4.30)$$

定义 3×3 矩阵 \mathbf{B} 为

$$\mathbf{B} = i\mathbf{A}\mathbf{L}^{-1} \quad (4.31)$$

由此可构造 3×3 的界面阻抗矩阵 \mathbf{H} 为(Suo 等, 1992):

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} + \mathbf{I} \quad (4.32)$$

采用 Suo 等 (1992) 引入的单复变量的方法求解 $f_i(z_i)$: 首先, 3 个复势取相同的自变量 $z = x_1 + p x_2$, 求解出 $f_i(z)$ 后, 再将 z_i ($z_i = x_1 + p_i x_2, i=1, 2, 3$) 代入对应的复势, 计算其他的场量。则有:

$$\mathbf{u} = 2\operatorname{Re}[\mathbf{A}\mathbf{f}] \quad \mathbf{t}^{(2)} = 2\operatorname{Re}[\mathbf{L}\mathbf{f}] \quad (4.33)$$

其中 $\mathbf{f}(z)$ 为:

$$\mathbf{f}(z) = [f_1(z), f_2(z), f_3(z)] \quad (4.34)$$

4.4.2 压电裂纹解

压电裂纹尖端的电场与弹性场(简称为裂尖电弹场)由 Sosa (1992) 以及 Park 和 Sun (1995b) 给出。本小节将其推广为考虑水平侧向载荷的解。考虑无限大均匀压电介质中长度为 $2a$ 的主裂纹, 外加的力电载荷为:

$$\mathbf{t}^{(1)} = \{ t_{11}, t_{12}, D_1 \} \quad \mathbf{t}^{(2)} = \{ t_{21}, t_{22}, D_2 \} \quad (4.35)$$

采用叠加的方法求解裂尖电弹场。首先取一无限大均匀体, 求出裂纹对应处的应力和电位移; 然后将此应力和电位移反号作用于含裂纹无限大压电体的裂纹面, 求解裂尖电弹场; 最后把 2 个解叠加。将应力和电位移反号作用于裂纹面产生的裂尖电弹场对应的复势为:

$$\mathbf{f}^{\text{crack}}(z) = \frac{1}{2} \mathbf{L}^{-1} \mathbf{t}^{(2)} \frac{z}{z^2 - a^2} - 1 \quad (4.36)$$

为进一步计算应力和电位移,需将单复变量表示的复势转换为 3 复变量表示的复势,即由 z_i 替代复势的自变量 z ,再由式(4.27),得到应力和电位移为:

$$\begin{aligned} \hat{t}_i^{(1)\text{crack}} &= T_i - \hat{t}_i^{(2)} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 p_k \frac{z_k}{z_k^2 - a^2} \\ \hat{t}_i^{(2)\text{crack}} &= \hat{t}_i^{(2)} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 \frac{z_k}{z_k^2 - a^2} \end{aligned} \quad (4.37)$$

在式(4.37)中, T_i 表示裂尖电弹场渐近展开式中非奇异的应力-电荷项,其表达式为:

$$T_i = \hat{t}_i^{(1)} + \hat{t}_i^{(2)} \operatorname{Re} \sum_{k=1}^3 p_k \quad (4.38)$$

求解上述的裂尖电弹场时,假设裂纹面的边界条件为应力自由和完全电绝缘。裂纹尖端的应力强度因子和电位移强度因子为:

$$\mathbf{k} = \{K, K, K_D\} \lim_{r \rightarrow 0} 2 r \mathbf{t}^{(2)\text{crack}} = \mathbf{a} \mathbf{t}^{(2)} \quad (4.39)$$

该裂纹尖端的 Griffith 能量释放率为:

$$G = \frac{1}{4} k_i H_{ij} k_j \quad (4.40)$$

当裂纹面上下表面发生接触时,裂纹面应力自由的条件不再满足。记裂纹上下面的位移和电势间断为:

$$\mathbf{d}(x_1) = \mathbf{u}^+(x_1) - \mathbf{u}^-(x_1) \quad (4.41)$$

将式(4.33)和式(4.36)代入式(4.41),可得:

$$\mathbf{d}(r) = 2ar \mathbf{H} \mathbf{t}^{(2)} \quad (4.42)$$

其中 r 表示距裂尖的距离。由 $H_{21} = 0$ (Suo 等, 1992), 为保证裂纹上下表面不发生接触,需满足:

$$\frac{D_{22}}{22} > - \frac{H_{22}}{H_{23}} \quad (4.43)$$

随着负电场的增加,主裂纹上下表面将发生接触,上述假定裂纹面应力自由的裂尖电弹场不再有效。

4.4.3 压电位错解

将处于同一点的位错和电偶极子合称为压电位错 (piezoelectric dislocation)。压电 Burgers 向量 \mathbf{b} 的分量 b_1 和 b_2 分别表示位移间断 u_1 和 u_2 , 分量 b_3 代表电势间断。无限大均匀压电介质中位于 (x_{1d}, x_{2d}) 的压电位错解由 Pak (1992) 给出:

$$f_i^H(z) = q_i \ln(z - s_i), \quad s_i = x_{1d} + p_i x_{2d}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (4.44)$$

其中

$$\mathbf{q} = [q, q_1, q_2] = \frac{1}{2} \mathbf{L}^{-1} (\mathbf{B} + \mathbf{E})^{-1} \mathbf{b} \quad \mathbf{Sb} \quad (4.45)$$

矩阵 \mathbf{L} 和 \mathbf{B} 的表达式参见式(4.30)和式(4.31)。

4.4.4 压电位错与裂纹交互作用

考虑裂纹前方存在一压电位错。由第 4.4.3 节中给出的压电位错解 \mathbf{f}^H ，叠加上为保证裂纹面应力自由和电荷为零而引入的复势向量 \mathbf{f}^N ，便得到合成的复势向量 \mathbf{f}^{H+N} ：

$$\mathbf{f}^{H+N} = \mathbf{f}^H + \mathbf{f}^N \quad (4.46)$$

由式(4.33)中第 2 式，压电位错沿 x_1 轴产生的应力和电势为：

$$\mathbf{t}^{(2)}(x_1) = \{ \tau_{21}, \tau_{22}, D_2 \} = 2\text{Re}[\mathbf{L}\mathbf{f}^H(x_1)] \quad (4.47)$$

为抵消由 \mathbf{f}^H 在裂纹面产生的应力和电势 $\mathbf{t}^{(2)}(x_1)$ ，需叠加复势 \mathbf{f}^N

$$\mathbf{L}\mathbf{f}^N(z) = - \frac{(z)^a}{2} \int_{-a}^a \frac{\mathbf{t}^{(2)}(x_1)}{(x_1)(x_1 - z)} dx_1 + \mathbf{P}(z) \quad (4.48)$$

其中

$$(z) = \frac{1}{z^2 - a^2} \quad (4.49)$$

常向量 \mathbf{P} 由位移单值条件确定 (Lo, 1978; Zhang 和 Li, 1991)：

$$\mathbf{P} = - \frac{1}{4} [(\mathbf{B} + \mathbf{E})^{-1} + \overline{(\mathbf{B} + \mathbf{E})^{-1}}] \mathbf{b} \quad (4.50)$$

将式(4.47)代入式(4.48)，积分并整理后得到：

$$f_i^N(z) = \frac{1}{2} (U_{ij} + V_{ij}) b_j \quad (4.51)$$

其中

$$U_{ij} = S_{ij} \frac{1}{z - s_i} \frac{(z)}{(s)} - 1, \quad i \text{ 不求和} \quad (4.52)$$

$$V_{ij} = \sum_{n=1}^3 L_{im}^{-1} \overline{L_{mn} S_{nj}} \frac{1}{z - \bar{s}_n} \frac{(z)}{(\bar{s}_n)} - 1$$

4.5 裂纹偏折

4.5.1 裂纹偏折的实验

当铁电陶瓷承受机电载荷的联合作用时，裂纹经常以偏折或者分叉的形

式扩展,参见第 1.1.5 节。McHenry 和 Koepke (1983)最先报道了铁电陶瓷在电场作用下,裂纹发生偏折扩展。Furuta 和 Uchino (1993)实时记录了由 $\text{Pb}((\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}), \text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 制成的多层共烧陶瓷致动器中的裂纹偏折扩展。Lynch 等 (1995)发现在循环电场下,8/65/35 PLZT 中的裂纹扩展发生分叉,裂尖区呈羽毛状形貌。Park 和 Sun (1995a)对裂纹非中心对称的三点弯曲的试样进行破坏实验,试件两端同时施加了电场载荷,实验中也观察到裂纹偏折扩展的现象。上述实验表明,裂纹偏折或分叉扩展是铁电陶瓷电致失效的一种主要破坏模式。

4.5.2 偏折几何

考虑无限大体中一长度为 $2a$ 的主裂纹。取极化方向垂直于裂纹面。直角坐标系 $x_1 - x_2$ 的原点位于裂纹中心, x_1 轴沿裂纹方向, x_2 轴垂直于裂纹沿极化方向。材料在远处受机械和电场载荷的共同作用。由主裂纹右端萌生的偏折裂纹与 x_1 轴成 θ 角。如图 4.2 所示,建立偏折裂纹坐标系 $x'_1 - x'_2$ 。

在研究裂纹偏折时,通常采用分布位错的方法,将裂纹偏折的部分等效为连续分布的位错。采用这一位错等效,Lo (1978)最先研究了各向同性线弹性体中的偏折裂纹。Obata 等 (1989), Azhdari 和 Nemat-Nasser (1996a, b)分析了各向异性线弹性体中裂纹偏折的问题。通过进一步发展分布位错的方法,Miller 和 Stock (1989), Wang 等 (1992), Wang (1994)研究了各向异性线弹性体中界面裂纹的偏折问题。

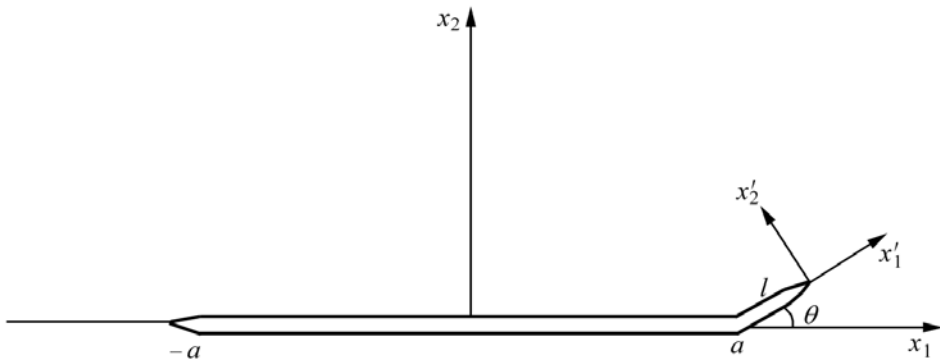


图 4.2 偏折裂纹计算示意图

以下亦采用分布位错的方法求解压电裂纹的偏折问题 (Zhu 与 Yang, 1999b)。与单纯的力学分析有所不同,偏折裂纹的上下表面既存在着位移间断,也存在着电势间断。因此,需要引入第 4.4.3 节的压电位错来综合等效偏折裂纹段的位移-电势间断。滑移面上电势间断问题的解最先由 Barnett 和 Lothe (1975)给出。利用这一结果,Deeg (1980)和 Pak (1990)将无限大基体中的主裂纹等效为连续分布的位错和电偶极子,求解了主裂纹尖端的电弹场。

Fulton 和 Gao (1997)利用电偶极子的基本解,求解了裂纹前方延长线上电位移饱和区的问题。

4.5.3 计算列式

由连续分布的压电位错来等效长度为 l 的偏折裂纹,采用叠加法将裂纹偏折分解为 A、B 两个问题。问题 A:假定偏折裂纹不存在,但在其相应位置存在着密度待定的连续分布压电位错,此时远场载荷为零;问题 B:只有主裂纹存在,远场载荷受给定的力电载荷。为保证问题 A 和问题 B 叠加后与原问题等价,要求叠加解在偏折裂纹处的法向应力和电位移分量为零,即

$$\sigma_{12} = \sigma_{22} = D_2 = 0, \quad x_1 \in (0, l) \quad (4.53)$$

将第 4.4.2 节的裂尖电弹场和第 4.4.3 节的压电位错解代入式(4.53),得到以位错分布密度 $b(x)$, $b_2(x)$ 以及电偶极子密度 $b_3(x)$ 为未知量的奇异积分方程组:

$$\int_0^l \frac{M_{ij} b_j}{x_1 - \xi} d\xi + \int_0^l K_{ij} b_j d\xi = - \tilde{t}_i^{(2)\text{crack}} \quad (4.54)$$

其中

$$M_{1j} = 2\text{Re} \sum_{k=1}^3 \{ \mu_k S_{kj} / \mu_k \}, \quad M_{2j} = 2\text{Re} \{ \mu_k S_{kj} \}, \quad M_{3j} = 2\text{Re} \{ \mu_k S_{kj} \}$$

$$K_{1j} = \text{Re} \{ \mu_k (U_{kj} + V_{kj}) \}, \quad K_{2j} = \text{Re} \{ \mu_k^2 (U_{kj} + V_{kj}) \},$$

$$K_{3j} = \text{Re} \sum_{k=1}^3 \{ \mu_k \mu_k (U_{kj} + V_{kj}) \}$$

$$\mu_k = \cos \alpha_k + p_k \sin \alpha_k, \quad \mu_k^2 = (1 - p_k^2) \sin \alpha_k \cos \alpha_k - p_k \cos^2 \alpha_k \quad (4.55)$$

式(4.54)中的 $\tilde{t}_i^{(2)\text{crack}}$ 项表示由主裂纹产生的应力和电位移,且通过坐标变换关系转换为局部坐标系 x_i 中的分量。基于 Bogy (1971)的奇异性分析,假定 $b_k(x)$ 在 $x=l$ 处具有 $-\frac{1}{2}$ 的奇异性,而在 $x=0$ 处的奇异性弱于 $-\frac{1}{2}$,则 $b_k(x)$ 可表示为:

$$b_k(x) = \frac{\tilde{b}_k(x)}{(l-x)} \quad (4.56)$$

其中 $\tilde{b}_k(x)$ 表示 $b_k(x)$ 的非奇异部分,且 $\tilde{b}_k(0) = 0$ 。将式(4.56)代入式(4.54)后,采用数值方法(Erdogan, 1978)求解奇异积分方程组。一旦得到压电位错的分布密度函数,便可确定偏折裂纹尖端的应力和电位移强度因子:

$$\mathbf{k} = \{ K_1, K_2, K_3 \} = \frac{2}{l} \mathbf{M} \mathbf{b}(l) \quad (4.57)$$

其中 $\mathbf{b}(l) = \{ \tilde{b}_1(l), \tilde{b}_2(l), \tilde{b}_3(l) \}$ 为函数 $\tilde{b}_k(x)$ 在偏折裂纹尖端的值,矩阵 \mathbf{M} 的

定义参见式(4.55)。

4.5.4 结果和讨论

现通过具体的算例来讨论电场对压电偏折裂纹的影响。计算中采用 PZT-4 的材料常数 (Park 与 Sun, 1995a)。

弹性常数:

$$c_{11} = 13.9 \times 10^{10} \text{ N/m}^2, \quad c_{33} = 11.3 \times 10^{10} \text{ N/m}^2,$$

$$c_{22} = 7.78 \times 10^{10} \text{ N/m}^2, \quad c_{55} = 7.43 \times 10^{10} \text{ N/m}^2,$$

$$c_{44} = 2.56 \times 10^{10} \text{ N/m}^2, \quad c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{22}) = 3.06 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$$

压电常数:

$$e_{33} = 13.84 \text{ C/m}^2, \quad e_{31} = -6.98 \text{ C/m}^2, \quad e_{35} = 13.44 \text{ C/m}^2$$

介电常数:

$$\epsilon_{11} = 6.00 \times 10^{-9} \text{ F/m}, \quad \epsilon_{33} = 5.47 \times 10^{-9} \text{ F/m}$$

电场采用电位移加载。负电位移场可能导致裂纹上下表面发生接触,从而使裂尖电弹场失效,见第 4.4.2 节末的叙述。将 PZT-4 材料常数代入式(4.43),则只有满足 $D_2 / \sigma_{22} > -0.789 \times 10^{-9} \text{ C/N}$ 时,裂纹上下表面才脱离接触。试算表明低于这一要求的电位移场对裂纹偏折的影响很小。所以本文只考虑正电位移场($D_2 > 0$)作用下的裂纹偏折问题。

为确定裂纹偏折方向,人们提出了各种准则。常见的准则包括:最大 K 准则,零 K 准则,最大环向应力准则以及最大能量释放率准则。对于各向同性线弹性材料,这些准则所预测的裂纹偏折方向基本相同;但是对于各向异性线弹性材料,Azhdari 和 Nemat-Nasser (1996b)发现,在一些条件下,以应力强度因子为判据的 K 准则与以能量释放率为判据的 G 准则所预测的裂纹偏折方向并不一致。基于线性压电本构的断裂分析表明: K 准则和 G 准则对主裂纹的扩展的预测也并不一致(Pak, 1990; Zhang 等, 1998)。当考虑电屈服时,Gao 等 (1997)以及 Fulton 和 Gao (1997)证明总体能量释放率与裂尖局部能量释放率也不一致。在以下分析中,将采用最大 K 准则来预测裂纹偏折方向。

首先,考虑裂纹偏折方向的确定。引入一长度相对于主裂纹长度足够小的偏折裂纹,计算偏折裂纹尖端的应力强度因子 K , K 值最大的方向即认同为偏折裂纹发生的方向。计算中取 $a/l = 10^6$,图 4.3 给出了不同正电场条件下,偏折裂纹尖端的应力强度因子随偏折角度变化的曲线,纵坐标用 $K_0 = \sigma_{22} a$ 进行无量纲化。其中图 4.3(a)针对 I 型情况,图 4.3(b)针对 II 型情况。比较不同偏折角度对应的 I 型应力强度因子可见, $\theta = 0$ 时 K 最大。因

此,若材料的断裂韧性不随角度的改变发生变化,则在拉应力和正电场的共同作用下裂纹将不会发生偏折,仍沿直线方向扩展。

图 4.3 拉应力和正电场下偏折裂尖的应力强度因子

由于力电耦合效应,纯机械载荷可以在偏折裂纹尖端产生电位移,见图 4.4。当 $\theta = 0$ 时,机械载荷产生的电位移强度因子为零。

下面讨论偏折裂纹长度的影响。图 4.5 给出了偏折裂纹尖端 K_{II} 型应力强度因子随偏折裂纹长度的变化曲线。计算中取偏折裂纹的角度 θ 分别为 0 , $\pi/6$ 和 $\pi/4$ 。对于各向异性的线弹性材料, Azhdari 和 Nemat-Nasser (1996b)

证明当偏折裂纹的长度足够小时,裂尖应力强度因子不随偏折裂纹长度 l 的变化而改变。图 4.5 表明当 d/l 时,无论电场是否存在, K 都趋于一个水平渐近值,从而表明 Azhdari 和 Nemat-Nasser (1996b)的结论也适用于压电材料。

图 4.4 拉应力作用下偏折裂纹尖端的电位移强度因子

图 4.5 偏折裂纹尖端 I 型应力强度因子随偏折裂纹长度变化曲线

电场对偏折裂纹应力强度因子的影响颇为复杂:当 $\alpha = 0$ 时,电场对应力强度因子没有影响;当 $\alpha = \pi/6$ 和 $\pi/4$ 时,对于长度较小的偏折裂纹,正电场 ($D_2/\sigma_{22} = 10^{-8} \text{ C/N}$)的施加降低偏折裂纹尖端的应力强度因子;但随着偏折裂纹长度的增加,正电场的施加却反而提升偏折裂纹尖端的应力强度因子。

压电陶瓷在 I 型和 II 型混合载荷作用下将发生偏折。Park 和 Sun

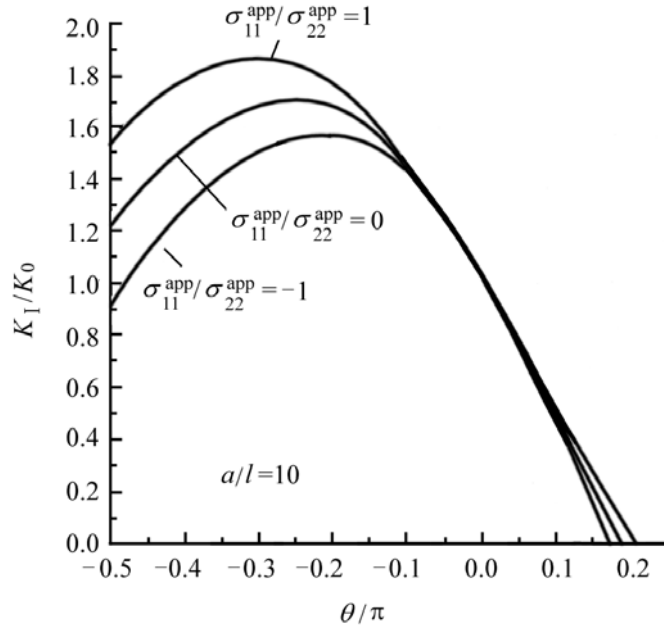
(1995a)对由 PZT-4 制成的试样进行了三点弯曲测试,裂纹开在非中心对称的位置,实验观测到裂纹扩展时发生偏折。在 Zhu 与 Yang (1999b)的模拟计算中,取远场剪应力等于拉伸应力($\sigma_{12} = \sigma_{22}$)。图 4.6 给出了在混合型机械载荷作用下偏折裂纹尖端 I 型应力强度因子,偏折裂纹长度为 $a/l = 10^6$ 。当电场为零时,偏折裂纹尖端 K 的最大值发生在 $\theta = -65^\circ$ 。因此,裂纹将偏折扩展。从图 4.6 可见:随着正电场的增加,偏折裂纹尖端 K 最大值所对应的角将减小,即正电场使偏折裂纹角度减小。

图 4.6 在混合型机械载荷($\sigma_{12} = \sigma_{22}$)和正电场作用下偏折裂纹尖端 I 型应力强度因子

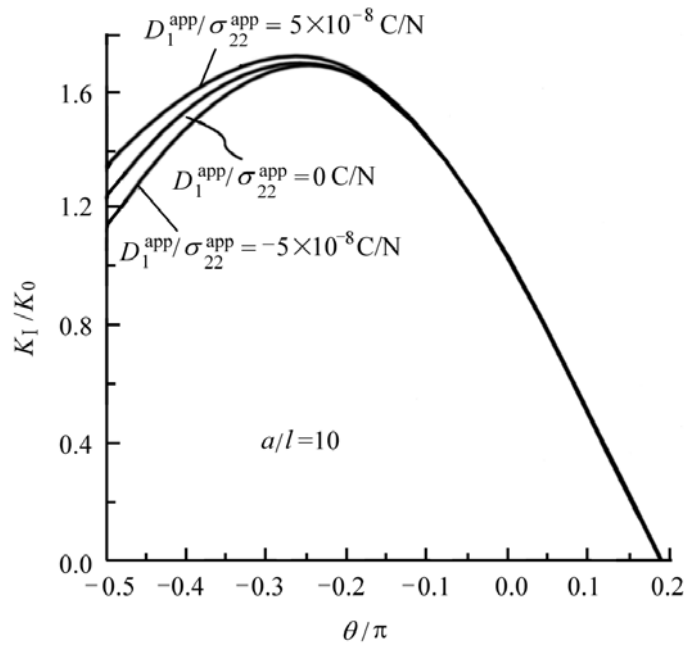
沿侧向施加的水平应力对于裂纹偏折也会产生一定的影响。Cotterell 与 Rice (1980), Gao 和 Chiu (1992)以及 Wang (1994)讨论了侧向水平应力对弹性材料中的裂纹偏折产生的影响。对于受 I 型和 II 型混合载荷作用($\sigma_{12} = \sigma_{22}$)的压电体,图 4.7(a)给出了水平应力场作用下偏折裂纹尖端的 I 型应力强度因子。为强调水平应力的影响,偏折裂纹的长度取为 $a/l = 10$ 。由该图可见:沿侧向施加的水平拉应力增加压电体中偏折裂纹的角度,而压应力减小偏折角度。图 4.7(b)给出了侧向水平电场作用下偏折裂纹尖端的 I 型应力强度因子,偏折裂纹的长度亦取为 $a/l = 10$ 。由该图可见:沿侧向施加的水平正电场增加压电体中偏折裂纹的角度,而负电场减小偏折角度。

总结上述数值计算结果,可得如下结论(Zhu 与 Yang, 1999b):

1. 在垂直拉应力($\sigma_{22} > 0$)和垂直正电场($D_2 > 0$)作用下,裂纹不发生偏折,沿直线扩展;



(a)



(b)

图 4.7 侧向水平应力((a)图)和水平电场((b)图)对偏折裂纹尖端 K 的影响

2. 在混合型机械载荷作用下,垂直正电场($D_2 > 0$)增加裂纹偏折角度;
3. 沿侧向施加的水平拉应力($\sigma_{11} > 0$)和水平正电场($D_1 > 0$)增加裂纹偏折角度,从而促进裂纹偏折;而水平压应力($\sigma_{11} < 0$)和水平负电场($D_1 < 0$)则减小裂纹偏折角度,抑制裂纹偏折。

第 5 章 弛豫铁电体

阵列无序，力电弛豫。
绝缘导电，亦裂亦趋。

5.1 弛豫铁电体的物理描述

5.1.1 典型弛豫铁电体

铁电体中的一类称之为弛豫铁电体。其典型的例子为铅基复合钙钛矿型弛豫铁电体：如掺杂有钛化铅的铅镁铌系 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (简记为 PMN) 和铅铌铌系 $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (简记为 PZN)。弛豫铁电体的宏观响应类似于非线性顺电体 (Jiang 等, 1980; Winzer 等, 1989)。该类材料介电常数高、电致伸缩效应大、且无电滞回线, 从而在微定位器、致动器及机敏结构等领域有着广阔的应用前景 (Cross 等, 1980; 李龙士, 1992)。

5.1.2 弛豫铁电体与畴变铁电体

钙钛矿原子模型的结构通式可用 ABO_3 表示。其中 A 离子和氧离子共同形成立方密排堆积, 尺寸较小而电价较高的 B 离子处于氧八面体间隙。在复合钙钛矿化合物这个大家族中, 有畴变铁电体、反铁电体和弛豫铁电体。表 5.1 (引自 Cross, 1987) 比较了弛豫铁电体与畴变铁电体的主要差别。与畴变铁电体相比, 弛豫铁电体最基本的介电性能特征是:

表 5.1 弛豫铁电体与畴变铁电体的主要区别 (引自 Cross, 1987)

性能	畴变铁电体	弛豫铁电体
介电温度特性	(1) 在居里点 T_c 有一级或二级相变, 陡变 (2) $T > T_c$ 时, 服从 Curie-Weiss 定律: $1/\epsilon = (T - T_c)/C$	(1) 弥散相变, 陡变 (2) $T > T_m$ 时, 服从二次方定律: $\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{(T - T_m)^2}{2\epsilon_m^2}$
-频率关系	的频率依赖性弱 T_c 不随测试频率而变化	随频率上升而下降, 频率依赖性强 T_c 随测试频率增大而上升

续表

性能	畴变铁电体	弛豫铁电体
自发极化强度	P_s 大, 在 T_c 突然消失	P_s 小, 但在远高于 T_m 处还未消失
顺电-铁电相变的晶格变化	(1) 双折射(表明晶体各向异性) (2) X 射线衍射引起高 线条分裂	(1) 无双折射 (2) 无 X 射线分裂的准立方结构

(1) 弥散相变: 铁电-顺电相变为渐次进行, 并非 1 个突变过程。因此没有确定的居里温度(T_c), 而以最大介电常数对应的温度(T_m)作为特征温度。

(2) 频率色散: 在 T_m 以下, 随着频率的增加, 介电常数下降、损耗增加、介电峰和损耗峰向高温方向移动。

5.1.3 弛豫铁电体介电弛豫的起源

由于弛豫铁电体在多层陶瓷驱动器、微位移器等领域的良好应用前景, 促使人们对其介电机理进行深入细致的研究。从 20 世纪 70 年代以来, 人们就提出种种理论和模型, 试图解释弛豫铁电体介电弛豫的起源, 其中有代表性的有:

(1) 成分不均匀理论, 见 Smolenskii (1970), Kirillov 与 Isupov (1973)。该理论利用统计学模型, 分析了由复合钙钛矿结构弛豫铁电体 B 位两种离子的无序分布造成微区成分的不均匀, 从而导致微区铁电-顺电转变温度 T_c 的不同。大量微区的 T_c 弥散导致了弥散相变现象。

(2) 玻璃态极化理论, 见 Burns (1976, 1990)。玻璃态极化指弛豫铁电体的偶极子取向具有随机性及在一定温度下冻结而表现出类似于玻璃的特征。由于原子分布的无序造成局部对称化的破缺, 在远高于 T_m 的温度就出现局域的、随机取向的、不可逆的极化行为。由于局部对称化的强烈破缺、离子排列的无序, 在平均单胞尺度范围内具有离子分布的不均匀性, 于是可以根据 V-G 理论 (Vugmeister 与 Glinchuk, 1983) 来解释 T_c 以上已存在的极性区域在 T_c 时发生协同作用而产生的铁电相变。

(3) 微畴-宏畴转变理论。在 Smolenskii 的成分不均匀理论基础上, Yao 等(1983)提出了微畴-宏畴转变理论。该理论认为由于弛豫铁电体各部分居里温度的不同, 在其内部存在许多极性微区 (polar microregion)。在外电场的作用下, 由极性微区发展而成的宏畴的建立和转变导致了弛豫铁电体独特的介电行为。微畴-宏畴转变理论强调了极性微区在介电行为中的重要作用, 但仍需要诠释极性微区所对应材料内部的物理实体。

(4) 超顺电理论。Cross (1987) 借鉴简单铁磁系统中的超顺磁理论, 提出了超顺电理论。该理论认为: 弛豫铁电体中存在类似于自旋磁子簇的极性微区, 极性微区的大小为几到几十纳米。在弛豫铁电体中, 存在着微区成分起伏而导致局部对称性的破缺。微区在热扰动下进行动态无序化过程中, 沿某个极化方向势阱较深, 导致极化向量的停留时间较长, 因而微区就有较弱的极矩产生。微区的极化方向因热扰动而不停地改变方向。在热涨落下, 微区的极化方向可从一个方向转向另一方向。超顺电理论强调了极性微区的动态行为, 对弛豫铁电体的老化、电致伸缩及二次电光效应等现象作出了合理的解释。

(5) 有序无序转变理论。在对复合钙钛矿材料 $A(B_1 B_2)O_3$ 进行大量显微分析和性能研究的基础上, Randall 等 (1990) 根据 B 位离子的有序无序以及有序区的大小, 将 $A(B_1 B_2)O_3$ 材料进行了分类, 分类中指出 B 位短程有序 (2 ~ 50 nm) 是弛豫铁电体的结构特征。以后, Zhang 等 (1991) 和 Gu 等 (1991) 又将这一理论推向深入。

5.2 弛豫铁电体的本构方程

5.2.1 电场-电位移方程

弛豫铁电体的简明本构关系由 Suo (1991), Yang 和 Suo (1994), Hao 等 (1996), Gong 与 Suo (1996) 给出。Hom 与 Shankar (1996, 1998) 给出了适用于数值计算的, 较为全面的本构关系。

本小节先讨论电场与电位移之间的关系。弛豫铁电体不存在电场与电位移场之间的迟滞回线 (hysteresis loop) 效应。若材料为各向同性, 则电场 E 与电位移场 D_i 同向, 其模 E 与 D 之间的关系为:

$$E = f(D) \quad (5.1)$$

当电场很弱时, 两者近似为线性关系 $E = D/\epsilon$, 其中 ϵ 为介电常数。表 5.2 列出了各种常见介电材料的相对介电比 ϵ_r , 其中 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ 是真空的介电常数。常规介电体如二氧化铝 (silica) 的介电常数较小 ($\epsilon_r < 10$), 但可在介电击穿电场 ($> 100 \text{ MV/m}$) 前保持线性。与常规介电体相比较, 弛豫铁电体有两点特征: (1) 钙钛矿型氧化物的相对介电比 ϵ_r 往往很大, 在 $10^3 \sim 10^5$ 之间。(2) 极化饱和, 当电场超过大约 1 MV/m 时, 离子随电场增加所产生的移动减小, $D \sim E$ 曲线出现饱和。可近似用下述唯象表达式来描述函数 $f(D)$, 见 Gong (1994), Hom 与 Shankar (1994), Gong 与 Suo (1996):

$$f(D) = \frac{E_s}{2} \ln \frac{1 + D/D_s}{1 - D/D_s} \quad (5.2)$$

式中 D_s 为饱和电位移, E_c 为一特征电场。不失一般性, 后文中均将其取为矫顽电场 E_c 。在弱电场的情况下, $D \sim E$ 曲线(5.2)简化为一直线, 这时由介电常数的定义可得:

$$E = D/\epsilon \quad (5.3)$$

Hao 等(1996)将上述曲线简化为折线关系。在 $|E| \leq E_c$ 时为线性关系 $E = D/\epsilon$, 在 $|E| > E_c$ 时为饱和关系 $D = D_s$ 。

5.2.2 Sundar-Newnham 电致伸缩假设

电位移引起电致伸缩。绝大多数材料的电致应变很小, 在 1 MV/m 电场下的典型值为 10^{-7} , 因此无足轻重。然而, 1 MV/m 电场却可能在某些钙钛矿类型氧化物中引起超过 10^{-3} 的电致伸缩。这类氧化物成为良好的致动材料, 在接受电信号的同时便可以产生动作, 见 Uchino(1986)。电致伸缩的大小是反映该材料致动行为的主要参数。电致伸缩越大, 致动能力越高, 致动能量转换效率也越高, 所可能出现的可靠性问题就越严重。Park 与 Shrout(1997)报道了单晶形式的 PZN-PT 和 PMN-PT 弛豫铁电体, 该类单晶在(100)方向可实现在无迟滞回线情况下高达 0.6% 的电致应变。

电致应变与中心离子的移位有关。电致应变往往在具有中心对称(或统计中心对称)的点阵中发生, 参见表 4.1。在零应力状态下, 弛豫铁电晶体的原子构形对电场方向具有对称性, 即等值反向的电场将导致同样的电致应变。因此电致应变应为电位移的偶函数。Sundar 与 Newnham(1992)在实验数据的基础上引入简化的平方型电致应变关系, 且发现该关系在强电场下仍近似成立。对单向电场加载的情况, 用下标“L”标记沿电场纵向的物理量, 用下标“T”标记跨电场横向的物理量, 则在无应力作用下受单向电位移 D 加载时的电致伸缩应变为:

$$\epsilon_L = QD^2, \quad \epsilon_T = -qQD^2 \quad (5.4)$$

式中 Q 为电致伸缩系数, 无量纲数 q 为电泊松比。例如, 对 0.9 PMN-0.1 PT 材料, 有 $Q = 0.025 \text{ m}^4/\text{C}^2$, $q = 0.38$ (Jang 等, 1980; Winzer 等, 1989; Yang 与 Suo, 1994)。在文献中(Newnham 等, 1997)往往用静水电致伸缩系数 $Q_0 = (1 - 2q)Q$ 来表示两者的综合作用。

5.2.3 弹性应变

电场导致的应变场往往不满足应变协调方程, 这时只有借助应力导致的附加应变场才能满足应变协调方程。当电场为零时, 铁电材料的应力应变关系遵循广义胡克定律。受单向应力 σ 加载时有:

$$\epsilon_L = \sigma/Y, \quad \epsilon_T = -\nu\sigma/Y \quad (5.5)$$

对 0.9 PMN: 0.1 PT 材料, 有 $Y = 112 \text{ GPa}$, $\nu = 0.26$ (Jang 等, 1980; Winzer 等, 1989; Yang 与 Suo, 1994)。表 5.2 列出了多种常见介电材料的相对介电比 ϵ_r 、杨氏模量 Y 、静水电致伸缩 Q_h 和 $1/(Y)$ 值, 后者相当于力致应变和电致应变的一种比值度量。

表 5.2 常见介电材料的典型数据

材 料	ϵ_r	Y/GPa	$Q_h/\text{m}^4/\text{C}^2$	$1/(Y)$ $/ (10^{-4} \text{ m}^2/\text{FN})$
弛豫铁电体				
PLZT(11/ 65/ 35)	5 900	105	0.007	1.82
BaTi _{0.38} Sn _{0.62} O ₃	10 300	112	0.0099	1.01
BaSr _{0.35} Ti _{0.65} O ₃	25 000	220	0.0069	0.206
La/ PMN-PT(1/ 93/ 7)	13 000	60.9	0.006	1.43
钙钛矿型铁电体				
SrTiO ₃	450	549	0.07	4.57
PbTiO ₃	270	128	0.03	32.6
BaTiO ₃	1 070	166	0.03	6.36
Pb(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃	1 700	658	0.018	1.01
玻璃陶瓷				
康宁 888VE	300	138	0.079	27.31
康宁 888YT	370	171	0.055	11.87
康宁 888ZF	440	203	0.064	12.66
线性介电单晶体				
CaF ₂	6.8	145	0.47	1.150
BaF ₂	7.4	65.4	0.33	2.342
KMnF ₃	9.8	103	0.24	1.121
MgO	9.8	248	0.18	465
陶瓷				
Al ₂ O ₃ 掺 MgO	10.5	345	1.58	312
AlN	9.5	330	0.318	360
Si ₃ N ₄	8.7	319	1.06	406
玻璃				
钠硅酸铝	10.2	65.4	0.519	1.696
熔融二氧化硅	3.8	71.4	0.37	4.163
Na ₂ O-3SiO	11.3	61.3	0.765	1.629
锂辉石玻璃	7.9	847	0.43	169

续表

材 料	ν_0	Y/GPa	$Q_h/\text{m}^4/\text{C}^2$	$1/(Y)$ $/(10^{-4}\text{m}^2/\text{FN})$
聚合物				
PVDF	16	2.38	2.4	29.660
VDF/TrFE	11	2.50	2.5	41.090
PVC	3.4	3.00	10.1	110.700
聚亚胺酯	6.5	0.04	850	4.346.000

5.2.4 电场和应力场联合作用下的本构关系

上述关系式可借助于热力学框架 (Lines 与 Glass, 1977) 推广到 3 维情况。对弛豫铁电体, 可将比 Gibbs 弹性自由能写为 (Yang 与 Suo, 1994):

$$g(ij, D) = -\frac{1+\nu_0}{2Y} \sigma_{mn} \sigma_{mn} - \frac{1}{1+\nu_0} \sigma_{mn} \sigma_{mn} - Q((1+q) D_m D_n - q D_m D_n) + \int_0^D f(D) dD \quad D = D_n D_n \quad (5.6)$$

式中的 3 项分别为弹性能、力电耦合能和电场能。由 Gibbs 弹性自由能的势结构可得下述应变场与电场表达式 (Yang 与 Suo, 1994):

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= -\frac{1}{Y} \sigma_{ij} = \frac{1+\nu_0}{Y} \sigma_{ij} - \frac{1}{1+\nu_0} \sigma_{mn} \sigma_{ij} + Q((1+q) D_i D_j - q D_n D_n \delta_{ij}) \\ E_i &= -\frac{1}{D} \sigma_{ij} D_j = -2Q((1+q) \delta_{ij} D_j - q D_m D_i) + f(D) D_i/D \end{aligned} \quad (5.7)$$

上述应力场和电位移场必须满足散度为零的条件, 即式(4.6)和式(4.7), 应变场必须满足协调方程式(4.4)。

5.2.5 半解耦方程

对方程(5.7)可做下述讨论: (1) 若不存在电载荷(即 $D_i = 0$), 则线弹性应力应变场可满足全部场方程; (2) 若不存在力载荷, 电致应变场本身却不能满足协调方程, 而必然引起非协调应力; (3) 方程(5.7)中应变表达式中的力电耦合为相同量级; (4) 方程(5.7)中电场表达式中的力电耦合却不在同一量级。对典型弛豫铁电陶瓷来说, 该式中第 1 项约为第 2 项的百分之几。略去方程(5.7)第 2 式中的第 1 项后, 便可对电场进行解耦求解 (McMeeking, 1989; Suo, 1991; Yang 与 Suo, 1994)。Hom 与 Shankar (1996) 用有限元计算了全耦合的情况。

对方程(5.1)所示的非线性关系,有下述几类简化方案:

(1) 2次电致伸缩律。若在式(5.1)中近似取线性关系 $E = D'$, 则由式(5.7), 电致伸缩与电场强度呈2次曲线关系。该近似适用于电场较小的情况, 这时可用 Knops (1963), Smith 与 Warren (1966—1968)的复变函数列式进行求解(Yang 与 Suo, 1994)。

(2) 阶跃式电致伸缩律。假设当 E 低于矫顽电场 E_c 时不发生畴变, 当 E 高于 E_c 时发生确定量的饱和畴变 s_s 。该近似适用于电场较大的情况, 具体求解见 Yang 与 Suo (1994)。

(3) 理想顺电-电位移饱和(electric displacement saturation)模型。即认定在 E 低于矫顽电场 E_c 时电位移与电场呈线性关系 $E = D'$, 在 E 高于矫顽电场 E_c 时电位移 D 取饱和值 D_s , 具体求解见 Hao 等(1996), Ru (1999), Hao 与 Wang (2000)。

5.3 电极和绝缘裂纹处的电场集中

5.3.1 电场强度因子

在铁电致动器中, 为在给定电压下得到最大的致动应变, 常采用多层构型, 如图 1.1 所示。多层共烧铁电致动器构型中大量存在内电极, 其效果相当于导电裂纹(Yang 与 Suo, 1994)。若当内电极引发邻近的铁电材料出现缺陷时, 或当铁电材料内部出现缺陷时, 其效果相当于绝缘裂纹。当线性介电材料的裂纹状缺陷内部为导电时, 就会在平行于缺陷的电场加载时产生缺陷顶端的电场集中, 电力线垂直相交于导电裂纹; 当线性介电材料的裂纹状缺陷内部为绝缘时, 就会在垂直于缺陷的电场加载时产生缺陷顶端的电场集中, 在缺陷附近的电力线平行于绝缘裂纹。若铁电材料中出现上述电场集中, 则应变场与电场的耦合将造成缺陷处的应变集中, 对要求较大致动应变的机敏结构尤为如此。该局部应变受到周围材料的约束, 导致足够高的应力来驱动裂纹扩展。

由于式(5.1)的非线性特征, 可在小范围非线性的假设下, 分2个层次来探讨缺陷附近的电场结构:

(1) 在远场层次, 可采用非线性区外的 $D \sim E$ 关系(即 $D_i = E_i$)来求得缺陷处的电场氛围和控制参量;

(2) 在近场层次, 可在电场氛围下, 运用非线性的 $D \sim E$ 关系来探讨缺陷处的详细电场结构。

我们在本小节和下一小节中探讨前一问题, 在第 5.3.3 节中探讨后一问题。

在线性的 $D \sim E$ 关系下,可用下述复势来表达平面问题的电场 (Knops, 1963; Smith 与 Warren, 1966—1968):

$$- E_1 + iE_2 = \phi(z) \quad (5.8)$$

式中复坐标 $z = x_1 + ix_2$ 。例如,对厚度各为 h 的双层致动器,若其承受的总电压降为 V ,可求出复势 $\phi(z)$ 为:

$$\phi(z) = - \frac{V}{2h} e^{z/h} - 1 \quad (5.9)$$

下面讨论缺陷附近的局部场。在内电极或裂纹顶端的电场集中可表达为:

$$\begin{aligned} \phi(z) &= - K_E \sqrt{2r} && \text{内电极} \\ \phi(z) &= i K_E \sqrt{2r} && \text{绝缘裂纹} \end{aligned} \quad (5.10)$$

式中 K_E 为电场强度因子,它刻画缺陷附近的电场强度,并统一地反映外电场和铁电致动器几何构型的影响。将式(5.10)代入式(5.8),可推导出内电极和绝缘裂纹附近的电场分布为:

$$\begin{aligned} \begin{aligned} E_1 &= \frac{K_E}{2r} \cos(\theta/2) \\ E_2 &= \frac{K_E}{2r} \sin(\theta/2) \end{aligned} && \text{内电极} \\ \begin{aligned} E_1 &= \frac{K_E}{2r} \sin(\theta/2) \\ E_2 &= \frac{K_E}{2r} \cos(\theta/2) \end{aligned} && \text{绝缘裂纹} \end{aligned} \quad (5.11)$$

求解电场强度因子与求解 II 型反平面问题的应力强度因子类似,故可利用现有的应力强度因子手册来比拟得到许多具有实用价值的电场强度因子。例如,对层厚为 h 、受到电位差 V 的叠层机敏结构,电场强度因子 K_E 为:

$$K_E = \frac{V}{h} \sqrt{2h} \quad (5.12)$$

对图 5.1 所示宽度为 h 的单层铁电板条,在两侧利用外镀电极施加电压降 V 。在板条上开有一垂直于外电极的导电通道,其长度为 a_0 。在导电通道顶端的电场强度因子为(Suo, 1993)

$$K_E = \frac{V}{h} \sqrt{2h} \tan(\alpha/2) \quad (5.13)$$

还可由电场强度因子获得电能量释放率 G_E (Suo, 1993):

$$G_E = \frac{1}{2} K_E^2 \quad (5.14)$$

对层厚为 h 、受到电位差 V 的叠层机敏结

图 5.1 含有单侧横向导电缺陷桥的板条状铁电致动器

构, 能量释放率为 $G_E = V^2/h$; 对图 5.1 所示的含单侧横向导电缺陷的板条状铁电致动器, 能量释放率为 $G_E = (V^2/h)\tan(\alpha/2h)$ 。

5.3.2 介电椭圆顶端的电场

第 5.3.1 节求解了导电裂纹和绝缘裂纹这两种极端情况下的缺陷顶端电场。本小节考虑第 4.3.5 节定义的介电椭圆缺陷。见图 4.1, 将缺陷描述为长轴为 $2a$ 、短轴为 $2b$ 的椭圆, 椭圆内部缺陷介质和基体的介电常数分别为 ϵ_f 和 ϵ_m 。垂直于椭圆长轴, 在远场作用有电场 E 。定义 x, y 为原点在椭圆缺陷中心的平面直角坐标。

该问题的电场已由 McMeeking (1989) 在 Knops (1963) 的复变函数理论下给出。可利用保角变换 $2z = (a+b)\zeta + (a-b)\zeta^{-1}$ 将 z 平面的椭圆缺陷变换到 ζ 平面的单位圆。在圆内域和圆外域分别做 ζ 的内展开和外展开, 并利用单位圆上的连接条件确定展开系数。经整理后, 可将电场表示为:

$$-E_1 + iE_2 = E(z) = iE \frac{\zeta^2 + \frac{1-b^2}{a^2}}{\zeta^2 - \frac{a-b}{a+b}} \quad (5.15)$$

其中缺陷的电场透越率 T 由式(4.19)定义。它的大小取决于介电常数比 ϵ_f/ϵ_m 和椭圆度 b/a 的相对比值。以 z 为自变量, 方程(5.15)可改写为:

$$-E_1 + iE_2 = iE \frac{[z \pm \sqrt{z^2 + b^2 - a^2}]^2 + a^2 \frac{1-b^2}{a^2}}{[z \pm \sqrt{z^2 + b^2 - a^2}]^2 - a^2} \quad (5.16)$$

式(5.16)中的 \pm 号表示不同的解析分枝。考虑 $\frac{b}{a} \ll 1$ 但 $1/\epsilon$ 有限的情况, 方程简化为:

$$-E_1 + iE_2 = iE \frac{[z \pm \sqrt{z^2 - a^2}]^2 + a^2 \frac{1-b^2}{a^2}}{[z \pm \sqrt{z^2 - a^2}]^2 - a^2} \quad (5.17)$$

5.3.3 电场屈服区

本小节探讨缺陷顶端的详细电场结构。由式(5.11)所描述的电场在缺陷顶端具有平方根奇异性, 因此在缺陷顶端附近的微区内不再适用。Yang 与 Suo (1994) 采用电场小范围屈服模型, 认为式(5.11)只适用于电场强度小于矫顽电场(即 $E_i E_i = E_c^2$)的情况。在电场强度超过矫顽电场时, 在缺陷顶端发生电场屈服(field yielding), 此时电位移的方向仍沿式(5.11)所规定的方向, 但其大小保持 1 个定值。Yang 与 Suo (1994) 认为可由条件 $E_i E_i = E_c^2$ 来估算电场屈服区的形貌, 将式(5.11)代入这一条件可得电场屈服区为以缺陷顶

端为圆心,以 $r_s = \frac{1}{2} \frac{K_E}{E_c}^2$ 为半径的圆。图 5.2 描绘了内电极顶端的电场结构。

图 5.2 内电极顶端的电场结构

5.3.4 电位移饱和区

Hao 等(1996)更为细致地考察了缺陷顶端的电场结构。他们采用线性介电-电位移饱和模型来具体描述式(5.1)的电场~电位移关系,并准确地考虑了线性介电区的电场解与电位移饱和区的电场解之衔接。他们的解法与 Hult 和 McClintock (1956)关于理想弹塑性材料型裂纹尖端场的分析相类似。对导电裂纹的情况,其所得的电位移饱和区见图 5.3 中的上图,电饱和区为导电裂纹尖端后方的 1 个圆,其圆心在导电裂纹上,圆的前缘与导电裂纹的尖端触切。圆的半径仍为 $r_s = \frac{1}{2} \frac{K_E}{E_c}^2$ 。

以电位移饱和区的圆心为坐标原点,可建立极坐标系 (R, θ) ; 以导电裂纹尖端为坐标原点,可建立极坐标系 (r, ϕ) 。由电位移饱和区边界处的连续条件,可延拓得到电位移饱和区内的电位移场为:

$$D_1 = D_s \sin \theta, \quad D_2 = -D_s \cos \theta \quad (5.18)$$

其示意图见图 5.3 之下图的(a)图。在电位移饱和区内一点的电场方向与从该点到导电裂纹尖端的连线相垂直,其大小与该点到导电裂纹尖端的连线成反比:

图 5.3 导电裂纹尖端的电位移饱和区模型

引自 Hao 等 (1996) 上图: 电位移饱和区的构型几何; 下图: 电位移场和电场分布

$$E = 2 E_c \frac{r_s}{r} \cos \theta, \quad E_r = 0 \quad (5.19)$$

其示意图见图 5.3 之下图的(b) 图。

5.4 电致应力集中

5.4.1 电致应变场

电场的集中必然导致电致应变的集中。Yang 与 Suo (1994) 在阶跃式电致应变律下进行了分析。在阶跃式电致应变律下, 当电场模量低于矫顽电场 E_c 时不发生畴变, 高于 E_c 时发生沿电场方向的饱和畴变 s_s 。如图 5.2 所示, 畴变区为圆心在缺陷顶端的圆, 在畴变区的电致应变为

$$\epsilon_{ij}^E = s_s (1 + q) \frac{E_i E_j}{E_k E_k} - (1 + q) q \delta_{ij} \quad (5.20)$$

式中 δ_{ij} 为 Kronecker-Delta 符号。

将式(5.11)代入式(5.20)可得阶跃式电致应变律下的畴变构型图, 如图

5.4 所示。对导电电极,电极前方的材料沿水平方向伸长,沿垂直方向收缩;电极上下的材料沿水平方向收缩,沿垂直方向伸长。其结果为电极受闭合压应力,电极前方铁电材料受拉伸应力。对绝缘裂纹,裂纹前方的材料沿水平方向收缩,沿垂直方向伸长;裂纹上下的材料沿水平方向伸长,沿垂直方向收缩。其结果为裂纹张开,裂纹前方铁电材料亦受拉伸应力。

图 5.4 阶跃式电致应变律下的畴变构型图

5.4.2 转变应变解

式(5.20)所引起的不协调应变可视为转变应变(transformation strain),它必然引起缺陷顶端的电致应力集中。考虑平面应变情况,可引入 Airy 应力函数 来满足平衡方程式(4.6):

$$\sigma_{ij} = \epsilon_{ij}^E + \epsilon_{ij}^M \quad (5.21)$$

希腊字母下标从 1 到 2 取值。该应力按照各向同性的胡克定律引起机械应变 ϵ^M 。电致应变 ϵ^E 与机械应变 ϵ^M 之和构成总应变。由式(4.4),该应变必须满足下述应变协调方程:

$$\Delta \epsilon_{ij} = \epsilon_{ij} \quad (5.22)$$

将电致应变 ϵ^E 的表达式(5.20)代入上式,将机械应变 ϵ^M 利用胡克定律和 Airy 应力函数的表达式亦代入上式可得下述关于 的控制方程:

$$\epsilon^4 = \begin{cases} -\frac{1+q}{2} \frac{Y}{1-\nu^2} \frac{\cos}{r^2} & r < r_s \\ 0 & r > r_s \end{cases} \quad (5.23)$$

5.4.3 电致应力集中

Yang 与 Suo (1994) 给出了电致应力集中解,缺陷顶端的环向应力为:

$$= \frac{Y_s}{1 - \nu^2} \left[\frac{(1+2\nu)q-1}{4} \hat{e} \frac{1+q}{3} \cos \theta \quad r < r_s \right. \\ \left. \frac{(1+2\nu)q-1}{4} \frac{R^2}{r^2} \pm \frac{1+q}{3} \frac{R^3}{r^3} \cos \theta \quad r > r_s \right] \quad (5.24)$$

式(5.24)中的上符号和下符号分别对应于导电电极和绝缘裂纹的情况。这一应力解的特征为:缺陷前方为有界的拉伸应力,且应力在跨越畴变区边界时变号,如图 5.5 所示。

图 5.5 沿导电电极及其延长线的环向应力分布

Hao 等(1996)在电位移饱和区模型下计算了导电裂纹情况下的电致应力集中场,其环向应力如下式所示:

$$\frac{1+q}{4} \ln \frac{r_s}{r} + \frac{(1+2\nu)q-1}{2} - \frac{3(1+q)}{8} \quad r < r_s \\ = \frac{Y_s}{1 - \nu^2} \left[\frac{1+q}{4} \ln \frac{R}{r} - \frac{1+q}{8} - \frac{1-q-2q}{4} \frac{r_s}{R} + \right. \\ \left. \frac{1+q}{8} + \frac{1-q-2q}{4} \frac{r_s}{R} - \frac{3-q-4q}{8} \frac{r_s^2}{R^2} \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad r > r_s \right] \quad (5.25)$$

该应力场的一个特点是在内电极顶端具有对数型弱奇异性。该结果与 Hom 与 Shankar (1996)的有限元模拟一致。

5.5 裂纹萌生与应力强度因子

5.5.1 裂纹萌生过程

由第5.4.3节分析可知,弛豫铁电体的缺陷前方存在高额拉伸应力。对平面应变情况,缺陷前缘的宽度远大于拉应力区的特征尺度 r_s 。假定在缺陷前缘的某处存在一微裂纹状缺陷。可由该局部缺陷能否借助“隧道延伸(tunneling)机制”(Suo, 1993)来贯穿整个裂纹前缘来探讨自缺陷前缘裂纹萌生(crack nucleation)的可能性。为简单起见,仅考虑导电电极的情况,此时微裂纹的存在不影响其电场分布。类似于复合材料中由于热失配应变而引起隧道延伸行为(Ho与Suo, 1992),若 $Y_s \cdot r_s$ 的值与弛豫铁电体的断裂韧性 K_{IC} 相当,则内电极顶端集中分布的拉应力便可以使在电极前方已形核的微裂纹沿平行于裂纹前缘的方向以隧道延伸的形式扩展。

Hao与Wang(2000)将该思想推广到电位移饱和区模型下的裂纹萌生。在电位移饱和区内的电力线为垂直于电极的弧线。因此可类似地计算类似于式(5.25)的电极顶端应力场对垂直于电极的弧状萌生裂纹的影响。

5.5.2 保持力释放

假设在内电极的前方生成一个长度为 a 的微裂纹,微裂纹的存在并不影响电场的分布,但却释放了裂纹前方的环向拉伸应力。可将微裂纹形成过程等价于沿微裂纹表面释放由式(5.24)或式(5.25)所表达的保持力的过程。作用在微裂纹表面上的释放保持力在微裂纹的顶端产生应力强度因子。以裂纹面上作用一对垂直点力的解作为基本解,可由叠加法得到该应力强度因子为:

$$K(a) = \frac{2}{a} \int_0^a \frac{x}{a-x} (x, 0) dx \quad (5.26)$$

该应力强度因子的值随 a 值增加先呈递增趋势,在 $a = r_s$ 处达到最大值,当 $a > r_s$ 后呈递减趋势。

5.5.3 应力强度因子

在阶跃式电致应变律下,将式(5.24)代入式(5.26)可得内电极顶端萌生微裂纹的应力强度因子(Yang与Suo, 1994)。该应力强度因子的最大值为:

$$K^{\max} = \frac{1 + (7 + 6\sqrt{2})q}{1 - \sqrt{2}} \frac{K_E Y_s}{E} \approx 0.20 \frac{K_E Y_s}{E_c} \quad (5.27)$$

对绝缘裂纹,若忽略微裂纹对电场的扰动,同样可由释放裂纹延伸线上的保持力来得到其顶端的应力强度因子为(杨卫, 1996)

$$K^{\max} = 0.25 \frac{K_E Y_s}{E_c} \quad (5.28)$$

注意绝缘裂纹的电致应力强度因子值要比导电电极的对应值高 20% 到 30%。式(5.27)与式(5.28)所预测的拉伸应力强度因子值与弛豫铁电陶瓷的断裂韧性大小相当。若选取表 5.2 中所列的弛豫铁电陶瓷典型数据: $Y = 112 \text{ GPa}$, $Y_s = 0.002$, 并取多层铁电致动器的厚度为典型值 $h = 300 \text{ }\mu\text{m}$, 见 Uchino 与 Furuta (1992), Furuta 与 Uchino (1993) 的实测数据。则当外加电场强度达到矫顽电场的 80% 时, 导电电极处的应力强度因子达到 $0.88 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 绝缘裂纹处的应力强度因子达到 $1.10 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 均处于钙钛矿结构材料的断裂韧性范围之内。式(5.27)与式(5.28)体现了电致断裂的层厚效应, 并具有与实测数据相同的参数依赖性, 即应力强度因子随电场强度、畴变应变和试件厚度的增加而增加。

5.5.4 失效评价公式

对一般弛豫铁电体, 其电致断裂的失效准则 (failure criterion) 仍取上述两式的形式 (Yang 与 Suo, 1994; 杨卫, 1996; Hao 等, 1996; Yu 等, 1995), 可写为:

$$K = \frac{Y_s}{E_c} K_E \quad (5.29)$$

式中 Y_s 为取决于材料本构行为的无量纲因子。若考虑阶跃式电致应变律, 则对内电极前的 K 场有 0.20 (Yang 与 Suo, 1994); 对绝缘裂纹顶端的 K 场有 0.25 (杨卫, 1996)。其他电致应变律材料的导电内电极前的 K 场也有类似结果。在电位移饱和区模型下, 将式(5.25)代入式(5.26)可得 0.13 (Hao 等, 1996); 对一般铁电材料有 $0.147 \sim 0.20$ (Yu 等, 1995)。式(5.29)的显著特点在于几何因素与材料因素的分离, 前者反映在电场强度因子 K_E 中, 后者反映在无量纲因子 Y_s 中。若想有效地预防电致断裂, 在微电子装置的几何构形设计上要力图降低电场强度因子 K_E , 在铁电材料选取中要争取降低 Y_s 值。

5.5.5 电致疲劳的小范围放电模型

借助于上述弛豫铁电体的分析成果, Lynch 等 (1995a, b)、杨卫 (1996) 提出了一个解释交变电场下裂纹循环扩展的电失效力学模型。该模型表明在非均匀电致应变下裂纹发生扩展, 随后由裂纹面放电效应而造成止裂, 当电场逆转时造成的裂纹再度扩展。

为阐述这一模型, 先讨论局部放电的影响。对裂纹状缺陷, 由于裂纹尖端

处电场的奇异性,有可能在裂尖局部区域产生放电。图 5.6 提出了 1 个简化的模型,假设自裂尖起长度为 l 的放电段上保持放电密度 σ ;而在放电段以外,裂纹表面保持绝缘。若放电段长度 l 远小于铁电制动器的其他几何尺寸,则称之为小范围放电。在小范围放电的前提下,可求得电场集中为:

图 5.6 考虑裂纹尖端放电效应的简化模型

$$-E_1 + iE_2 = -\ln \frac{i z' + 1}{i z' - 1} \quad (5.30)$$

式中 l 为放电段长度,其近似表达式为 $l = \frac{8}{K_E} \frac{K_E^2}{E_c}$ 。当裂尖区段产生放电效应时,应力强度因子下降为

$$K = 0.25 \left(1 - \frac{E_c}{2} \frac{K_E Y_s}{E_c} \right) \quad (5.31)$$

式(5.31)表明 E_c 是表征放电效应的无量纲控制参数。

现利用上述结果讨论绝缘裂纹在交变电场下的电疲劳失效(杨卫,1996)。在单向电加载时,导致如图 5.4(b)所示的畴取向和如式(5.28)所示的应力强度因子。若该值大于材料的断裂韧性,裂纹面将向前延伸。在强烈的裂尖电场下,钙钛矿结构陶瓷中的裂纹扩展将使其晶格分离后呈现残余电荷。新形成裂纹表面的残余电荷分布将降低其电位移,从而降低了裂纹处的电能,并抑制裂纹前方原呈垂直极化的晶体翻转为裂纹后方呈水平极化的晶体。也就是说,局部放电和表面残余电荷使弛豫铁电体产生某种迟滞效应。残余电荷对新裂纹表面的畴变阻滞效应造成驱动断裂的应力强度因子随裂纹扩展长度而下降。若用 a 表示裂纹扩展量,则应力强度因子可估算为(杨卫,1996):

$$K(a) = \frac{Y_s}{6(1-q)^2} \{ [1 + (7+6)q] (r_s + a - a) - [7 + (1-6)q] a \} \quad (5.32)$$

随裂纹扩展量 a 增加,裂尖应力强度因子 $K(a)$ 按照式(5.32)描述的规律下降。当 $K(a)$ 降低到材料断裂韧性 K_{IC} 时,裂纹扩展即行终止。因此单向电加载下的裂纹扩展量为:

$$a = \frac{9}{32(1+q)^2} \left(0.25 \frac{K_E}{E_c} - \frac{K_{IC}}{Y_s} \right)^2 \quad (5.33)$$

电场逆转时,残余电荷与反向电场的电位移相加,使得裂纹尖端场加强,从而起协助电畴翻转的作用。由此可估算出交变电场下的疲劳裂纹扩展速率为:

$$\frac{da}{dN} = \frac{9}{16(1+q)^2} \left(0.25 \frac{K_E}{E_c} - \frac{K_{IC}}{Y_s} \right)^2 \quad (5.34)$$

式(5.34)仅为对表面残余电荷造成的电致疲劳裂纹扩展速率的粗略估计。它没有考虑裂纹扩展对电场的影响,也未考虑裂纹扩展造成的畴变尾区。在第9章中,将借助于畴变力学的理论框架更加精确地分析电致疲劳裂纹扩展速率。

第 6 章 畴变铁电体

相驻六合，极发软模。
畴转迟滞，蝶舞伸缩。

6.1 铁电体的原子模型

6.1.1 铁电体的晶体结构特征

铁电性(ferro-electricity)由 J. Valasek 于 1920 年在罗息盐中发现,其历史综述参见 Lines 与 Glass (1977)。铁电性与晶体结构密切相关。在具有压电效应的 20 个点群中,有 10 个点群具有惟一的极化方向,即在该极化方向的顺向行为和逆向行为相悖。这 10 个点群称之为极化点群,见表 4.1 的底行。具有该类点群对称性的材料可产生自发极化。极化可由电子极化、离子极化和偶极子再取向等微观机制造成。由于在变温过程中可观察到由自发极化产生的在晶体表面的电荷聚集,因此又称具有惟一极化方向的材料为热释电体(pyroelectrics),并将材料在变温过程中在某一温度(见下文关于居里温度 T_c 的描述)或温度范围发生结构相变而产生自发极化的现象称为热释电效应。

在热释电材料中,又有 1 类材料的自发极化方向可以在力场和电场的作用下发生反转,即发生畴变。这类材料称之为铁电体,由与铁磁性的类比而得名。目前已发现铁电材料 1 000 多种,广泛地分布在 7 大晶系之中。铁电材料具有自发极化、电畴结构、电致回线、临界温度等特性。

铁电材料已发展为用途广泛的高技术材料。利用铁电材料在居里温度所出现的介电常数峰值可发展高介电电容,从而成为新一代计算机内存器的候选材料(Shaw 等,1999)。可利用自发极化在低于 T_c 时的强烈温度依赖性制成热电传感器。铁电材料的压电/电致和致动应变可用作压力和加速度传感器、超声波振子、精密定位器、脉冲线型马达和超声马达。具有铁电行为的光电材料将是未来的屏幕显示和光通讯系统的主要组成部分。具有电阻的正温度系数(PTC)的半导体铁电陶瓷可用于热敏电阻。

6.1.2 钛酸钡模型

铁电体的种种复杂行为根植于其特有的原子模型。铁电体包括铁电晶

体、铁电聚合物和铁电液晶,其中铁电晶体的原子模型具有典型性。铁电晶体又包括含氧八面体的铁电体、含氢键的铁电体、含氟八面体的铁电体和含其他离子基团的铁电体,其中又以含氧八面体的铁电体最为常见。在含氧八面体的铁电体中,又有钙钛矿型铁电体、铌酸锂型铁电体、钨青铜型铁电体等。钙钛矿结构是最常见的铁电体结构。狭义的钙钛矿(CaTiO_3)是一种用处不大的矿石,但它却代表了拥有许多著名氧化物的家族。钛酸钡(BaTiO_3)是该家族中最先引起注意的成员(Jona 与 Shirane, 1962; Uchino, 1997)。下面以钛酸钡晶胞为例,说明铁电体的自发极化现象。钛酸钡晶胞如图 6.1 所示,其居里温度 T_c 为 120°C 。高于居里温度时,晶体为中心对称的立方相,体胞棱长为 a ,见图 6.1(a)。钛离子占据晶胞的体心,氧离子占据晶胞的面心,钡离子占据晶胞的顶角。当温度降至 $0\sim 120^\circ\text{C}$ 之间时,晶体结构由中心对称的立方相转变为非中心对称的四方相($4mm$),产生 Landau 意义上的对称性残缺。位于晶胞中心的钛离子将相对于周围的氧离子发生移位,存在着前后左右上下共 6 个平衡驻址,钛离子将选择其一。自发极化后,沿中心离子移位方向的晶胞尺度变为 c ,而垂直于移位方向的晶胞边长变为 a ,见图 6.1(b)。在室温下,钛酸钡四方相的点阵常数为 $a=0.3992\text{ nm}$, $c=0.4032\text{ nm}$ 。

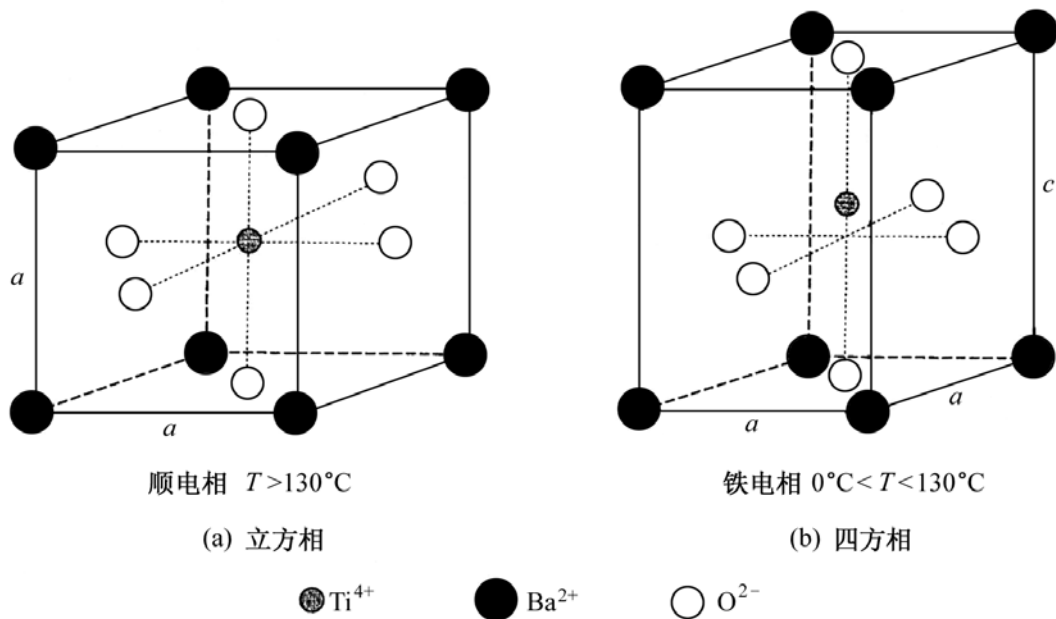


图 6.1 钛酸钡晶胞示意图

钛酸钡立方相是非极性晶体,称之为顺电相。在电场下,顺电相晶体具有介电性,可以极化;它还具有电致伸缩性,可以变形。在同样大的电场下,钛酸钡的中心离子移位比常规介电体(如二氧化硅)的中心离子移位大数个量级,因此具有很大的介电常数和电致伸缩应变。在应力场下,该晶体可以弹性变形但不能极化。

钛酸钡四方相是极性晶体,称之为铁电相。但它与诸如水和砷化镓这类

常见的极性分子和极性晶体颇为不同。当将钛酸钡冷却通过居里点温度时,四方晶胞可取极化向量指向前后左右上下共 6 种变体(variant)。电场或应力场可使晶体从一种变体转成另一种变体,其过程类似于机械孪晶(Zhang 与 Jiang, 1995)。铁电晶胞的极化结构导致了应变场与电场的耦合。

上述钛酸钡类四方点阵的自发极化方式并非铁电材料产生自发极化的惟一方式。仍以在居里点温度以上呈立方点阵的钙钛矿结构为例:在降温通过居里点温度时,位于体心的离子可能沿平行于立方棱边方向、平行于面心对角线方向或平行于体心对角线方向移位。沿立方棱边方向的移位产生四方点阵,其 6 种变体具有沿不同 100 方向的极化向量;沿面心对角线方向的移位产生正交点阵,其 12 种变体具有沿不同 110 方向的极化向量;沿体心对角线方向的移位产生三角点阵,沿 8 个等倾向 111 均可以成为三角形畴变的变体。在四方点阵和三角点阵的结构交界处,即变晶相界(morphotropic phase boundary, 简记为 MPB)处,无论是沿 6 个 001 向的四方形畴变,还是沿 8 个 111 向的三角形畴变都可能发生。由于在 MPB 处具有 14 个可畴变的变体,所以在该处可能极化为较均匀的畴结构(Randall 等, 1998)。

许多钙钛矿类氧化物和它们的固溶体都具有类似的性能。这些材料常为多晶体,即以铁电陶瓷的形式出现。在室温时,它们可能呈顺电相、铁电相或其他相(Pan 等, 1989)。最广泛使用的铁电体是 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体,通常称为 PZT(Jaffe 等, 1971)。在这一基本成分中加入少量的其他元素可改进材料的可制备性,并调制材料的性能。例如,掺镧的 PZT 称为 PLZT。其独特的性能在于:它在陶瓷形态下仍具有光透明性,因此可以用做光学传感器(Haertling, 1987)。单晶体铁电材料可以产生很高的致动应变(actuating strain)和相对窄的迟滞回线,因此可作为超声振子的材料(Park 与 Shrout, 1997)。

6.1.3 自发极化与电畴

中心离子的移位使正负电荷的中心分离,晶胞产生偶极矩 \mathbf{m} 。极化强度定义为单位体积内的偶极矩。取微体元 V , 其上的偶极矩之和为 \mathbf{m} , 则自发极化强度向量为

$$\mathbf{P}_s = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad (6.1)$$

\mathbf{P}_s 的方向为晶胞的 c 轴方向,其大小为 P_s 。在室温下,钛酸钡的自发极化强度为 $P_s = 0.26 \text{ C/m}^2$ 。电位移与极化强度之间的关系为:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_s \quad \mathbf{E} \quad (6.2)$$

其中介电常数 ϵ 依赖于温度 T 。很多情况下,该依赖关系可由著名的 Curie-Weiss 定律来描述:

$$\frac{C}{T - T_0} \quad (6.3)$$

式中 $T_0 = T_c$ 为 Curie-Weiss 温度; C 恒为正,称之为 Curie-Weiss 参数。上式表明介电常数 ϵ 在 Curie-Weiss 温度附近获得峰值。 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST)材料便是利用这一介电常数峰值的典型例子。BST 电容器的比电容存储率高,电容温度变化率低,是新一代动态内存存储器的材料,见 Suo (1998)。对 BST 铁电陶瓷的实测表明:在块体材料中确实存在这一介电常数峰值,但在铁电薄膜中不出现这一峰值(Shaw 等,1999)。

在自发极化下,由无约束转变(unconstrained transform)的点阵变化所引起的应变为:

$$\epsilon_{ij} = \frac{a - a_0}{a_0} \delta_{ij} + \frac{c - a}{a_0 P_s^2} (\mathbf{P}_s \cdot \mathbf{P}_s)_{ij} \quad (6.4)$$

式中 δ_{ij} 代表并矢。

6.1.4 Landau-Devonshire 理论

本小节概述顺电-铁电相变的热力学理论。

由相变的热力学理论(Ehrenfest,1933),可按相变时热力学量的连续性来划分一级相变、二级相变、三级相变等。在一级相变时,能量与化学势为连续变化,但热力学状态发生间断。在二级相变时,能量、化学势与热力学状态均为连续变化,但热力学状态的导数发生间断。一些铁电体(如钛酸钡)的顺电-铁电相变为一级相变;另一些铁电体(如罗息盐)的顺电-铁电相变为二级相变。

Landau (1937)在统计理论平均场的基础上,通过引入序参数,建立了描述结构对称性转变的二级相变理论,其系统描述亦见 Landau 与 Lifshitz (1980)。Devonshire (1949,1954)把 Landau 二级相变理论扩展至一级相变,并建立了较系统的铁电相变热力学理论。

作为其宏观化的表征,可用极化向量或电位移来代表序参数。先讨论零应力状态下的相变过程。由时间对称原理,Landau 能量函数 F 应为序参数的偶函数,在零极化附近的展开式为:

$$\begin{aligned} F(D_k) = & F(0) + \frac{1}{2} \epsilon_{ij} D_i D_j + \frac{1}{4} \epsilon_{ijkl} D_i D_j D_k D_l \\ & + \frac{1}{6} \epsilon_{ijklmn} D_i D_j D_k D_l D_m D_n \dots \end{aligned} \quad (6.5)$$

为简单起见,讨论 1 维的情况。利用式(6.2)和式(6.3),式(6.5)简化为:

$$F(D) = F(0) + \frac{T - T_0}{2C} D^2 + \frac{1}{4} D^4 + \frac{1}{6} D^6 \dots \quad (6.6)$$

式(6.6)的偶函数特征标志着顺电态($D=0$)必然为 Landau 能量的 1 个极值点。若在电位移 D 的 6 次项处截断, 则由于 Landau 能量在大电位移下的上升趋势而必然有 >0 , 但 值却可正可负。

其对应的电场为:

$$E = \frac{T - T_0}{C} D + D^3 + D^5 \dots \quad (6.7)$$

若考虑零外载作用下的升降温过程, 则可由相变时电场为零(这时有 $D = P_s$)来确定铁电相变产生的自发极化:

$$\frac{T - T_0}{C} + P_s^2 + P_s^4 \dots P_s = 0 \quad (6.8)$$

先讨论 <0 的情况。由式(6.8)可解出铁电相变产生的自发极化为:

$$P_s^2 = -\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{C^2} (T - T_0)} \right) \quad (6.9)$$

由上式解出的自发极化恒不为零。因此在由顺电相($P_s = 0$)转变为铁电相($P_s \neq 0$)的过程中, 热力学状态变量发生突变, 对应于一级相变过程。

在不同的温度 T 下, 由式(6.6)所描述的 Landau 能量呈现出不同的定性特征。存在着 4 个特征温度 $T_2 > T_1 > T_c > T_0$ 。若已知材料的 Curie-Weiss 温度 T_0 , 可得其余 3 个特征温度为(Devonshire, 1954; 钟维烈, 1996):

$$T_c = T_0 + \frac{3C^2}{16}, \quad T_1 = T_0 + \frac{C^2}{4}, \quad T_2 = T_0 + \frac{9C^2}{20} \quad (6.10)$$

当 $T > T_2$ 时, $F(D)$ 曲线不存在拐点, 仅在 $D=0$ 处有极小值。这时系统处于顺电态, 无自发极化。当 $T < T_0$ 时, F 有 2 个极小值, 分别对应于式(6.9)所确定的 $\pm P_s$ 值。此时系统处于铁电态, 有 2 个等值反向的自发极化状态。当 $T = T_c$ 时, Landau 能量 F 随电位移的变化出现 3 个相等的极小值, 说明这时顺电态与铁电态在能量上同等有利。因此, 居里温度 T_c 表征无外场作用时的相变温度。当温度位于 $T_c > T > T_0$ 时, 顺电态的能量极小值高于铁电态的 2 个能量极小值, 这时铁电相为稳定, 顺电相为亚稳定。当温度位于 $T_c < T < T_1$ 时, 顺电态的能量极小值低于铁电态的 2 个能量极小值, 这时顺电相为稳定, 铁电相为亚稳定。在 $T_1 > T > T_2$ 时, 铁电态的极小值消失, 但 $F(D)$ 曲线中仍存在着 2 个拐点。这时仍可以在电场或应力场作用下, 通过对 $F(D)$ 曲线的斜率扰动而诱发铁电相变。

一级相变的 1 个特征在于存在热滞 (thermal hysteresis)。在升温过程中, 当温度位于 $T_c < T < T_1$ 时, 仍可保持亚稳定的铁电相; 在降温过程中, 当温度位于 $T_0 < T < T_c$ 时, 仍可保持亚稳定的顺电相。因此, 升温过程中测量的表观居里温度高于降温过程中测量的表观居里温度, 热滞的范围为从 T_0 到 T_1 。

再讨论 $\gamma > 0$ 的情况, 此时式(6.8)中诸系数 C 、 γ 均为正。在 $T > T_0$ 时只可能存在顺电相(即 $P_s = 0$), 而在 $T < T_0$ 时可能存在铁电相。这时可由式(6.8)中的圆括号因子为零来解出自发极化。若仍取该因子的前 3 项, 则有:

$$P_s^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{4}{C^2} (T_0 - T) \right] - 1 \quad (6.11)$$

在 $T = T_0$ 时, 式(6.11)亦给出 $P_s = 0$, 即顺电态 ($P_s = 0$) 可无间断地转变为铁电态下的自发极化。因此, $\gamma > 0$ 时的铁电相变为二级铁电相变, 此时的 Curie-Weiss 温度 T_0 即为居里温度 T_c 。

在外载(电场或/和应力场)下变温时, 电场和应力场将一定程度地扭曲相变过程中热力学状态参数的变化, 并使热力学状态参数的剧变有所缓和。有趣的情况出现在一级相变且 $T_1 < T < T_2$ 时, 在电场或应力场的作用下, $F(D)$ 曲线中的拐点可能被扭曲为极小值点, 从而诱发铁电相变。

6.1.5 软模理论

软模 (soft mode) 理论是由 Cochran (1959, 1960) 和 Anderson (1960) 发展起来的微观相变理论。该理论从晶格动力学 (Born 与 Huang, 1954) 的角度来研究双原子晶胞的膺立方离子点阵中的相变。考虑如图 6.1 所示的钙钛矿结构双原子晶胞。面心位置上的粒子用正离子表示, 而体心和角点处的粒子用负离子实和外层电子云的壳层来表示。离子实和外电子壳层之间由连接刚度为 k 的各向同性弹簧相连接。负离子的外电子壳层与面心的正离子之间产生近程作用, 近程力的刚度系数为 R_0 。正离子、负离子实和负离子外电子壳层在各自的势阱附近进行振动, 这些势阱的中心构成了 3 个 Bravais 膺立方点阵。其晶格动力学过程受温度(即热振动的幅度)、电场(通过与极化强度 P 成正比的长程库仑力)和应力场(干扰近程交互作用)的影响。分别记正离子、负离子实和负离子外电子壳层的电荷为 $Z_1 e$ 、 $Z_2 e$ 和 $Z_2^* e$, 其中 e 为电子电荷。由晶体内部的电荷平衡有 $Z_1 + Z_2 + Z_2^* = 0$ 。记正离子、负离子实和负离子外电子壳层自平衡点的位移分别为 \mathbf{u} 、 \mathbf{u} 和 \mathbf{v} , 记正离子和负离子实的质量为 m_1 和 m_2 且忽略外电子壳层的质量。由分子动力学可得控制方程为 (Cochran, 1960):

$$\begin{aligned}
 m_1 \ddot{\mathbf{u}} &= R_0 (\mathbf{v} - \mathbf{u}) + \frac{4}{3} P Z_1 e \\
 m_2 \ddot{\mathbf{u}} &= k (\mathbf{v} - \mathbf{u}) + \frac{4}{3} P Z_2 e \\
 k (\mathbf{v} - \mathbf{u}) + R_0 (\mathbf{v} - \mathbf{u}) &= \frac{4}{3} P Z_2^* e
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

可用沿不同点阵方向的谐振波来激发点阵的振动,这时极化强度 P 应表现出与激振波相同的圆频率。点阵的振动由对应不同波向量 \mathbf{q} 和振动圆频率的诸正则模态叠加而成。对周期点阵而言,波向量应在布里渊区的对应点处取值。将诸位移向量的模态分解代入式(6.12),可得 1 个矩阵方程,其下标对应于不同的波数。令该矩阵方程的系数行列式为零,可得到求解圆频率的特征根方程。利用特征根搜索算法可求出各阶振动模态的频率,并进而求出离子移位的特征向量或正态振型。称正负离子同向运动的模态为声学模态,正负离子相向运动的模态为光学模态。称正负离子沿其连线运动的模态为纵向模态,垂直其连线运动的模态为横向模态。波向量为零(波长无穷大)的模态对应于布里渊区中心的模态,波向量为互易晶胞向量(波长为晶胞长度)的模态为布里渊区边界的模态。若最低阶振动模态的频率为正,则该矩阵为正定,表示任何振动模态都受到一定的耦合阻抗。若某个振动模态的振动频率在接近相变温度时趋近于零,则称该振动模态为软模,或 Cochran 模。

自发极化的出现源于布里渊区中心某个光学横模的软化。在布里渊区中心的光学模态中,每个晶胞中对应的离子在同一时刻具有同一相位。如果这种模态遭到冻结,各晶胞中的正负离子将保持同样的相对位移,于是整个晶体呈现出均匀的自发极化,亦称之为极化灾变(polarizability catastrophe)。与此类似,若布里渊区边界的光学模态遭到冻结,则相邻晶胞具有交替排列的大小相等方向相反的电偶极矩,形成反铁电(anti-ferroelectric)结构。

声学模的冻结不可能导致自发极化。但布里渊区中心的声学模态的冻结可导致自发应变,即导致铁弹性(ferroelasticity)相变。

6.2 180°与 90°畴变

6.2.1 电场引致畴变

铁电体内由自发极化取向一致的相邻晶胞构成的微区称为“电畴(domain)”。电畴的翻转称之为畴变。现以自发极化后的四方相钛酸钡为例,讨论在外加电场和应力场下的畴变问题。先考虑仅有电场加载的情况。若外加电场的方向与现有的极化方向的夹角大于 45° ,就有可能驱使中心钛离子再

度迁移。当外加电场超过临界电场(定义为矫顽场 E_c)时,中心钛离子将会迁移至其他 5 个偏心的四方位上,从而使极化强度指向最靠近外加电场的方向。其典型的例子见图 6.2。由于在钙钛矿类结构中只有上下左右前后共 6 个势阱,所以极化方向只可能发生 90° 或 180° 转变。电畴内发生的 180° 或者 90° 的极化方向转变分别称为 180° 畴变或者 90° 畴变。畴变导致自发应变和极化强度的显著变化,从而主宰着铁电陶瓷的宏观响应。铁电畴变是导致铁电体产生宏观滞后与非线性效应的微观物理机制。

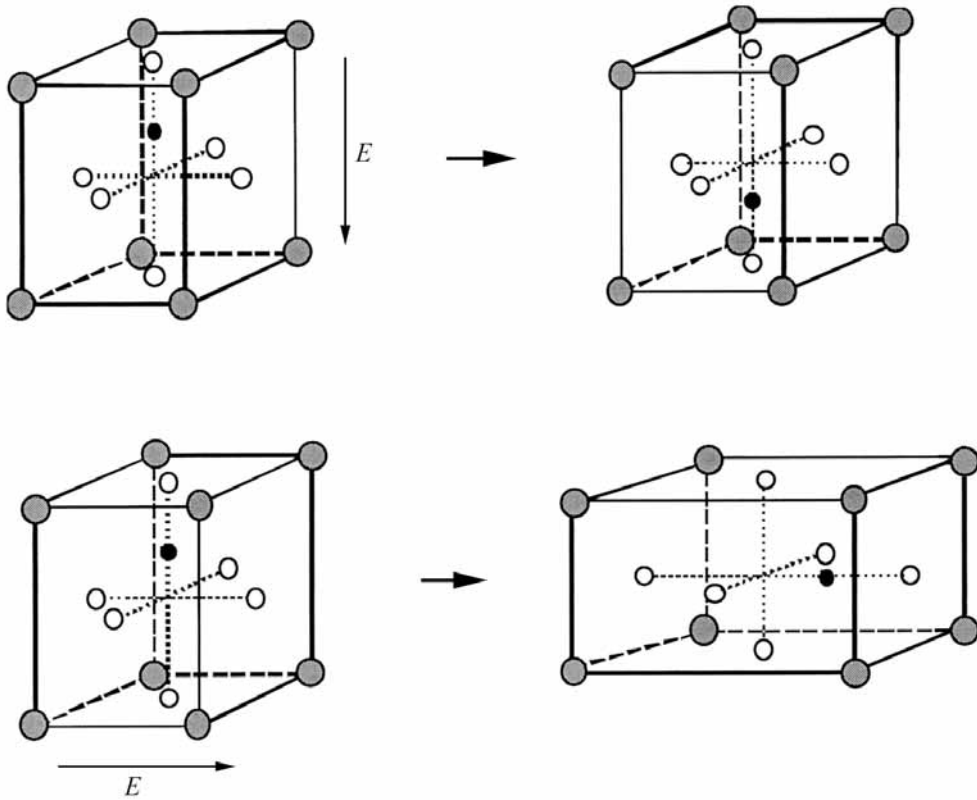


图 6.2 四方相铁电晶胞在电场作用下极化方向发生 180° 或 90° 转变

6.2.2 应力场引致畴变

应力能使铁电体极化方向发生 90° 的翻转。如图 6.3 上图所示,当沿极化向量方向施加足够大的压应力时,中心离子会迁移至相差 90° 的偏心四方位上,极化方向发生 90° 的转变。又如图 6.3 下图所示,当垂直于极化向量方向施加足够大的拉应力时,中心离子会迁移至拉应力方向的位置上,极化方向发生 90° 的转变。压应力作用下可能产生 4 种变体,拉应力作用下可能产生 2 种变体。由应力场引致的畴变称之为铁弹性行为。

6.2.3 畴变应变

从图 6.2 和图 6.3 中可见,当极化方向发生 180° 的转变时,晶胞不发生变形;而当极化方向转变 90° 时,晶胞会产生畴变应变 (switching strain),沿初始

极化方向收缩,沿新的极化方向伸长。记初始极化向量为 \mathbf{P}_s^0 , 新的极化向量为 \mathbf{P}_s 。则极化向量的改变为:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_s - \mathbf{P}_s^0 \quad (6.13)$$

由图 6.1(b)可知,沿极化方向的晶胞长度为 c ,垂直于极化方向的晶胞长度为 a 。因此,畴变应变张量可写为:

$$\epsilon_{ij} = \frac{c - a}{aP_s^2} (\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_s^0 - \mathbf{P}_s^0)_{ij} \quad (6.14)$$

在畴变之前或之后,电场的变化也会引起中央离子的移位,导致压电型应变,其值随电场呈线性变化。压电应变往往远小于 90° 畴变引起的应变。

6.3 四方相铁电晶胞在应力作用下极化方向发生 90° 转变

6.3 电畴表征

6.3.1 电畴观察

有多种实验观测方法可揭示铁电材料在温度、电场、应力场下的电畴形貌及其演化(钟维烈,1996)。一种简单的观测方法是利用铁电晶体的双折射性质,用偏光显微镜进行观察。电畴的双折射性能随其极化取向而异,不同取向的电畴可在正交偏振器之间形成反衬而凸显出电畴结构。液晶法是近年来常用的方法,它利用电畴极性对覆盖在其表层的向列型液晶的影响,通过偏光显微镜实时观察电畴结构的变化。Hatano 等 (1990) 采用液晶法观测了铁电晶

体 NaNNO_2 内的电畴运动过程。Park 等 (1998) 采用云纹干涉的方法测量电畴在电加载时的变形, 实验结果表明不同取向的电畴间存在着显著的应变集中。

电子显微术是观测电畴的主要方法, 其优点在于分辨率高, 可直接观察电畴和畴壁的细微结构。可对样品表面预先进行化学腐蚀后, 用扫描电镜 (SEM) 进行观测, 也可将样品制成薄箔后采用透射电镜 (TEM) 观测。电子显微技术可揭示铁电畴形貌及其演化过程, 并进而喻示其对宏观响应的影响 (Hu 等, 1986; Mulvihill 等, 1996)。

下面扼要叙述电畴的显微观察原理。由前述可知, 室温下 PZT 试样为铁电四方相, 其自发极化方向平行于 c 轴。根据 c 轴与观察表面的取向关系, 可将铁电畴区分为 a 畴和 c 畴。 a 畴的 c 轴平行于观察表面; c 畴的 c 轴垂直于观察表面。不同取向铁电畴的酸腐蚀速率不同, 表面电荷富集的畴的酸腐蚀速率最快。如图 6 4 所示, 极化向量垂直向上的铁电 c 畴 (c_+) 蚀刻最深, 呈暗色; 极化向量垂直向下的铁电 c 畴 (c_-) 蚀刻最浅, 呈亮色; 极化向量与观察表面平行的 a 畴的蚀刻深度介于前两者之间, 呈灰色。因此, 可以利用 SEM 图象中的黑白衬度来判断不同取向的铁电畴结构。

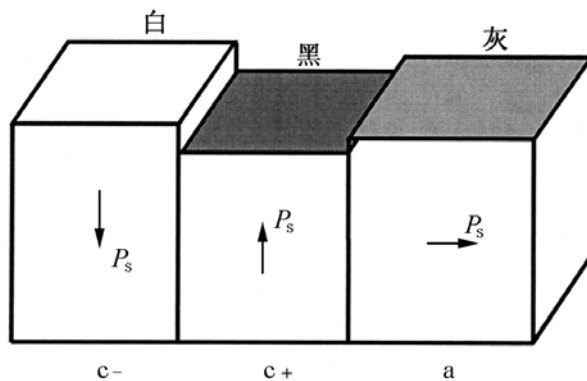


图 6 4 不同取向铁电畴的腐蚀速率不同

6 3 2 自发极化后的畴片结构

铁电材料可由极化方向不同的电畴组成。为减少电畴侧壁的弹性错配能, 电畴之间一般呈片状叠合构型, 叠合面常为能量较低的共格畴界 (coherent domain boundary)。先讨论多晶铁电体在自发极化后的畴片结构 (domain structure)。记铁电晶粒内的畴片个数为 n 。取第 i 个电畴, 记其自发极化向量为 $\mathbf{P}_s^{(i)}$ 。式 (6.4) 表达了该电畴由于点阵变化而引起的无约束自发极化应变。

可对诸畴片上的物理量进行晶粒内的平均化 (averaging) 运算。按照晶粒平均的自发极化向量记为 \mathbf{P}_s^0 , 与其方向相同的单位向量记为 \mathbf{P}^0 。由极化

向量的体积平均定义式(6.1),可得:

$$\mathbf{P}_s^0 = \sum_{i=1}^n V^{(i)} \mathbf{P}^{(i)} \quad (6.15)$$

式中 $V^{(i)}$ 为第 i 个电畴在晶粒内所占的体积百分比,且有 $\sum_{i=1}^n V^{(i)} = 1$ 。

记铁电晶粒的无约束自发极化应变为 ϵ_{ij}^* 。按照晶粒体积平均可得:

$$\epsilon_{ij}^* = \sum_{i=1}^n V^{(i)} \epsilon_{ij}^{(i)} = \frac{a - a_0}{a_0} \epsilon_{ij} + \frac{c - a}{a_0 P_s^2} \sum_{i=1}^n V^{(i)} (\mathbf{P}^{(i)} \mathbf{P}^{(i)})_{ij} \quad (6.16)$$

自发极化产生的畴片结构一般为交错构型,即诸畴片分为 2 类而交错排布。记 2 类畴片的体积分数(volume fraction)为 $V^{(1)}$ 和 $V^{(2)} = 1 - V^{(1)}$,其极化向量为 $\mathbf{P}^{(1)}$ 和 $\mathbf{P}^{(2)}$ 。由 $\mathbf{P}^{(1)}$ 和 $\mathbf{P}^{(2)}$ 可定义某一平面,由式(6.15)可知 \mathbf{P}^0 位于该平面上。在由 $\mathbf{P}^{(1)}$ 和 $\mathbf{P}^{(2)}$ 生成的平面上,必然存在 1 个与 \mathbf{P}^0 正交的单位向量,将其记为 \mathbf{P} 。记 $\mathbf{P}^{(1)}$ 和 $\mathbf{P}^{(2)}$ 与 \mathbf{P}^0 的夹角为 α_1 和 α_2 ,将式(6.15)的两端对 \mathbf{P} 做点积运算得:

$$V^{(1)} \sin \alpha_1 + (1 - V^{(1)}) \sin \alpha_2 = 0 \quad (6.17)$$

自发极化时形成畴片结构的主要原因在于削减自发极化时的应变能。借此可对式(6.16)表达的无约束晶粒自发极化应变提出下述要求:(1) \mathbf{P}^0 和 \mathbf{P} 应为晶粒自发极化应变的主向,从而避免全晶粒尺度上的长程剪应变;(2) 在 \mathbf{P}^0 和 \mathbf{P} 的方向上应有小而均衡的正应变。在第 7.2 节中,将利用要求(2)来确定畴片结构的交错极化角。由要求(1),可将式(6.16)左点积 \mathbf{P}^0 、右点积 \mathbf{P} ,并令点积后的剪应变为零可得:

$$V^{(1)} \sin 2\alpha_1 + (1 - V^{(1)}) 2\sin \alpha_2 = 0 \quad (6.18)$$

联立式(6.17)与式(6.18)可得:

$$V^{(1)} = V^{(2)} = 1/2, \quad \alpha_1 = -\alpha_2 \quad (6.19)$$

这一结果表明:自发极化时形成的畴片结构应为等宽的、交替变化的孪晶结构(twin structure)。孪晶的结合面为无弹性错配的低能量共格畴界。但诸畴片的侧面与基体相之间出现弹性错配(elastic mismatch)。这些结论与 Arlt (1990a, 1990b), Zhang 与 Jiang (1995) 的研究相吻合。

将式(6.19)代入式(6.15),可得晶粒平均自发极化向量为:

$$\mathbf{P}_s^0 = P_s \cos \alpha \mathbf{P}^0 \quad (6.20)$$

将式(6.19)代入式(6.16),可得晶粒无约束平均自发极化应变为:

$$\epsilon_{ij}^* = \frac{a - a_0}{a_0} \epsilon_{ij} + \frac{c - a}{a_0} (\cos^2 \alpha \mathbf{P}^0 \mathbf{P}^0 + \sin^2 \alpha \mathbf{P} \mathbf{P})_{ij} \quad (6.21)$$

6.3.3 极化

施加电场所引起的畴变过程可改变铁电体中的畴片构型。这一过程称之

为极化。图 6.5 显示了单晶钛酸钡晶体在不同程度的面内极化后获得的电子显微镜图片,引自 Uchino (1997)。由下至上,极化电场逐渐加强。这时铁电体中由不同极化取向而形成的畴片逐渐减少。在足够的极化电场下(如矫顽电场的 2 倍以上)可得到单畴结构。

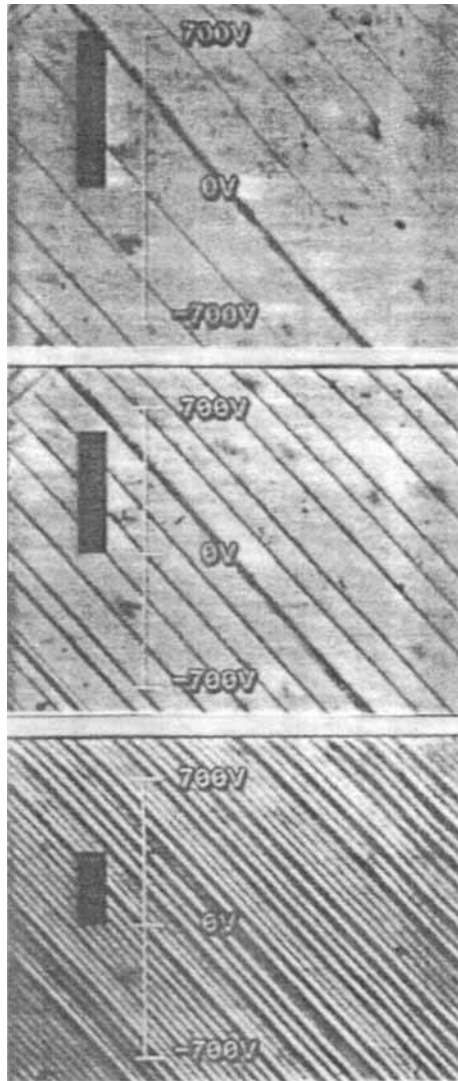


图 6.5 在由下至上增加的极化电场下单晶钛酸钡晶体的畴片构型图

引自 Uchino (1997)

6.3.4 畴变生成的畴片结构

在均匀极化的铁电体上,可由于后续施加的应力场或电场造成新的畴变。本小节讨论畴变生成的畴片结构。考虑经过极化的多晶铁电陶瓷,取极化方向自纸面向外,如图 6.6(a)所示。图中勾勒的极化铁电晶粒只有 1 个取离面指向的电畴。对该晶粒施加面内电场。不失一般性,假设该电场为垂直向上,如图 6.6(b)所示。该电场驱动晶粒内部分电畴的极轴发生 90° 转变,由离面指向翻转为面内指向,并尽量靠近电场方向。晶粒内形成层状电畴结构,其中灰色条带表示发生 90° 畴变的电畴。

考虑均匀极化后的铁电晶粒再发生畴变的一般构型,记初始极化向量为

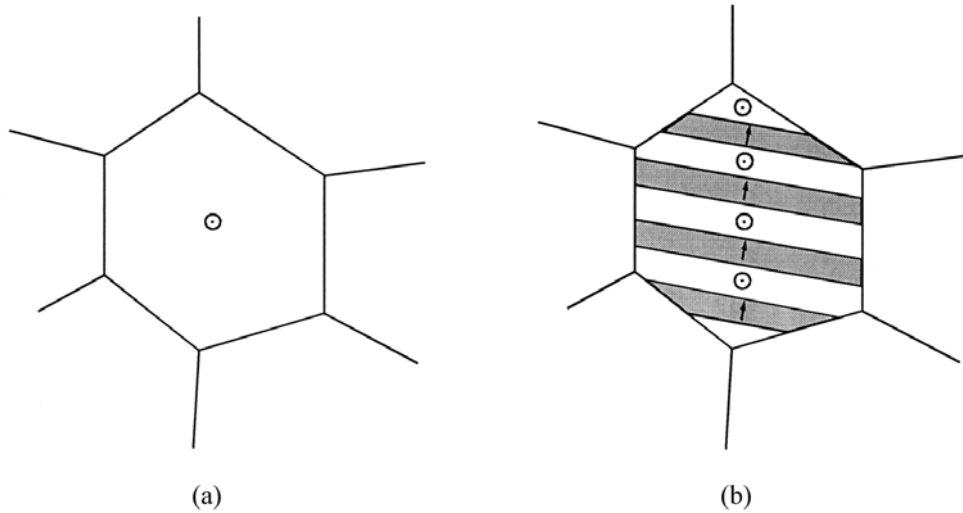


图 6.6 铁电晶粒内电畴形成过程

(a) 离面极化后的铁电晶粒; (b) 面内电场造成晶粒内层状 90°畴变带

\mathbf{P}_s^0 , 新的极化向量为 \mathbf{P}_s 。由式(6.1)和式(6.13), 晶粒平均的极化向量改变为:

$$\mathbf{P} = V_{90} (\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_s^0) \quad (6.22)$$

式中 V_{90} 为晶粒中发生 90°畴变条带的体积百分比。由式(6.14), 按照晶粒平均的畴变应变为:

$$s_{ij}^* = \frac{s}{P_s^2} (\mathbf{P}_s - \mathbf{P}_s^0 - \mathbf{P}_s^0)_{ij} \quad (6.23)$$

式中畴变应变的幅值为

$$s = V_{90} s_p = V_{90} \frac{c - a}{a} \quad (6.24)$$

与第 6.3.2 节不同, 畴变条带的体积百分比 V_{90} 一般不为 1/2。

6.3.5 畴界

在四方相铁电体的畴片结构中, 由于相邻电畴的极化向量之方向不同, 可出现图 6.7 所示的 4 种类型的畴界(domain boundary): (a) 90°a-c 畴界, (b) 90°a-a 畴界, (c) 180°a-a 畴界, (d) 180°c-c 畴界。图中的诸箭头表示了不同电畴中极化向量的方向。90°畴界一般均为平面, 而 180°畴界却常为曲面。畴界厚度通常只有几个晶胞, 畴壁能约为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ J m}^{-2}$, 比表面能约小 2 至 3 个数量级。

6.3.6 铁电材料常数

表 6.1 显示了 PZT 的材料常数, 引自 Loge 与 Suo (1996)。表 6.2 显示了多种 PLZT 的材料常数, 引自 Uchino (1997)。

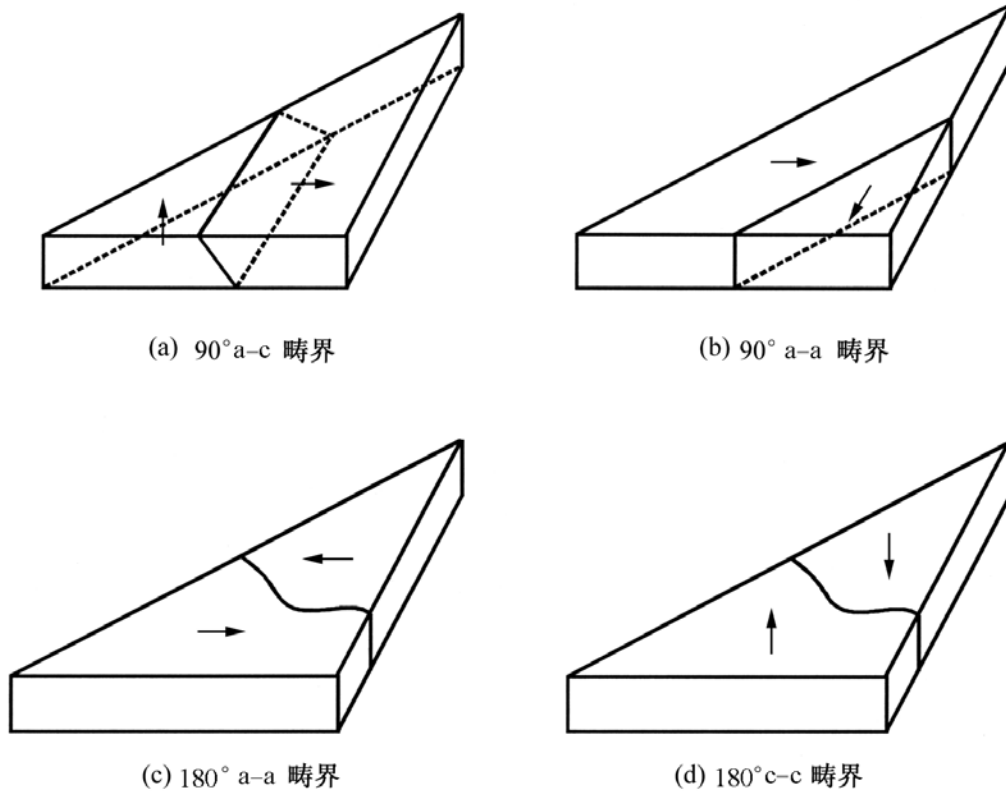


图 6.7 四种不同类型畴界示意图

表 6.1 PZT 材料常数

极化强度	90 畴壁能	畴变应变	剪切模量	泊松比
$P_s = 0.3 \text{ C/m}^2$	$\gamma_{90} = 0.002 \text{ J/m}^2$	$\epsilon_{sp} = 0.01$	$\mu = 2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$	$\nu = 1/3$

表 6.2 PLZT 材料常数

晶体对称性	材料 PLZT	畴变应变 ϵ_{sp}	极化强度 $P_s / \text{C/m}^2$	畴变百分比	矫顽电场 $E_c / \text{MV/m}$
四方	25/ 50/ 50	0.0240	0.710	22%	1.80
	25/ 52/ 48	0.0220	0.720	28%	1.47
	5/ 50/ 50	0.0216	0.650	18%	1.63
	5/ 52/ 48	0.0196	0.645	23%	1.48
	5/ 54/ 46	0.0168	0.650	30%	1.17
三角	25/ 58/ 42	0.0073	0.565	86.5%	0.82
	25/ 60/ 40	0.0074	0.585	78.5%	0.76
	6/ 65/ 35	0.0065	0.450	85%	0.56
	6.25/ 60/ 40	0.0061	0.490	85%	0.57

6.4 畴变型本构关系

计及 180° 和 90° 畴变效应的本构模型是铁电材料研究中的关键问题。Cao 与 Evans (1993), Lynch 等 (1993, 1995a, b), Hwang 等 (1995), Lynch (1996) 对铁电材料的本构关系进行了实验研究。Jiang (1994) 模拟了电位移与电场强度之间的电滞回线。Hwang 等 (1995) 阐述了畴变型本构关系的简化框架。McMeeking 与 Hwang (1997), Chen 等 (1997), Lu 等 (1997), 江冰与方岱宁 (1997), Hwang 与 McMeeking (1998a, b; 1999), Hwang 等 (1998), Huo 与 Jiang (1998), 吕炜 (1998), 江冰 (1998), Hwang 与 McMeeking (1999), Jiang 等 (1999), Lu 等 (1999) 讨论了畴变型铁电本构关系的计算框架。但目前还未形成广为接受且简明易行的畴变型本构关系。

6.4.1 迟滞回线

图 6.8 对比了铁电体和顺电体在本构行为上的差别。铁电材料本构关系的重要特征在于迟滞回线。先看图 6.8(a) 所示的电场-电位移曲线。左边所示的顺电体可能出现非线性行为, 但却不会出现电滞回线。右边所示的铁电体在矫顽电场附近的电畴翻转却可使电位移 (即极化向量) 发生突变, 见该图中的上行箭头和下行箭头所对应的突变曲线, 从而造成电滞回线。电滞回线上下端的斜线可由线性介电关系来描述。

再看图 6.8(b) 所示的电场-应变曲线。左边所示的顺电体的应变随电场的变化为弛豫铁电体的电滞应变曲线。曲线对电场正负对称, 应变在小电场时近似可由平方律来描述, 当电场增高时趋于一个饱和值。右边所示的铁电体却可能由矫顽电场处的电畴翻转使应变发生突变, 见该图两侧的上行箭头, 从而造成蝶状回线 (butterfly loop)。离矫顽电场较远的斜线仍可由线性介电关系来描述。

最后看图 6.8(c) 所示的应力-应变曲线。左边所示的顺电体的应力应变曲线为线弹性。右边所示的铁电体在引起畴翻转的临界应力处应变发生突变, 见图中近乎平行的右行和左行箭头, 从而形成应力-应变迟滞回线 (stress-strain hysteresis)。

6.4.2 无约束转变

将自发极化产生的铁电相变和由畴翻转产生的畴变统称为转变。考虑一块既无应力约束, 又无电场约束的单相顺电/铁电体, 平行于其晶格点阵建立局部坐标系 x_i 。该假想情况下发生的转变称为无约束转变。

图 6.8 顺电体和铁电体本构行为的差异

先考虑降温跨过居里点,从棱长为 a_0 的立方相转变为底面边长为 a 、高为 c 的四方相的自发极化过程。第 6.3.2 节中讨论了自发极化下的孪晶畴片构型。取局部坐标系的 x_1 轴垂直于孪晶中两极化向量定义的平面, x_2 轴平行于 \mathbf{P} , x_3 轴平行于 \mathbf{P} 。由式(6.20),该晶粒在自发极化中形成的极化向量为:

$$P_i = P_s [0 \quad 0 \quad \cos \theta] \quad (6.25)$$

由式(6.21),该晶粒产生的平均转变应变为:

$$\epsilon_{ij}^* = \frac{1}{a_0} \begin{matrix} a - a_0 & & \\ & a - a_0 + (c - a) \sin^2 \theta & \\ & & a - a_0 + (c - a) \cos^2 \theta \end{matrix} \quad (6.26)$$

当 $\theta = 0$ 时, 上述两式简化为不考虑畴片孪晶的对应表达式 (Hwang 等, 1995)。

再考虑从一个四方相变体翻转为另一个变体的畴变。假设畴变前的 c 轴指向 x_3 轴的正向。180°畴变不引起任何畴变应变, 只引起下述极化强度的变化:

$$P_i = [0 \quad 0 \quad -2P_s] \quad (6.27)$$

90°畴翻转引起畴变应变。假设翻转后的 c 轴指向 x_2 轴的正向, 则由式 (6.22), 极化向量的变化为:

$$P_i = V_{90} [0 \quad P_s \quad -P_s] \quad (6.28)$$

由式 (6.23), 该晶粒产生的畴变应变为:

$$\begin{aligned} & 0 \\ \bar{\epsilon}_{ij}^* &= \begin{matrix} & s & 1 \\ & & -1 \end{matrix} \end{aligned} \quad (6.29)$$

式中 s 由式 (6.24) 给出。

6.4.3 Reuss 平均

本小节利用 Reuss 平均 (Hill, 1963) 来叙述铁电本构关系。在 Reuss 平均下, 多晶多畴铁电体中的任一铁电畴都受到同样的应力场 $\bar{\sigma}_{ij}$ 和电场 E_i (Hwang 等, 1995)。在确定的畴变准则下 (详见第 7.1 节), 上述宏观应力场和电场可能引起电畴翻转。由于每个电畴取向不同, 其所经历的应变 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 和极化强度 P_i 便有所不同。对每个电畴可设立局部坐标轴 x_i 。局部坐标轴 x_i 相对于总体坐标轴 X_j 的取向张量记为 R_{ij} , 它代表将总体坐标轴 X_j 映射为局部坐标轴 x_i 的变换, 从本质上讲代表 1 个转动, 见 Lu 等 (1999)

$$x_i = R_{ij} X_j \quad (6.30)$$

将局部量上加一杠来表示对应的宏观物理量。在 Reuss 平均下, 由自发极化产生的总体应变 $\bar{\epsilon}_{ij}^s$ 和总体极化强度 \bar{P}_i^s 为:

$$\bar{\epsilon}_{ij}^s = \frac{1}{V} \int_V R_{ik} R_{jl} \epsilon_{kl}^* dV \quad \bar{P}_i^s = \frac{1}{V} \int_V R_{ik} P_k dV \quad (6.31)$$

对铁电材料, 其总体应变 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 和总体极化强度 \bar{P}_i 由两部分组成: 一部分为式 (6.31) 定义的自发极化贡献, 另一部分来自于压电贡献, 由式 (4.10) 和式 (4.11) 所描述。于是有:

$$\bar{\epsilon}_{ij} = \bar{\epsilon}_{ij}^s + \bar{M}_{ijkl} \bar{\sigma}_{kl} + \bar{d}_{kji} \bar{E}_k \quad \bar{P}_i = \bar{P}_i^s + \bar{d}_{ij} \bar{E}_j + \bar{d}_{ijk} \bar{\sigma}_{jk} \quad (6.32)$$

由式 (6.32) 可见, 铁电材料本构关系的非线性产生于下述 2 个来源:

(1) 由畴变产生的非线性。一旦相应的畴变准则 (见第 7.1 节) 得到满足, 铁电畴内的自发应变 ϵ_{ij}^* 和极化强度 P_i 便产生突变 ϵ_{ij}^* 和 P_i , 如式 (6.27)

到式(6.29)所示。畴变还引起取向张量 R_{ij} 的变化。这两重变化将以非线性的形式通过宏观平均式(6.31)来影响式(6.32)中的 \bar{P}_i^s 项和 \bar{P}_i^s 项。

(2) 由压电本构参数改变而导致的非线性。对各向异性压电体或非线性压电体,式(6.32)中的柔度张量 \bar{M}_{ijkl} 、压电应变张量 \bar{d}_{ijk} 和介电柔度张量 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 均可视为经 Reuss 平均的切向值,因此随着加载强度和取向张量 R_{ij} 的演化而呈非线性变化。

6.4.4 畴向平均

Lu 等 (1999) 对不同取向的铁电畴引入了 1 个取向密度函数 $f(\theta, \phi, \psi)$ 来进行统计描述, (θ, ϕ, ψ) 表示局部坐标系相对于总体坐标系的 3 个欧拉角。密度函数 $f(\theta, \phi, \psi)$ 在球面上进行归一化:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi, \psi) \sin \theta d\theta d\phi d\psi = 1 \quad (6.33)$$

密度函数 $f(\theta, \phi, \psi)$ 的演化可借助确定的畴变准则来予以数值实施。在 Reuss 平均的意义上,仍认为多晶多畴铁电体中的任一晶粒都受到同样的宏观应力场 $\bar{\sigma}_{ij}$ 和宏观电场 \bar{E}_i 。因此可以推出式(6.32)依然成立。该式右端的 5 个宏观平均量均可由借助于密度函数 $f(\theta, \phi, \psi)$ 的畴向平均 (orientation average) 来代替体积平均:

$$\begin{aligned} & \{ \bar{P}_i^s, \bar{\epsilon}_{ij}^s, \bar{\epsilon}_{ij}, \bar{d}_{kji}, \bar{M}_{ijkl} \} \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \{ P_i, \epsilon_{ij}^*, \epsilon_{ij}, d_{kji}, M_{ijkl} \}(\theta, \phi, \psi) f(\theta, \phi, \psi) \sin \theta d\theta d\phi d\psi \quad (6.34) \end{aligned}$$

式中 $\{ P_i, \epsilon_{ij}^*, \epsilon_{ij}, d_{kji}, M_{ijkl} \}(\theta, \phi, \psi)$ 代表将局部量投影到总体坐标上的对应值。类似于式(6.31),可写出:

$$\begin{aligned} P_i(\theta, \phi, \psi) &= R_{ik} P_k, \epsilon_{ij}^*(\theta, \phi, \psi) = R_{ik} R_{jl} \epsilon_{kl}^*, \epsilon_{ij}(\theta, \phi, \psi) = R_{ik} R_{jl} \epsilon_{kl} \\ d_{kji}(\theta, \phi, \psi) &= R_{kl} R_{jm} R_{in} d_{lmn}, M_{ijkl}(\theta, \phi, \psi) = R_{ip} R_{jq} R_{ks} R_{lt} M_{pqst} \end{aligned} \quad (6.35)$$

而 $P_i, \epsilon_{ij}^*, \epsilon_{ij}, d_{kji}, M_{ijkl}$ 是在局部坐标系 x_i 下的值。转动张量 R_{ij} 的欧拉角表达式为 (Yang 与 Lee, 1993):

$$[R_{ij}] = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \phi \cos \psi - \sin \theta \sin \phi \cos \psi & \cos \theta \sin \phi \cos \psi + \cos \theta \sin \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \theta \cos \phi \cos \psi \\ -\cos \theta \cos \phi \sin \psi - \sin \theta \cos \phi \sin \psi & -\cos \theta \sin \phi \sin \psi + \cos \theta \sin \theta \sin \phi \sin \psi & \sin \theta \sin \phi \sin \psi \\ \sin \theta \cos \phi & \sin \theta \sin \phi & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (6.36)$$

在畴向平均模型下, Lu 等 (1999) 模拟了电场-电位移的迟滞回线和电场-应变场的蝶状回线, 分别见图 6.9(a) 与 (b)。数值模拟的结果 (图中实线) 与 Hwang 等 (1995) 的实测曲线 (图中虚线) 颇为吻合。

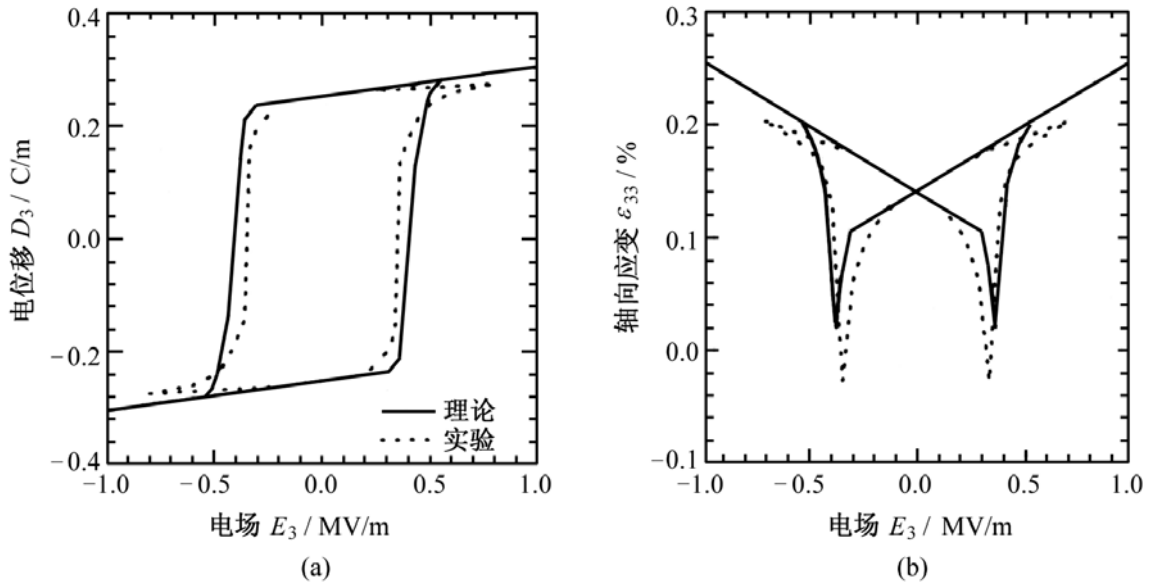


图 6.9 Lu 等(1999)的数值模拟本构响应(实线)与 Hwang 等(1995)实测曲线(虚线)的对比

6.4.5 约束转变

Reuss 平均忽略了基体对发生转变的铁电畴的约束作用。为估价这一约束作用,可将基体视为由众多致密的铁电晶粒组成的等效连续体。在等效连续体中嵌含不同取向的铁电晶粒。假设转变过程可分割为诸时间段的序列,每一时间段都足够短,以至于在该段内只有单个铁电晶粒发生约束转变(constrained transformation)。在任一时间段内,问题简化为等效连续体约束下的单个铁电晶粒的转变过程。该铁电晶粒在自发极化和畴翻转时产生的无约束转变应变 $\hat{\epsilon}_{ij}$ 和极化向量变化 P_i 如式(6.25)至式(6.29)所示。在转变的时刻可近似将约束基体和转变颗粒视为线性压电体。约束基体的压电材料常数为 \bar{M}_{ijkl} , \bar{d}_{ijk} 和 $\bar{\epsilon}_{ij}$, 转变晶粒的压电材料常数为 M_{ijkl} , d_{ijk} 和 ϵ_{ij} 。

6.4.6 压电 Eshelby 问题

假设转变晶粒的形状为椭球,其 3 个半轴的长度分别为 a_i , $i = 1, 2, 3$ 。于是,约束转变问题便类似于力学分析中的 Eshelby 问题(Eshelby, 1957; Mura, 1987)。其解答由 Deeg (1980), Wang (1992), Benveniste (1992), Dunn 与 Taya (1993a, b), Dunn (1994b), Chen (1994)进行了研究。

下面简述压电 Eshelby 问题的解。为简明起见,采用 Barnett-Lothe 记号(Barnett 与 Lothe, 1975)。令大写拉丁下标从 1 到 4 取值,小写拉丁下标从 1 到 3 取值。定义 4 乘 3 的增广变形-电场矩阵 Z_{Mn} 为:

$$Z_{Mn} = \begin{matrix} & mn & M = 1, 2, 3 \\ - & E_n & M = 4 \end{matrix} \quad (6.37)$$

而增广的力电弹性模量为:

$$L_{iJMn} = \begin{cases} C_{ijmn} & J, M = 1, 2, 3 \\ e_{ij} & J = 1, 2, 3; M = 4 \\ e_{imn} & J = 4; M = 1, 2, 3 \\ -i_n & J, M = 4 \end{cases} \quad (6.38)$$

由此可得增广的应力-电位移矩阵

$$L_{iJMn} Z_{Mn} = \begin{cases} ij & J = 1, 2, 3 \\ D_i & J = 4 \end{cases} \quad (6.39)$$

考虑力电弹性模量为 L_{iJMn} 的均匀无限介质中有 1 个相同介质组成的椭球夹杂。该夹杂经历了大小为 Z_{Mn}^* 的无约束转变。例如,对从立方相到四方相的居里点相变而言,可将式(6.37)中的 $_{mn}$ 用式(6.26)代入,而将式(6.37)中的 $-E_n$ 用 $[0 \ 0 \ \cos P_s/3 \ 0]$ 代入。可证明夹杂内的真实“变形”场 Z_{Mn} 为常数,但应变场 $_{ij}$ 不同于 $_{ij}^*$,极化向量 P_i 也不同于 P_i ,而是通过压电 Eshelby 张量来与 Z_{Mn} 相联系:

$$Z_{Mn} = S_{Mnkl} Z_{kl}^* \quad (6.40)$$

式中压电 Eshelby 张量为 (Deeg, 1980):

$$S_{Mnkl} = \begin{cases} \frac{1}{8} L_{iJKl} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} [G_{mJin}(z) + G_{nJim}(z)] d\theta dz & M = 1, 2, 3 \\ \frac{1}{4} L_{iJKl} \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} G_{iJin}(z) d\theta dz & M = 4 \end{cases} \quad (6.41)$$

式中 Green 函数为:

$$G_{MJin}(z) = K_{MJ}^{-1}(z) z_i z_n \quad (6.42)$$

其他记号为: $z_1 = \sqrt{1 - z^2} \cos \theta / a$, $z_2 = \sqrt{1 - z^2} \sin \theta / a$, $z_3 = z / a$; 而 K_{MJ}^{-1} 是 $K_{IJ} = z_k L_{klJn} z_n$ 的逆。

利用上述压电 Eshelby 张量,可进而得到约束转变的解,参见 Chen 等 (1997)。有别于 Reuss 平均,椭球夹杂内的应力场和电场与基体中的应力场和电场不同。引入 Hill 型矩阵:

$$A_{iJLk} = (L_{iJMn} - \overline{L_{iJMn}}) S_{MnLk} + \overline{L_{iJLk}} \quad (6.43)$$

可得椭球夹杂内的应力场和电场为:

$$_{ij} = \overline{L_{iJLk}} (S_{LkMn} - I_{LkMn}) A_{MnpQ}^{-1} L_{pQSt} Z_{St}^* \quad (6.44)$$

式中 I_{LkMn} 为恒等矩阵。

鉴于压电 Eshelby 张量的复杂性, Hwang 等 (1998), Hwang 与 McMeeking (1999) 在力电解耦的假设下简化计算了约束转变问题。

第三篇 力电畴变学

第7章 畴变理论与实验

力电际会,凝畴裂端。
释能翻转,凹凸片片。

7.1 畴变准则

7.1.1 畴壁运动

当温度、应力和电场强度达到一适当组合时,铁电材料可发生畴变。铁电畴极化方向的翻转是一个新畴形核及长大的非平衡热力学过程,是以畴壁运动方式进行的动力学过程。关于铁电畴形成过程的三维计算模拟参见 Hu 与 Chen (1998)的工作。畴壁的运动速度常与声速同量级,因此本章假设畴变过程瞬时完成,而忽略畴壁运动的动力学过程。对这样一种铁电陶瓷的“平衡态”断裂过程,只需比较畴变起始态和终止态的自由能差。若自由能减少,便推认畴变过程可能发生。最终的平衡电畴结构应使系统自由能取最小值 (Evans 等,1981; Jiang 等,1999)。

7.1.2 电致畴变准则

畴变时,一方面由释放电场和应力场而做功;另一方面需要跨越畴变能垒 (switching barrier)。若外加的应力和电场所做的功超过电畴翻转的能垒,可不需热涨落就发生铁电畴极化方向的翻转。

Hwang 等(1995)提出了基于畴变释放功与畴变能垒相平衡的畴变准则。首先考虑畴变释放功。电畴翻转时,电场所做的功为:

$$U_E = E_m d D_m \quad (7.1)$$

考虑如图 7.1 所示的特例,施加电场的方向与电畴初始极化方向相反。当电场强度增加至临界矫顽场 E_c 时,自发极化强度向量将由 P_s 转变至 $-P_s$,发生 180° 畴变。畴变时电场所做的功为:

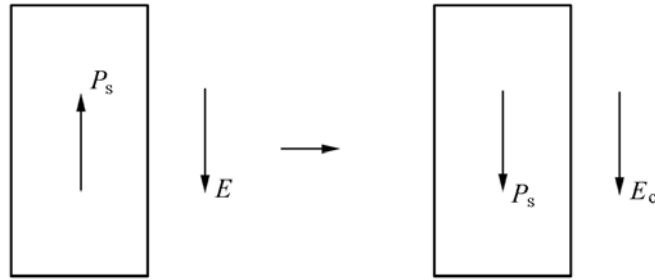


图 7.1 电场引致 180° 畴变

$$U_E = 2 P_s E_c \quad (7.2)$$

因此,使铁电畴发生 180° 的翻转,需要克服大小为 $2 P_s E_c$ 的能垒。Hwang 等 (1995) 进一步假设,对于沿任意方向作用的电场 E_i ,使极化方向发生 (90° 或 180°) 翻转需克服相同的能垒 $2 P_s E_c$ 。对该假设可做 2 点诠释:

1. 畴变所需跨越的能垒为中央离子从 1 个偏心位置移到另 1 个偏心位置所需跨越的能垒,它与原子结构有关,与外加电场的方向无关。

2. 1 个 180° 畴变可视为 2 个递次的 90° 畴变。180° 畴变需要跨过 2 个能垒,但每个势垒的高度却与 90° 畴变的能垒高度相同。尽管跨过 2 个能垒需要较长时间,但在准静态或长期弛豫过程时并不影响畴变释放功与畴变能垒之间的平衡。在这一意义下,180° 畴变的能垒与 90° 畴变的能垒理应相同。

以 P_i 表示极化强度的改变量,则恒定电场在畴变时所做的功为 $E_i P_i$ 。因此,在电场 E_i 的作用下,畴变发生的能量准则为:

$$E_i P_i \geq 2 P_s E_c \quad (7.3)$$

7.1.3 力电畴变准则

同理,应力驱动电畴翻转时所需要克服的能垒仍为 $2 P_s E_c$ 。畴变时,恒定的应力 σ_{ij} 对释放的畴变应变 ϵ_{ij} 所做的功为 $\sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ 。故畴变准则为:

$$\sigma_{ij} \epsilon_{ij} \geq 2 P_s E_c \quad (7.4)$$

当电场与应力共同驱动电畴翻转时,畴变准则为 (Hwang 等, 1995):

$$\sigma_{ij} \epsilon_{ij} + E_i P_i \geq 2 P_s E_c \quad (7.5)$$

判据的左端为畴变释放功。在 90° 畴变时应力场与电场均做功,而 180° 畴变时仅有电场做功。判据的右端为畴变需克服的能垒。式 (7.5) 中的极化向量变化 P_i 由式 (6.22) 给出,畴变应变 ϵ_{ij} 由式 (6.23) 给出。

下面讨论宏观形式的畴变准则。铁电本构关系中的线性压电贡献不随畴变过程而改变,因此只需比较畴变直接引起的变化。单位体积铁电畴在畴变中释放的弹性功和电功分别为:

$$W_M = \frac{1}{V} \int_V U_M dV, \quad W_E = \int_V U_M dV \quad (7.6)$$

式中细观的弹性释放功和电释放功分别为:

$$U_M = \int_{ij} \sigma_{ij}^+ \epsilon_{ij} dV, \quad U_E = \int_{P_i}^{P_i^+} E_i dP_i \quad (7.7)$$

在 Reuss 平均下, 应力和电场在畴变过程中保持不变, 于是式(7.7)简化为 $U_M = \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ 和 $U_E = E_i P_i$ 。又因为应力和电场在整个体域 V 中为常数, 由式(7.6), 畴变中释放的单位体积上的弹性功和电功分别简化为 $W_M = \sigma_{ij} \epsilon_{ij}$ 和 $W_E = E_i P_i$ 。因此, 畴变准则式(7.5)在 Reuss 平均下的简化形式为:

$$\sigma_{ij} \epsilon_{ij} + E_i P_i \leq 2 P_s E_c \quad (7.8)$$

7.1.4 约束畴变准则

McMeeking 与 Hwang (1997), Hwang 等 (1998), Hwang 与 McMeeking (1998a, 1998b, 1999) 将畴变准则式(7.5)推广到约束畴变模型。在力电解耦的假设下, 他们将局部形式的畴变准则推广为:

$$\int_{V_1} (\sigma_{ij} \epsilon_{ij} + E_i P_i) dV \leq c V_c \quad (7.9)$$

式中 c 是畴变能垒(对应于前文中的 $-2E_c P_s$), 而 $V_c = V_1$ 是在椭圆夹杂体积 V_1 中发生畴变的晶片体积。式(7.9)提供了夹杂域内积分形式的畴变准则。

对弹性各向同性和介电各向同性的特例, Hwang 等 (1998) 得到了细观畴变释放功 U_M 和 U_E 的表达式:

$$U_M = \epsilon_{ij} \sigma_{ij} + \frac{7-5\nu}{15(1-\nu^2)} \epsilon_{ij}^2 \quad U_E = P_i E_i + \frac{1}{3} P_i^2 \quad (7.10)$$

Hwang 与 McMeeking (1998b, 1999) 在更一般的情况下精确地求解了畴变释放功 U_M 的表达式, 其结果为:

$$U_M = \frac{1}{ij} \sigma_{ij} - \frac{1}{2} C_{ijkl} (\epsilon_{ij} \epsilon_{kl} - \frac{1}{ij} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl}) \quad (7.11)$$

式中 $\frac{1}{ij}$ 为椭球夹杂中畴变应变的变化, 可通过式(6.40)与无约束畴变的畴变应变 ϵ_{ij} 相联系, 而力电 Eshelby 张量由式(6.41)给出; $\frac{1}{ij}$ 为椭球夹杂中的应力, 通过式(6.44)求出。

7.2 畴片几何

铁电畴的形貌及其畴片几何的研究大量见诸于文献中。畴片几何的早期研究起源于铁磁体, 可追溯到 Landau 与 Lifshitz (1935), 以及 Kittel (1946) 的工作。基于连续介质的静电场方程, 并顾及电畴形成的介电效应, Merz

(1954), Landauer (1957), Rosakis 和 Jiang (1995) 探讨了针形和层状的铁电畴结构。考虑电畴形成的弹性能释放效应, Arlt (1990a, 1990b) 研究了电畴结构与晶粒尺寸的相关性。Zhang 与 Raj (1995) 考察了 PZT 铁电增韧的晶粒尺寸影响。通过研究电畴形核的动力学过程, Loge 和 Suo (1996), Hu 和 Chen (1997) 模拟了电畴的演化。本节以系统自由能最小化为纲, 通过清晰的力电场分析, 确定平衡的电畴结构。

7.2.1 系统自由能变化

考虑在均匀化的铁电基体中嵌含 1 个体积为 D^3 的铁电晶粒。在无穷远处作用宏观应力场 σ_i 和宏观电场 E_i 。该晶粒既可能发生从顺电相到铁电相的自发极化, 见第 6.3.2 节; 也可能由电畴翻转而促成不同铁电相之间的畴变, 见第 6.3.4 节。铁电晶粒的畴片转变造成系统自由能的变化为:

$$U = U_{\text{Elastic}} + U_{\text{Electric}} + U_{\text{Wall}} - U_M - U_E \quad (7.12)$$

式中 U_{Elastic} 为弹性错配能, U_{Electric} 为电错配能, U_{Wall} 为畴壁能, U_M 和 U_E 分别为畴片转变时无穷远应力场和电场所做的功。上式中各项均为按照单位晶粒体积折算的能量密度值。180° 畴变时, U_{Elastic} 与 U_M 为零, 电错配能 U_{Electric} 在确定畴片几何中相当重要 (Khachaturyan, 1983)。对孪晶结构或 90° 畴变的情况, 电错配能 U_{Electric} 可忽略不计 (Arlt, 1990a)。

取双畴的畴带间距为 $2t$, 见图 7.2, 即 t 为等效畴片厚度, 则畴壁能密度为:

$$U_{\text{Wall}} = \gamma_{90} / t \quad (7.13)$$

其中 γ_{90} 为单位长度 90° 畴壁的能量, 可能包括共格畴界的能量 γ_{coh} 和畴界的错配位错 (misfit dislocation) 能量 γ_{misfit} :

$$\gamma_{90} = \gamma_{\text{coh}} + \gamma_{\text{misfit}} \quad (7.14)$$

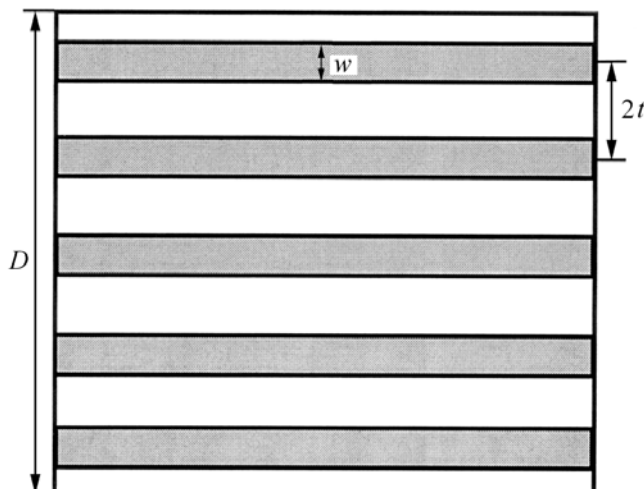


图 7.2 铁电晶粒内 90° 畴变带示意图

的量级约为 $0.001 \sim 0.005 \text{ J/m}^2$, 下文对 PZT 的计算中将取表 6.1 的值 $\gamma_{\text{coh}} = 0.002 \text{ J/m}^2$ 。第 7.2.4 节中将探讨 γ_{misfit} 的表达式。

对畴变造成的条带结构, 畴变释放功 $U_M = \int_{\Omega} \gamma_{ij} dS$, $U_E = \int_{\Omega} P_i dV$ (Mura, 1987; McMeeking 与 Hwang, 1997), 其中 P_i 由式 (6.28) 给出, γ_{ij} 由式 (6.29) 给出。将上述论证代入式 (7.12) 可得:

$$U = U_{\text{Elastic}} + \int_{\Omega} \gamma_{ij} dS - \int_{\Omega} P_i dV \quad (7.15)$$

式中第 2 项与畴片厚度 t 成反比; 第 3、4 项与畴片厚度 t 无关, 与转变体积分 V_{90} 成正比。因此, 畴片厚度 t 与外场加载无关, 由弹性错配能和畴壁能两者的均衡极小值给出。若无外载作用, 且仅考虑降温通过居里点导致的自发极化过程时, 可取式 (7.15) 中后 2 项为零。

现讨论弹性错配能的计算。考虑无外载的无限大体域 Ω , 内嵌 1 个可能转变的铁电晶粒域 Ω^* , 其边界记为 S 。将铁电域 Ω^* 从体域 Ω 剖出, 令其在发生无约束转变 $\hat{\epsilon}_{ij}^*$ 。由于存在畴片结构, $\hat{\epsilon}_{ij}^*$ 在 Ω^* 内并不均匀。将发生无约束转变 $\hat{\epsilon}_{ij}^*$ 的铁电域 Ω^* 嵌回体域 Ω , 记其应力场与应变场为 $\hat{\sigma}_{ij}$ 与 $\hat{\epsilon}_{ij}$ 。该过程产生的弹性错配能为 (Mura, 1987):

$$\begin{aligned} U_{\text{Elastic}} &= \frac{1}{2D^3} \int_{\Omega} \hat{\sigma}_{ij} (\hat{\epsilon}_{ij} - \hat{\epsilon}_{ij}^*) dV = - \frac{1}{2D^3} \int_{\Omega} \hat{\sigma}_{ij} \hat{\epsilon}_{ij}^* dV \\ &= - \frac{1}{2D^3} \int_S \hat{\sigma}_{ij} \hat{\epsilon}_{ij}^* dS \end{aligned} \quad (7.16)$$

其中第 2 等式的推导利用了平衡方程和无穷远外载为零的条件; 第 3 等式的推导利用了平衡方程、面力 $\hat{\sigma}_{ij}$ 的 Cauchy 公式和无约束转变的几何方程 $\hat{\epsilon}_{ij}^* = (\hat{\epsilon}_{i,j}^* + \hat{\epsilon}_{j,i}^*)/2$ 。

为进一步剖析弹性错配能, 将自由转变 $\hat{\epsilon}_{ij}^*$ 分解为域内平均值 $\bar{\epsilon}_{ij}^*$ 和波动值 $\tilde{\epsilon}_{ij}^*$ 。它们对应产生 $\hat{\sigma}_{ij}$ 、 $\hat{\epsilon}_{ij}$ 、 $\hat{\epsilon}_{ij}^*$ 的平均值和波动值, 对后者亦冠以波浪号加以标识。不难得出:

$$\int_S \hat{\sigma}_{ij} dS = 0, \quad \int_S \tilde{\sigma}_{ij} dS = 0, \quad (7.17)$$

由式 (7.17) 和 $\tilde{\epsilon}_{ij}^*$ 造成残余错配应力的自平衡特征, 可将弹性错配能分解为:

$$U_{\text{Elastic}} = U_{\text{LR}} + U_{\text{SR}} \quad (7.18)$$

式 (7.18) 中第 1 项为晶粒域 Ω^* 发生均匀转变 $\bar{\epsilon}_{ij}^*$ 造成的长程 (long range) 弹性错配能。一般无法确切得知晶粒形状, 仅知其大致为等轴晶粒, 见图 7.9。为简单起见, 不妨设其为球形, 见图 7.10。于是由 Eshelby 转变应变解 (1957) 得到:

$$\begin{aligned} U_{\text{LR}} &= \frac{Y}{15(1-\nu^2)} \{ 4(\bar{\epsilon}_{11}^{*2} + \bar{\epsilon}_{22}^{*2} + \bar{\epsilon}_{33}^{*2}) + (1+5\nu)(\bar{\epsilon}_{11}^* \bar{\epsilon}_{22}^* + \bar{\epsilon}_{22}^* \bar{\epsilon}_{33}^* + \bar{\epsilon}_{11}^* \bar{\epsilon}_{33}^*) \\ &\quad + (7-5\nu)(\bar{\epsilon}_{12}^{*2} + \bar{\epsilon}_{23}^{*2} + \bar{\epsilon}_{31}^{*2}) \} \end{aligned} \quad (7.19)$$

另一种可能的情况是长圆柱晶粒, 取 x_3 为圆柱轴向, 可写出其对应的长程弹性错配能为 (Mura, 1987):

$$U_{LR} = \frac{Y}{16(1 - \nu^2)} \{ 3(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2) + 8\epsilon_{33}^2 + 2\epsilon_{11}\epsilon_{22} + 8\nu(\epsilon_{22}\epsilon_{33} + \epsilon_{11}\epsilon_{33}) + 4\epsilon_{12}^2 + 8(1 - \nu)(\epsilon_{23}^2 + \epsilon_{31}^2) \} \quad (7.20)$$

若基体对 x_3 方向的变形无任何约束, 则上式简化为:

$$U_{LR} = \frac{Y}{16(1 - \nu^2)} \{ 3(\epsilon_{11}^2 + \epsilon_{22}^2) + 2\epsilon_{11}\epsilon_{22} + 4\epsilon_{12}^2 \} \quad (7.20)$$

式(7.18)中第2项为沿晶界的波动错配位移 w 造成的短程 (short range) 弹性错配能, 其计算公式为:

$$U_{SR} = - \frac{1}{2D^3} \int w^2 dS \quad (7.21)$$

波动错配位移 w 造成的应力应变场具有迅速衰减性, 由此可寻求错配界面层形式的解。假设错配界面层的厚度 (与畴片厚度 t 同量级) 远小于铁电晶粒尺寸 D 。记平行于界面层的坐标为 x_1 , 垂直于界面层的坐标为 x_2 。将波动错配位移 w 沿晶界按照 Fourier 级数展开为

$$w(x_1) = \sum_{k=1}^{\infty} \left[U_{1k} \cos \frac{x_1}{l_k} + U_{2k} \sin \frac{x_1}{l_k} \right] \quad (7.22)$$

根据平面应变定解方程, 可导出上述位移错配造成的界面力为:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}(x_1) &= \frac{Y}{2(1 + \nu)(3 - 4\nu)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{l_k} \left[(1 - 2\nu)U_{2k} - 2(1 - \nu)U_{1k} \right] \cos \frac{x_1}{l_k} \\ \sigma_{12}(x_1) &= \frac{Y}{2(1 + \nu)(3 - 4\nu)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{l_k} \left[(1 - 2\nu)U_{1k} - 2(1 - \nu)U_{2k} \right] \sin \frac{x_1}{l_k} \end{aligned} \quad (7.23)$$

将式(7.22)、式(7.23)代入式(7.21)积分, 并利用 Fourier 级数的正交性, 可得短程错配能为:

$$U_{SR} = \frac{mY}{4(1 + \nu)(3 - 4\nu)D} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{l_k} \left[(1 - \nu)(U_{1k}^2 + U_{2k}^2) - (1 - 2\nu)U_{1k}U_{2k} \right] \quad (7.24)$$

式中取产生波动错配位移的晶界面积为 mD^2 。

7.2.2 自发极化的孪晶结构

图 7.3 显示了由自发极化生成的铁电晶粒内的孪晶结构。该构型生成时不致引起畴片间的残余应力。式(6.19)已确定出 $V_{90} = 1/2$ 。式(6.26)给出

了铁电晶粒内的均匀自由转变 δ_{ij}^* 。将其代入式(7.19)可得长程错配能。为使长程错配能取极小值, 必须有:

$$= / 4 \tag{7.25}$$

这时的孪晶结构为 $\pm 45^\circ$ 交叠结构, 畴界为 90° 畴界。式(7.19)简化为:

$$U_{LR} = \frac{Y(a - a_0)^2}{15(1 - \nu^2) a_0^2} 5(1 + \nu)(3 + 2) + \frac{9 + 5\nu^2}{4} \tag{7.26}$$

式中 $= \frac{c - a}{a - a_0}$ 。

再考虑短程错配能。由图 7.3, 自发极化形成的片层造成晶界 2 个侧面的错配, 因此式(7.24)中的 $m = 2$ 。沿晶界的错配位移为:

$\delta^*(1) = 0,$

$$\delta^*(1) = \frac{c - a}{a_0} \begin{matrix} -t - 1 & -t & 1 < -t & 2 \\ 1 & -t & 2 & 1 < t & 2 \\ t - 1 & t & 2 & 1 < t \end{matrix} \tag{7.27}$$

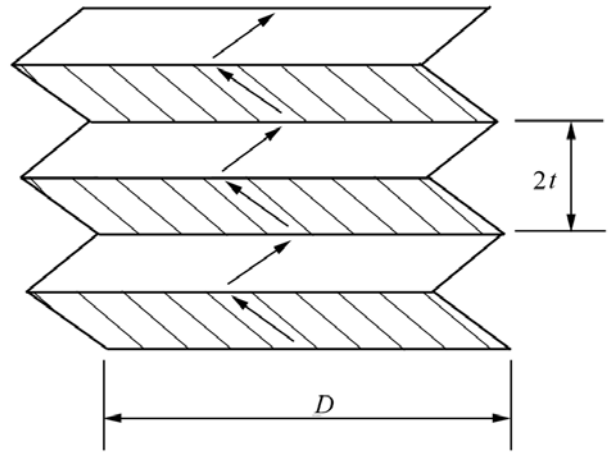


图 7.3 铁电晶粒内由自发极化生成的交错孪晶带

将 $\delta^*(1)$ 在区间 $[-t, t]$ 作正弦 Fourier 展开可得:

$$U_{1k} = 0, \quad U_{2k} = 4 \frac{c - a}{a_0} \frac{t}{2} \frac{(-1)^{k-1}}{(2k - 1)^2} \quad l_k = \frac{t}{2k - 1} \tag{7.28}$$

将式(7.28)代入式(7.24), 可得:

$$U_{SR} = \frac{7(1 - \nu)(3)}{3(1 + \nu)(3 - 4\nu)} \frac{(c - a)^2}{a_0^2} \frac{t}{D} Y \tag{7.29}$$

式中 ζ 为黎曼 Zeta 函数, $\zeta(3) = \sum_{m=1}^{\infty} m^{-3} = 1.2043$ 。由式(7.15)和式(7.29)的均衡极小值, 可得畴片厚度为:

$$t = \frac{a_0}{c - a} \frac{(1 + \nu)(3 - 4\nu)}{7(1 - \nu)(3)} \frac{Y_{coh} D}{Y} \tag{7.30}$$

式(7.30)定义的畴片厚度与晶粒尺寸之间的抛物线规律与式(1.6)的简单预测相似。将式(7.26)、式(7.29)和式(7.30)代入式(7.15)可得自发极化下的系统自由能变化为:

$$U = \frac{Y(a - a_0)^2}{15(1 - \nu^2) a_0^2} 5(1 + \nu)(3 + 2) + \frac{9 + 5\nu^2}{4} + \frac{2}{a_0} \frac{c - a}{a_0} \frac{7(1 - \nu)(3)}{(1 + \nu)(3 - 4\nu)} \frac{Y_{coh}}{D}$$

$$- \frac{a - a_0}{a} [\chi_1 + (1 + \nu/2)(\chi_2 + \chi_3)] - \frac{1}{2} \chi P_s \quad (7.31)$$

7.2.3 畴片构形

畴变可视为从极化向量 P^0 翻转至极化向量 P_s 的过程。考虑 90° 畴变过程, 记极化向量 P^0 与 P_s 所定义的平面为 Σ 面, 在 Σ 面上 P^0 与 P_s 呈 90° 角。另记畴片间的界面为 Γ 面。根据 Σ 面与 Γ 面的相对取向, 可定义图 7.4 所示的 2 类畴片构型。

(1) 若 Γ 面垂直于 Σ 面, 见图 7.4(a), 亦参见图 6.6(b), 则畴变过程只涉及到沿 1 个晶轴方向的错配。这种情况称为 90° 畴变的常规畴片组合 (conventional domain bands)。该畴片组合可视为相对于 Σ 面的平面应变问题, 对应的畴变为面内畴变。

(2) 若 Γ 面不垂直于 Σ 面, 见图 7.4(b), 则畴变过程涉及到 Σ 面上 2 个晶轴方向的错配。这种错配无法通过选择 Γ 面的取向来消除, 称为 90° 畴变的非常规畴片组合 (non-conventional domain bands)。Hu 等 (1986) 在 $BaTiO_3$ 均相材料中发现过该形式的 a-c 畴结构, 并利用电子扫描形貌反差对比、小区衍射和微衍射的 Kikuchi 花样分析等多种方法予以确证。非常规畴

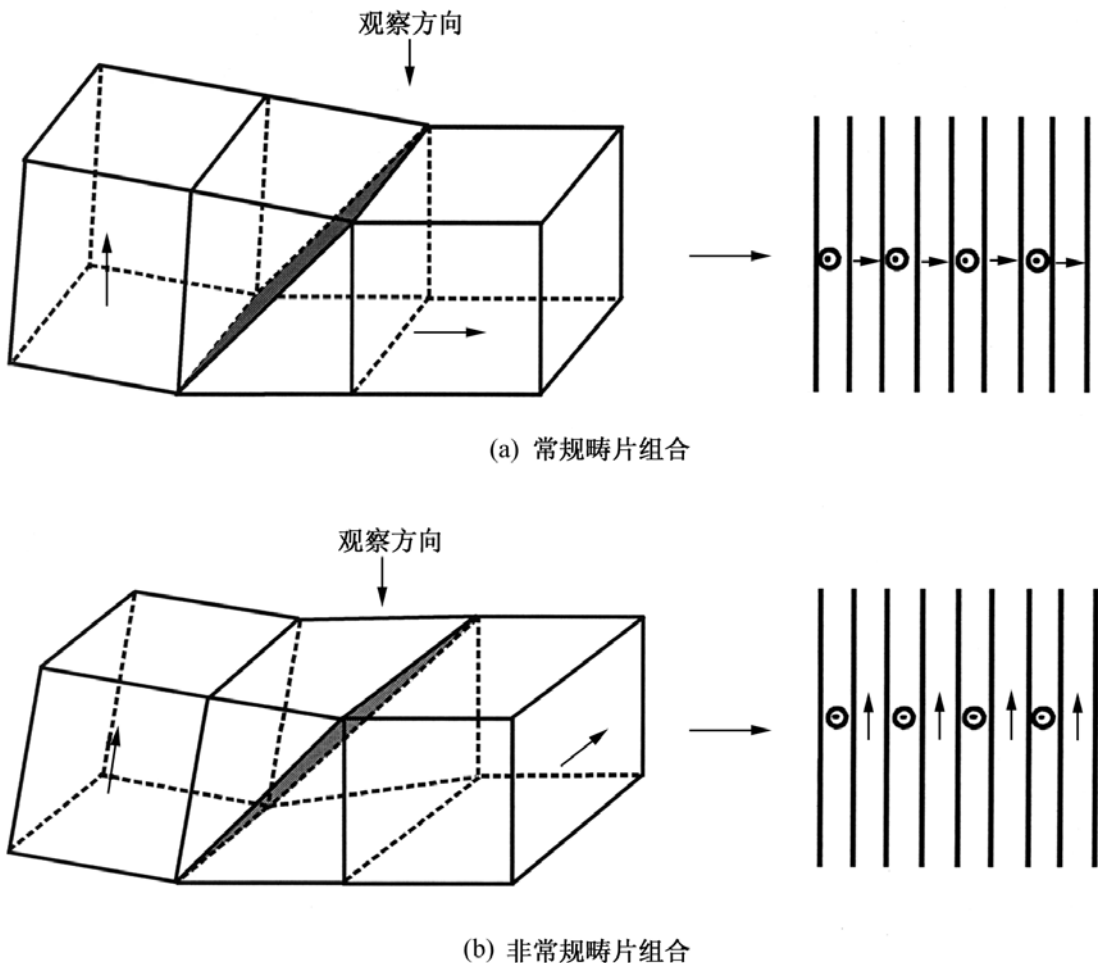


图 7.4 90° 畴变的常规与非常规畴片组合

片组合既引起面内畴变,也引起离面畴变。Hu 等 (1986)推测在有利于释放材料中残余应力时才可能发生这类畴变。

记 x_3 (向上)为初始极化方向,它与 x_1 (指向纸面外)和 x_2 (水平向右)组成右手直角坐标系。另在 Γ 面上建立右手直角坐标系 (x'_1, x'_2, x'_3) ,其中 x'_3 沿 Γ 面法线的方向,见图 7.5。记坐标轴之间的转换矩阵为 R_{ij} ,参见式(6.30)。于是有 $x_i = R_{ij} x'_j$ 。转换矩阵系数 R_{ij} 之间满足正交归一化条件 $R_{ik} R_{jk} = \delta_{ij}$ 。可取 Γ 面的方程为 $x_3 = 0$,或 $R_{3j} x'_j = 0$ 。对非常规畴片组合,需从错配畴壁能 (misfit domain wall energy) γ_{misfit} 的取向依赖性来确定 Γ 面。

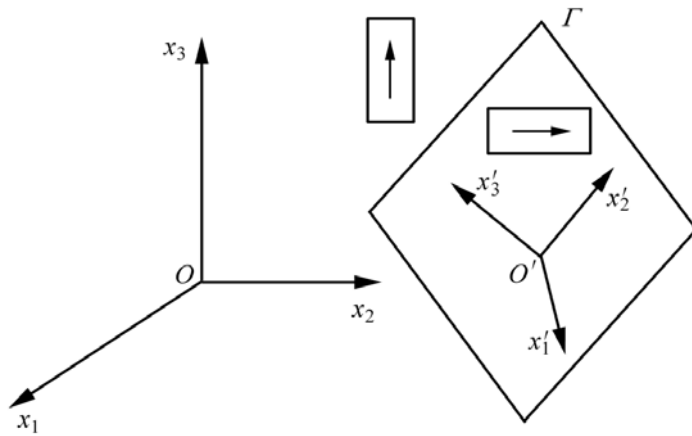


图 7.5 畴界面 Γ 的取向

7.2.4 畴界错配位错与畴界错配能

在 Γ 面坐标系 (x_1, x_2, x_3) 下,畴片间的错配应变记为 ϵ_{ij} ,希腊字母仍从 1 到 2 取值。可找到片间错配应变 ϵ_{ij} 的主方向,其对应的 2 个主应变分别记为 ϵ_{11} 和 ϵ_{22} 。为揭示错配应变造成的畴界位错,可考虑图 7.6 所示的片层几何。

图 7.6(a)中渲染为阴影的条带为发生畴变的畴片,无阴影的条带为未畴变的畴片。将畴片组合沿畴壁切开,则带阴影的一组畴片存在错配应变 ϵ_{ij} 。对带阴影的畴片施加应力 $-\frac{Y}{2(1-\nu^2)}$,对无阴影的畴片施加应力 $\frac{Y}{2(1-\nu^2)}$ 。在平面应变拉压下,该施加应力所产生机械应变恰好抵消畴片间的错配应变 ϵ_{ij} 。然后,对这两组畴片进行共格贴合,其对应的畴壁能恰为共格畴壁能 γ_{coh} ,见图 7.6(b)。在长时间弛豫后,畴片内的长程应力可由形成一排排畴界错配位错 (misfit dislocation) 来得到松弛,见图 7.6(c)。错配位错的 Burgers 向量为 b ,间距为 $l = b/\epsilon_{ij}$ 。图 7.6(c)中某排位错引起的应力可由单根刃位错应力场的无穷级数和来获得。在该解答上叠加条带残余应力 $\hat{\epsilon} = \frac{Y}{2(1-\nu^2)}$ 可得其合成的应力场。记 x 为位错排列方向, y 为垂直于位错

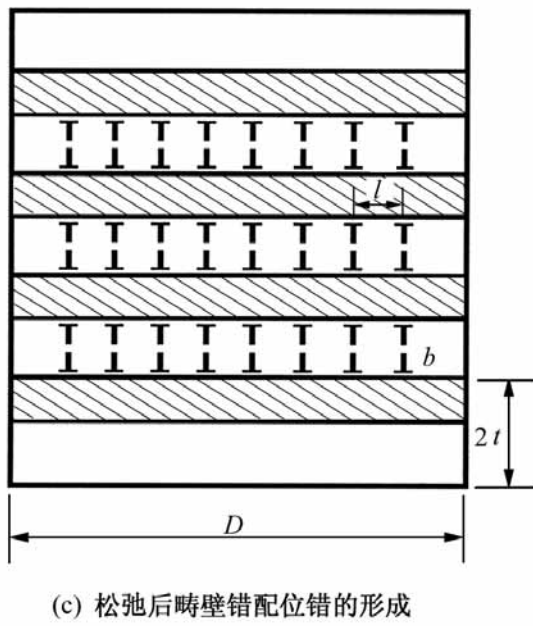
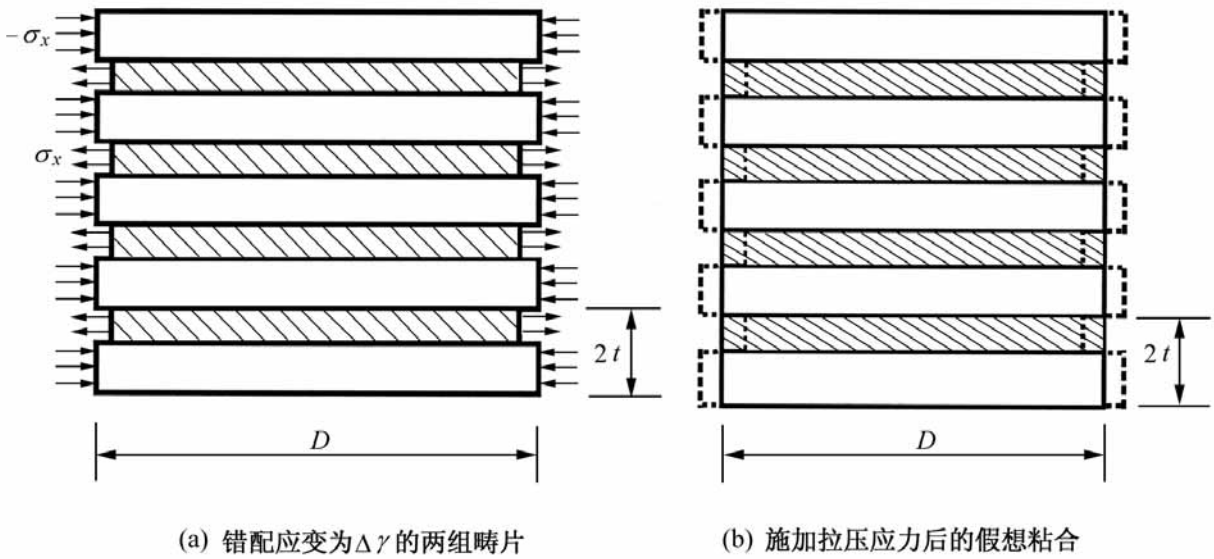


图 7.6 畴片间错配应变 引起畴壁错配位错

排列的方向,该合成应力场可表示为:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{Y}{4(1-\nu^2)(\cosh \frac{x}{l} - \cos \frac{x}{l})} - \frac{1 - \cos \frac{x}{l}}{\cosh \frac{x}{l} - \cos \frac{x}{l}} \\ \sigma_{yy} &= \frac{Y}{4(1-\nu^2)(\cosh \frac{x}{l} - \cos \frac{x}{l})} - \frac{1 - \cos \frac{x}{l}}{\cosh \frac{x}{l} - \cos \frac{x}{l}} \\ \sigma_{xy} &= -\sin \frac{x}{l} + \frac{\sin \frac{x}{l}}{\cosh \frac{x}{l} - \cos \frac{x}{l}} \end{aligned} \quad (7.32)$$

式中 $x = 2 \nu l$, $y = 2 \nu l$ 。该应力场在诸位错处均具有反比奇异性,且随离开位错排列线的距离呈指数衰减。其特征衰减长度 $l/2 = b/2$ 约在 6~7 nm,远小于畴片厚度 (> 100 nm)。因此诸位错排间的相互作用可忽略不计。对某排位错来说,位错和残余应力场造成的应变能密度为:

$$W = \frac{1}{2} \int_{-l}^l \left[\frac{1+\nu}{2Y} \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 - \nu \left(\frac{dy}{dx} \right)^2 \right] dx \quad (7.33)$$

将上述应变能密度在某一片层上进行体域积分,再除以对应的畴界面面积便得到畴界错配能:

$$W_{\text{misfit}} = \frac{2}{l} \int_{-l}^l W dx dy = \frac{1}{2} \int_{-l}^l W dx \quad (7.34)$$

式中因子 2 得自于位错排两侧应变能的对称性,而 r_0 为位错芯截断半径。将式(7.32)代入式(7.33),再代入式(7.34)并积分,经过冗长的计算可得:

$$W_{\text{misfit}} = \frac{Y}{8(1-\nu^2)} \ln \frac{l}{4r_0} - \frac{1}{4(1-\nu)} \quad (7.35)$$

在上式的推导中取了 $2 \ll l$ 的极限。除与位错芯截断半径有关的对数能量项外,其余各项的推导中均取 $2 \ll r_0 \ll l$ 。

面上不同取向的点阵错配可用对应的畴界错配位错来表示。由于不同取向的错配位错列的应力场均呈指数衰减,因此可忽略它们的交互作用。于是,对具有错配应变 ϵ 的畴片组合,其畴界错配能为:

$$W_{\text{misfit}} = \frac{Y}{8(1-\nu^2)} \ln \frac{l}{4r_0} - \frac{1}{4(1-\nu)} \quad (7.36)$$

7.2.5 畴界取向

为降低畴界错配能,可将 Σ 面定义为 W_{misfit} 取最小值的平面。该要求等价于将 Σ 面定义为使 W_{misfit} 极小的平面。在 Σ 面坐标系 (x_1, x_2, x_3) 上可利用转动矩阵将 R_{ij} 表示为:

$$R_{ij} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.37)$$

不失一般性,假设畴变后的极化向量沿 x_2 方向。于是 R_{ij} 的表达式为:

$$R_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{c-a}{a} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (7.38)$$

将式(7.38)代入式(7.37),再代入式(7.36)可得:

$$W_{\text{misfit}} = \frac{Yl}{8(1-\nu^2)} \left[\frac{c-a}{a} \right]^2 \ln \frac{l}{4r_0} - \frac{1}{4(1-\nu)} \times [2 - 2(R_{32}^2 + R_{33}^2) + (R_{32}^2 - R_{33}^2)^2] \quad (7.39)$$

在俯视图上, Σ 面的露头线(即 Σ 面与 $x_3 = 0$ 的交线 $R_{31}x_1 + R_{32}x_2 = 0$)与 x_1 轴的倾角为 θ ,该倾角可由畴片蚀刻条带的显微观察测得。于是有:

$$R_{31} = -\tan \theta, \quad R_{32}^2 = (1 - R_{33}^2) \cos^2 \theta \quad (7.40)$$

推导后一表达式时利用了转动矩阵 R_{ij} 的正交归一化条件。已知倾角 θ 时,可将式(7.40)代入式(7.39)得到 W_{misfit} 随 R_{33} 的函数表达式。将该表达式对 R_{33}

取极小值可确定 面, 其结果为:

$$R_{33}^2 = \frac{1 + \cos^4}{(1 + \cos^2)^2} \quad (7.41)$$

将式(7.41)代入 ϵ_{misfit} 表达式可得:

$$\epsilon_{\text{misfit}} = \frac{Yl}{8(1-\nu^2)} \frac{c-a}{a} \ln \frac{l}{4r_0} - \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{\sin^2(1+3\cos^2)}{(1+\cos^2)^2} \quad (7.42)$$

综合式(7.40)与式(7.41)可得由测量倾角 表达的 面方程为:

$$-\cos \sin x_1 + \cos^2 x_2 \pm \frac{1 + \cos^4}{2} x_3 = 0 \quad (7.43)$$

可通过适当地旋转(x_1, x_2)的取向来使 $\epsilon_{31} = 0$ 。这时可得到垂直于面的畸变正应变 ϵ_{33} 和畸变剪应变 ϵ_{32} 为:

$$\epsilon_{33} = \frac{a-c}{a} \frac{\sin^2}{1+\cos^2}, \quad \epsilon_{32} = \frac{c-a}{a} \frac{2\cos}{1+\cos^2} \quad (7.44)$$

无论对常规畴片组合, 还是非常规畴片组合, 其按晶粒平均的无约束畸变应变均由式(6.29)给出。将该式代入式(7.19)可得长程弹性错配能为:

$$U_{\text{LR}} = \frac{Y(7-5\nu)}{15(1-\nu^2)} V_{90} \frac{c-a}{a} \quad (7.45)$$

对沿 x_3 方向不受任何约束的长圆柱晶粒, 则由式(7.20)有:

$$U_{\text{LR}} = \frac{3Y}{16(1-\nu^2)} V_{90} \frac{c-a}{a} \quad (7.46)$$

7.2.6 常规畴片组合

对常规畴片组合, 由图 7.4(a)有 $\epsilon_{31} = 0$ 。于是由式(7.42)可得 $\epsilon_{\text{misfit}} = 0$, 即常规畴片组合对应于共格畴界。由式(7.43)可得畴界面 的方程为:

$$x_2 \pm x_3 = 0 \quad (7.47)$$

即 面与 x_3 轴呈 $\pm 45^\circ$ 角。

在 面坐标系(x_1, x_2, x_3)下, 垂直于 面的畸变正应变 ϵ_{33} 和畸变剪应变 ϵ_{32} 可由式(7.44)得出为:

$$\epsilon_{33} = 0, \quad \epsilon_{32} = \frac{c-a}{a} \quad (7.48)$$

于是, 沿晶界的错配位移可写为:

$$\begin{aligned} \text{错配}^*(x_1) = 0, \quad \text{错配}^*(x_2) = 2 \frac{c-a}{a} & \begin{cases} (1-V_{90})x_1 - V_{90}t & -V_{90}(t+x_1) & -t & x_1 < -V_{90}t \\ V_{90}(t-x_1) & V_{90}t & x_1 < t \end{cases} \\ & (7.49) \end{aligned}$$

将式(7.49)在区间 $[-t, t]$ 作正弦 Fourier 展开可得:

$$U_{1k} = 0, \quad U_{2k} = 4 \frac{c-a}{a} \frac{t}{2} \frac{\sin(kV_{90})}{k^2} \quad l_k = \frac{t}{k} \quad (7.50)$$

将式(7.50)代入式(7.24),且注意到 $m=2$ 依然成立,可得:

$$U_{SR} = \frac{8(1-\nu)Y}{(1+\nu)(3-4\nu)^3} \frac{(c-a)^2}{a^2} \frac{t}{D} f(V_{90}) \quad (7.51)$$

式中:

$$f(V_{90}) = \sum_{k=1} \frac{\sin^2(kV_{90})}{k^3} \quad (7.52)$$

$f(V_{90})$ 的函数值相对于 $V_{90} = 1/2$ 对称,且有 $f(0) = f(1) = 0$, $f(1/2) = 7(3)/8 = 1.0518$ 。图 7.7 绘出了 $f(V_{90})$ 的曲线。

图 7.7 $f(V_{90})$ 曲线

由式(7.15)和式(7.51)的极小值均衡,可得畴片厚度与晶粒尺寸的抛物线规律:

$$t = \frac{a}{2(c-a)} \frac{(1+\nu)(3-4\nu)}{2(1-\nu)} \frac{\coth D}{f(V_{90})Y} \quad (7.53)$$

注意畴片厚度 t 亦与 V_{90} 有关,当 V_{90} 为 0 或 1 时, t 值均趋于无穷。将式(7.45)、式(7.51)和式(7.53)代入式(7.15)可得常规畴片组合的系统自由能变化为:

$$U = \frac{Y(7-5\nu)}{15(1-\nu^2)} V_{90} \frac{c-a}{a} + \frac{4}{3^{3/2}} \frac{c-a}{a} \frac{1-\nu}{(1+\nu)(3-4\nu)} \frac{f(V_{90})Y \coth D}{D} - V_{90} \frac{c-a}{a} (\chi_2 - \chi_3) + P_s (\chi_4 - \chi_5) \quad (7.54)$$

在确定畴变体积分数 V_{90} 时,数值计算表明上式中第 2 项的影响仅在百分之

一左右。倘若忽略其影响,可得下列 V_{90} 的表达式:

$$V_{90} = \frac{15(1 - \nu^2)}{2Y(7 - 5\nu)} \frac{a}{c - a} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{3} \right) + \frac{a}{c - a} (\frac{1}{2} - \frac{1}{3}) P_s \quad (7.55)$$

对沿 x_3 方向不受任何约束的长圆柱晶粒, 仅需将上式中的因子 $15(1 - \nu^2) / (7 - 5\nu)$ 改为 $16(1 - \nu^2) / 3$ 即可。

7.2.7 非常规畴片组合

继而讨论图 7.4(b) 所示的非常规畴片组合。这时 $\epsilon = 0$, 面方程由式 (7.43) 表示, 畸变正应变 ϵ_{33} 和畸变剪应变 ϵ_{32} 由式 (7.44) 表示。沿晶界的错配位移可写为:

$$\begin{aligned} \delta_{(1)}^* &= \frac{c - a}{a} \frac{\sin^2}{1 + \cos^2} \times \begin{cases} V_{90}(t - t_1) & -t_1 < -V_{90}t \\ (1 - V_{90})t_1 & -V_{90}t_1 < V_{90}t \\ V_{90}(t - t_1) & V_{90}t_1 < t \end{cases} \\ \delta_{(1)}^* & \end{aligned} \quad (7.56)$$

将 $\delta_{(1)}^*$ 在区间 $[-t, t]$ 作正弦 Fourier 展开可得:

$$\begin{aligned} U_{1k} &= 2 \frac{c - a}{a} \frac{t}{2} \frac{\sin(kV_{90}t)}{k^2} \frac{\sin^2}{1 + \cos^2} \\ U_{2k} &= 2 \frac{\cos}{1 + \cos^2} \quad k = \frac{t}{k} \end{aligned} \quad (7.57)$$

在平行于 x_1 轴的 2 个面上发生 $\delta_{(1)}^*$ 和 $\delta_{(1)}^*$ 的错配, 且 $\delta_{(1)}^*$ 的错配为同号, $\delta_{(1)}^*$ 的错配为异号; 而在平行于 x_2 轴的 2 个面上仅发生 $\delta_{(1)}^*$ 的错配。在这一考虑下将式 (7.57) 代入式 (7.24), 可得:

$$U_{SR} = \frac{4(1 - \nu)Yf(V_{90})}{(1 + \nu)(3 - 4\nu)^3} \frac{(c - a)^2}{a^2} \frac{t}{D} \frac{1 + 2\cos^2 + 5\cos^4}{(1 + \cos^2)^2} \quad (7.58)$$

由式 (7.15) 和式 (7.58) 的均衡可得畴带间距为:

$$t = \frac{3/2}{2} \frac{a}{c - a} \frac{(1 + \nu)(3 - 4\nu)}{1 - \nu} \frac{V_{90}D}{Yf(V_{90})} \frac{1 + \cos^2}{1 + 2\cos^2 + 5\cos^4} \quad (7.59)$$

式中的畴壁能 γ_{90} 中除包含共格能 γ_{coh} 外, 还包含式 (7.42) 所示的畴界错配能。畴变体积分数 V_{90} 仍可以用式 (7.55) 确定。

7.3 裂尖畴变的实验观察

关于电畴结构的实验研究多见于均匀场下的铁电畴观察, 未见文献中报道裂尖集中电场驱动的电畴结构演变。Fang 等 (1999) 直接观测了裂纹尖

端由电场诱发的电畴翻转,为电场驱动裂尖微结构演化的模型提供了清晰的图象。

7.3.1 样品制备

采用常规陶瓷工艺合成掺镧的 PZT 铁电陶瓷。将定量的分析纯级 ZrO_2 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 Pb_3O_4 经球磨、烘干、过筛后,在 800 预烧。经再次球磨、烘干、过筛后,压成长形状的生坯。然后将生坯放在密闭的含 $PbZrO_3$ 气氛片的密闭刚玉坩埚中,在 1230 经 2 小时烧结而成。烧成后的试样在 D max-B 型 X 射线衍射仪上进行结构测定,见方菲等 (1998)。

PZT 试样的 X 射线衍射花样的指标化结果如图 7.8 所示。结果表明 PZT 陶瓷为四方结构,点阵常数为: $a = b = 0.4055 \text{ nm}$, $c = 0.4109 \text{ nm}$, $c/a = 1.013$,对应的自发畴变应变为 1.3%。烧成后的试样经机械切割、磨平成 $4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的长条状试件。图 7.9 为 PZT 陶瓷断口形貌的 SEM 照片,晶粒大小约为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$,从图中可以看出晶粒发育完整,结构较致密。

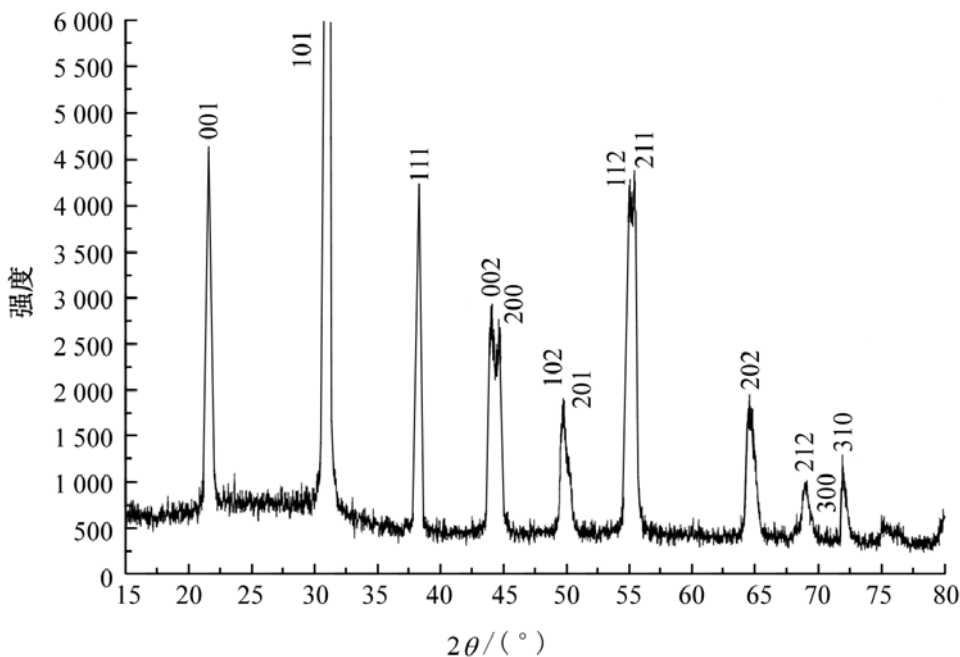


图 7.8 PZT 试样的 X 射线衍射花样

7.3.2 原始畴片结构

Fang 等 (1999) 对极化前和极化后 PZT 铁电陶瓷的试样用盐酸和氢氟酸进行化学腐蚀,在 JSM-6301F 场发射扫描电镜上观察电畴结构。对于切割后并经过高温退火的 PZT 陶瓷,其内部铁电畴的取向呈随机而无序。图 7.10 为未极化 PZT 陶瓷电畴结构的 SEM 图象,图中平直的线条即 90° 畴界,由相邻电畴的取向相差 90° 而生成。两族平行条带交错相间的边界为 180° 畴界。

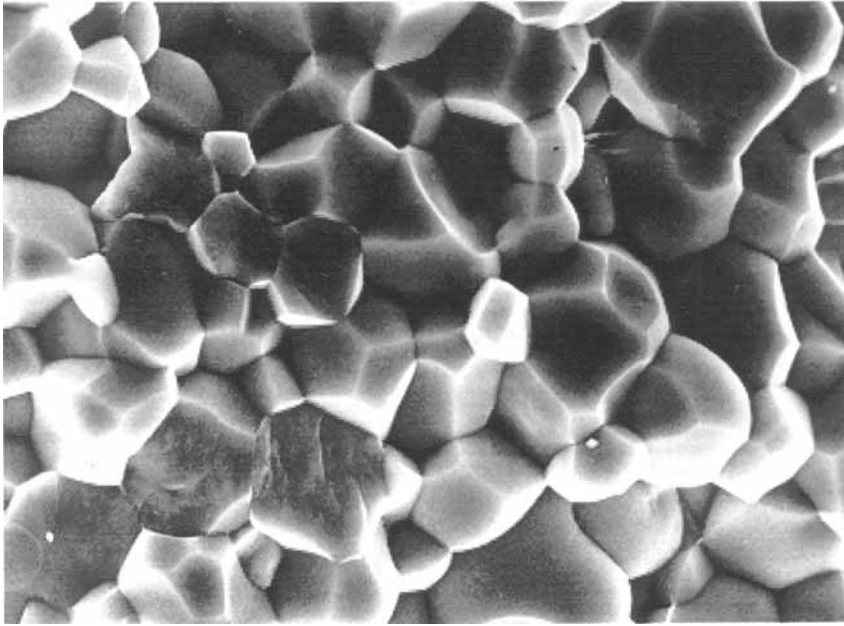


图 7.9 PZT 试样断口的 SEM 照片

右侧的示意图显示了左图圆形区中的 90° 畴界和 180° 畴界。示意图中各相邻畴片的电畴向量符合“首尾相接”的畴界连接方式。

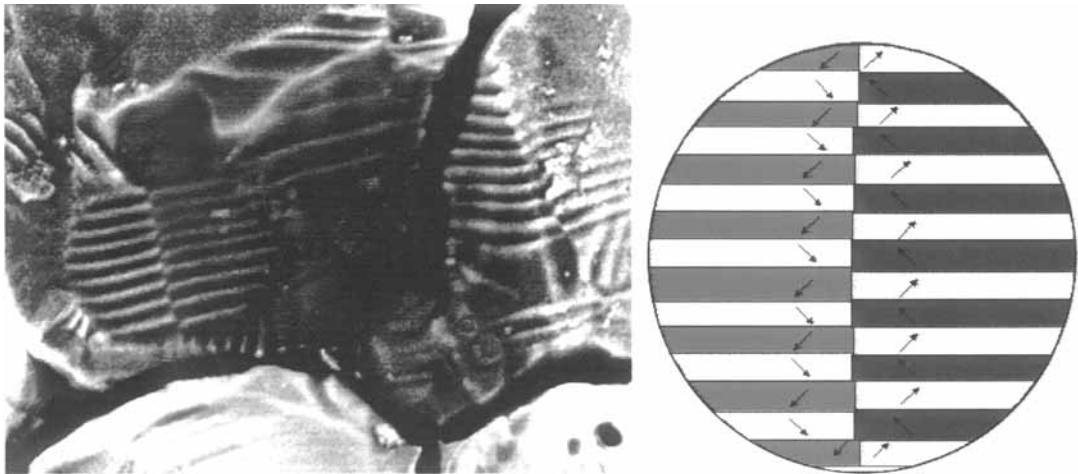


图 7.10 未极化 PZT 试样的 SEM 图象,图中可见 90° 及 180° 铁电畴界

7.3.3 离面极化

将 $4\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的条形试件的各面磨光,在 $5\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的两平面溅射上金电极。如图 7.11 上图所示,将试件在高温条件下进行离面极化。极化后,其内部铁电畴发生翻转,极化取向一致指向纸面外。图 7.11 下图显示了极化过程中铁电畴的重取向。其中(a)图为极化前的畴结构,各畴的取向杂乱无章;(b)图为施加极化电场时的畴结构,各畴向电场方向发生畴变,整个区域沿电场方向伸长,在垂直于电场的方向收缩;(c)图为极化后的畴结构和残余伸长。

可进一步观察极化后试件的 SEM 照片。为比较铁电畴形态的变化,

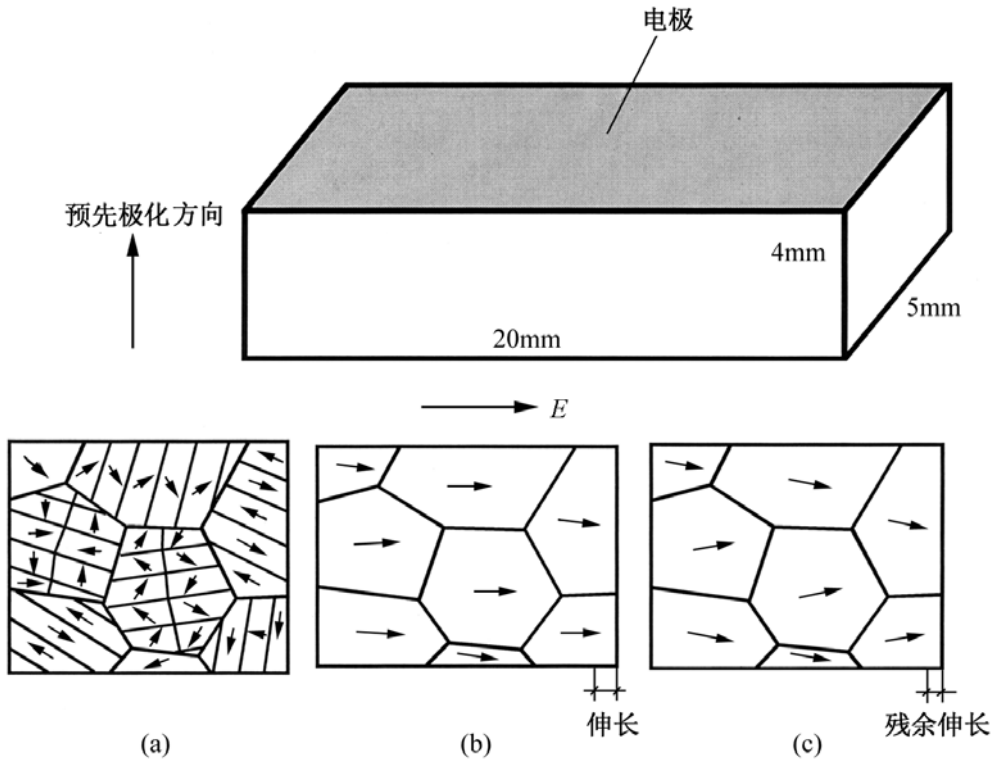


图 7 .11 铁电陶瓷的极化过程

上图:离面极化试件。下图:(a) 极化前的畴结构;(b) 极化电场下的畴结构与伸长;(c) 极化后的畴结构和残余伸长

扫描电镜观察分析应在极化后短时间内进行。图 7 .12 显示了与图 7 .10 同一试件极化后进行同样蚀刻步骤后的 SEM 照片。此时各个晶粒内既无平直的 90°畴界,也无 180°畴界。不同晶粒的黑白衬度的区别来源于不同晶粒的取向差。图 7 .12 与图 7 .10 通过铁电畴形貌的 SEM 照片的对比显示了极化中的畴演化过程。

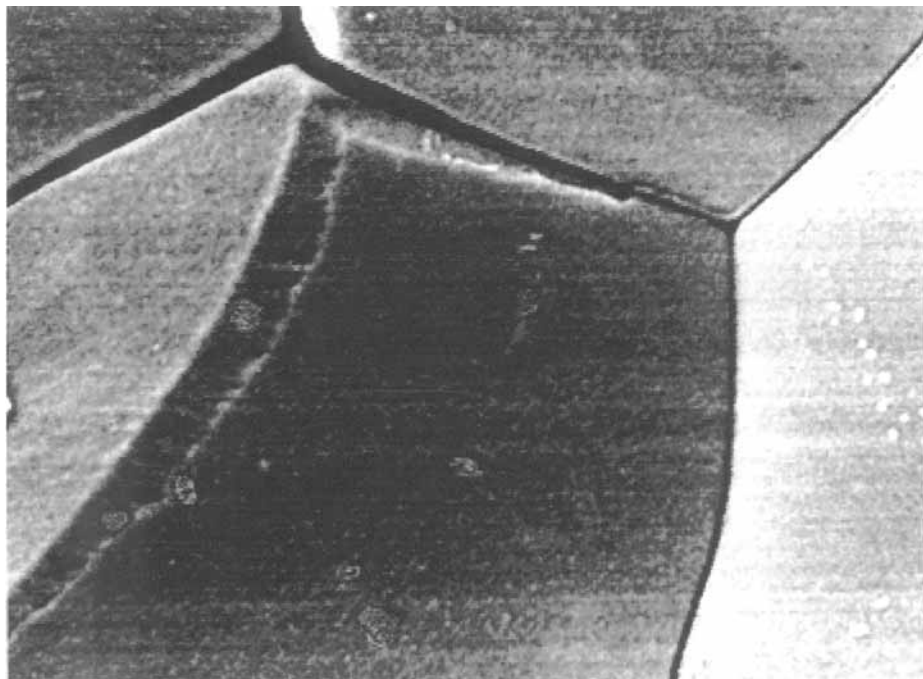


图 7 .12 极化后 PZT 试样的 SEM 图象,无 90°及 180°铁电畴界

7 3 4 维氏压痕与侧向电加载

铁电陶瓷极化后,将 5 mm × 20 mm 的顶面上的电极层磨去,然后用 7 μm,5 μm,3.5 μm 和 1 μm 的研磨膏顺序抛光。在抛光后的 5 mm × 20 mm 顶面上开 1 个 5 kg 的维氏压痕,裂纹由压痕的四角萌生并扩展。在 4 mm × 20 mm 的表面上溅射上金电极,施加 $0.6E_c$ ($E_c = 1\ 100\ \text{V/mm}$) 的侧向电场,如图 7.13 所示。将带有维氏压痕的 5 mm × 20 mm 抛光顶面腐蚀后,在扫描电镜上观察压痕裂纹附近的畴结构变化情况。为了避免极化的铁电陶瓷试样放置一段时间后内部应力通过 90° 畴的重新成核而得到部分释放,压痕实验、侧向电场的施加实验以及 SEM 观察分析均在极化后短时间内进行。

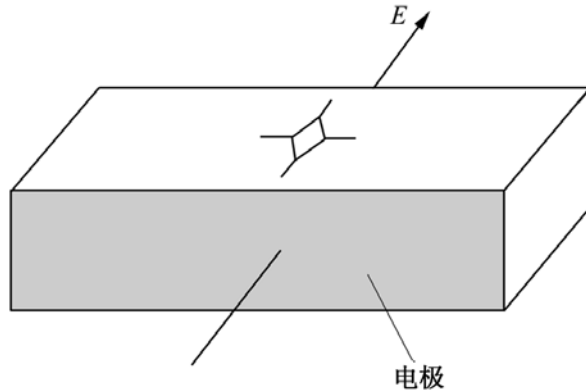


图 7.13 磨去电极,引入维氏压痕

7 3 5 裂尖畴变图象与畴片结构

图 7.14 给出压痕裂纹尖端附近的 SEM 图象,裂纹尖端自图象右上部约 45° 方向下行。当按照 $0.2E_c$ 、 $0.4E_c$ 、 $0.6E_c$ 的间隔逐步加大侧向电场 E_{app} 时,发现在 $0.6E_c$ 侧向电场作用下压痕裂纹顶端发生了 90° 铁电畴变,在裂尖前方的晶粒内出现黑白相间的条带结构及平直的 90° 铁电畴界。裂纹顶端 90° 铁电畴变区的形貌清晰可见。

图 7.15 为裂尖附近电场的示意图,其中箭头代表电场向量。电力线在裂尖附近较密集。裂尖附近的电场可近似由式(5.11)来描述,电场强度因子为:

$$K_E = E_{app} \cos \frac{\alpha}{4} \quad (7.60)$$

式中 a 为裂纹的半长(或自锥尖测量的裂纹长度), $\alpha/4$ 为裂纹与外加电场方向的夹角。

裂尖附近的集中电场诱发 90° 畴变。电畴的极化向量由指向面外翻转 90° 而指向面内,即由 c 畴转变为 a 畴。晶粒内黑白相邻的条带为 90° a - c 畴。由于 c_+ 畴的腐蚀速率大于 a 畴,所以黑色条带为未发生 90° 转变的电畴,白色条带为极化方向发生 90° 转变的电畴。该 a - c 畴结构对应于图 7.4(b) 中所显

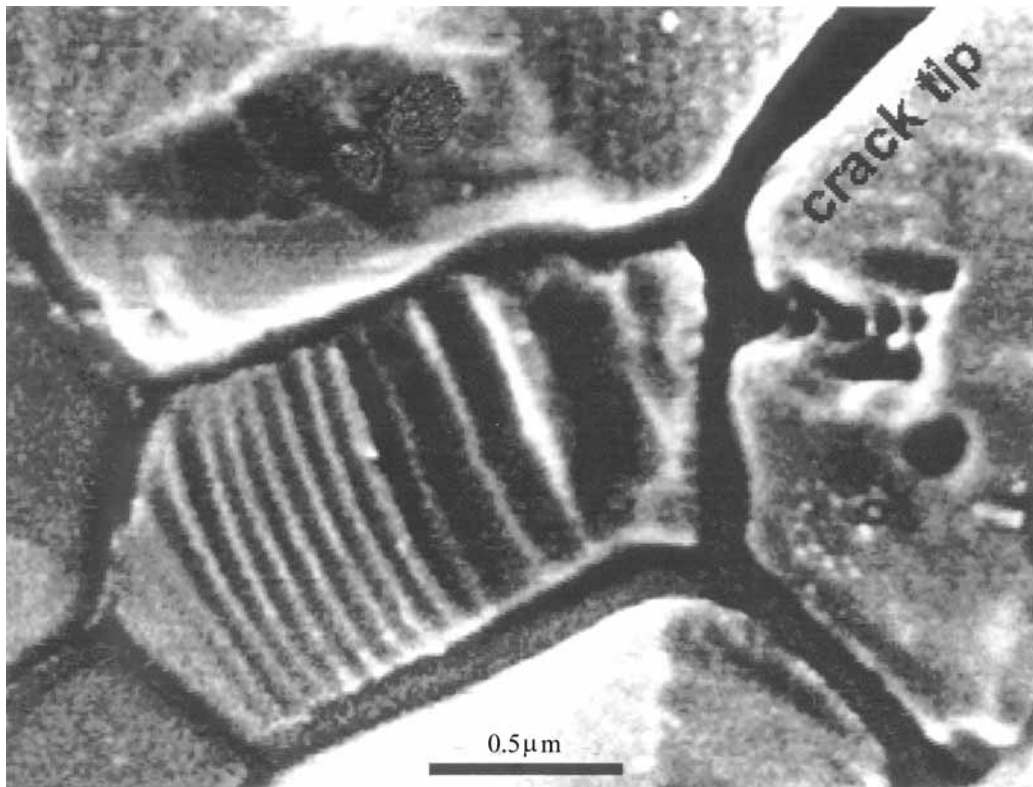


图 7.14 侧向电场作用下裂纹顶端 90° 铁电畴变的 SEM 照片

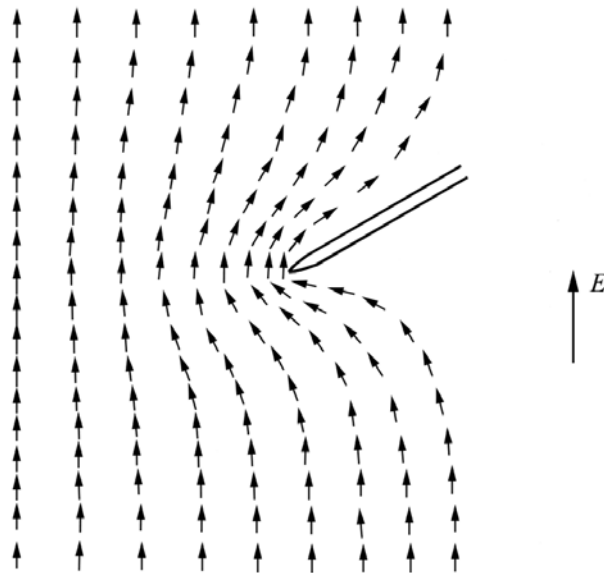


图 7.15 裂尖附近集中电场示意图
(箭头代表电场方向)

示的非常规畴片组合。其俯视图的畴带倾角 约在 70° 左右。发生非常规畴片组合的原因在于释放残余拉伸应力 (Hu 等, 1986)。压痕后, 由于崩塌区的楔撑作用, 在裂纹前方产生残余拉应力 (Jiang 与 Sun, 2000)。由于畴变区的生长受到了晶界的阻碍, 所以 90° 畴变集中于裂纹前方的晶粒内。

7.3.6 最小能量构形

可利用第 7.2.7 节的非常规畴片理论来解释上述实验结果。由图 7.15,

裂尖前方发生畴变的铁电晶粒大致为 $1 \times 1.5 \mu\text{m}$ 的长方形状, 其中沿裂纹延长线的长度 D 约为 $1.5 \mu\text{m}$ 。由于晶粒位于裂尖附近, 晶粒内的电场取近似平均(将裂纹延长线方向的电场从 0 到 D 积分, 再除以 D) 为:

$$\bar{E}_{\text{app}} = \frac{E_{\text{app}} \cos \theta}{D} \int_0^D \frac{dr}{2r} = E_{\text{app}} \cos \theta \frac{2a}{D} \quad (7.61)$$

实验中外加电场 E_{app} 为 $0.6 E_c = 660 \text{ V/mm}$, 夹角 θ 为 45° , 未接触的有效裂纹长度近似测得为 $2a = 60 \mu\text{m}$ 。将这些数据代入式(7.61), 则作用于裂尖前方的晶粒的平均电场 \bar{E}_{app} 为 $2.5 E_{\text{app}}$ 。在试件的远场既无宏观应力, 也无宏观应变。且有 $\bar{\sigma} = 2.5 E_{\text{app}}$, $\bar{\epsilon} = 0$ 。将上述远场条件代入式(7.55), 对完全受约束的球状晶粒, 其畴变带的体积百分比为:

$$V_{90} = \frac{15.5(1 - \nu^2)}{Y(7 - 5\nu)} \frac{a}{c - a} P_s E_{\text{app}}^2 \quad (7.62)$$

对沿 x_3 方向不受任何约束的长圆柱晶粒, 其畴变带的体积百分比为:

$$V_{90} = \frac{16.5(1 - \nu^2)}{3Y} \frac{a}{c - a} P_s E_{\text{app}}^2 \quad (7.63)$$

对本节实验所使用的 PZT-5 软性铁电陶瓷, 可测得有关物理参数为: $Y = 33 \text{ GPa}$, $\nu = 1/3$, $\epsilon_{\text{sp}} = 0.013$, $E_c = 1.1 \times 10^6 \text{ V/m}$, $P_s = 0.3787 \text{ C/m}^2$ 。由数值计算, 可以确定对完全受约束的球状晶粒, $V_{90} = 0.249$; 对沿 x_3 方向不受任何约束的长圆柱晶粒, $V_{90} = 0.474$ 。真实的 V_{90} 值应介于这两者之间。这一理论预测与图 7.14 中实验测量的畴片条数和畴变体积分数相近, 后者对应的 V_{90} 值约为 0.35。

将 $Y = 33 \text{ GPa}$, $\nu = 1/3$, $\epsilon_{\text{sp}} = 0.013$, 以及 $r_0 = b = 0.4 \text{ nm}$, $\theta = 70^\circ$, 代入式(7.42)可得错配畴界能 $\gamma_{\text{misfit}} = 0.021 \text{ J/m}^2$ 。因此 γ_{90} 大约在 0.023 J/m^2 左右。由式(7.52), $f(0.35) = 0.902$ 。将上述结果代入式(7.59)可得畴带间距 $t = 0.42 \mu\text{m}$, 与图 7.14 中实验测量的畴带间距为同一量级, 但厚于实验值。

7.4 单晶压痕畴变实验

7.4.1 单晶样品制备

多晶陶瓷不可避免地带来了晶界的影响。在多晶铁电陶瓷的极化过程中, 还可能由于内部的不均匀应力造成微裂纹(Kim 与 Jiang, 1996)。为排除晶界和微裂纹的影响, 可取 PLZT 单晶试件进行实验。为观察裂纹尖端的畴变, 可进行单晶压痕(single crystal indentation)观察。

7.4.2 离面极化与垂直极化

铁电材料的极化、畴变和断裂过程有着千丝万缕的联系。畴变与断裂是一种互生互克的关系,而极化又深刻地影响着这一关系。为观察极化方向、畴变和断裂过程的相互影响,可在维氏压痕观察前对铁电单晶采取2种极化方式。一为离面极化:即极化电场与观察面垂直并指向外;另一为垂直极化(vertical poling):即极化电场沿观察面垂直向上。对前者来说,极化对观察面产生的影响为各向同性(isotropic);对后者来说,极化对观察面产生的影响为各向异性(anisotropic)。

7.4.3 畴变抑制裂纹

图7.16显示了离面极化后进行维氏压痕的显微图象(Yang等,2000)。裂纹自压痕处向四周呈各向同性扩展。这些扩展裂纹引起了不同方向的畴变。在裂纹前方拉应力的作用下,原来垂直于观察面的极化向量翻转为沿观察面且垂直于裂纹的极化向量。其机制见图6.3下图,即四方相铁电晶胞在横向拉应力作用下极化方向发生 90° 转变。因此,畴变区为垂直于裂纹的片状形貌。随着压痕裂纹的扩展,这些垂直于裂纹的片状畴变区遍布于压痕裂纹的尾区,其畴变应变垂直于压痕裂纹方向。畴变尾区产生闭合效应,有效地抑制了压痕裂纹的延伸。于是,压痕裂纹在少许扩展后即行止裂,见图7.16。

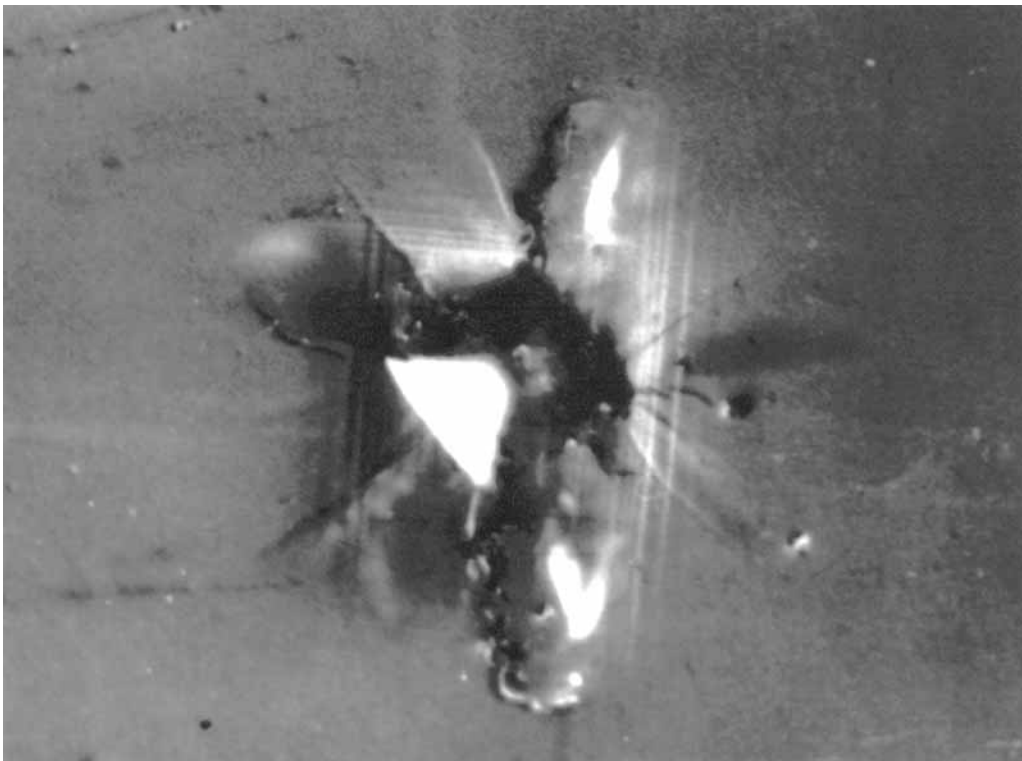


图7.16 离面极化后进行维氏压痕

7.4.4 畴界错配引致开裂

图 7.17 显示了垂直极化后进行维氏压痕的显微图象。自压痕向四周扩展的裂纹呈各向异性。因为极化方向垂直向上,所以偏水平方向扩展的裂纹难于引致 90° 畴转,而偏垂直方向扩展的裂纹易于引致 90° 畴转。畴变对偏垂直方向扩展裂纹的抑制作用大于对偏水平方向扩展裂纹的抑制作用。因此,偏垂直方向扩展的裂纹较短,但所引致的畴变区较强;偏水平方向扩展的裂纹较长,但所引致的畴变区较弱。这说明在垂直极化后,铁电单晶沿水平方向断裂的断裂韧性低于沿垂直方向断裂的断裂韧性。对比图 7.16 和图 7.17 可知,离面极化后铁电单晶的断裂韧性明显高于垂直极化后的断裂韧性。

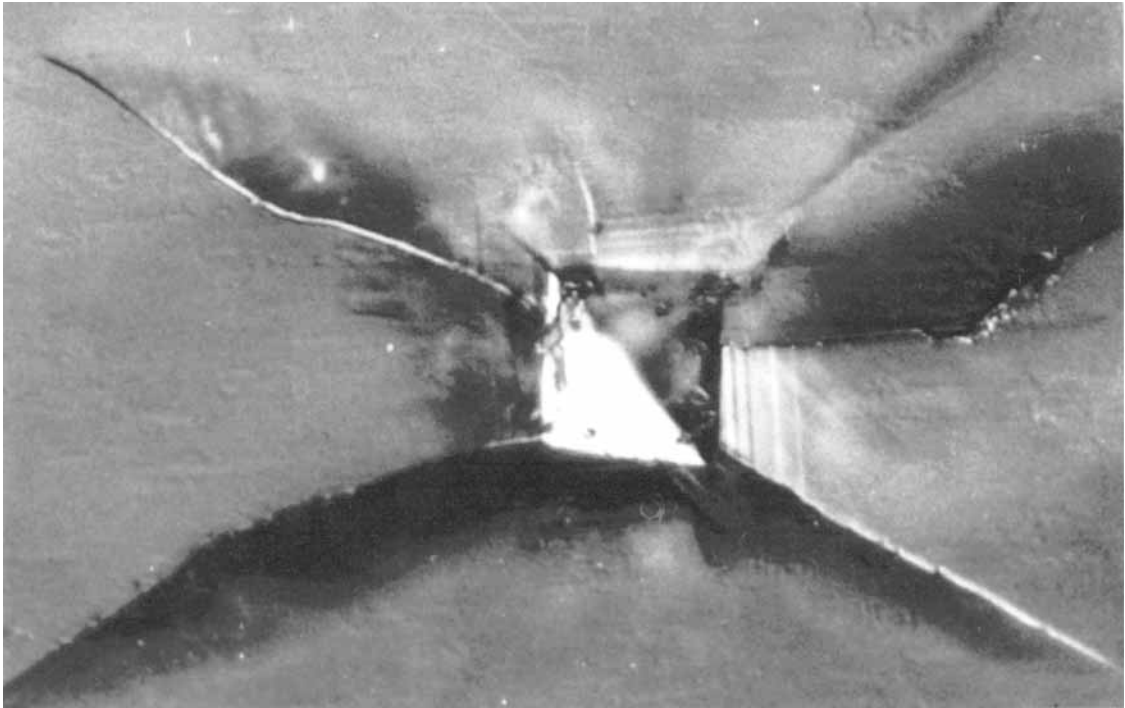


图 7.17 垂直极化后进行维氏压痕

图 7.17 中的裂纹最初沿着水平或垂直方向扩展。这些初始裂纹扩展很快被畴变抑制而止裂(水平裂纹被垂直向的畴片抑制,垂直裂纹被水平向的畴片抑制)。有趣的是,在水平向和垂直向的片状畴变区的交界处,却可能由于畴界应变错配而引发裂纹。由于水平向畴片区的发育强于垂直向的畴片区,所以畴界错配(domain boundary mismatch)形成的裂纹偏水平方向。由于已形成的畴变片的惯习面影响,后继畴变片仍沿水平方向或垂直方向形成。这些后继畴变片只能在畴界错配作用下驱动畴界裂纹的延伸,而不能抑制它们。于是,偏水平方向的斜裂纹逐渐变为主导裂纹,且延伸得很长,见图 7.17。

第 8 章 断裂韧性与极化

电汇力譬, 畴起畴翻。
裂顿场聚, 裂遁场迁。

8.1 小范围畴变理论

8.1.1 缺陷顶端处的小范围畴变

铁电陶瓷的加工和使用过程中会产生缺陷。在极化过程中, 也可能由于内部不均匀应力而造成微裂纹, 并导致铁电材料剩余极化强度的降低 (Kim 与 Jiang, 1996)。

含缺陷的铁电材料在承受电场与机械载荷时, 缺陷附近产生电场与应力集中。考虑 1 个裂纹状的缺陷。记 K_{tip} 为裂纹的近尖端应力强度因子 (near tip stress intensity factor), K_{app} 为远场应力强度因子。当铁电体处于顺电相时, 铁电体内不存在畴变效应, 远场应力强度因子 K_{app} 等价于裂纹尖端附近的应力强度因子 K_{tip} 。当铁电体处于铁电相时, 裂纹尖端高度集中的电场和应力场可能促成 90° 畴变。如果远场施加的电场与机械载荷尚未达到使铁电体发生整体畴变的强度, 铁电畴翻转往往集中在缺陷顶端的有限区域内, 称之为“小范围畴变 (small scale switching)”, 如图 8.1 所示。小范围畴变模型还适用于缺陷附近的畴变与远场畴变显著不同的情况。例如, 在强负电场作用下, 铁电体虽然发生 180° 的整体畴变, 但缺陷附近的场集中效应使其周围的畴变与远场的畴变有所不同, 此时也宜用小范围畴变的思路进行分析。畴变区内发生 90° 翻转的电畴将产生畴变应变。由于受到远离缺陷而未能畴变的电畴或畴变取向不同的电畴的约束, 90° 翻转的电畴并不能够自由变形, 而发生约束畴变。

8.1.2 Eshelby-McMeeking-Evans 方法

如图 8.1 所示, 约束畴变将导致约束应力。若畴变区内发生的无约束畴变应变为均匀, 便可以利用 Eshelby (1957) 的转变应变方法来求解约束应力。为简单起见, 忽略畴变前后铁电相弹性模量的微小差别, 而将它们近似为相同的弹性各向同性材料。McMeeking 与 Evans (1982) 在分析陶瓷相变增韧时

图 8.1 小范围畴变模型示意图

采取了这一分析方法。杨卫 (1995) 阐述了将这一分析方法推广到其他增韧过程中的步骤。假想将畴变区从基体中剖出, 令其在无约束的情况下产生畴变应变 ϵ_{ij} 。在畴变区边界作用外力 \mathbf{T} , 使畴变区恢复初始形状。将施加了假想外力的畴变区放回无应力的基体中, 然后撤去外力。后一过程可由畴变区边界处施加 $\mathbf{T} = -\mathbf{T}_b$ 的抵消体力来完成。作用于畴变区界的体力 \mathbf{T} 改变了缺陷附近的应力分布, 并使裂尖产生 1 个应力强度因子增量 K 。 K 为负者称为屏蔽效应, K 为正者称为减韧效应。在小范围畴变的情况下, 裂纹尖端的应力强度因子与远场应力强度因子之间存在以下关系式:

$$K_{tip} = K_{app} + K \quad (8.1)$$

8.1.3 畴变区的力电氛围

畴变区外的非均匀应力场可由经典线弹性 K 场来描述。考虑 I 型加载的特例, 有:

$$\sigma_{ij} = \frac{K_{app}}{2\sqrt{r}} f_{ij}(\theta) \quad (8.2)$$

其中 $f_{ij}(\theta)$ 为 I 型裂尖场的角分布函数。

$$\begin{aligned} f_{11} &= 1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \\ f_{22} &= \cos \frac{\theta}{2} \left[1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right] \\ f_{12} &= \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \end{aligned} \quad (8.3)$$

裂纹处的电场氛围的一般情况可根据介电长椭圆解来获得, 见第 5.3.2

节的详细讨论。存在两种特例:(1)导通裂纹,这时电场为均匀,其大小和方向影响着畴变区的尺寸,却不影响畴变区的形状;(2)绝缘裂纹,这时畴变区外的电场由式(5.11)刻画,远场电场强度因子为 K_E 。

8.1.4 裂尖畴变区

本书中若不加专门说明,均假设由式(8.2)和式(5.11)所刻划的力电氛围可一直延拓到畴变区边界,即假设畴变区外的力电场不受畴变过程的影响。上述假设称为“无松弛假设”,在断裂力学的小范围屈服理论中经常采用。对后者来说,还可以按照 Irwin (1958)的方法,以无松弛假设解作为基础,利用总体应力平衡,来得到考虑松弛效应的修正解。由相变或畴变产生的应力松弛小于弹塑性断裂力学中由屈服产生的应力松弛,所以常常可以忽略 (McMeeking 与 Evans, 1982; Budiansky 等, 1983; Lambropoulos, 1986)。

取缺陷附近任意一点,其电场向量由式(5.11)给出,应力张量由式(8.2)给出。若已知该点在畴翻转前后的极化向量 \mathbf{P}_s 和 \mathbf{P}'_s ,则根据式(6.12)可得到 P_i ,根据式(6.13)可得到畴变应变 ϵ_{ij} ,对两者均需乘以由于考虑畴片结构所得的 90°畴变体积百分比 V_{90} ,见式(6.24)与式(7.55)。由上述 4 个表达式可以计算该点的畴变释放功。在无松弛假设下,将畴变释放功代入畴变判据式(7.5),即可确定静止裂纹尖端畴变区的大小和形状。

对扩展裂纹来讲,我们假设:(1)畴变区随裂纹扩展而延伸;(2)已畴变的区域不再发生二次畴变。于是,畴变区随着裂纹的扩展在其上下岸形成带状。当裂纹扩展足够长后,便得到裂纹扩展的稳态畴变带形貌,它由静止裂纹尖端畴变区的前端轮廓和自最高点向后延伸的水平线组成。只考虑体膨胀相变时,McMeeking 和 Evans(1982)证明,当裂纹扩展量达到 1 倍相变区高度时,远场应力强度因子 K_{app} 便接近稳态值。考虑体膨胀和剪切相变时,Lambropoulos (1986)的分析表明, K_{app} 随裂纹扩展迅速接近稳态值。因此,本节只计算裂纹扩展到达稳态时,畴变对表观断裂载荷的影响。

8.1.5 稳态畴变带的标度律

对稳态畴变带(steady switching strip)的断裂力学分析(Yang 与 Zhu, 1998a)渊源于结构陶瓷的相变增韧力学分析(McMeeking 与 Evans, 1982; Budiansky 等, 1983; Lambropoulos, 1986)。对平面应变情况,由环绕裂纹顶端和远场的 J 积分可得下述畴变增韧 (switch-toughening) 公式 (Budiansky 等, 1983; 杨卫, 1990; 杨卫, 1995):

$$K = \frac{Y V_{90}^{sp}}{1 - \nu^2} H \quad (8.4)$$

式中 H 为畴变区的高度。由畴变判据式(7.5)和应力场表达式(8.2)不难得到:

$$H = \frac{K_{app} - K_{sp}}{P_s E_c} \quad (8.5)$$

结合上述两式可得稳态畴变带所引致的应力强度因子的标度律(Yang 与 Zhu, 1998a)

$$K/K_{app} = - \frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c} \quad (8.6)$$

该式右方的分式表示弹性应变能与畴变能之比,对常见情况其值域在 10 左右,该组合描绘出所有材料常数对 K 的影响信息。对均匀电场的情况,式(8.6)中右端的 V_{90} 为无量纲电场度规函数,其详细表达式由 Yang 与 Zhu (1998a)给出。 V_{90} 既与测试前的极化电场有关,又与断裂韧性测试中的外加电场有关,其取值范围为百分之几。式(8.6)右端的负号表明稳态畴变带起屏蔽作用。

8.1.6 权函数

可以采用权函数的方法准确计算畴变效应 K 。权函数的方法最早由 Bueckner (1970)和 Rice (1972)提出。记权函数 h_i 为作用在极坐标 (r, θ) 处沿第 i 方向的单位点体力产生的应力强度因子。对平面构型,域内单一体力所造成的权重函数可参阅由 Tada 等 (1973)编辑的手册, h_1 和 h_2 的表达式为:

$$h_i = \frac{r^{\lambda+1}}{(1+\lambda)^2} \begin{cases} h_1 = (1-\lambda) \cos \frac{\theta}{2} + \sin \theta \sin \frac{3\theta}{2} \\ h_2 = (1+\lambda) \sin \frac{\theta}{2} - \sin \theta \cos \frac{3\theta}{2} \end{cases} \quad (8.7)$$

对平面应变情况有 $\lambda = 3 - 4\nu$; 对平面应力情况有 $\lambda = (3 - \nu)/(1 + \nu)$ 。

8.1.7 畴变域界积分

记图 8.1 中裂尖畴变区的边界为 s , 将体力层 T_i 所对应的权函数沿 s 积分可得:

$$K = \int_s T_i h_i d\Gamma \quad (8.8)$$

由于畴变应变为纯剪切应变(Hwang 等, 1995), 其球形部分 ϵ_{kk} 为零, 所以

$$T_i = n_i \sigma_{ij} = \frac{Y}{1 + \nu} \epsilon_{ij} n_j \quad (8.9)$$

其中 n_i 表示畴变区边界 s 的外法向量。结合上述两式可得:

$$K = \frac{Y}{1 + \nu} \int_{-s}^s n_j h_i d \quad (8.10)$$

8.2 面内极化

铁电材料的断裂韧性既与极化有关,亦与测试时施加的电场有关。断裂韧性测试前施加的极化电场可塑造铁电材料的畴向分布,断裂韧性测试中施加的电场可改变铁电材料在裂纹尖端处的畴变阈值。本节和下一节在面内极化的前提下,采用平面应变小范围畴变模型进行断裂韧性评估。

8.2.1 导通裂纹

实验测量表明:极化铁电陶瓷的表观断裂韧性与电畴的取向相关,具有各向异性 (Pisarenko 等, 1985; Mehta 与 Virkar, 1990; Calderon-Moreno 等, 1997; Park 等, 1998)。电畴平行于裂纹时,其断裂韧性最大;垂直于裂纹时,其断裂韧性最小。铁电陶瓷的表观断裂韧性对正负电场呈不对称性,见第 1.3.2 节引述的 Park 与 Sun(1995)的实验。本节考虑导通裂纹的特例,其裂纹边界遵循电位移连续、电势连续的边界条件,见式(4.14)。由于导通裂纹的存在并不影响电场,所以电场为均匀,其强度为 E ,与裂纹的夹角为 θ ,见 Yang 与 Zhu (1998a):

$$\begin{aligned} E_1 &= E \cos \theta \\ E_2 &= E \sin \theta \end{aligned} \quad (8.11)$$

先讨论单畴解,即假设在裂纹所激发的畴变前,全场电畴具有统一的畴指向。引入总体坐标 X_1 和 X_2 ,记电畴初始极化方向与 X_1 轴的夹角为 θ_0 。在第 8.2.2 节至第 8.2.4 节中,我们将在单畴解(mono-domain solution)的框架下导出畴变应变、畴变区形状和畴变产生的应力强度因子。单畴解既可用于极化的单晶铁电体,也可以作为基本解来构造多晶铁电陶瓷的解,见第 8.2.5 节至第 8.2.7 节。我们着重考虑稳态裂纹扩展的情况,其畴变带的几何构型见图 8.2。其解答将有助于解释铁电陶瓷断裂韧性的各向异性和对正负电场的不对称性。

8.2.2 畴变应变

对于 90°畴变,可能存在 2 个 90°的变体,即铁电畴沿逆时针或顺时针翻转,分别称为正 90°畴变和负 90°畴变,见图 8.3。极化向量沿逆时针或顺时针转 90°时,极化强度的改变 P_i 为:

$$\begin{aligned} P_1 &= 2V_{90} P_s \cos \pm \frac{3}{4} \\ P_2 &= 2V_{90} P_s \sin \pm \frac{3}{4} \end{aligned} \quad (8.12)$$

式(8.12)中的 $+\frac{3}{4}$ 和 $-\frac{3}{4}$ 分别对应于正 90° 和负 90° 畸变。对于正 90° 和负 90° 畸变, 畸变应变相同, 均为:

$$\begin{aligned} \epsilon_{ij} &= V_{90} \begin{pmatrix} \epsilon_{sp} & -\cos 2\phi & -\sin 2\phi \\ -\sin 2\phi & \epsilon_{sp} & \cos 2\phi \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (8.13)$$

图 8.2 稳态裂纹扩展的 90° 畸变带构型

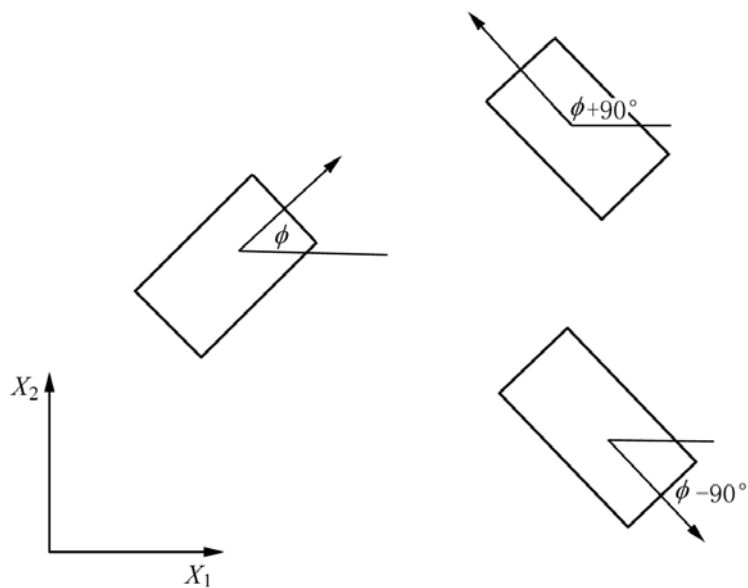


图 8.3 90° 畸变示意图

当发生 180° 畴变时, 畴变应变为零, 而极化强度向量发生 180° 的转变。

8.2.3 畴变区形状

将应力场(8.2)、电场(8.11)、极化向量改变(8.12)和畴变应变(8.13)代入畴变判据式(7.5), 可得到以极坐标 $R(\theta)$ 表示的畴变区边界为:

$$R = R_0 \sin^2 \theta \sin^2 \frac{3\theta}{2} - 2 \quad (8.14)$$

其中 R_0 度量畴变区的大小, 与外载 K_{app} 相关:

$$R_0 = \frac{K_{app}^2}{2 P_s E_c} \left[1 - \frac{E}{2 E_c} A(\theta) \right]^{-2} \quad (8.15)$$

式中无量纲函数 A 为:

$$A(\theta) = \max \begin{cases} \cos(\theta \pm 3/4) & \text{if } |\theta| < \cos^{-1}(E_c/E) \\ -\cos(\theta \pm 3/4) & \text{if } |\theta| > \cos^{-1}(E_c/E) \end{cases} \quad (8.16)$$

由式(8.14)至式(8.16)可知, 在导通裂纹的假设下, 外加电场仅影响畴变区的大小 R_0 , 不影响畴变区的形状。因此, 恒可将坐标用 R_0 规一化来绘出畴变区形貌, 见图 8.4。

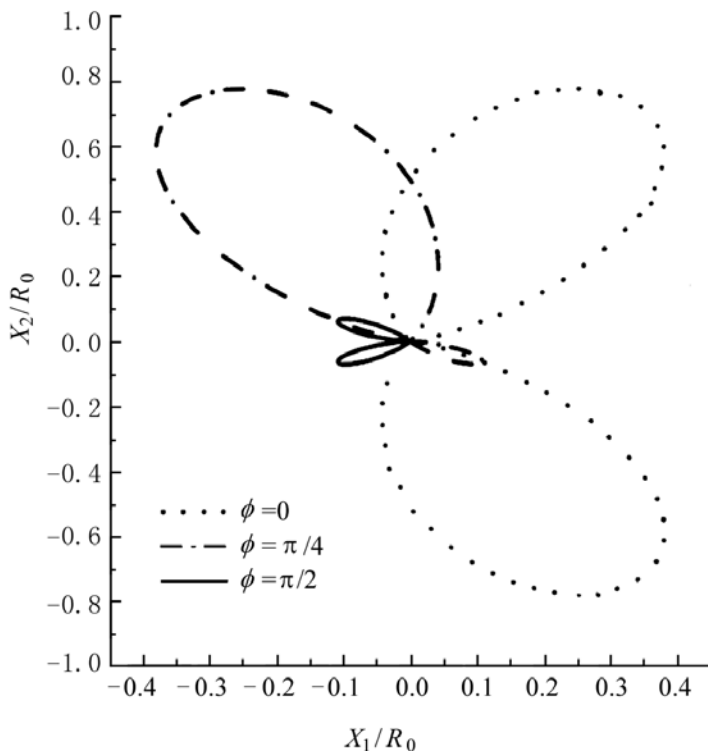


图 8.4 规一化畴变区的形状

图 8.4 分别给出 $\phi = 0, \pi/4, \pi/2$ 时的畴变区形状。在 $\phi = 0$ (即初始畴指向平行于裂纹方向)时, 畴变区最大; 在 $\phi = \pi/2$ (即初始畴指向垂直于裂纹方向)时, 畴变区最小。在 $\phi = 0$ 和 $\phi = \pi/2$ 时, 畴变区上下对称, 而其他 ϕ 角时畴变区上下不对称。

由条件 $R = 0$ 可确定上半平面(用上标“+”标记)和下半平面(用上标“-”标记)畴变区极角的范围。在后文中,这些范围中的初始角用下标“i”标记,终结角用下标“f”标记。

$$\begin{aligned} + \quad & \frac{4}{3}, \frac{2}{3}(\sqrt{+2}) \quad 0, \frac{1}{4} \\ & \frac{4}{3}, \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (8.17)$$

$$\begin{aligned} - \quad & \frac{2}{3}(2 - \sqrt{-}), 0 \quad 0, \frac{1}{4} \\ & \frac{2}{3}(2 - \sqrt{-}), 0 \quad -\sqrt{-}, \frac{2}{3}(2 - 2\sqrt{-}) \quad \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (8.18)$$

由条件 $\frac{d}{d} (R \sin \theta) = 0$ 可确定上半平面和下半平面畴变区的最大高度 H^+ 和 H^- 为:

$$H^{\pm} = R_0^2 (\sin \theta_{\max}^{\pm})^5 \quad (8.19)$$

其对应的极角 θ_{\max}^+ 和 θ_{\max}^- 分别为(朱廷, 1999):

$$\begin{aligned} \theta_{\max}^+ = \frac{2}{5}(\sqrt{+2}) \quad 0 \quad \frac{1}{2}, \quad \theta_{\max}^- = \frac{2}{5}(2 - \sqrt{-}) \quad 0 \quad \frac{3}{8} \\ \frac{2}{5}(2 - 3\sqrt{-}) \quad \frac{3}{8} \quad \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (8.20)$$

8.2.4 畴变增韧的单畴解

先考虑静止裂纹的情况。将权函数式(8.7)、畴变应变式(8.13)和描述畴变区形状的式(8.14)代入式(8.10)来计算畴变效应 $K(\theta)$, 积分后得到:

$$K(\theta) = - \frac{V_{90} Y_{sp} R_0}{2 \sqrt{2} (1 - \nu^2)} [(\theta_{\max}^+) - (\theta_{\max}^-) - (\theta_{\max}^+) + (\theta_{\max}^-)] \quad (8.21)$$

式中:

$$\begin{aligned} (\theta) = (1 - \nu) [\sin(\theta - 4\sqrt{+3}) + \sin(4\sqrt{-}) - \sin 2\theta] - \frac{3}{16} \sin(4\sqrt{-2}) \\ + \frac{5}{16} \sin(4\sqrt{-4}) - \frac{1}{16} \sin(4\sqrt{-6}) - \frac{1}{4} \sin(4\sqrt{-}) \\ + \frac{1}{4} \sin(4\sqrt{-3}) + \frac{1}{2} \sin \theta + \frac{1}{4} \sin 2\theta \end{aligned} \quad (8.22)$$

将式(8.17)和式(8.18)给出的畴变区起始角和终止角代入式(8.21), 可求得静止导通裂纹的畴变效应为:

$$K(\theta) = 0 \quad (8.23)$$

即畴变区对静止导通裂纹的表观断裂韧性无影响。

由于畴变对静止裂纹的尖端应力场无可察觉的影响,所以当外载 K_{app} 达到铁电陶瓷的本征断裂韧性 K_{Ic} 时,裂纹将起裂扩展。随着裂纹的扩展,畴变区随裂纹向前平移,最终到达图 8.2 所示的稳态。稳态扩展裂纹的畴变区分为主畴变区和畴变尾区两部分。主畴变区的极角处于畴变区起始角 θ_i 及畴变区最大高度对应的角度 θ_{max} 之间,其畴变效应 $K_{front}(\theta)$ 的计算类同于静止裂纹,区别在于将积分上限由畴变区终止角 θ_f 变为畴变区最大高度对应的极角 θ_{max} :

$$K_{front}(\theta) = - \frac{V_{90} Y_{sp} R_0}{2 \sqrt{2} (1 - \nu^2)} [\theta(\theta_{max}^+) - \theta(\theta_i^+) - \theta(\theta_{max}^-) + \theta(\theta_i^-)] \quad (8.24)$$

畴变尾区的边界分为两部分:裂纹上下表面以及畴变区的上下边界。沿裂纹上下表面积分可得:

$$K_{wake}^{(1)} = - 2 \frac{Y V_{90}^{sp}}{1 + \nu} \cos 2 \theta \quad a \quad (8.25)$$

其中 a 表示裂纹扩展量。沿畴变尾区上、下边界有 $d/R = H^{\pm} d / (\sin \theta)^{3/2}$, $m = 0$, $n = \pm 1$ 。代入式(8.21),积分后求得沿畴变尾区上、下边界的贡献为:

$$K_{wake}^{(2)\pm} = \frac{Y V_{90}^{sp} H^{\pm}}{2 \sqrt{2} (1 + \nu)} \frac{\cos(2 \theta \pm \theta / 2)}{\sin \theta} \frac{1 - \cos \theta}{1 - \nu} - 4 \tan^{-1} \frac{H^{\pm}}{a} \quad (8.26)$$

当 $a \rightarrow 0$ 时,畴变尾区对表观断裂韧性的影响为:

$$\begin{aligned} \lim_{H^{\pm}/a \rightarrow 0} K_{wake}^{(1)} + K_{wake}^{(2)+} + K_{wake}^{(2)-} \\ = \frac{V_{90} Y_{sp} R_0}{2 \sqrt{2} (1 - \nu^2)} \sin^2 \theta - 2 + \frac{1}{2} (4\nu - 3 + \cos \theta) \end{aligned} \quad (8.27)$$

将主畴变区和尾区的畴变效应贡献相加,可求得总的畴变效应为,

$$K/K_{app} = - \frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c} \frac{F(\theta)}{2 - (2 E' / E_c) A(\theta)} \quad (8.28)$$

从式(8.28)可见,畴变效应与 K_{app} 线性相关,并取决于无量纲材料常数组合 $V_{90} Y_{sp}^2 / [(1 - \nu^2) P_s E_c]$ 和单畴体的无量纲电场度规函数 $F(\theta)$ 。后者仅取决于初始电畴的方向 θ ,且可写出显式为:

$$F(\theta) = \begin{cases} \frac{5}{32} \sin \frac{\theta}{5} \cos \frac{12\theta}{5} + 2 \sin \frac{2\theta}{5} \cos \frac{4\theta}{5}, & 0 \leq \theta < \frac{3\pi}{8} \\ \frac{5}{32} \left[2 \sin \frac{\theta}{5} \cos \frac{2\theta - 4\theta}{5} + \sin \frac{2\theta}{5} \cos \frac{-12\theta}{5} \right], & \frac{3\pi}{8} \leq \theta < \frac{\pi}{2} \end{cases} \quad (8.29)$$

$F(\theta)$ 与 θ 的关系如图 8.5 所示。 $F(\theta)$ 大于零, 这表明应力诱导畴具有屏蔽效应。从 $\theta = 0$ 到 $\theta = \pi/2$, $F(\theta)$ 呈单调递减函数。在平行于裂纹的畴方向出现最大值 $F(0) = \frac{5}{32} \sin \frac{\pi}{5} + 2 \sin \frac{2\pi}{5} = 0.1238$, 因为裂纹应力场易于将一个“躺倒”的畴转立起来。在垂直于裂纹的畴方向出现最小值 $F(\pi/2) = \frac{5}{32} 2 \sin \frac{\pi}{5} - \sin \frac{2\pi}{5} = 0.0112$, 因为裂纹应力场难于将一个“直立”的畴转至躺倒位置。

图 8.5 单畴体的无量纲电场度规函数随 θ 角的变化

8.2.5 多畴体的畴变增韧公式

下面讨论多畴铁电体。记 $f(\theta)$ 为畴取向的规一化分布函数, 该函数与极化有关。假设在极化前, 畴取向为均匀, 即 $f_0(\theta) = 1/2$ 。畴取向的规一化分布函数在强度为 E_0 、指向为 θ_0 的极化电场下, 变为 $f(\theta - \theta_0, E_0/E_c)$, 其具体表达式见 Yang 与 Zhu (1998a)。可利用 Reuss 平均(Hill, 1963)从单畴解构造多畴解。考虑一个由多畴聚集体组成的连续介质构元, 其尺寸远小于宏观尺度, 但远大于畴尺寸。Reuss 平均假定该构元中的诸畴受到同样的宏观应力和电场(Hwang 等, 1995)。对不同的构元以及构元中不同的畴, 均可用应力场(8.2)和电场(8.11)来描述。每个畴是否发生畴变与其特定取向有关。由式(8.13), 该构元中的诸畴由于取向差异而产生不同的畴变应变。Reuss 平均假设该构元可容纳不同的畴变应变, 不产生明显的局部交互作用。于是, 整体的畴变增韧效果相当于每一构元中所有畴的贡献之和, 再将诸构元贡献

在一个畴变区中进行积分。因为在裂尖应力场激发畴变前,多畴铁电体中的畴分布点点相同,所以可以改变积分次序,先对畴变区进行面积积分,再对畴取向进行取向积分。对位于 θ 和 $\theta + d$ 之间的畴取向,在畴变区进行面积积分给出应力强度因子增量为 $K(\theta) f(\theta - \theta_0, E_0/E_c) d$, 其中 $K(\theta)$ 为第 8.2.4 节中得到的单畴解。对所有畴取向的积分导致:

$$K = - \frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c} (E/E_c, E_0/E_c, \theta_0) K_{app} \quad (8.30)$$

注意上式与式(8.6)具有相同的形式。这一分析表明:在 Reuss 近似下,电场度规函数 χ 可确定为:

$$\chi(E/E_c, E_0/E_c, \theta_0) = \frac{F(\theta_0)}{2 - 2(E/E_c) A(\theta_0)} f(\theta - \theta_0, E_0/E_c) d \quad (8.31)$$

将式(8.30)代入式(8.1)可得近尖端应力强度因子 K_{tip} 。在裂纹扩展时, K_{tip} 应保持为材料本征断裂韧性(intrinsic fracture toughness, 即排除任何畴变因素的材料断裂韧性) $K_{intrinsic}$ 。于是,定常裂纹扩展的表观断裂阻力 K_{ss} 为:

$$K_{ss} = K_{intrinsic} \sqrt{1 - \frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c}} \quad (8.32)$$

在式(8.32)中,无量纲参数 $\frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c}$ 表征了材料参数对增韧的影响,而 $\frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c} E_0$ 表征了电场对增韧的影响。当 $\frac{V_{90} Y_{sp}^2}{(1 - \nu^2) P_s E_c} E_0 > 1$ 时,裂纹无法进行扩展。

8.2.6 增韧各向异性

下面通过计算无量纲电场度规函数 χ 来展示本理论的 2 项应用。首先考虑在一定程度上极化的铁电陶瓷,对其进行单纯的断裂韧性测试。 χ 的公式(8.31)简化为:

$$\chi = (E_0/E_c, \theta_0) = \frac{1}{2} \int_{\theta_0}^{\theta_0 + \pi} [F(\theta + \theta_0) + F(\theta - \theta_0)] f(\theta, E_0/E_c) d\theta \quad (8.33)$$

当极化场强 $E_0 < 2E_c$ 时,极化时无法产生大范围 90° 畴变。在这一条件下,极化并不影响断裂韧性,无量纲电场度规函数 χ 的值为:

$$\chi = \frac{1}{2} \int_{\theta_0}^{\theta_0 + \pi} F(\theta) d\theta = \frac{25}{384} \left[6 \sin \frac{2}{5} - \sin \frac{2}{5} \right] = 0.0338 \quad (8.34)$$

当极化场强 $E_0 > 2E_c$ 时,极化造成大范围 90° 畴变。 χ 的值变为

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4} \int_{\theta_0}^{\theta_0 + \pi/4} + \int_{\theta_0 + \pi/4}^{\theta_0 + 3\pi/4} + \int_{\theta_0 + 3\pi/4}^{\theta_0 + \pi} [F(\theta + \theta_0) + F(\theta - \theta_0)] d\theta \quad \text{若 } 2E_c < E_0 < 2E_c \\ &= \frac{1}{4} \int_{\theta_0}^{\theta_0 + \pi/4} + 2 \int_{\theta_0 + \pi/4}^{\theta_0 + 3\pi/4} + \int_{\theta_0 + 3\pi/4}^{\theta_0 + \pi} [F(\theta + \theta_0) + F(\theta - \theta_0)] d\theta \quad \text{若 } E_0 > 2E_c \end{aligned} \quad (8.35)$$

式中 $\theta_0 = \pi/4 + \sin^{-1}(2E_0/E_c)$ 。对 45° 极化的特例, 无论极化强度为何, θ_0 值都由式(8.34)给出。

图 8.6 绘出了在 $\theta_0 = 0, \pi/4, \pi/2$ 时, 无量纲电场度规函数 $F(\theta)$ 随极化强度 E_0/E_c 的变化。当 $E_0 \leq 2E_c$ 时, 三条曲线均为 $F(\theta) = 0.0338$ 的水平线。当 $E_0 > 2E_c$ 时, 三条曲线分开。随着极化强度增加, 垂直于极化方向的断裂阻力下降, 平行于极化方向的断裂阻力上升, 而与极化方向成 45° 的断裂阻力不变。关于断裂韧性各向异性的这一预测与现有的所有实验数据定性相符 (Yamamoto 等, 1983; Okazaki, 1984; Pisarenko 等, 1985; Virkar 与 Matsumoto, 1986; Mehta 与 Virkar, 1990; Virkar 等, 1991; Tobin 与 Pak, 1993; Singh 与 Wang, 1995; Lynch 等, 1995a, b)。

图 8.6 无量纲电场度规函数随极化强度的变化

8.2.7 正负电场对完全极化铁电材料断裂韧性的非对称影响

对完全极化的铁电材料, 铁电畴指向均匀分布在 θ_0 周围 $\pm 45^\circ$ 的方位上。对力电联合加载的情况, $F(\theta)$ 的公式(8.31)简化为:

$$F(\theta) = (E/E_c, \theta, \theta_0) = \frac{2}{\theta_0^{3/4}} \frac{\theta^{3/4}}{2 - 2(E/E_c)A(\theta - \theta_0)} \quad (8.36)$$

考察极化方向垂直于裂纹的特例, 这时有 $\theta_0 = \pi/2$ 。当 $\theta = \pi/2$ 时, 外加电场为正电场; 当 $\theta = -\pi/2$ 时, 外加电场为负电场。对正电场加载的情况, 式(8.36)简化为:

$$(E/E_c, \pi/4, \pi/4) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/4} \frac{F(\pi/2 - \theta) d}{2 + 2(E/E_c) \cos(\theta + \pi/4)} \quad (8.37)$$

图 8.7 中 A⁺ 段绘出了式(8.37)所描述的 $\Omega \sim E/E_c$ 曲线。当外加正电场的强度增加时, 断裂韧性持续下降。这与 Tobin 与 Pak (1993)和 Park 与 Sun (1995) 在正电场下的测试结果相同。

对负电场加载的情况, 还有可能发生 180° 畴变。当负电场的幅值位于 $0 < E < E_c$ 时, 式(8.36)简化为:

$$(E/E_c, \pi/4, -\pi/4) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/4} \frac{F(\pi/2 - \theta) d}{2 - 2(E/E_c) \cos(\theta - \pi/4)} \quad (8.38)$$

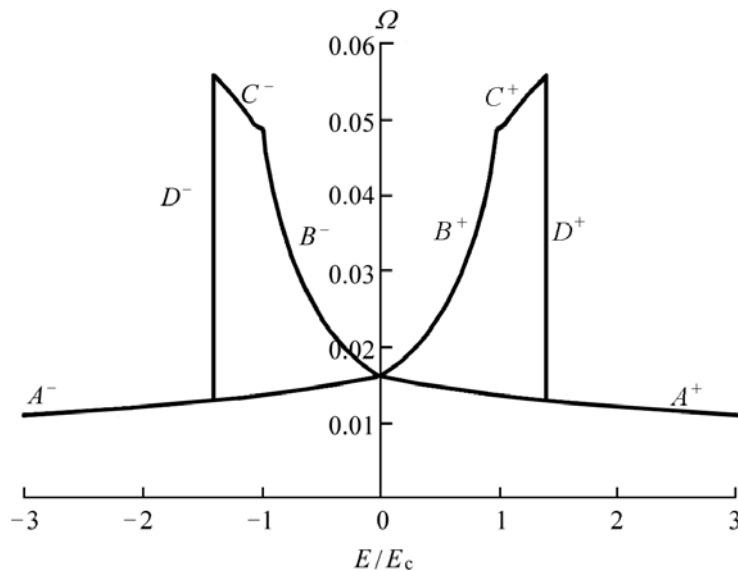


图 8.7 完全极化的铁电材料的无量纲电场度规函数随外加电场的变化

图 8.7 中 B⁻ 段绘出了式(8.38)所描述的 $\Omega \sim E/E_c$ 曲线。该段曲线表明: 断裂韧性随着负电场的施加而上升, 于是正负电场对断裂韧性的影响并非对称。这一预测与 Tobin 与 Pak (1993)和 Park 与 Sun (1995) 在负电场下的测试结果相同。当负电场的幅值位于 $E_c < E < 2E_c$ 时, 在应力辅助的 90° 畴变发生前还可能出现部分的 180° 畴变。于是, 式(8.38) 应换为:

$$(E/E_c, \pi/4, -\pi/4) = \frac{4}{\pi} \int_0^{\pi - \theta_{180}} \frac{F(\pi/2 - \theta) d}{2 + 2(E/E_c) \cos(\theta + \pi/4)} + \frac{4}{\pi} \int_{\pi - \theta_{180}}^{\pi/4} \frac{F(\pi/2 - \theta) d}{2 - 2(E/E_c) \cos(\theta - \pi/4)} \quad (8.39)$$

式中 $\theta_{180} = \pi - \cos^{-1}(E_c/E)$ 。式(8.39)所预测的 $\Omega \sim E/E_c$ 曲线见图 8.7 中的 C⁻ 段。当负电场增强时, Ω 函数持续上升。当负电场超过 $2E_c$ 时, 在应力辅助的 90° 畴变前就已经完成了 180° 畴变, 因此相当于正电场作用下的情况。在 $E = 2E_c$, Ω 值沿图 8.7 中的垂直线 D⁻ 跌落。跌落后, 断裂韧性随负电场

的加强徐徐下降,如图 8.7 中左下方的 A^- 段。

进而考虑循环电场下材料断裂韧性的变化。在对 180° 畴变的可能性进行详细考虑后,可绘出图 8.7 所示的蝶状增韧曲线。其中诸曲线段 A^+ , B^+ , C^+ , D^+ 是曲线段 A^- , B^- , C^- , D^- 的镜像反射。

8.3 电场透越率的影响

对非导通裂纹的情况,电场在裂纹尖端形成集中,畴变区的尺寸与形状都受到不均匀电场的影响。由第 1.3 节,非均匀电场对断裂韧性有着复杂的影响,断裂韧性的变化还对缺陷的边界条件十分敏感。本节在小范围畴变模型下,采用介电椭圆模型(Zhu 与 Yang, 1997-1998)来研究材料参数、裂纹形状参数和电场对铁电陶瓷表观断裂韧性的影响。

8.3.1 介电椭圆的两项渐近解

考虑第 4.3.5 节和第 5.3.2 节描述的介电椭圆缺陷。在垂直于椭圆长轴的外加电场 E 作用下,其电场由第 5.3.2 节中介绍的 Knops-McMeeking 解(Knop, 1963; McMeeking, 1989)给出。令极坐标的原点位于缺陷的右端, r 和 θ 分别表示极径和极角,可写出介电椭圆缺陷顶端的 2 项渐近解(Zhu 与 Yang, 1997-1998)

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{1}{1 + \frac{E_0}{E}} \frac{E_0}{E} \frac{a}{2r} \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}} + \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{E}} \quad (8.40)$$

式(8.40)中的第 1 项代表由电场强度因子 $K_E = E_0 \frac{a}{2r} \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{\cos \frac{\theta}{2}}$ 控制的奇异电场,第 2 项反映均匀电场的效应。式中无量纲参数 $\frac{E_0}{E}$ 为电场透越率,由式(4.19)定义。两项电场的相对贡献由 $\frac{E_0}{E}$ 的大小所控制。当 $\frac{E_0}{E} \gg 1$ 时,在畴变区边界附近第 1 项奇异电场占优,对应于绝缘裂纹解;当 $\frac{E_0}{E} \ll 1$ 时,在畴变区边界附近第 2 项均匀电场占优,对应于上一节的导通裂纹解。当 $\frac{E_0}{E}$ 取有限值时,两项电场的影响都应考虑。

8.3.2 畴变区形状

仍考虑单畴解,设铁电畴与 X_1 轴的夹角为 θ 。将电场表达式(8.40)、应力场表达式(8.2)、极化强度的变化式(8.12)和畴变应变表达式(8.13)式代入畴变判据式(7.5),可得到以极径 R 和极角 θ 表示的畴变区边界的关系式:

$$R = R(\theta; \frac{E_0}{E}, \dots) \quad (8.41)$$

其中,畴变区的大小由 $= \frac{V_{90}}{8} \frac{K_{app-sp}^2}{P_s E_c}$ 来度量。无量纲函数 $(; ,)$ 表征畴变区的形状,可以显式写为:

$$(; ,) = \frac{\frac{2}{1+} \sin \pm \frac{3}{4} - \frac{1}{2} + \sin \sin - 2 + \frac{3}{2}}{1 - \frac{E}{2 E_c} \frac{1}{1+} \sin \pm \frac{3}{4}} \quad (8.42)$$

其中,无量纲参数 表示非均匀电场和非均匀应力场的相对比值:

$$= \frac{K_E P_s}{K_{app-sp}} \quad (8.43)$$

式(8.42)中 $+\frac{3}{4}$ 和 $-\frac{3}{4}$ 分别对应于图 8.3 所示的正 90°和负 90°畴变。从式(8.42)中可以看出电场对畴变区的影响,分子代表奇异电场和奇异应力场的效应,分母表示均匀电场的影响。因为分母与 角无关,所以均匀电场只改变畴变区的大小,不改变畴变区的形状。分子中的第 1 项表示奇异电场的效应,与 角相关,所以改变奇异电场时,畴变区的大小和形状均发生变化。均匀电场和奇异电场对畴变区的影响由无量纲参数 度量。例如,当 取 10^3 时,分子中的第 1 项可以忽略,均匀电场对畴变区的形貌起主导作用,见图 8.8(a)。随着电场的改变,畴变区只改变大小而不改变形状。正电场使畴变区尺寸减小,负电场使畴变区尺寸增加。当 取 10^{-3} 时,式(8.42)的分母近似为 1,奇异电场对畴变区的影响占优,见图 8.8(b)。随着电场的改变,畴

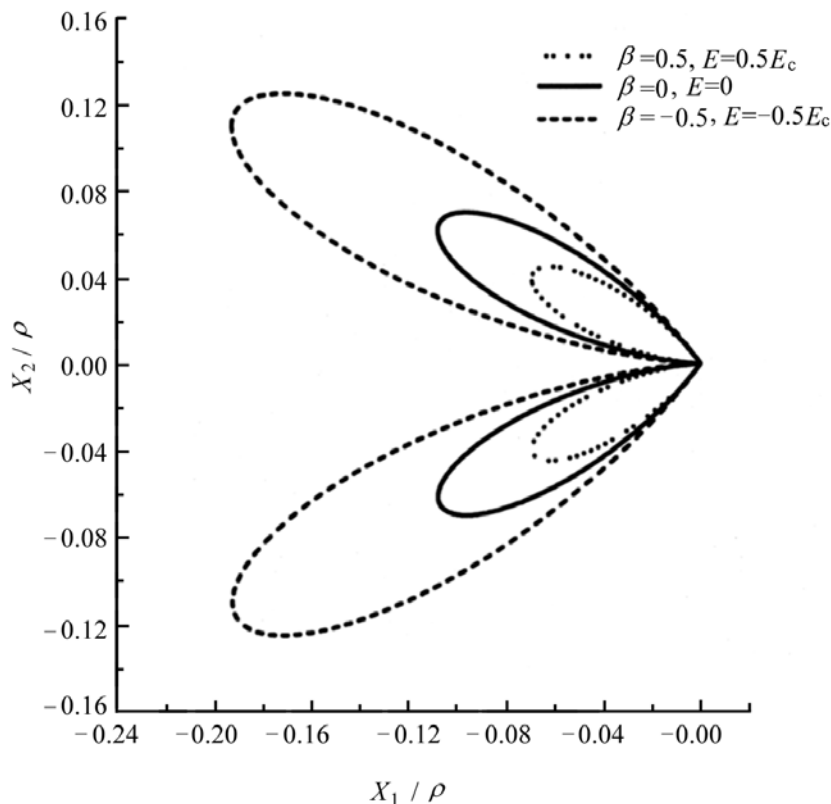


图 8.8(a) 单畴铁电陶瓷畴变区几何形状($= / 2, = 10^3$)

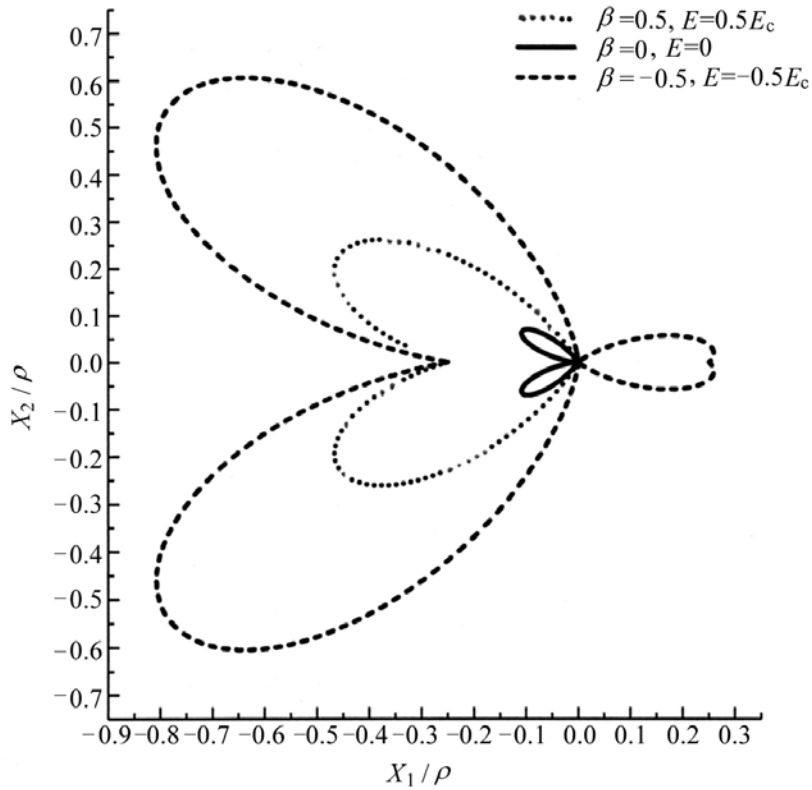


图 8.8(b) 单畴铁电陶瓷畴变区几何形状($\nu = 1/2, \epsilon = 10^{-3}$)

变区的形状和大小均发生变化,且正、负电场均使畴变区增大。

在计算表观断裂韧性的变化时,需要确定与畴变区几何形状相关的 4 个角度。由 $R = 0$ 确定上半平面和下半平面畴变区起始角 θ_i^+ 和 θ_i^- ;由条件 $\frac{d}{d\theta}(R\sin\theta) = 0$ 确定上半平面和下半平面畴变区达到最大高度时对应的角度 θ_{max}^+ 和 θ_{max}^- 。

8.3.3 近尖端应力强度因子

将描述畴变区几何形状的式(8.41)代入式(8.10),积分后可得(Zhu 与 Yang,1997-1998):

$$K(\theta) = \frac{YV_{90} \nu_{sp}^2}{8(1-\nu^2)P_s E_c} \frac{U(\theta) + D(\theta)}{(\theta)} K_{app} \tag{8.44}$$

其中

$$(\theta) = 1 - \frac{E}{2E_c} \frac{1}{1+\nu} \sin\theta \pm \frac{3}{4} \tag{8.45}$$

$$U(\theta) = \sin\theta \sin\theta - 2 + \frac{3}{2} \sin\theta - 2 + \frac{3}{2} (\cos\theta + 4\nu - 3) \Big|_{\theta_{max}^-}^{\theta_{max}^+} - [(\theta_{max}^+) - (\theta_i^+) - (\theta_{max}^-) + (\theta_i^-)] \tag{8.46}$$

$$D(\theta) = \frac{2}{1+\nu} \sin\theta \pm \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \sin\theta - 2 + \frac{3}{2} (\cos\theta + 4\nu - 3) \Big|_{\theta_{max}^-}^{\theta_{max}^+}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{2}(4\nu - 3)\cos \pm \frac{3}{4} + 3 - + \frac{3}{8}\cos \pm \frac{3}{4} + 3 - 2 \\
 & - \frac{1}{16}\cos \pm \frac{3}{4} + 3 - 4 \quad \begin{matrix} + \\ \max \end{matrix} \begin{matrix} \backslash \\ / \\ - \\ + \\ - \\ \max \end{matrix} \\
 & \text{)]} \quad (8.47)
 \end{aligned}$$

无量纲函数 $()$ 、 $D()$ 和 $U()$ 分别表示均匀电场、奇异电场和应力场对 $K()$ 的影响。

以上述单畴解为基础, 可通过 Reuss 模型来计算铁电陶瓷的表观断裂韧性随外电场的变化。仿第 8.2.5 节的推导, 可得:

$$K = K() f() d \quad (8.48)$$

在裂纹扩展时, 仍假设 K_{tip} 保持为材料本征断裂韧性 $K_{intrinsic}$ 。于是, 对于完全极化的铁电陶瓷, 定常裂纹扩展的表观断裂阻力 K_{ss} 为:

$$\frac{K_{ss}}{K_{intrinsic}} = \frac{1 - \frac{V_{90} Y_{sp} K_E}{4^2 (1 - \nu^2) K_c K_{intrinsic}^{3/4}} \frac{D()}{()} d}{1 + \frac{V_{90} Y_{sp}^2}{4^2 (1 - \nu^2) P_s E_c^{3/4}} \frac{D()}{()} d} \quad (8.49)$$

计算表观断裂韧性 K_{ss} 时, 采取表 8.1 中的材料常数, 裂纹长度假设为 2 mm, 伴随畴变的自发应变 $V_{90, sp}$ 取 0.003。考虑到满足小范围畴变的条件, 电场范围取 $-0.5 E_c$ 到 $+0.5 E_c$ 。

表 8.1 数值计算中的材料常数 (Zhu 与 Yang, 1997-1998)

自发极化强度	$P_s = 0.30 \text{ C/m}^2$
矫顽场	$E_c = 0.36 \text{ MV/m}$
杨氏模量	$Y = 80 \text{ GPa}$
泊松比	$\nu = 1/3$
本征断裂韧性	$K_{intrinsic} = 0.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}$

8.3.4 缺陷的边界条件敏感性

式(8.49)预测的断裂韧性对缺陷边界条件, 尤其是电场透越率, 非常敏感。为阐明这一点, 考虑导通裂纹和绝缘裂纹两种极端情况。

(1) 导通裂纹。此时, 作为缺陷导电性度量的无量纲参数, 均匀电场对畴变的影响起主导作用。计算结果与第 8.2 节相同, 屏蔽比 $K_{ss}/K_{intrinsic}$ 随着正电场的增加而单调递减, 随着负电场的增加而单调递增。从而表明: 正

电场促进裂纹扩展,负电场阻止裂纹扩展,与 Park 和 Sun(1995)的实验量测结果相同。

(2) 绝缘裂纹。此时,作为缺陷导电性度量的无量纲参数 $\kappa = 0$,式(8.44)和式(8.49)中的 $\kappa = 1$,奇异电场的影响将起主导作用。与均匀电场的效应相反,绝缘裂纹的屏蔽比 $K_{ss}/K_{intrinsic}$ 随着正电场的增加而单调增加,随着负电场的增加而单调递减。从而表明正电场阻止裂纹扩展,负电场促进裂纹扩展。与 Singh 和 Wang(1995), Wang 和 Singh (1997)的测量结果相同。

没有缺陷是完全绝缘的。因此应该兼顾均匀电场和奇异电场的效应。从式(8.49)可见,无量纲参数 $\frac{V_{90} Y_{sp} K_E}{(1 - \nu^2) E_c K_{intrinsic}}$ 反映了奇异电场的贡献, E/E_c (隐含在 κ 的表达式中)代表均匀电场的影响。它们之间的相对效应取决于无量纲参数 κ 。图 8.9 给出 κ 取不同值时 K_{ss} 的变化曲线。随着无量纲参数 κ 的减小,均匀电场的效应减弱,奇异电场的效应增强。

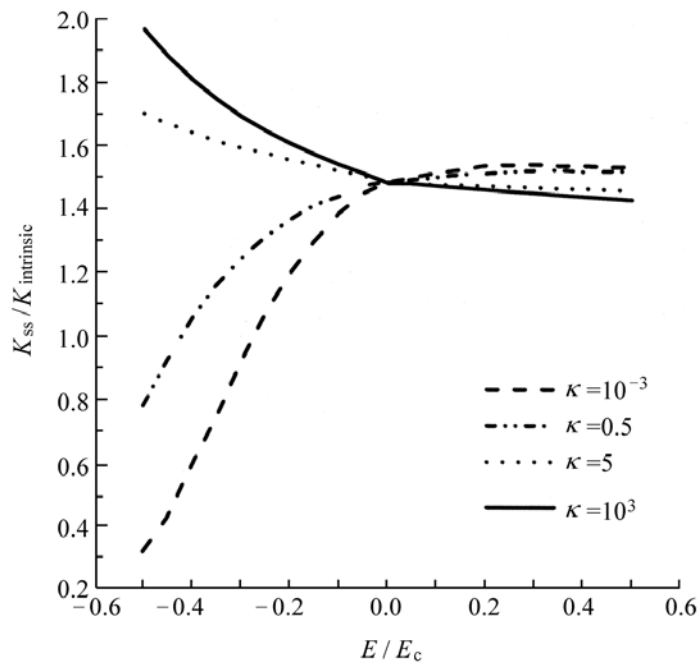


图 8.9 κ 取不同值时完全极化铁电陶瓷表观断裂韧性的变化

以上分析结果表明,均匀电场使表观断裂韧性呈不对称单调变化的趋势,正电场减韧,负电场增韧;奇异电场的效应却与之相反,正电场增韧,负电场减韧。因此,电场对表观断裂韧性的影响与电场透越率 κ 相关,即缺陷几何以及材料介电常数可以显著改变电场对表观断裂韧性的影响。在不同的实验条件下,电场将对铁电陶瓷的表观韧性产生不同的影响。

若能定量地预测电场对断裂韧性的影响,便可将这一关系应用于铁电致动器的设计和实际运作之中。例如,可通过合理的极化来提高铁电材料在所需承载方向的断裂韧性,也可以在铁电致动器的实际运作时通过施加负向电场来提升其断裂韧性。上述认识对于发挥铁电致动器的潜力与效率,对提高

其可靠性都十分重要。

8.4 离面极化

8.4.1 离面极化下的畴变应变

现转而讨论离面极化的情况。为简单起见,仅讨论绝缘裂纹。裂纹的出现导致了裂纹附近的面内奇异应力场(8.2)和面内奇异电场(5.11)。它们导致在裂纹尖端处的 90° 畴变。90° 畴变将原指向离面方向的极化向量转到某一面内方向,不妨记其与裂纹的夹角为 θ , 见图 8.10。所引起的畴变应变的面内分量为

$$\epsilon_{ij} = V_{90} \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin \theta \cos \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} P_s \quad (8.50)$$

在上述 90° 畴变下,极化向量改变的面内分量为:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \end{pmatrix} = V_{90} P_s \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} \quad (8.51)$$

图 8.10 离面极化后由裂尖应力场和电场引起的 90° 畴变

8.4.2 倒畴方向与最大畴变释放功

将式(8.2), 式(5.11), 式(8.50)和式(8.51)代入畴变判据式(7.5)的

左端,可得

$$P_i = \frac{K_{app} V_{90-sp}}{2r} \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{3\theta}{2} - 2 \cos \frac{\theta}{2} + \sin \frac{\theta}{2} \right] \quad (8.52)$$

式中 θ 度量电场与应力场的相对强度,见式(8.43)。

假定畴变的发生在于最大程度地释放力电混合功。将式(8.52)取极大值可获得确定畴变方向 θ 的方程:

$$\sin \theta \cos \frac{\theta}{2} - \frac{3}{2} + \cos \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad (8.53)$$

8.4.3 畴变区形状

仍采用“无松弛”假设,令畴变的最大释放功等于畴变发生的阈值 $2E_c P_s$, 可得到畴变区形貌 $R(\theta)$:

$$R = R_0 \left[\cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \right) \sin \frac{\theta}{2} - \frac{3}{2} + \sin \frac{\theta}{2} - \frac{1}{2} \right] \quad (8.54)$$

畴变区的尺度由 R_0 给出,其表达式见式(8.15)。

8.4.4 静止裂纹解

考虑一根静止裂纹,其畴变区 s 的形貌由式(8.54)给出。如图8.11所示,考察在畴变区内夹角从 θ 到 $\theta + d\theta$ 的一个微扇形。图中显示了1条逆时针转向的围道 $d\Gamma$,由两条射线和一段沿 $R(\theta)$ 的弧元组成。由于 $d\theta$ 为无穷小,该微扇形内的畴变应变可近似为常值 $\epsilon_{ij}(\theta)$ 。于是可将 McMeeking 与 Evans(1982)方法应用于微扇形 $d\Gamma$ 。该微扇形内的畴变所引起的应力强度因子为:

$$dK(\theta) = \frac{2\mu}{2(\nu+1)} \epsilon_{ij}(\theta) \frac{n_j}{r} R(\theta) d\Gamma \quad (8.55)$$

由于畴变区对称于裂纹延长线,由畴变区 s 产生的应力强度因子总值为

$$K = 2 \int_0^{\theta} dK(\theta) \quad (8.56)$$

将式(8.55)代入式(8.56)导致2项贡献。一是来自沿诸射线积分的贡献,其结果为:

$$K^{(1)} = \frac{8\mu V_{90-sp}}{2(\nu+1)^0} \int_0^{\theta} \epsilon_{ij}(\theta) d\theta \left\{ R(\theta) \frac{n_j}{r} \right\} \quad (8.57)$$

二是来自沿畴变区边界积分的贡献,其结果为:

$$K^{(2)} = \frac{4\mu V_{90-sp}}{2(\nu+1)^0} g(\theta) d(\theta) \quad (8.58)$$

图 8 .11 静止裂纹畸变引致应力强度因子的计算

式中

$$g(\alpha) = R \cos(\alpha - \beta) + 2 \frac{d}{d} R \sin(\alpha - \beta) \cos \frac{\beta}{2} - \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \cos^2 \frac{\beta}{2} + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha \sin^2 \frac{\beta}{2} \quad (8.59)$$

式中 β 与 R 分别由式(8.53)与式(8.54)给出。总应力强度因子 K 为 $K^{(1)}$ 和 $K^{(2)}$ 之和。

8.4.5 稳态扩展裂纹解

现讨论随裂纹扩展而产生的畸变。运动中的裂纹激发裂尖处不断发生畸变,沿裂纹上下两岸生成畸变尾区,为铁电陶瓷的增韧提供了能量耗散,参见 Yang 与 Zhu (1998a)。尾区的高度由静止裂纹解的畸变区最大高度给:

$$H = R(\alpha) \sin \alpha \quad (8.60)$$

式中 α 为畸变尾区的初始角度,参见图 8.12。该角度由下式给出:

$$2 \sin \alpha \frac{dR(\alpha)^{1/2}}{d\alpha} + \cos \alpha R(\alpha)^{1/2} = 0 \quad (8.61)$$

如图 8.12 所示,可由分析各个无穷小高度 dy 的水平畸变带引致的应力强度因子来计算稳态扩展裂纹由于两岸畸变带造成的影响。考察畸变尾区中 1 条高度从 y 到 $y + dy$ 的畸变带。图 8.12 示意性地绘出了 1 条逆时针的围道 $d(y)$,它由 2 条水平线和畸变边界 $R(\alpha)$ 上的一段微弧组成。该微水平带内的畸变应变可近似视为常值 $\epsilon_{ij}(y)$,并可对其应用 McMeeking-Evans (1982) 的方法。忽略二次畸变,由于该微水平带内的畸变所引起的应力强度因子为:

图 8.12 稳态扩展裂纹畸变引致应力强度因子的计算

$$dK(y) = \frac{2\mu}{2(\lambda + 1)} \frac{n_i}{r} d(y) \quad (8.62)$$

由于畸变区 s 对称于裂纹延长线, 由其产生的应力强度因子总值为

$$K = 2 \int_{y=0}^{y=H} dK(y) \quad (8.63)$$

将式(8.62)代入式(8.63) 导致 2 项贡献。一是来自诸水平线积分的贡献, 其结果为:

$$K^{(1)} = \frac{-8\mu V_{90_sp}}{2(\lambda + 1)} \int_0^{\pi} \sin \theta \cos \theta d \quad R \cos \frac{\theta}{2} (\lambda - \cos \theta) + \sin \theta d \quad R \sin \frac{\theta}{2} (\lambda - \cos \theta) \quad (8.64)$$

其中 θ , R 和 d 分别由式(8.53)、式(8.54)和式(8.61)给出。二是来自畸变区前缘轮廓的贡献, 其值为:

$$K^{(2)} = \frac{4\mu V_{90_sp}}{2(\lambda + 1)} \int_0^{\pi} g(\theta) d \quad (8.65)$$

式中 $g(\theta)$ 仍由式(8.59)给出。总应力强度因子 K 为 $K^{(1)}$ 和 $K^{(2)}$ 之和。

8.4.6 电场加载解

本小节讨论纯电加载的情况。此时式(8.53)和式(8.54)中与因子 θ 无关的项均可忽略。在畸变功最大化的前提下, 转向后的畸角 θ 可定出为

$$= \frac{+}{2} \quad (8.66)$$

于是, 畴变区的形状为圆, 其半径为:

$$R = \frac{K_E^2}{8 E_c^2} \quad (8.67)$$

对静止裂纹的情况, 可借助上述圆形畴变区几何来简化 $K^{(1)}$ 与 $K^{(2)}$ 的表达式(8.57)、式(8.58)和式(8.59)。综合上述结果可得:

$$K = \frac{2 \mu V_{90\text{ sp}} K_E}{15 E_c} \frac{23 - 5 \wedge}{\wedge + 1} \quad (8.68)$$

由上式可见, 畴变使静止裂纹尖端的应力强度因子增加, 从而降低了铁电体的起裂阻力。

下面转而讨论稳态扩展裂纹。将式(8.66)与式(8.67)代入式(8.60)和式(8.61)可得:

$$H = \frac{K_E^2}{8 E_c^2}, \quad = \frac{1}{2} \quad (8.69)$$

因此, 畴变区的形貌为由垂直半圆和高度为 $\frac{K_E^2}{8 E_c^2}$ 的水平线组成的圆头带。

将式(8.66)、式(8.67)与式(8.69)代入式(8.64)和式(8.65)并积分, 可得 $K^{(1)}$ 与 $K^{(2)}$ 的简化表达式。总应力强度因子 K 为:

$$K = - \frac{2}{15} \frac{2 \mu V_{90\text{ sp}} K_E}{E_c} \frac{5 \wedge - 4}{\wedge + 1} \quad (8.70)$$

与静止裂纹的情况相反, 稳态扩展尾区造成的应力强度因子为负值。对电场下稳态扩展的裂纹而言, 随裂纹行进而在其上下方激发的畴变带使铁电陶瓷增韧。

8.4.7 力场加载解

下面讨论纯力加载的情况。令式(8.53)中的因子 β 为零, 可得转向畴角的下述表达式

$$= \frac{3 + \text{sgn}(\beta)}{4} \quad (8.71)$$

当横跨裂纹延长线时, β 值从 $\pi/4$ 跳到 $-\pi/4$ 。由式(8.54), 可得畴变区形貌为:

$$R = R_0 \cos \frac{\alpha}{2} \left[1 + \left| \sin \frac{\alpha}{2} \right| \right] \quad (8.72)$$

对静止裂纹的情况, 可由式(8.57)通过分部积分以及较繁的运算来获得 $K^{(1)}$ 的表达式。将式(8.71)与式(8.72)代入表达式(8.58)和式(8.59), 并经过较长的运算, 可得关于 $K^{(2)}$ 的一个简化的表达式。综合上述结果可得:

$$K = \frac{8\mu V_{90\text{ sp}} R_0 3^{-\lambda}}{5 \cdot 2 \cdot 1 + \lambda} = \frac{Y V_{90\text{ sp}}^2 K_{\text{app}}}{5 E_c P_s} \frac{\sqrt{1 - \lambda^2}}{1 + \lambda} \begin{matrix} \text{plane strain} \\ \text{plane stress} \end{matrix} \quad (8.73)$$

由上述表达式可得 2 条结论:(1) K 的值恒为正,表明由静止裂纹所激发的畴变降低铁电材料的起裂阻力。(2) 如前所述,无量纲常数 $Y V_{90\text{ sp}}^2 / [(1 - \lambda^2) E_c P_s]$ 代表弹性应变能与畴变能阈值之比,其值在 5 到 20 之间,见 Yang 与 Zhu (1998a),因此静止裂纹将使裂纹尖端的应力强度因子从 K_{app} 上升 10% 到 40%。

下面讨论定常扩展裂纹。对离面极化的试件,将式(8.72)代入式(8.60)可得畴变尾区的高度,其结果为:

$$H = R_0 \cos^2 \frac{\alpha}{2} \frac{1 + \sin \frac{\alpha}{2}}{2} \sin \alpha \quad (8.74)$$

式中畴变初始角 α 可由式(8.61) 确定为:

$$3 \sin 2\alpha + 4 \cos \frac{3\alpha}{2} = 0 \quad (8.75)$$

数值计算表明 $\alpha = 74.84^\circ$, $H = 1.5735 R_0$ 。将式(8.71)和式(8.72)代入式(8.64)并积分,可得由诸微条带畴变区的水平段对应应力强度因子的贡献为:

$$K^{(1)} = \frac{\mu V_{90\text{ sp}} R_0}{2 (\lambda + 1)} \left[(3\lambda + 2) \cos \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{10} \cos \frac{5\alpha}{2} - \frac{1}{4} \sin 3\alpha + \lambda - \frac{5}{8} \sin 2\alpha \right. \\ \left. + 2\lambda - \frac{5}{4} \sin \alpha + \frac{12}{5} + \frac{3\lambda}{2} + 4\lambda \right] \\ - \frac{2\mu V_{90\text{ sp}} R_0}{2 (\lambda + 1)} (3.006\lambda - 0.3654) \quad (8.76)$$

对式(8.65)和式(8.59)进行类似的运算可得:

$$K^{(2)} = \frac{2\mu V_{90\text{ sp}} R_0}{2 (\lambda + 1)} \left[2\lambda \sin \frac{\alpha}{2} - \frac{2\lambda + 1}{3} \sin \frac{3\alpha}{2} - \frac{1}{5} \sin \frac{5\alpha}{2} \right] \\ - \frac{2\mu V_{90\text{ sp}} R_0}{2 (\lambda + 1)} (0.5983\lambda - 0.3332) \quad (8.77)$$

总应力强度因子为上述两式之和,其值为:

$$K = \frac{\mu}{2 (\lambda + 1)} \frac{K_{\text{app}} V_{90\text{ sp}}^2}{E_c P_s} (2.4077\lambda - 0.0322) \quad (8.78)$$

与静止裂纹的情况相反,由裂纹尖端应力场激发的畴变带对铁电陶瓷造成明显的增韧作用。对比式(8.73)与式(8.78)可知:离面极化造成的材料抗裂纹起裂的能力之降低远小于对材料抗稳态裂纹扩展的能力之增强。

8.5 极化方向对断裂韧性的影响

铁电材料破坏前必然经过一定量的裂纹扩展, 裂纹扩展时激发的畴变尾区可起到提升表观断裂韧性的作用。该增韧效应受到极化方向的影响。若极化方向垂直于裂纹, 在裂纹前方的 I 型应力场很难造成畴变。在裂纹尖端后方的水平应力可能导致 90°畴变, 从而遗留下高度为 $[\sin(\theta/5)]^5 R_0$ 的薄尾区 (Yang 与 Zhu, 1998a)。若极化方向平行于裂纹, 在裂纹前方将造成显著的 90°畴变, 并随裂纹扩展而形成高度为 $[\sin(2\theta/5)]^5 R_0$ 的尾区 (Yang 与 Zhu, 1998a)。离面极化下, 裂纹尖端的面内应力场引起最大范围的 90°畴变, 其畴取向如式 (8.72) 所示, 其畴变尾区的高度高达 $1.57 R_0$ 。在 3 种不同极化方向下畴变尾区高度的差异是所对应表观断裂韧性不同的主要原因。

裂纹定常扩展下的表观断裂韧性可由式 (8.32) 来定量描述。作为初步分析, 见第 7.3.6 节, 可近似确定畴变体积百分比为 $V_{90} = 0.35$ 。对 PZT-5 铁电材料, 由实验可知: $Y = 33 \text{ GPa}$, $\nu = 1/3$, $\nu_{sp} = 0.013$, $E_c = 1.1 \times 10^6 \text{ V/m}$, $P_s = 0.3787 \text{ C/m}^2$ 。将上述值代入式 (8.32) 可得表观断裂韧性为:

$$K_{Ic} = \frac{K_{intrinsic}}{1 - 5.277} \quad (8.79)$$

在强度为 2.5 MV/m 的极化电场下, Yang 与 Zhu (1998a) 的计算表明: 若极化方向垂直于裂纹, 则 $\theta = 0.022$; 若极化方向平行于裂纹, 则 $\theta = 0.044$ 。Yang 与 Zhu (1998a) 借助 θ 值的差异解释了文献中报道的断裂韧性各向异性行为 (Mehta 与 Virkar, 1990; Tobin 与 Pak, 1993; Singh 与 Wang, 1995)。离面极化时, 在平面应变下无量纲参数 θ 的公式为:

$$\theta = - \frac{(1 - \nu^2) P_s E_c}{Y V_{90} \nu_{sp}^2} \frac{K}{K_{app}} = 0.143 - 0.1916 \nu \quad (8.80)$$

对 PZT-5, 若试件由指向沿 x_3 方向的单畴晶体组成, 则 θ 值约为 0.079。然而, 在 2.5 kV/mm 的离面极化强度下, 真实的畴取向分布将大致为与 x_3 轴夹角在从 -45° 到 45° 锥区的均匀分布。于是畴变应变的幅值应乘以一个值为 $\frac{4}{\pi} \int_0^{\pi/4} \cos^2 \alpha \, d\alpha = 2/\pi$ 的减缩因子。而 θ 值应乘以减缩因子 $8/\pi^2$ 成为 0.064。

取本征断裂韧性为 $0.83 \text{ MPa}\cdot\text{m}$ 来拟合 3 组实验数据。若极化方向垂直于裂纹, 本分析所预测的 K_{ss} 值为 $0.939 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 而实测值

为 $0.94 \text{ MPa}\cdot\text{m}$; 若极化方向平行于裂纹, 本分析所预测的 K_{ss} 值为 $1.081 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 而实测值为 $1.08 \text{ MPa}\cdot\text{m}$; 对离面极化的情况, 本分析所预测的 K_{ss} 值为 $1.253 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 而实测值为 $1.24 \text{ MPa}\cdot\text{m}$ 。因此, 本分析的预测结果与实测值(Fang 与 Yang, 2000)颇为符合。

8.6 极化铁电体的维氏压痕力学

8.6.1 极化铁电体的各向同性与各向异性压痕

选择维氏压痕分析来进一步考察极化铁电体畴变力学的三维特征。实验所用的 PZT-5 材料由中国科学院声学所提供。该材料在室温为四方相, 其平均晶粒尺寸为 $3 \mu\text{m}$ 。在三方向尺寸为 $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的 PZT-5 试件进行维氏压痕实验(Fang 与 Yang, 2000)。极化前, 分别对一个 $4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的表面和一个 $2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 的表面进行磨削和抛光。将两个相对的 $4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 表面蒸镀上金电极, 然后在 2 mm 的厚度方向上施加强度为 2.5 kV/mm 的电场进行极化, 该场强远大于其矫顽电场 1.1 kV/mm 。在垂直于极化方向的晶界上可能萌生散布的微裂纹。在极化后去除电极, 并在抛光的诸表面施以 30 kN 的维氏压痕力。用光学显微镜读取自压痕金字塔锥角部伸出的裂纹长度。

因为试件是沿 2 mm 厚度方向进行极化的, 所以在 $4 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 表面的维氏压痕为各向同性, 在 $2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 表面的维氏压痕为各向异性。文献的报道表明(Mehta 与 Virkar, 1990; Tobin 与 Pak, 1993; Singh 与 Wang, 1995; 等等): 在各向异性平面, 垂直于极化方向的裂纹长于平行于极化方向的裂纹。在实验中, 平行于极化方向的裂纹长度为 $c_{\parallel} = 146 \mu\text{m}$, 垂直于极化方向的裂纹长度为 $c_{\perp} = 280 \mu\text{m}$ 。在各向同性平面, 所有压痕裂纹的长度大致相同, 约为 $c_{\text{iso}} = 200 \mu\text{m}$ 。

8.6.2 压痕裂纹长度与表观断裂韧性

记 $2c$ 为所量测的裂纹长度, d 为压痕金字塔锥底的对角线长度。测出压痕金字塔锥底的对角线长度为 $134 \mu\text{m}$ 。可按式(1.3)来估算在施加压痕力 F 时铁电陶瓷的断裂韧性。于是, 垂直于极化方向的表观断裂韧性为 $K_{\perp} = 0.32 \text{ MPa}\cdot\text{m}$; 平行于极化方向的表观断裂韧性为 $K_{\parallel} = 0.85 \text{ MPa}\cdot\text{m}$; 各向同性平面的表观断裂韧性为 $K_{\text{iso}} = 0.53 \text{ MPa}\cdot\text{m}$ 。

8.6.3 不同极化方向下的压痕韧性

关于上述表观断裂韧性的定量预测需要考虑两个复杂因素:(1) 压痕裂纹的三维特征;(2) 压痕裂纹与极化产生微裂纹的交互作用。这里仅定性地阐述这一问题,将畴变和微裂纹对不同取向断裂韧性的影响进行排序。先考虑畴变的作用。若极化方向垂直于压痕裂纹,则 $\beta = 0.022$;若极化方向平行于压痕裂纹,则 $\beta = 0.044$;若进行离面极化,则 $\beta = 0.064$ 。因此,若仅计入畴变的作用,表观断裂韧性的排序应为 $K_{iso} > K_{\parallel} > K_{\perp}$ 。

影响表观断裂韧性的另一个因素为压痕裂纹与极化过程中形成的微裂纹间的交互作用。对于 K_{\perp} 的测试,由于极化过程中形成的微裂纹与压痕裂纹平行,这些微裂纹将促进压痕裂纹之延伸;对于 K_{\parallel} 的测试,由于极化过程中形成的微裂纹与压痕裂纹相垂直,这些微裂纹将抑制压痕裂纹之延伸;对于 K_{iso} 的测试,由于极化过程中形成的微裂纹与压痕裂纹呈十字交叉,因此这些微裂纹对压痕裂纹之延伸毫无影响。计及微裂纹的交互作用后,沿不同方向极化的铁电体表观断裂韧性的排序便成为 $K_{\parallel} > K_{iso} > K_{\perp}$,与实验量测结果定性符合。

8.6.4 单晶体压痕裂纹

为排除由极化微裂纹所带来的复杂影响,可开展单晶铁电体的维氏压痕研究。单晶体具有均匀的点阵结构,因此极化也是均匀的,在矫顽电场之上极化的单晶铁电体即为单畴铁电体。单晶体没有晶界,所以在极化时不产生微裂纹。

图 7.16 显示了离面极化后进行维氏压痕的显微图象。畴变区为垂直于裂纹的片状形貌,其闭合效应有效地抑制了压痕裂纹的延伸。若采用式(1.3)来计算表观断裂韧性,则由于此种情况下的裂纹长度 c 较小,其对应的 K_{iso} 值也必然小。这一测量结果与式(8.79)的预测符合。因为对单晶体离面极化的情况, β 值高达 0.079。

图 7.17 显示了垂直极化后进行维氏压痕的显微图象。其对应的表观断裂韧性仍可由式(8.79)来预测。对 K_{\perp} 的预测有 $\beta = 0.0056$,对 K_{\parallel} 的预测有 $\beta = 0.062$,见式(8.29)及式后的讨论。不同的 β 值必然导致自压痕处向四周扩展裂纹的各向异性,且畴变对偏垂直方向扩展裂纹的抑制作用大于对偏水平方向扩展裂纹的抑制作用。对比图 7.16 和图 7.17 可知,在同样的压痕载荷下,垂直极化后压痕裂纹的延伸长度大于离面极化后压痕裂纹的延伸长度。这与基于单晶铁电体畴变引致 β 值的理论预测相符合。此外,由于 K_{\perp} 对应的 β 值小于 K_{\parallel} 对应的 β 值,因此压痕裂纹将向垂直于极化轴的方向

偏转。

第 9 章 交替畴变与疲劳裂纹扩展

电旋力起,张合生隙。
阴阳遍历,积裂而疲。

9.1 正负电场下的裂尖畴变区

极化铁电陶瓷中观察到电致疲劳裂纹扩展的现象,见第 2 章。该现象在交替变化的电场作用下产生。由于铁电材料的唯一极化方向和电畴翻转特征,沿极化方向施加的正电场和逆极化方向施加的负电场可导致不同的影响,参见第 1.3.1 节。这为揭示电致疲劳提供了一把钥匙。由交替畴变而导致疲劳裂纹扩展的理论模型由 Zhu 与 Yang (1999a), Yang 与 Zhu (1998b), Yang (1999), Yang 等 (1999) 给出。现以电畴垂直向上极化的单畴铁电体为例,计算在正电场和负电场作用下铁电畴变对铁电陶瓷表观断裂韧性的影响。为简单起见,考虑完全绝缘裂纹的特例,其裂纹尖端的电场见式(5.11)。

9.1.1 正电场下的裂尖畴变区

首先考虑正电场的情况。为分析畴变对表观断裂韧性的影响,需要确定畴变区域的大小和形状。将电场表达式(5.11)代入电致畴变判据式(7.3),可得到畴变区的形状为:

$$R = R_0 \cos \theta \pm \frac{3}{4} - \frac{1}{2} \quad (9.1)$$

其中参数 $R_0 = \frac{K_E^2}{2 E_c}$ 度量畴变区的大小,与外电场强度因子 K_E 相关。式

(9.1)中 $+\frac{3}{4}$ 和 $-\frac{3}{4}$ 分别对应于正 90° 和负 90° 畴变(畴变方向的定义见

图 8.3),该式亦可作为式(8.41)、式(8.42)的特例导出。畴变方向可由选择畴变释放功 E_i P_i 为大者来确定。给定 θ 角时,使 R 值较大的畴变翻转方向为实际畴变方向。正电场下的畴变区形状如图 9.1 所示,相对于 θ 角为对称。因为 K_E 只与 R_0 相关,所以随着电场强度的增加,畴变区只改变大小而不改变形状。畴变区极角 θ 的范围由条件 $R \geq 0$ 确定,利用 $R=0$ 的条件可确定出上、下半平面的畴变区起始角为 $\pm \theta/2$,上、下半平面的畴变区终止角为 $\pm \theta$ 。

图 9.1 正电场作用下的畴变区形状

9.1.2 负电场下的裂尖畴变区

下面讨论负电场作用的情况。由于外加电场与电畴初始取向相反,因而 90° 和 180° 畴变都可能发生。将负电场代入畴变判据式(7.3),如果发生 90° 畴变,则畴变区边界为:

$$R = -R_0 \cos \frac{\theta}{4} + \frac{l}{2} \quad (9.2)$$

如果发生 180° 畴变,则畴变区边界为:

$$R = R_0 \sin \frac{\theta}{4} + \frac{l}{2} \quad (9.3)$$

图 9.2 中实线表示 90° 畴变区边界,虚线表示 180° 畴变区边界。给定电场下,发生 90° 畴变还是 180° 畴变应根据比较电场做功的大小来定,即取电场功较大者为实际的畴变方向。经过比较计算,在裂尖的前方即 $[-l/2, l/2]$ 处,发生 180° 畴变;在裂尖的后方即 $[-l, -l/2]$ 和 $[l/2, l]$ 处,发生 90° 畴变。

9.1.3 畴变区几何的比较

正电场和负电场作用下的畴变区几何有定性与定量的不同。从定性的角度来说:正电场作用下,仅在裂尖后方产生 90° 畴变区;而负电场作用下,不仅

图 9.2 负电场作用下的畴变区形状

在裂尖后方产生 90° 畴变区, 还在裂纹前方产生 180° 畴变区。从定量的角度来说: 正电场作用下的裂尖畴变区尺寸远小于负电场作用下的畴变区尺寸。对比图 9.1 与图 9.2 可见, 同样的电场强度 K_E (即 R_0 相同), 负电场作用下的 90° 畴变区比正电场作用下的 90° 畴变区约大 1 个量级。以 90° 畴变区高度为例, 正电场下该高度为 $0.15R_0$; 而在负电场下为 R_0 。该现象可由铁电陶瓷的电畴结构解释。取初始极化后的电畴取向为 X_2 轴正向。施加正电场时, 缺陷附近大部分电畴取向与外电场呈锐角, 不易发生 90° 的畴变; 而施加负电场时, 缺陷附近大部分电畴取向与外电场呈钝角, 易于发生 90° 畴变。

9.2 正负电场下的裂尖应力强度因子

可采用 Eshelby-McMeeking-Evans 方法计算畴变效应导致的裂尖应力强度因子, 其基本思想已在第 8.1 节中阐明。可沿畴变区边界 s 积分约束应力的反力 T_i 来求得畴变效应 K 。对平面应变情况, 由式(8.7)、式(8.10)和式(8.13)可得:

$$K = \frac{-YV_{90-sp}}{2 \sqrt{2(1-\nu^2)}} (\cos 2\theta + \sin 2\theta) \frac{n d}{r} + (\sin 2\theta - \cos 2\theta) \frac{n_2 d}{r} \quad (9.4)$$

式中 K_{tip} 和 θ 由式(8.7)给出。

对本章考虑的经垂直极化的单畴体,有 $\theta = \pi/2$ 。式(9.4)简化为:

$$K_{tip} = \frac{Y V_{90} \sigma_{sp}}{2 \sqrt{2} (1 - \nu^2)^{3/2}} \left[\cos \frac{\theta}{2} \sqrt{2\nu - 1} + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} n_1 - \sin \frac{\theta}{2} \sqrt{2 - 2\nu} - \cos \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} n_2 \right] \frac{d}{r} \quad (9.5)$$

9.2.1 正电场下的裂尖应力强度因子

由于畴变区对称于裂纹延长线,因此仅需沿上半平面畴变区边界进行积分。上半平面畴变区边界可分为图9.1所示的 s_1 和 s_2 两部分。畴变区边界 s_1 由式(9.1)确定; s_2 沿裂纹面,其长度为 $R(\theta)$ 。首先计算沿 s_1 的积分,因为 $n_1 d = d X_2 = d [R(\theta) \sin \theta]$, $n_2 d = -d X_1 = -d [R(\theta) \cos \theta]$, 所以

$$\begin{aligned} \frac{n_1 d}{R} &= \cos \theta + 2 \sin \theta \frac{d(R)}{d} \\ \frac{n_2 d}{R} &= \sin \theta - 2 \cos \theta \frac{d(R)}{d} \end{aligned} \quad (9.6)$$

将上式代入式(9.5),并在 θ 角从 $\pi/2$ 到 0 积分后得到:

$$K^{(1)} = \frac{16\nu - 15}{32} E K_E \quad (9.7)$$

其中 E 为材料常数的组合:

$$E = \frac{V_{90} Y \sigma_{sp}}{(1 - \nu^2)^{3/2}} E_c \quad (9.8)$$

沿 s_2 积分则相对比较容易。此时外法向量为 $n_1 = 0$, $n_2 = -1$, 权函数为 $h_1 = 0$, $h_2 = 1/\sqrt{2} r$ 。对式(9.5)积分,可求得畴变效应为:

$$K^{(2)} = \frac{1 - \nu}{2} E K_E \quad (9.9)$$

将 $K^{(1)}$ 、 $K^{(2)}$ 求和,并考虑到畴变区关于裂纹上下对称,则总的畴变效应为:

$$K = 2(K^{(1)} + K^{(2)}) = \frac{1}{16} E K_E \quad (9.10)$$

从式(9.10)可见: K 的大小与材料常数组合 E 以及外电场强度 K_E 成正比。

9.2.2 负电场下的裂尖应力强度因子

再讨论负电场下的裂尖应力强度因子。180°畴变不产生畴变应变,故仅需沿90°畴变区边界计算畴变效应,方法与正电场畴变效应的计算相同。上半平面畴变区边界又可分为图9.2所示的 s_1 , s_2 和 s_3 诸段:沿裂纹面 s_1 积

分可得:

$$K^{(1)} = \frac{1-\nu}{2} \epsilon K_E \quad (9.11)$$

沿畴变区弯曲段边界 s_2 和垂直段边界 s_3 积分可分别得到:

$$K^{(2)} = \frac{-3}{32} \epsilon K_E \quad (9.12)$$

$$K^{(3)} = \frac{4\nu-1}{8} \epsilon K_E \quad (9.13)$$

总的畴变效应为:

$$K = \frac{9}{16} \epsilon K_E = K_{tip} \quad (9.14)$$

显而易见, K 的大小仍与材料常数组合 ϵ 以及外电场强度 K_E 成正比。随着电场强度的增加, 最终将引致断裂发生。对比正电场和负电场的畴变效应可以看到, 在相同的电场强度 K_E 值下, 负电场产生的 K 值为正电场下 K 值的 9 倍, 因此反向电场更易引致断裂。

9.3 交替畴变驱动的疲劳裂纹扩展

第 2.2.3 节的长焦距显微镜实时观测发现: 随着每一次电场方向的翻转, 裂纹以起裂、扩展、止裂、再起裂这一模式循环向前扩展。在交变电场作用下, 裂尖附近的铁电畴随外场不断地改变极化取向, 伴随而生的约束应力也可能出现循环往复的变化。本节通过建立电致疲劳裂纹扩展的理论模型来讨论交变电场下的电致疲劳裂纹扩展, 并将理论计算结果与实验量测进行定量比较。

9.3.1 起裂

考虑完全极化的单畴铁电体, 内部电畴均沿 $\theta = \pi/2$ 方向。由上节的分析可知, 沿 X_2 轴反向施加的负电场容易引起该铁电体的断裂。如图 9.3(a) 所示, 当极角 $\theta \in [-\pi/2, \pi/2]$ 时, 铁电畴发生 180° 畴变; 而当极角 $\theta \in [\pi, 3\pi/2]$ 或 $[-\pi, -\pi/2]$ 时, 发生 90° 畴变。 90° 畴变区的畴变效应由式(9.14)给出。由于远场机械载荷为零, 所以畴变所致应力强度因子 K 即为裂纹尖端的应力强度因子 K_{tip} 。因此, 随着外电场强度 K_E 的增加, 裂纹尖端的应力强度因子 K_{tip} 逐渐增加, 当 K_{tip} 达到材料本征断裂韧性 $K_{intrinsic}$ 时, 裂纹将起裂扩展。

综合式(9.14)和上述准则可知, 控制电致断裂的无量纲因子为:

$$F = \frac{9 \epsilon K_E}{16 K_{intrinsic}} \quad (9.15)$$

当 $F \geq 1$ 时, 便可能在负电场加载下产生电致断裂。选取铁电陶瓷典型数值

图 9.3 电致疲劳裂纹扩展示意图

(a) 起裂;(b) 扩展、止裂;(c) 再起裂

(Hwang 等, 1995; Zhu 与 Yang, 1999a; 朱廷, 1999), $Y = 80 \text{ GPa}$, $\nu = 1/3$, $E_c = 0.36 \text{ MV/m}$ 。若进一步取 $V_{90\text{-sp}} = 0.002 \sim 0.004$, $K_{\text{intrinsic}} = 0.8 \sim 1 \text{ MPa}\cdot\text{m}$, 则使铁电陶瓷断裂的临界电场强度因子为 $K_E = 4.5 \sim 11.1 \text{ kV}\cdot\text{m}$ 。

9.3.2 扩展裂纹的应力强度因子

随着裂纹的起裂扩展, 即时裂纹尖端附近的集中电场不断诱导新的畴变, 此时 90° 畴变区边界由 3 段组成: (1) 伴随裂纹扩展而新形成的前缘主畴变区边界; (2) 残余畴变区的尾段上边界; (3) 裂纹表面。记畴变区前缘的约束反力产生的应力强度因子为 $K^{\text{front}}(a)$, 尾段上边界沿线的约束反力产生的应力强度因子为 $K^{\text{wake}}(a)$, 裂纹表面的约束反力产生的应力强度因子为

$K^{\text{surface}}(a)$ 。总的畸变效应 $K(a)$ 为:

$$K_{\text{tip}}(a) = K(a) = 2[K^{\text{surface}}(a) + K^{\text{front}}(a) + K^{\text{wake}}(a)] \quad (9.16)$$

方括号中各项代表沿上半平面畸变区边界积分的结果。由于畸变区关于裂纹面上下对称,因而总的畸变效应为方括号中 3 项之和的 2 倍。

以下分别求解各项。首先,求解作用于裂纹表面的约束反力产生的应力强度因子 $K^{\text{surface}}(a)$ 为:

$$K^{\text{surface}}(a) = \frac{V_{90} Y_{\text{sp}}}{1 + \nu} \frac{2(a + R_0)}{R_0} \quad (9.17)$$

然后求解 $K^{\text{front}}(a)$ 。起裂前,在裂纹前方已发生 180° 畸变。随着裂纹的扩展,裂尖进入已发生 180° 畸变的区域,见图 9.3(b)。此时裂尖附近的电畸变与外电场的方向相同,因而应该按照正电场作用下的畸变规律计算新发生的畸变效应。主畸变区前缘的边界为 $r = R_0 \cos^2 \theta - \left| \frac{a}{2} \right|$, 极角 θ 的取值范围

为 $\frac{\pi}{2}$ 到 θ_c , 其中 θ_c 由 $|r(\theta_c) \cos \theta_c| = a$ 确定。沿主畸变区前缘的边界积分得:

$$K^{\text{front}}(a) = \frac{E K_E}{8} \frac{(3 - 4\nu) \cos^2 \theta_c - \frac{a}{R_0}}{2} - \frac{3}{4} \cos^2 \theta_c - \frac{a}{R_0} + \frac{1}{8} \cos^4 \theta_c - \frac{a}{R_0} \quad (9.18)$$

随着裂纹继续扩展,突前的主畸变区逐渐达到最大高度。由 $\frac{d}{d\theta}(R \sin \theta) = 0$ 可确定对应于最大高度点的极角 θ_c 为 $\frac{5}{6}$ 。此后,裂纹继续向前扩展,主畸变区由突起前缘的拉出而形成水平段,如图 9.3(b)所示。作用于主畸变区前缘和水平段的约束应力产生的应力强度因子为:

$$K^{\text{front}}(a) = \frac{E K_E}{16} \frac{9}{16} (3 - 1) - \frac{3 - 4\nu + \cos \theta_c}{\sin \theta_c} \cos^2 \frac{\theta_c}{2} \tan^{-1} \frac{R_0}{8a} \quad (9.19)$$

最后,考虑扩展尾区的贡献 $K^{\text{wake}}(a)$ 。仍假定尾区内不发生二次畸变,即起裂前已经发生 90° 畸变的区域的形状大小不再发生改变,只随着裂纹的扩展不断向后平移。 $K^{\text{wake}}(a)$ 可一般性地记为

$$K^{\text{wake}}(a) = (a) E K_E \quad (9.20)$$

其中,无量纲系数 (a) 为裂纹扩展量 a 的函数,需由数值计算确定。

数值计算方案如下。对于已经扩展了 a 的裂纹,考虑如图 9.4 所示的畸变尾区边界 \overline{AB} 。选取 2 个极坐标系,其中 (r, θ) 坐标系的原点位于初始裂

图 9.4 数值计算中选取的坐标系

纹尖端,而 (r, θ) 坐标系的原点位于扩展 a 后的裂纹尖端。两个坐标系的转换关系为:

$$r = \hat{r}^2 + (a)^2 - 2\hat{r} a \cos \hat{\theta} = - \arcsin \frac{\hat{r} \sin \hat{\theta}}{r} \quad (9.21)$$

畸变效应的计算公式(9.5)相对于当前坐标系 (r, θ) 给出。由于畸变尾区的边界相对于固结在起裂前裂纹尖端的坐标系 $(\hat{r}, \hat{\theta})$ 定义,因此畸变效应的计算也应转换到 $(\hat{r}, \hat{\theta})$ 坐标系下进行。在 $(\hat{r}, \hat{\theta})$ 坐标系下,畸变尾区边界 \overline{AB} 微元弧长为:

$$d\overline{AB} = \hat{r}^2 + \frac{d\hat{r}(\hat{\theta})^2}{d\hat{\theta}^2} d\hat{\theta} \quad (9.22)$$

外法向量 n_i 为:

$$\begin{aligned} n_1 &= \hat{r} \cos \hat{\theta} + \sin \hat{\theta} \frac{d\hat{r}(\hat{\theta})}{d\hat{\theta}} \bigg/ \sqrt{\hat{r}^2 + \frac{d\hat{r}(\hat{\theta})^2}{d\hat{\theta}^2}} \\ n_2 &= \hat{r} \sin \hat{\theta} - \cos \hat{\theta} \frac{d\hat{r}(\hat{\theta})}{d\hat{\theta}} \bigg/ \sqrt{\hat{r}^2 + \frac{d\hat{r}(\hat{\theta})^2}{d\hat{\theta}^2}} \end{aligned} \quad (9.23)$$

\overline{AB} 的极角范围为 $\hat{\theta}_A$ 到 $\hat{\theta}_B$ 。将式(9.21)、式(9.22)、式(9.23)代入式(9.5),由 $\hat{\theta}_A$ 积分到 $\hat{\theta}_B$,便得到作用于边界 \overline{AB} 的约束反力产生的应力强度因子。

9.3.3 止裂与再起裂

由上述的数值求解方案可以计算 $K^{\text{wake}}(a)$ 。将 $K^{\text{wake}}(a)$ 、 $K^{\text{surface}}(a)$ 和 $K^{\text{front}}(a)$ 这3项求和,便得到总的畸变效应 $K_{\text{tip}}(a)$ 。图 9.5 给出了近尖端应力强度因子 K_{tip} 与裂纹扩展量 a 的关系曲线,电致断裂因子 F 的值为 3.58。该值可对应于外加电场强度因子 K_E 为 0.02 MV/m, $V_{90\text{sp}} = 0.004$,其他参数与第 9.3.1 节的取值相同。在起裂前,可算出 $K_{\text{tip}}(0) = 3.58 \times K_{\text{intrinsic}}$ (对应于图 9.5 中的 a 点)。随着裂纹扩展量 a 的增

加,数值计算表明 $K_{tip}(a)$ 的值呈单调下降。一旦 $K_{tip}(a)$ 值下降到铁电陶瓷的本征裂韧性值时,裂纹将止裂(对应于图 9.5 中的 b 点),所对应的 $a = a_{arrest}$ 值为裂纹在该电加载段的扩展量。

当外加电场反向时,裂纹尖端附近的电场相应改变方向,此时裂尖附近铁电畴的极化方向与电场方向成钝角,又回到类似于负电场加载的情况。电畴再次发生 90° 翻转。如图 9.3(c) 所示,在裂尖重新形成一个由垂直的 \overline{AB} 段和弯曲的 \overline{BC} 段组成的主畴变区, \overline{BC} 段的极角 α 取值范围为 $\frac{\pi}{2}$ 到 α (由 $|r(a)| \cos \alpha| = a_{arrest}$ 确定)。垂直 \overline{AB} 段以及畴变尾区的效应均需数值求解,而 \overline{BC} 段的畴变效应可解析地给出为

$$K_{tip}^{front}(a) = \frac{E K_E}{8} \left[2\nu + \frac{1}{16} + \frac{1}{2} (4\nu - 3) \cos \alpha - \frac{3}{4} + \frac{3}{4} \cos 2\alpha - \frac{3}{4} - \frac{1}{8} \cos 4\alpha - \frac{3}{4} \right] \quad (9.24)$$

综合图 9.3(c) 中畴变区各段的贡献,可知畴变约束应力将引致裂纹再次起裂扩展。计算结果如图 9.5 所示,裂尖应力强度因子由 b 点跳至 c 点,超过材料的本征断裂韧性。综上所述,铁电陶瓷中的裂纹在交变电场作用下重复着起裂、扩展、止裂、再起裂这一过程,逐步向前扩展。 $K_{tip}(a)$ 随着每次电场方向的翻转,重复着由 a 点到 b 点到 c 点的过程。如图 9.5 所示, $K_{tip}(a)$ 曲线呈锯齿形状(Zhu 与 Yang, 1999a)。由此可见,电致疲劳裂纹扩展与循环塑性流动所引起的机械疲劳裂纹扩展不同,它是在特定的 90° 和 180° 畴变次序下,由畴变应力的往复变化而导致的逐次解理断裂过程,正如图 2.7(b) 的断口形貌特征(Lynch 等, 1995a, b) 所揭示的那样。

图 9.5 慢交变电场下, $K_{tip}(a)$ 随裂纹扩展量的变化

9.3.4 裂纹扩展量

图 9.6 给出了随每次电场方向翻转时裂纹的扩展量随电场方向翻转次数的变化。在初始阶段,每步裂纹扩展量较大。随着电场翻转次数的增加,每步裂纹扩展量不断减小,并逐步接近某一定常值,疲劳裂纹进入稳态扩展阶段。这与实验观察到的扩展规律一致。

图 9.6 裂纹扩展量和电场翻转次数关系曲线

上述对裂纹扩展量的估算建立在矩形波电加载之上,这时才能在电场的突然切换下产生图 9.6 所示的应力强度因子的过射。在较缓和的加载波形(如正弦波加载)下,应力强度因子略有过射时,裂纹便可能突前扩展。其后果是:畴变尾区的高度将低于全额负电场所对应的畴变带高度 R_0 , 见式(9.2), 而裂纹扩展的速率也将大为延缓,如第 2.2.6 节所示。

9.4 稳态疲劳断裂模型

9.4.1 稳态疲劳裂纹扩展的畴变带模型

随着疲劳裂纹的扩展进入稳态阶段,每步裂纹扩展量 a 逐渐接近常值,在裂纹上下岸各自形成条带状的稳态畴变尾区。有别于第 9.3 节疲劳裂纹的逐步扩展分析,可将曲折的畴变尾区形貌近似等效为高度为 H 、向尾部无限延伸的条带,同时保留裂尖处的条带头部形状,即图 9.7 所示的稳态疲劳断裂(steady fatigue cracking)模型。本节利用这一简化模型来计算疲劳裂纹的稳态扩展量。

图 9.7 稳态疲劳裂纹扩展计算构型示意图

可将简化畴变区分为如图 9.7 所示的诸边界段来计算其对应的畴变效应。主畴变区前缘的畴变效应, $K_{tip}^{front}(a)$, 由式(9.18)或式(9.19)计算; 垂直段的贡献 $K_{tip}^{vert}(a)$ 可按照第 9.3.2 节疲劳裂纹的逐步扩展分析中给出的数值计算方案求解; 而充分发展的尾区的畴变效应可解析地给出为:

$$K_{tip}^{hori}(a) = \frac{E}{4} \frac{K_E}{2} \frac{\sin \frac{H}{2}}{\sin H} (3 - 4\nu - \cos H) \quad (9.25)$$

其中, 极角 $H = \tan^{-1}(d/H)$ 。

9.4.2 稳态扩展速率

给定外加电场强度 K_E , 可由下式确定裂纹扩展量 a :

$$K_{tip}(a) = 2[K_{tip}^{front}(a) + K_{tip}^{vert}(a) + K_{tip}^{hori}(a)] = K_{intrinsic} \quad (9.26)$$

图 9.8 给出了数值计算结果, 计算中自发应变 $V_{90\ sp}$ 分别取为 0.002 和

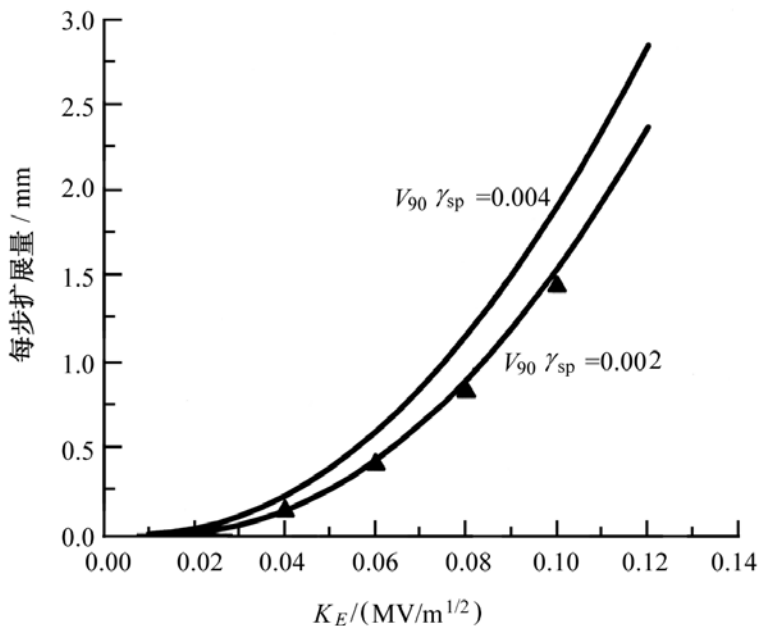


图 9.8 稳态扩展率与 K_E 关系曲线

0.004, 取 $K_{\text{intrinsic}} = 1 \text{ MPa} \cdot \text{m}$ 。从图 9.8 可见: (1) 存在电致疲劳裂纹扩展的临界电场; (2) 增加外加电场强度, 或加大自发应变, 均会提高疲劳裂纹稳态扩展速率。

图 9.8 中的三角形为依据第 9.3.2 节疲劳裂纹的逐步扩展分析的精确计算结果(其对应的等效畸变应变值为 $V_{90\text{ sp}} = 0.002$)。可以看出, 按照简化模型得到疲劳裂纹稳态扩展速率是对精确解的一个很好的近似。

由于图 9.7 中的畸变带高度和突起前缘的形貌均与 R_0 成正比, 见式 (9.1), 所以每循环的裂纹扩展量 a 也必然与 R_0 成正比。由量纲分析可得:

$$a_{\text{cycle}} = A(F) R_0 = \frac{1}{8} A(F) \frac{K_E}{E_c}^2 \quad (9.27)$$

$A(F)$ 是随电致断裂因子 F 单调递增的无量纲函数。

9.4.3 与实测速率的对比

为了将理论分析和实验测量结果进行定量比较, 需要给出铁电陶瓷本征断裂韧性和外加电场强度因子 K_E 。对 PZT-5, 在第 8.5 节中已经确定其本征断裂韧性为 $K_{\text{intrinsic}} = 0.83 \text{ MPa} \cdot \text{m}$ 。由 Suo(1991), 裂尖电场强度因子的表达式为:

$$K_E = E_{\text{app}} h \quad (9.28)$$

其中 h 为试件的宽度, 无量纲系数取决于试件几何。代入第 2.2.1 节中的实验测量值, 有试件宽度 $h = 4 \text{ mm}$, 外加电场强度 $E_{\text{app}} = 900 \text{ V/mm}$ 。若压痕裂纹足够长, 由式 (5.12) 有 $\nu = 2$, 则 $K_E = 0.081 \text{ MV} \cdot \text{m}$ 。取泊松比 ν 为

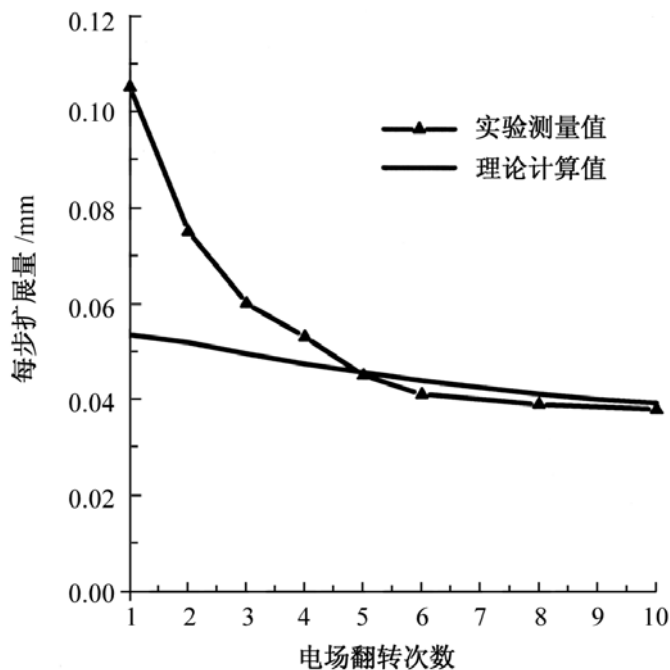


图 9.9 电致疲劳裂纹扩展量的实验测量与理论计算结果比较

0.3, 本征畴变应变 $V_{90\text{ sp}}$ 为 0.004, 可按照第 9.3 节疲劳裂纹的逐步扩展分析中给出的求解方案, 得到每步裂纹扩展量与电场翻转次数的理论计算曲线, 见图 9.9。

从图 9.9 可见, 在稳态扩展阶段, 理论计算与实验测量结果吻合较好。两条曲线在初始阶段的差别是由于初始维氏压痕裂纹的 3 维特征 (即压痕裂纹深度的变化), 以及在计算中忽略了压痕残余应力的影响所造成。

第四篇 质流失效学

第 10 章 力电耦合下的质流

电拂质流,流涌力激。
表界管体,腾挪迁移。

10.1 质流公式

10.1.1 Einstein-Nernst 质流公式

驱动集成电路内导线中物质扩散的外因,在于电子风对导线原子的动量传递,即电迁移。电迁移研究的来龙去脉可参见 **Ho (1970)**, Ho 与 Kwok (1978)的综述。在电场强度 E 作用下,由电子风动量传递所造成的迁移力为

$$F = Z^* eE \quad (10.1)$$

式中 Z^* 为等效价键数。对沿表面、界面和位错管道的电迁移, Z^* 分别记为 Z_s^* , Z_{gb}^* 和 Z_{dis}^* , 见第 3.1.3 节。在本章中,若所述的符号和公式对沿表面、界面和位错管道的电迁移均适用,便不加标注表面、界面和位错线的下标。

在电迁移作用下,沿某一表面(或界面)的质量迁移通量为

$$J_s = - \frac{D_{s-s}}{K_B T} Z_s^* eE_t, \quad J_{gb} = - \frac{D_{gb-gb}}{K_B T} Z_{gb}^* eE_t \quad (10.2)$$

式中 J_s 或 J_{gb} 为每单位时间流过单位宽度的表面或界面的原子数, Ω 为原子体积(铝原子的值在表 3.1 中给出), T 为 Kelvin 温标下的绝对温度, E 为切向电场强度,其他量的定义均在第 3.1.3 节中给出。公式右端的负号表示质流方向与电场方向相反,而与电子风的方向一致。

沿位错管道的质量迁移通量为

$$J_{dis} = - \frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B T} Z_{dis}^* eE_t \quad (10.3)$$

式中 J_{dis} 为每单位时间流过位错芯某确定截面的原子数。方程(10.2)和(10.3)代表电子风作用引起的质量迁移,为著名的 Einstein-Nernst 质流公式。

可由虚功原理把质流形状演化的广义能量力与速率关系统一地写为弱解

格式(Suo, 1997), 并通过质流有限元来模拟质流引致的形状演化。典型的 2 维计算可参见 Sun 等 (1997a, b), 3 维计算参见 Huang 与 Yang (1999)。

10 1 2 约束质流公式

应力迁移(即质量在应力梯度作用下的输运过程)是固体中的另一种质量输运现象。冶金学家在 50 年代用多晶固体中应力梯度作用下的扩散过程来描述高温下多晶固体的蠕变, 见 Conyer (1950), Thouless (1993)。应力迁移既可导致晶界上孔洞形核、演化和汇合, 又可推动蠕变条件下裂纹的扩散生长, 并可最终导致材料的断裂破坏 (Hull 与 Rimmer, 1959; Raj 与 Ashby, 1975; Chuang 等, 1979; Chuang, 1982; Thouless 与 Liniger, 1995)。

集成电路中的应力迁移可能源于导线与坚硬钝化层之间的热失配应力。钝化层约束下内导线的另一种应力迁移机制是: 由电迁移传质过程造成约束应力, 而约束应力的梯度则影响传质过程。其失效形式为拉应力引起的孔洞的形核和生长, 并最终导致开路失效 (Okabayashi, 1993)。导线越细, 越容易由于热失配应力引起导线中孔洞的失稳扩展 (Huang 等, 1996)。

在电迁移和约束应力的共同作用下, 约束质流 J 可表达为:

$$J = - \frac{D}{kT} \frac{Z^* e E_t}{s} + \frac{n}{s} \quad (10.4)$$

式中 s 为切线坐标, n 为沿导线的法向应力。

10 2 化学势与驱动质流的广义能量力

10 2 1 化学势

除电子风和应力梯度的驱动外, 尚有其他驱动质流的广义能量力。可在化学势的框架下探讨驱动质流的广义能量力。记每个原子(或离子)的化学势为 μ 。该化学势可随原子(或离子)的位置 \mathbf{x} 而不同, 并且是时间 t 的函数, 即 $\mu = \mu(\mathbf{x}, t)$ 。

在线性扩散理论中, 扩散物质的原子(或离子)流向量 \mathbf{J} 线性地依赖于扩散物质的化学势梯度, 即

$$\mathbf{J} = - D \nabla \mu \quad (10.5)$$

式中负号代表质流恒指向使化学势降低的方向。对平面 2 维构形, 扩散物质的原子流为沿其快速扩散通道的流量值 J , 可将其写成:

$$J = - \frac{D}{K_B T} \frac{d\mu}{dl} \quad (10.6)$$

式中 l 为二维构形中沿快速扩散通道(如表面或界面)的曲线坐标。

不均匀的原子流 J 导致一些位置原子积累而另一些位置原子流失,于是快速扩散通道本身将发生形貌变化。根据迁移原子的质量守恒,可得到导体表面的法向速率(或界面运动的材料沉积速率) v_n 为:

$$v_n = - \frac{J}{l} \quad (10.7)$$

而导体表面运动演化的法向速度为

$$v_n = v_n \mathbf{n} \quad (10.8)$$

其中 \mathbf{n} 为传质通道的单位外法线向量。

10.2.2 曲率效应

表面张力作用下的表面扩散是质量沿表面输运的基本形式,往往与电迁移、应力迁移等伴随发生。例如,表面张力与晶界张力的共同作用决定了多晶固体表面晶粒的表面形貌(Mullin, 1957; Sun 等, 1996; Pan 等, 1997)。表面张力在应力作用下的孔洞形核过程中起着重要作用(Thouless 与 Liniger, 1995; Thouless 等, 1996; Suo, 1997)。在薄膜的外延生长(epitaxial growth)中(Gao 与 Nix, 1999),应力迁移与表面张力引起的物质扩散过程扮演着重要的角色。

在表面张力下,传质快速通道(表面、界面或位错芯)的曲率对传质产生影响。若不考虑电场和应力场,沿表面或界面迁移的化学势可写成:

$$\mu^* = \mu_0 - \gamma_s K \quad (10.9)$$

式中 μ_0 为一常数,而 K 为表面或界面的曲率,定义为凹正凸负,即圆形孔洞为正。同理,若不考虑电场和应力场,沿位错管道迁移的原子的化学势可写成(Friedel, 1964):

$$\mu^* = \mu_0 - \gamma_b K/b \quad (10.10)$$

式中 $\gamma_b = \mu b^2$ 为位错线张力,常数 γ_b 的值常在 0.5 左右,见 Yang 与 Lee (1993)。式(10.10)中的 K 为位错线的曲率,仍定义为凹正凸负。

10.2.3 应力梯度

在电场和应力场的作用下,迁移原子的化学势可写成:

$$\mu(\mathbf{x}, t) = \mu^*(\mathbf{x}, t) + Z^* e \phi(\mathbf{x}, t) - \sigma_n \quad (10.11)$$

其中 ϕ 为电势, σ_n 为沿快速扩散通道的法向应力。将式(10.11)代入式(10.6),可得

$$J = \frac{D}{K_B T} \left(- \frac{\mu^*}{l} - Z^* e \frac{\phi}{l} + \frac{\sigma_n}{l} \right) \quad (10.12)$$

注意到

$$\frac{d}{dt} = - E_t \quad (10.13)$$

可将式(10.12)改写为:

$$J = \frac{D}{K_B T} \left[- \frac{d}{dt} + Z^* e E_t + \frac{n}{l} \right] \quad (10.14)$$

对表面(界面)或位错管道, $\frac{d}{dt}$ 的表达式分别由式(10.9) 或式(10.10)给出。

10.2.4 驱动质流的广义能量力

式(10.14)右端括号内的项具有力的量纲, 将其记为 F , 它代表驱动质流的广义能量力 (generalized energetic force)。对沿表面或界面的迁移, 由式(10.9), 驱动质流的广义能量力为:

$$F = \left[- \frac{dK}{dl} + Z^* e E_t + \frac{n}{l} \right] \quad (10.15)$$

由式(10.10), 驱动沿位错管道质流的广义能量力为:

$$F = \left[\mu b \frac{dK}{dl} + Z^* e E_t + \frac{n}{l} \right] \quad (10.16)$$

10.3 约束质流的分布位错表达

10.3.1 约束质流的分布位错模型

为了展示上述质流理论的应用, 本节考虑沿平直界面的约束质流。其典型的例子是沿单晶内导线/钝化层界面的约束质流。设导线中的电场强度为 E , 且有一段孤立的导线/钝化层界面与电场方向平行, 见图 10.1。

图 10.1 一段孤立界面

以该段界面的中点为原点, 建立沿界面的坐标轴 x , 见图 10.1。沿界面的质流引致沿界面的法向增厚或减薄, 见式(10.7)。记界面段的半长为 L , 界面的“厚度”为 $h(x, t)$ 。假定初始时界面上无质量累积, 即 $h(x, 0) = 0$ 。在界面

上 x 处累积的质量引起的界面法向增厚速率为:

$$\frac{h(x, t)}{t} = - \frac{J_{gb}(x, t)}{x} \quad (10.17)$$

对平直界面, 由式(10.14)可得沿界面的质流为

$$J_{gb} = \frac{D_{gb} \cdot gb}{K_B T} Z^* e E_t + \frac{n}{l} \quad (10.18)$$

将式(10.18)代入式(10.17)并积分可得:

$$h(x, t) = - \frac{D_{gb} \cdot gb}{K_B T} \int_0^t \frac{n(x, \tau)}{x^2} d\tau \quad (10.19)$$

这一界面增厚可表示为连续分布位错(distributed dislocation), 该分布位错的密度 $b(x, t)$ 为:

$$b(x, t) = - \frac{h(x, t)}{x} \quad (10.20)$$

由问题的反对称性, 不难看出有 $b(x, t) = -b(-x, t)$ 。由于界面端的封闭效应, 在界面两端还可能作用有离散位错 $h(-L, t) = -h(L, t)$ 。

10.3.2 约束质流引致应力场

利用约束应力与物质流的关系可建立界面流动所引起的应力。该应力场的计算可借助于位错理论, 参见 Hirth 与 Lothe (1982), Yang 与 Lee (1993)。由分布位错 $b(x, t)$ 和界面两端的离散位错 $h(-L, t) = -h(L, t)$, Thouless 等 (1996) 得到晶界法向应力为:

$$\sigma_n(x, t) = \frac{\mu}{(1-\nu)} - \frac{x}{L^2 - x^2} h(L, t) + \int_0^L \frac{x}{x^2 - x'^2} \frac{h(x', t)}{x'} dx \quad (10.21)$$

10.3.3 应力梯度与质流的耦合效应

界面应力(10.21)通过式(10.19)影响界面的质流。将其联立可得到问题的定解方程, 它是一个在时间-空间域的奇异型微分积分方程:

$$\begin{aligned} \frac{dh(x, t)}{dt} = & \frac{\mu D_{gb} \cdot gb}{(1-\nu) K_B T} \frac{x}{L^2 - x^2} \int_0^t \frac{n(L, \tau)}{x^2} d\tau \\ & - \int_0^L \frac{x}{x^2 - x'^2} dx \int_0^t \frac{n(x', \tau)}{x'^3} d\tau \end{aligned} \quad (10.22)$$

引入下述无量纲量:

$$\begin{aligned} \bar{x} &= x/L, & \bar{t} &= \frac{\mu D_{gb} \cdot gb}{(1-\nu) K_B T L^3} t, \\ \bar{n} &= \frac{n}{e E Z_{gb}^* L}, & \bar{h}(\bar{x}, \bar{t}) &= \frac{\mu h}{(1-\nu) e E Z_{gb}^* L^2} \end{aligned} \quad (10.23)$$

可将式(10.22)改写为下述无量纲化方程:

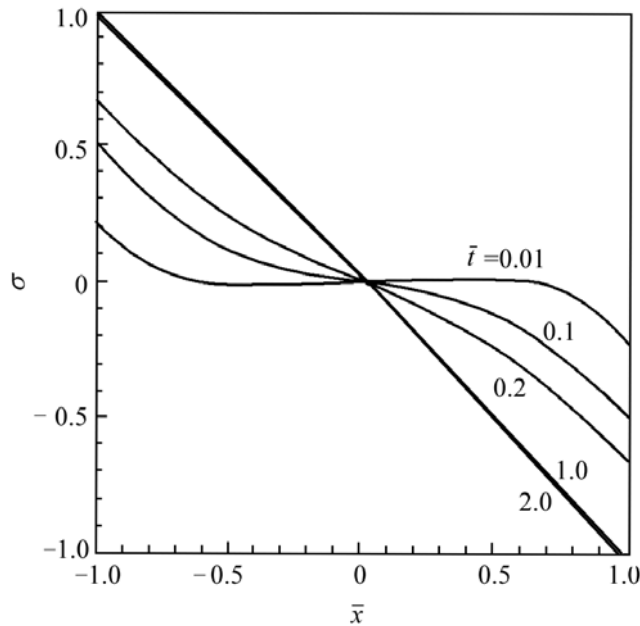
$$\bar{\sigma}(\bar{x}, \bar{t}) = \frac{\bar{x}}{1 - \bar{x}^2} \int_0^{\bar{t}} \frac{1 - (1, \bar{\tau})}{\bar{x}^2} d\bar{\tau} - \int_0^1 \frac{\bar{x}}{\bar{x}^2 - \bar{x}^2} d\bar{x} \int_0^{\bar{t}} \frac{3 - (\bar{x}, \bar{\tau})}{\bar{x}^3} d\bar{\tau} \quad (10.24)$$

该方程在从 0 到 1 的标准域上求解。由问题的反对称性可得：

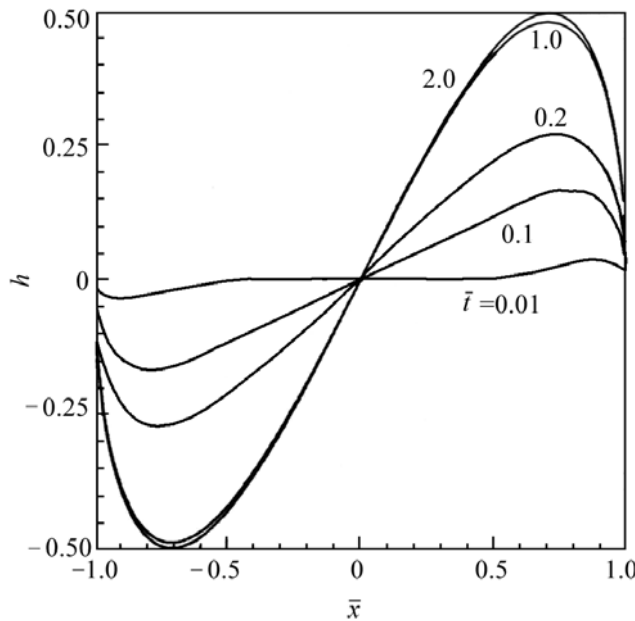
$$\bar{\sigma}(0, \bar{t}) = 0, \quad \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{x}}(0, \bar{t}) = 0 \quad (10.25)$$

这 2 个等式表示在孤立界面的中点既无法向应力，又无质量累积。在孤立界面端点 $\bar{x} = 1$ 处，应既无质量累积，也无质量流入或流出界面。参见式 (10.18)，可将这 2 个边界条件写为：

$$\bar{\sigma}(1, \bar{t}) = 0, \quad \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{x}}(1, \bar{t}) = -1 \quad (10.26)$$



(a) 规一化应力 $\bar{\sigma}(\bar{x}, \bar{t})$ 的分布



(b) 规一化质流 $\bar{h}(\bar{x}, \bar{t})$ 的分布

图 10.2 $\bar{t} = 0.01, 0.1, 0.2, 1.0, 2.0$ 时，导线内部的瞬态解

假设在初始时刻界面上无残余应力,则求解式(10.24)的初始条件为:

$$\bar{\sigma}(\bar{x}, 0) = 0 \quad (10.27)$$

当时间超过某特征时间 $t_c = \frac{(1-\nu) K_B T L^3}{\mu D_{gb}}$ 后,该方程退化为与时间无关的稳态奇异积分方程。Thouless 等 (1996) 导出了该稳态方程的封闭解析解,用下标“ss”标记。

$$\bar{\sigma}_{ss}(\bar{x}) = -\bar{x}, \quad \bar{u}_{ss}(\bar{x}) = \bar{x} \sqrt{1-\bar{x}^2}, \quad \bar{x} \in (-1, 1) \quad (10.28)$$

由该解得知:沿导线的应力为线性分布。该变化趋势与 Ma 等 (1995) 量测的由电迁移引起的附加导线应力相同。

Thouless 等 (1996) 建立了方程(10.24)至(10.27)的数值计算方法。图 10.2(a)与(b)分别描述了无量纲时间为 $\tau = 0.01, 0.1, 0.2, 1.0, 2.0$ 时归一化应力和归一化质流的瞬态数值解。

第 11 章 质流的演化与失稳

质流演化, 万千图形。
涤忽失稳, 幻化无踪。

11.1 位错环屈曲

11.1.1 位错环的曲率表述

考虑单晶内导线中 1 根间隙型平面位错环 (dislocation loop), 多余原子面位于环外部。沿位错芯的质流导致位错环的形貌演化。本节研究在电子风吹拂下, 制约位错环迁移和形状失稳的理论规律, 其细节参见 Yang 等 (1994)。定义 θ 为位错环外法线 (指向环外) 与电场正向的夹角, l 为沿位错环的弧长坐标, 见图 11.1。由于位错环的存在基本上不对均匀电场 E 引起扰动, 可得沿位错环的切向电场为

$$E_t = - E \sin \theta \quad (11.1)$$

图 11.1 电场下的间隙型平面位错环

假设位错环的迁移与形状演化并不引起封装层对其束缚应力的显著变化, 便可以忽略法向应力梯度的作用。于是, 由式 (10.14)、式 (10.16) 和式 (11.1), 可写出沿位错芯的质流为:

$$J_{\text{dis}} = \frac{D_{\text{dis}} A_{\text{dis}}}{K_B T} \left(\mu b \frac{dK}{dl} + Z e E \sin \theta \right) \quad (11.2)$$

式中 $\mu b \frac{dK}{dl}$ 来自位错线张力公式, 其值常在 0.5 左右。对圆形位错环和直位错这两个特例, $\mu b \frac{dK}{dl}$ 为常数。任意形状位错环的 $\mu b \frac{dK}{dl}$ 值可借助于数值方法计算

(Ramirez 等, 1990; Zhang 与 Yang, 1994)。曲率(curvature)可表达为:

$$K = \frac{d}{dl} \quad (11.3)$$

11.1.2 位错环演化的定解方程

由质量守恒, 并类似于式(10.8)的推导, 可得位错环上一点的法向速度为:

$$V_n = \frac{1}{b} \frac{J_{dis}}{l} \quad (11.4)$$

式中 V_n 为位错环的攀移速度, 取额外原子面后撤为正。在时间间隔 t 内, 位错环形状的变化为:

$$X = V_n \cos t, \quad Y = V_n \sin t \quad (11.5)$$

式(11.2)、式(11.4)和式(11.5)定义了位错环非定常形状演化的初值问题。给定某个即时位错环形状, 可由式(11.2)得到物质流量, 由式(11.4)获得位错攀移速度, 再由式(11.5)更新位错环形状。虽然上述问题的物理基础并不难于理解, 但其解答具有较复杂的数学结构。为阐明概念, 先讨论稳态情况。

11.1.3 位错环的稳态演化

圆形位错环具有直位错所没有的复杂性, 它在形状失稳前可能发生漂移。在电子风下, 位错环能通过形状演化而变为 1 个可稳态漂移的图形。在稳态漂移下, 位错环的法向速度可写为

$$V_n = V \cos \theta \quad (11.6)$$

式中 V 代表位错环沿电子风方向的漂移速度。联立式(11.2)、式(11.3)、式(11.4)、式(11.6), 可得下述稳态演化定解方程

$$\frac{d}{d\theta} \left(\frac{d}{d\theta} + \frac{1}{\cos \theta} \right) \cos \theta = 0 \quad (11.7)$$

式中无量纲曲率的表达式为

$$= \frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B T V} Z_{dis}^* e E K \quad (11.8)$$

方程(11.7)中的无量纲控制参数 $\frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B T V} Z_{dis}^* e E K$ 与 11 个物理量有关

$$\frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B T V} Z_{dis}^* e E K = \frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B T V} \frac{(Z_{dis}^* e E)^3}{\mu b^3} \quad (11.9)$$

对位错环问题, 应寻求方程(11.7)的对称周期解, 即

$$\left(\frac{d}{d\theta} + 2 \right) = \left(\frac{d}{d\theta} \right) = \left(\frac{d}{d\theta} - \right) \quad (11.10)$$

11.1.4 漂移圆环解

易于看出 $\frac{d}{d\theta} = 1$ 是式(11.7)的 1 个周期解, 即漂移圆环解(drifting circle

solution)。若外加电场小于某临界电场 E_{cr} 时,沿位错芯的原子环流将间隙位错环一侧冲刷下来的原子携带到另一侧沉积下来。在该过程中位错环始终保持圆形,并以下述速度漂移

$$V_0 = \frac{D_{dis} A_{dis}}{K_B TRb} Z_{dis}^* eE \quad (11.11)$$

式中 R 为位错环的半径。

11.1.5 失稳分叉

在某一临界 μ_{dis} 值下,方程(11.7)可出现非圆的对称周期解。这时位错环发生非圆失稳。在圆环解上对式(11.7)进行摄动可知,其摄动解满足著名的 Mathieu 方程。由 Mathieu 方程的特征根 $\mu_{dis} = 10.65$,可知孔洞的失稳分叉 (unstable bifurcation) 条件为

$$E_c = 10.65 \frac{\mu}{Z_{dis}^* eR^2} b \quad (11.12)$$

在孔洞失稳时,其漂移速度为

$$V_c = 10.65 \frac{D_{dis} A_{dis} \mu}{K_B TR^3} \quad (11.13)$$

选取铝的典型材料数据如表 3.1,则半径为 $1 \mu\text{m}$ 的位错环在外加电场强度达到 $E_c = 200 \text{ V/m}$ 时失稳,在温度为 $T = 500 \text{ K}$ 时其漂移速度为 2.2 nm/h ,与实测数据大致相同。

11.1.6 指状与横槽状屈曲

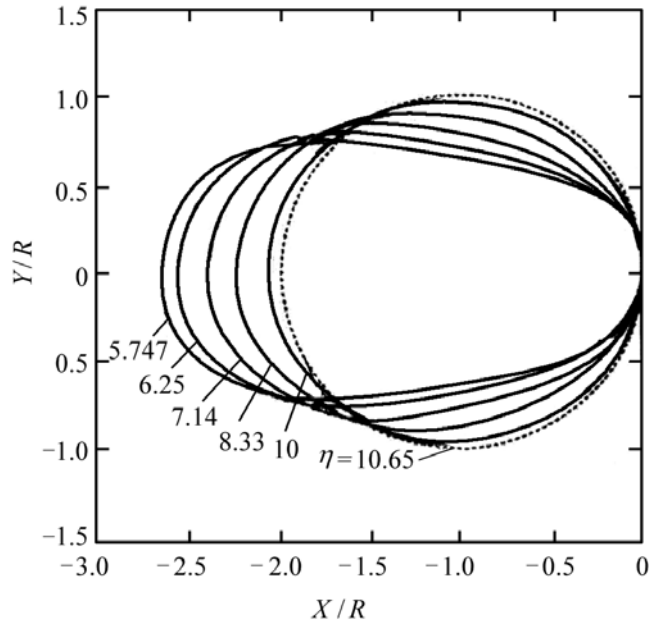
当电场大于 E_{cr} 时,电子风可驱使位错环沿电场方向(称为 I 型或指状伸长型, fingering mode)或垂直于电场方向(称为 II 型或横向伸长型, slitting mode)拉长,而位错线张力却驱动原子扩散来恢复圆形形状。控制电子风驱动与曲率恢复这 2 种竞争作用的无量纲参数为

$$\mu_{dis} = \frac{Z_{dis}^* eER^2}{\mu b} \quad (11.14)$$

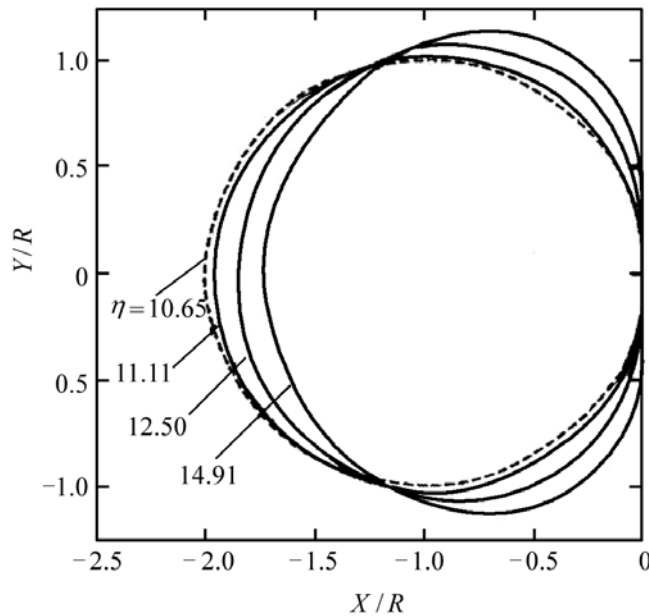
形状失稳为电场效应战胜表面张力的结果。

可在周期条件(11.10)下数值计算非线性方程(11.7)的周期解。结果表明:当 $5.743 < \mu_{dis} < 10.65$ 时,位错环沿电场方向拉长,见图 11.2(a);当 $10.65 < \mu_{dis} < 14.91$ 时,位错环垂直于电场方向拉长,见图 11.2(b)。对 $\mu_{dis} = 5.743$ 的特例,位错环沿电场方向拉为无限长(Suo 等, 1994)。图 11.2 给出了不同 μ_{dis} 值下位错环的屈曲(buckling)形状曲线。

由质量守恒可知:在电迁移过程中间隙型位错环的面积应保持恒定。于是有下述关系



(a) 指状伸长型



(b) 横槽伸长型

图 11.2 位错环后屈曲形状曲线

$$R^2 = - \int X dY \tag{11.15}$$

解出位错环的形状后,便可由式(11.15)得到电场强度与位错环迁移速度之间的关系,如图 11.3(a)所示。图中的电场强度和位错环迁移速度分别由其分叉值,即由式(11.12)给出的 E_c 值和由式(11.13)给出的 V_c 值,来规一化。在分叉点之前,位错环迁移速度随电场强度呈线性增长。位错环屈曲后,型位错环比相同电场下的圆形位错环的迁移速度快;而型位错环比相同电场下的圆形位错环的迁移速度慢。对位错环指状伸长的特例, $\eta_{dis} = 5.743$,其指进速度为(Suo 等,1994):

$$V = 0.417 \frac{D_{\text{dis}} A_{\text{dis}}}{K_B T b} \frac{(Z_{\text{dis}}^* e E)^{3/2}}{\mu b} \quad (11.16)$$

对指状位错来说,绝大部分的位错线平行于电子风方向,因此电迁移的速度较快。式(11.16)所预测的位错环指进速度与电场强度的 $3/2$ 次方成正比,而不像式(11.11)那样与电场强度成线性关系。

图 11.3 位错环的形貌演化分叉:指状与横槽状后屈曲模式

(a) 外加电场与位错环迁移速度的关系; (b) 外加电场与位错环周长的关系

11.2 孔洞演化与失稳

11.2.1 孔洞演化的定解问题

考虑导线中的孔洞在电场作用下的电迁移演化和失稳过程。为简单起

见,暂假设导线的导电与质流性质为各向同性,且导线宽度远大于孔洞尺寸。第 11.2.7 节中将考虑各向异性的影响,第 12.3.2 节中将考虑有限导线宽度的影响。

由第 10 章,电迁移下的孔洞演化和电迁移下的位错环演化遵循相同的理论框架,只需要将位错线张力

$$\gamma_b = \mu b^2 \quad (11.17)$$

改为表面张力 γ_s ,将位错芯扩散参数改为表面扩散参数即可。在电子风吹拂下,质量沿孔边流动,从孔的一侧流到另一侧,造成整个孔洞的宏观迁移。表面能和电子风作用的相对大小可由下述无量纲常数来度量:

$$\gamma_s = \frac{Z_s^* e E R^2}{s} \quad (11.18)$$

式中 R 为孔洞的半径。当 γ_s 较小时,表面能效应占优,孔洞保持为圆形,随电迁移的质流过程而漂移;当 γ_s 较大时,电场效应占优,孔洞失稳而丧失圆形。与表达式(11.18)类似的无量纲常数还可以表征其他电迁移过程,如穿越一根晶界的孔穴或沉淀物(Li 等,1992;Ma 与 Suo,1993)。

然而,电迁移下的孔洞演化与位错环演化有所不同。位错环的存在和演化对电场的影响甚微,而孔洞的存在和演化却对电场造成干扰。孔洞的存在通常使环孔洞的电流密度加强。在线性、准静态电磁场理论下,孔洞外部导体中的电势 ϕ 遵循 Laplace 方程:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (11.19)$$

在无穷远处有:

$$E_x = E, \quad E_y = 0 \quad (11.20)$$

在电迁移的通常情况下,电场和温度不足以造成孔洞表面的大量电子发射,不足以使孔洞内出现导电击穿,因此可将孔洞视为绝缘体。对绝缘孔洞的情况,取 l 为沿孔边的坐标, n 为垂直于孔边的坐标,则沿孔边有下述边界条件:

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial \phi}{\partial l} = -E_l \quad (11.21)$$

对导通孔洞的情况,其解答与第 11.1 节的位错环解完全相同;对介电孔洞(dielectric void)的情况,其解答将在第 11.2.5 节中专门讨论。

因为沿自由表面的质流不引起束缚应力的变化,所以在考虑该电迁移过程时可忽略法向应力梯度的作用。由式(10.15)和式(10.10),可写出沿孔洞表面的质流为:

$$J_s = \frac{D_s}{K_B T} \left(\frac{dK}{dl} - Z_s^* e E_t \right) \quad (11.22)$$

11 2 2 孔洞漂移

对无限大导体中的 1 个圆形孔洞, 在远场电场 E 下, 沿孔边的切向电场为

$$E = - 2 E \sin \quad (11 23)$$

因子 2 代表由于绝缘圆孔引致的电场倍增。对电迁移下的稳态漂移 (steady drifting), 可证明圆孔的平移总是 1 个可能的解, 且该解在电场不强 (即电迁移作用不强) 时为稳定。由本节上述公式与第 11.1 节中诸式的类比关系, 可得电迁移下圆孔演化的稳态解。该解答表示孔洞以下述的均匀速度

$$V_0 = 2 \frac{D_s}{K_B T R} Z_s^* e E \quad (11 24)$$

逆电子风的方向 (或顺电场的方向) 漂移。该速率完全由表面电迁移引起, 与电场强度 E 成正比, 与孔洞半径 R 成反比。大孔洞漂移慢, 小孔洞漂移快。因此小孔洞在漂移过程中可能追上大孔洞, 并与之汇合成更大的孔洞。

Yang 等 (1994) 假设孔洞的微小非圆变化并不导致孔边切向电场的显著变化, 即孔洞非圆时仍可以沿用式 (11 23) 来估计电场。该假设称为电场无扰动假设。

11 2 3 电迁移下孔洞失稳估计

当电场强度达到某临界值时, 有可能出现解的分叉, 或孔洞形状失稳。在电场无扰动假设下, 孔洞形状失稳的分叉分析与第 11.1 节类似。仍可以得到由方程 (11.7) 和周期条件 (11.10) 所支配的定解问题。在圆孔解周围展开的扰动方程仍为 Mathieu 方程, 由 Mathieu 方程的特征根分析可得孔洞形状失稳的临界参数组合为 (Yang 等, 1994):

$$Z_s^* e E R^2 = 5.325 \quad (11 25)$$

孔洞形状失稳可能造成 2 类屈曲解: 分别对应于孔洞的指状延伸和横槽形成。Suo 等 (1994) 研究了沿电场方向无限长指状延伸的特例。实际更可能发生的是横槽失稳的模式。过屈曲分析表明指状延伸解要求电场不断增加, 而横槽形成时所需电场反而下降。因此在恒定电场加载下, 孔洞形状失稳后往往演变为横槽, 进而导致开路失效。

应当强调式 (11.25) 的数值结果并不是严格分析的产物, 但其表达的无量纲组合却刻画了电迁移下孔洞失稳的本质, 且可以由该比值来估量电迁移失稳的可能性。采用表 3.1 中给出的铝晶体数据, 可估算出在 540 V/m 电场下失稳的临界孔洞半径为 $R = 226 \text{ nm}$, 这一预测值与 Rose (1992) 和 Kraft 等

(1993) 的实验结果大致符合。仿照第 11.1 节的计算, 图 11.4 给出了有限宽度导线中出现横槽失稳的后屈曲演化, 图中 L 为孔边的总长度 (Yang 等, 1994)。

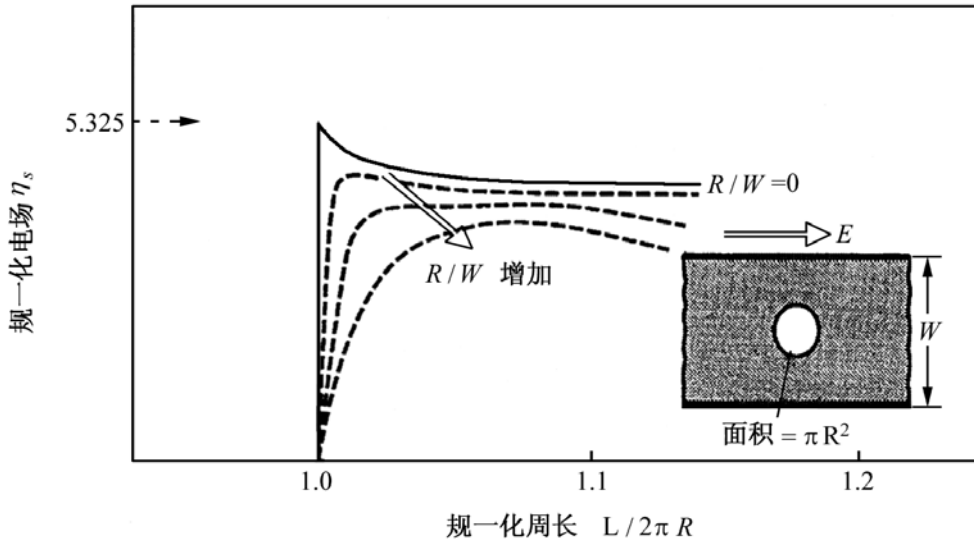


图 11.4 在铝内导线中孔洞失稳演化为横缝的过程

11.2.4 电场弱扰动分析

计及孔洞形貌变化引起的电场不均匀时, 关于孔洞形状失稳的分析便十分复杂。既需要根据孔洞演化中的具体形状来计算沿孔边的切线电场, 又需要修改孔洞的稳态漂移假设。在圆形孔洞基础上的电场弱扰动分析 (perturbation analysis) 表明 (Wang 等, 1996): 若扬弃稳态假设, 考虑瞬态问题并采用线性稳定性分析, 可得绝缘孔洞不会发生失稳的结论。该结论与电场无扰动假设下的结论截然相反, 也无法解释实验中所观察到的横缝失稳情况, 见图 3.7 与图 3.8。

11.2.5 介电孔洞解

孔洞形成过程中有可能俘获部分导电物质, 这时应视孔洞为介电体, 而非绝缘体。用下标“ m ”和“ v ”来标识内导线中的基体和孔洞体, 且记基体的电阻率为 ρ_m , 孔洞体的电阻率为 ρ_v 。对于介电孔洞 (dielectric void), 可将式 (11.19) 和式 (11.21) 改写为 (Wang 等, 1996; Hao 与 Li, 1998)

$$\epsilon^2 \rho_m = 0, \quad \rho_v = - \frac{2 \rho_v}{\rho_v + \rho_m} EX \tag{11.26}$$

$$\frac{1}{\rho_v} \frac{\rho_v}{n} = \frac{1}{\rho_m} \frac{\rho_m}{n}, \quad \frac{\rho_m}{l} = - E \tag{11.27}$$

对一般情况下, 有 $\rho_m > \rho_v$ 。对 $\rho_m = \rho_v$ 的特例, 即导通孔洞, 圆形孔洞解在 $s = 10.65$ 时失稳。对部分导电的孔洞, 发生形状失稳的 s 值随相对电阻率

η_s 的降低,从 10.65 到无穷大之间变化。其定量结果由 Hao 与 Li (1998) 给出,见图 11.5。

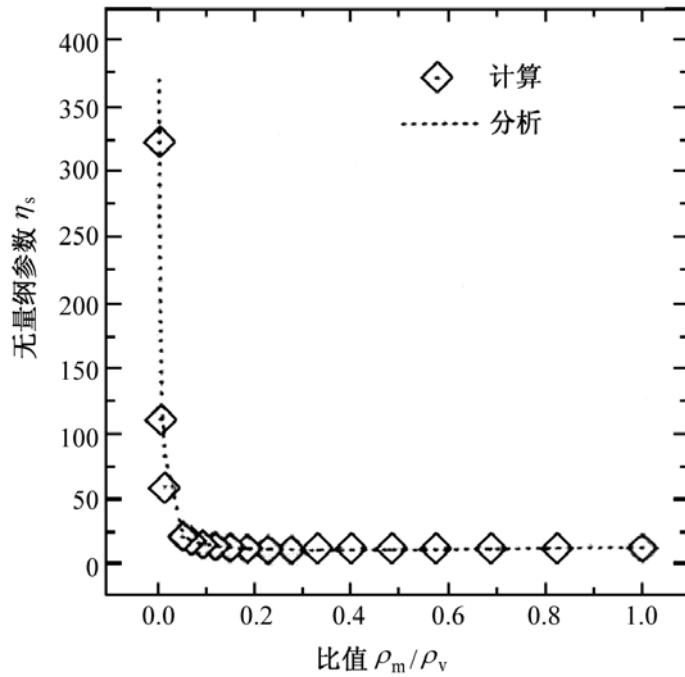


图 11.5 铝内导线中介电孔洞形状失稳的临界值,引自 Hao 与 Li (1998)

11.2.6 非稳态解

对圆形孔洞的大扰动分析只能借助于数值方法进行。Wang 等 (1996) 的计算结果表明:孔椭圆度和材料各向异性有可能引起圆孔漂移解的失稳。在数值计算时的特征时间为:

$$\tau_0 = \frac{R^4 K_B T}{D_s s_s} \tag{11.28}$$

图 11.6 描述了初始椭圆度为 0.01 时孔洞形貌演化的序列图。图中上列代表 $s = 33$ 时的演化情况,下列代表 $s = 34$ 时的演化情况。图 11.6 中相邻图形所对应的时间间隔为 $0.06 \tau_0$ 。在该椭圆度下,孔洞失稳的 s 值介于 33 与 34 之间。

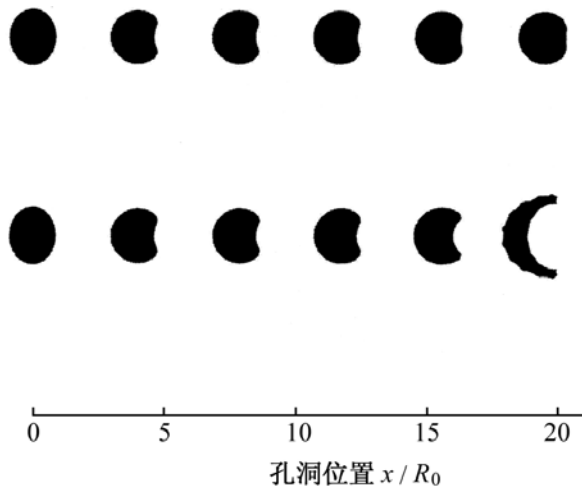


图 11.6 铝内导线中绝缘孔洞的形貌演化,引自 Wang 等 (1996)

11 2 7 各向异性的扩散可动性

当扩散可动性 $M = D_s / K_B T$ 存在各向异性时,也能造成形状失稳。假设扩散可动性有下述三重对称性:

$$M = M_0 (1 + g_d \cos 3 \theta) \quad (11 29)$$

Wang 等(1996)计算了在不同时刻下的孔洞形貌演化。当 $g_d = 0.9$ 时,其结果如图 11.7 所示。图中的时间相对于式(11.28)中的特征时间。由图可见,原来为圆形的孔洞在三重对称的可动性作用下逐渐发展为角状孔洞。该模拟结果与 Arzt 等(1992)对竹节线所观察到的孔洞角状化的演变(见图 11.8)十分接近。下一章中将详细介绍具有边界几何修正功能的边界元分析法。该方法适宜求解电迁移下的孔洞形状演化问题。边界元分析将表明:在有限线宽、孔椭圆度、孔歪斜度、孔位置偏差等因素的联合作用下,绝缘孔洞会在有限的 s 值下发生形状失稳,甚至 1 个孔洞分裂为 2 个孔洞。

图 11.7 铝导线中绝缘孔洞的形貌演化, $g_d = 0.9$, $s = 100$,引自 Wang 等(1996)

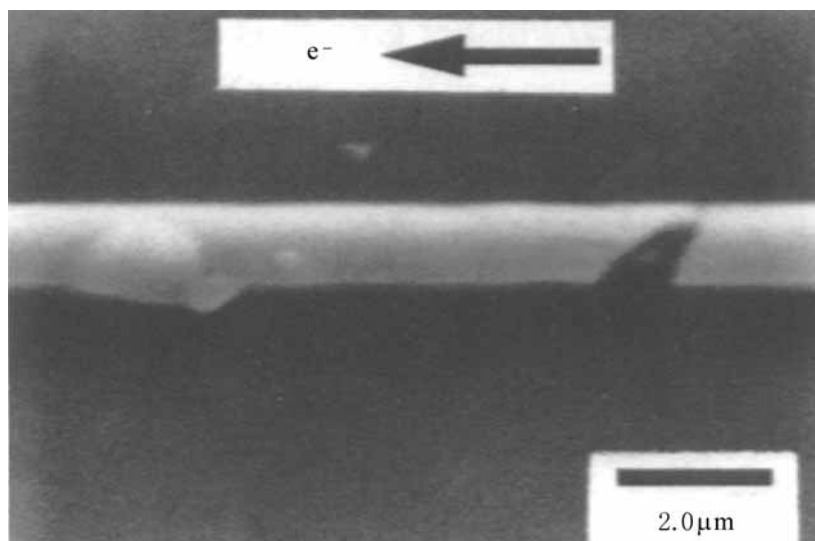


图 11.8 铝竹节线中的孔洞角状形貌演化, Arzt 等(1992)

11 3 内导线侧壁波动

11 3 1 内导线侧壁的切向电场

本节讨论沿薄膜导线侧面的电迁移。该问题曾由赵智军 (1996), Zhao 与 Yang (1997) 进行研究。为简单起见, 忽略沿顶面的电迁移对侧面电迁移的耦合作用。将薄膜导线考虑为初始宽度为 $2H$ 的无限长 2 维构型。沿导线长度方向 x 施加电场 E 。见图 11.9, 假设在电迁移作用下, 薄膜导线的形貌轮廓 Y 出现如下形式的侧面波动 (side waviness):

$$Y = \frac{2H}{n} \left[1 + \frac{\epsilon}{\lambda} \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x + \phi \right) \right] \quad (11.30)$$

其中 $\lambda > 0$ 为表面形貌的扰动波长, ϵ 为扰动幅度与扰动波长的比值, ϕ 为对应于 ϵ 扰动的初相位。

图 11.9 薄膜导线侧面电迁移的示意图

寻找长波长解, 针对 ϵ/λ 和 $|dY/dx|$ 均远小于 1 的情况。上述问题的电势需满足 2 维 Laplace 方程 (11.19)。取分离变量形式的势函数:

$$\phi = E_0 x - EF(y) - \frac{\epsilon E_0}{\lambda} \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} x + \phi \right) \quad (11.31)$$

式中 y 表示沿导线宽度方向的坐标。上述表达式自动满足无穷远处的电场加载条件。将展开式 (11.31) 代入 Laplace 方程 (11.19), 可求得待定函数 $F(y)$ 为:

$$F(y) = -a \exp(2\pi y/\lambda) - b \exp(-2\pi y/\lambda) \quad (11.32)$$

上式中的 a 与 b 为依赖于边界条件的待定常数。将式 (11.32) 代入式 (11.31) 可得到电势 ϕ , 由 ϕ 可得到电场强度为:

$$\begin{aligned} E_x &= E_0 - E_0 \left(a e^{2\pi y/\lambda} + b e^{-2\pi y/\lambda} \right) - \frac{\epsilon E_0}{\lambda} \sin \left(\frac{2\pi}{\lambda} x + \phi \right) \\ E_y &= E_0 \left(a e^{2\pi y/\lambda} - b e^{-2\pi y/\lambda} \right) - \frac{\epsilon E_0}{\lambda} \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} x + \phi \right) \end{aligned} \quad (11.33)$$

常数 a 与 b 可由侧面的边界条件来确定。电迁移下两侧面演化的对称条

件要求沿其对称线 $y = -H$ 有 $E_y|_{y=-H} = 0$, 侧表面 ($y = Y$) 上电场的法向分量为零则要求 $E_y/E_x = dY/dx$ 。忽略高阶小量后可得:

$$a = \frac{2}{1 - e^{-4H}}, \quad b = \frac{2}{e^{4H} - 1} \quad (11.34)$$

定义参数无量纲 c 为:

$$c = \frac{a+b}{2} = \coth \frac{2H}{2} \quad (11.35)$$

对无穷宽导线的特例有 $c=1$ 。于是导线侧面的切向电场 (tangential field) E_t 为:

$$E_t = \frac{E_x}{\cos} \Big|_{y=Y} E(1 - 2cY) \quad (11.36)$$

上式表明侧面的切向电场 E 随表面形貌扰动 Y 呈线性变化。

11.3.2 侧面非均匀扩散

在切向电场的作用下, 由电迁移与表面张力导致的侧面原子扩散通量为:

$$J(x, t) = \frac{\mu_e(x)}{x} E_t(x, t) - \frac{\mu_s(x)}{x} \frac{K(x, t)}{x} \quad (11.37)$$

式中 $\mu_e(x)$ 与 $\mu_s(x)$ 分别表示电迁移和表面张力造成的侧面扩散的可动性。对多晶导线, 这两类可动性都可能出现波动, 为非均匀扩散 (non-homogeneous diffusion)。为研究波动的影响, 将其设为正弦形式:

$$\mu_e(x) = M_e [1 + \epsilon \sin \frac{2x}{\lambda_e}], \quad \mu_s(x) = M_s [1 + \sigma \sin \frac{2x}{\lambda_s}] \quad (11.38)$$

式中 ϵ 和 σ 表征对应波动值的相对大小, 而 M_e 和 M_s 代表对应的平均可动性:

$$M_e = \frac{D_s}{K_B T} Z_s^* \epsilon, \quad M_s = \frac{D_s}{K_B T} \sigma \quad (11.39)$$

形貌变化的法向速度 v_n 与沿侧面扩散的原子通量有关, 见式(10.8)。在 Y/λ 和 $|dY/dx|$ 均远小于 1 的假设下, 有:

$$\dot{Y}(x, t) = - \frac{J(x, t)}{x} \quad (11.40)$$

即侧表面的法向速率与铅垂方向速率近似相同 (Mullins, 1957)。将式(11.36)、式(11.37)和式(11.38)代入上式, 利用线性化的曲率表达式 $K = - \frac{1}{2} Y(x, t)/x^2$, 并在 $Y/\lambda \ll 1, |dY/dx| \ll 1, \epsilon \ll 1$ 和 $\sigma \ll 1$ 的假设下忽略小量可得(赵智军, 1996):

$$\dot{Y}(x, t) = \frac{2 M_e E}{c} \cos \frac{2x}{\lambda} - c \frac{Y(x, t)}{x} - M_s \frac{4 Y(x, t)}{x^4} \quad (11.41)$$

在初始条件 $Y(x, 0) = 0$ 下, 求解以上方程可得:

$$Y(x, t) = \frac{e}{2 \left(c^2 + \frac{4^2 M_s}{2 M_e E} \right)} \cos \frac{2x}{\lambda} - \exp \left[- \frac{16^4 M_s}{4} t \right] \cos \frac{2x}{\lambda} - \frac{4^2 c M_e E}{2} t \quad (11.42)$$

式中:

$$= \tan^{-1} \frac{c^2 M_e E}{4^2 M_s} \quad (11.43)$$

11.3.3 稳态解与瞬态行波解

长时演化后, 薄膜导线侧面形貌式(11.42)退化为下述稳态解(stationary solution):

$$Y_{ss}(x) = \lim_t Y(x, t) = \frac{e}{2 \left(c^2 + \frac{4^2 M_s}{2 M_e E} \right)} \cos \frac{2x}{\lambda} \quad (11.44)$$

由此可见, 解(11.42)由稳态解 $Y_{ss}(x)$ 及按指数衰减的暂态行波解(travelling wave solution) $\Psi(x, t)$

$$\Psi(x, t) = \frac{e}{2 \left(c^2 + \frac{4^2 M_s}{2 M_e E} \right)} \exp \left[- \frac{16^4 M_s}{4} t \right] \cos \frac{2x}{\lambda} - \frac{4^2 c M_e E}{2} t \quad (11.45)$$

叠加而成。暂态行波 $\Psi(x, t)$ 的特征衰减时间为 $4 / (16^4 M_s)$, 与波长的 4 方成正比, 与表面可动性成反比; 而波速为 $2 c M_e E$, 与波长成反比, 与电场强度和电子风传质的可动性成正比。后者与单晶导体中半径为 R 圆形孔洞在“电子风”作用下的漂移速度 $2 M_e E / R$, 见式(11.24), 颇为相似。

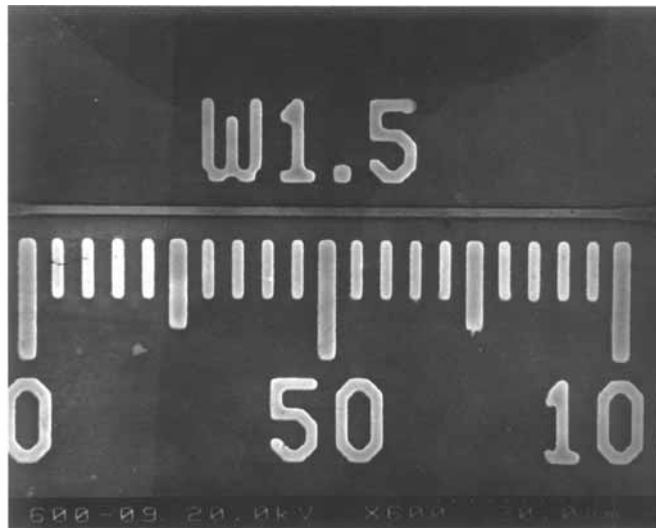
稳态解和暂态行波解的幅度和相位均与无量纲参数 $\frac{c M_e E^2}{4^2 M_s}$ 有关, 该参数表征了电迁移引起的质量扩散与表面张力引起的质量扩散的相对大小。电迁移引起的扩散越强, $\frac{c M_e E^2}{4^2 M_s}$ 越大, 波动解的幅度就越大, 侧表面的损伤也越大; 反之亦然。该参数与单晶导体中孔洞迁移的特征参数 $s = \frac{M_e E}{M_s} R^2$ 十分类似, 见式(11.18)。稳态解最大可能的相对波动幅度为:

$$Y_{\max} = \frac{1}{2} e \quad (11.46)$$

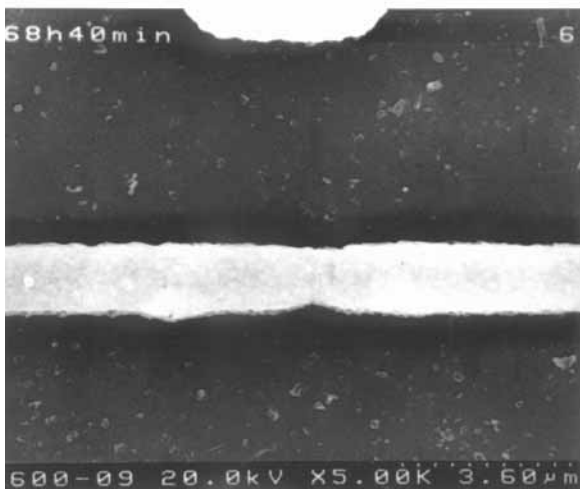
该式表明,薄膜导线侧面损伤与电迁移扩散性质的不均匀性成正比,因此多晶导线比单晶导线更易于产生侧面损伤。侧面损伤的幅度随波长呈线性增加;而暂态过程的衰减特征时间则与波长的 4 次方成正比,见式(11.45)。因此,早期的侧面损伤由短波长解决定,而长期的侧面电迁移损伤由长波长解决定。

11.3.4 与实验结果的对比

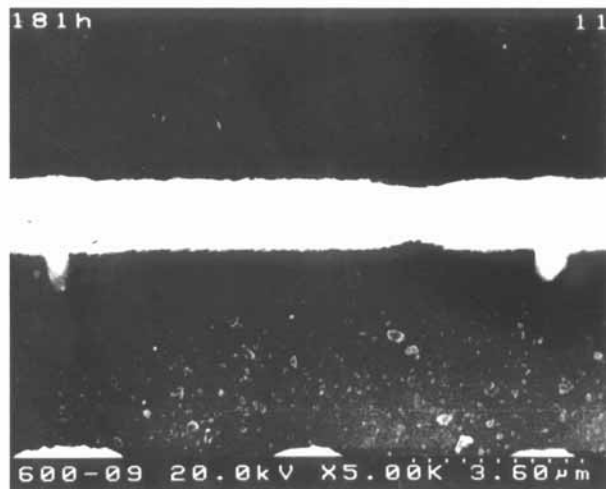
上述结果只适用于导电性质均匀且各向同性的薄膜导线。半导体微电子工业中广泛使用铝作为薄膜导线的材料,其导电性质的各向异性可以忽略,不同晶粒间由于取向不同引起的导电性能不均匀也可忽略。



(a) 测试前的薄膜导线形貌,标尺上的数字为 μm



(b) 通电 68 h 40 min 后的导线形貌



(c) 通电 181 h 后的导线形貌

图 11.10 $1.5\mu\text{m}$ 薄膜导线电迁移下的侧面形貌演化

为了验证上述理论预测的合理性,Zhao 与 Yang (1997)在室温下观察了

Al/Si 薄膜导线(质量比 99% 为铝,1% 为硅)的侧面损伤。薄膜导线的厚度为 $1\ \mu\text{m}$,线宽为 $1.5\ \mu\text{m}$ 。该实验有意选用宽/厚比较小的内导线,以减少顶面电迁移对侧面电迁移的交互作用。测试前将试件在 723 K 下退火 30 min。测试的电流密度为 $3.56 \times 10^{10}\ \text{A}/\text{m}^2$ 。样品在中科院物理所的 Hitachi S-4200 场发射电子显微镜下进行观察。在接通电流前的试件形状和标尺如图 11.10(a)所示,此时侧表面为平直。随后便逐渐浮现出长波长的侧面损伤形貌,在电流接通 68 h 40 min 时的侧面形貌如图 11.10(b)所示。正如式(11.42)所揭示的那样,一旦稳态解浮现出来后,长波长的起伏形貌便不再发生重大变化。在接通电流 181 h 后的侧面形貌如图 11.10(c)所示,它与 68 h 40 min 时的侧面长波长形貌无重大变化。与之相反,在导线的侧面出现短波长的明显凸起。其形成机制与顶面的短波长凸起和凹陷相一致,将在第 11.4 节中予以讨论。

Zhao 与 Yang (1997)在高温下(500 K)对同样的试件在相同的电流强度下进行了测试,在通电 7.5 h 后的侧面演化形貌与图 11.10(c)定性相同。

11.4 晶粒凸起与凹陷

电迁移下柱状亚微米晶粒凸起与凹陷的质流力学由 Huang 与 Yang (1998)和黄建明 (1998)加以研究。晶粒的凸起与凹陷机制体现了由电迁移造成局部不平衡质流,再由质流的注入而造成的“力耸千峰”形态。本节介绍该研究的基础理论部分,在第 12.4 节介绍对应的数值模拟。

11.4.1 不均匀晶粒

从第 3.2 节的电镜观察照片中可知,薄膜铝导线由大量柱状亚微米晶粒构成,其截面近似为六边形,如图 11.11(a)。每个晶粒大致与 6 条晶界连通。这些晶粒的大小和形状一般是不均匀的,因此在电迁移下由 6 条晶界注入或输出的净质流量便可能不为零。在长柱形的晶粒内部可能存在由横向缺陷而造成的横向快速扩散通道。于是,有质流累积的晶粒可能凸起,有质流亏损的晶粒可能凹陷,见图 11.11(b)。

对正六边形排列的晶粒聚集体(regular hexagon array,后文中称为“正六角多晶体”),某晶粒所连通的 6 条晶界与 X 轴的夹角记为 $\theta_i (i=1, \dots, 6)$ 。不失一般性,可记第 5 条晶界与 X 轴间的夹角为 θ_5 ,而其他夹角与 $\theta_5 = \theta_5 \pm 2\pi/3$ 的倍数。可从正六角多晶聚集体出发,通过随机地旋转晶界角度来形成

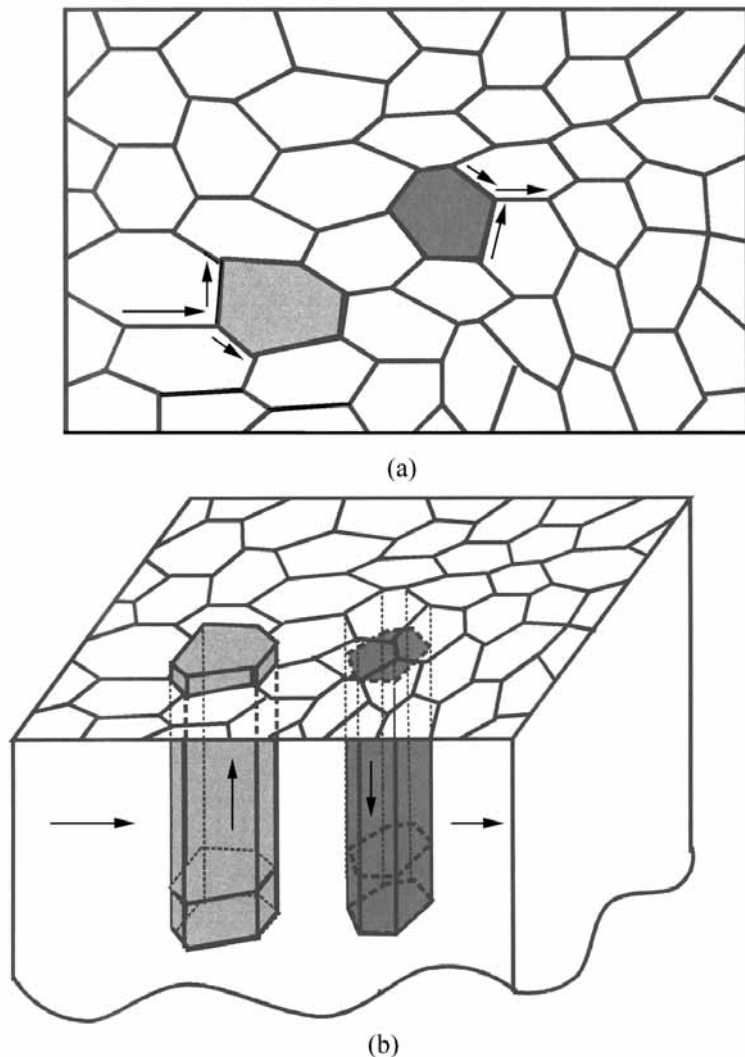


图 11.11 电迁移引起的晶体凸起和凹陷示意图

晶粒不均匀的多晶体。譬如可通过在 θ 上叠加波动角,即 $\theta_i = \theta + \alpha_i$, $i = 1, \dots, 6$, 来形成其诸方向角, 见图 11.12。诸波动偏离角 $\alpha_i (i = 1, \dots, 6)$ 之和应为零。将如此生成的六边形晶粒聚集体称为“角波动多晶体 (angularly perturbed hexagon array)”。作为其特例, 可假设在波动角 α_i 的随机生成中满足正态分布 $N(0, \sigma^2)$, 并称如此生成的角波动多晶聚集体为“正态角波动多晶体”。

11.4.2 晶粒质流的统计解

电迁移激发的质量流通过 6 根晶界流进 (或流出) 某一特定的晶粒, 如图 11.13 所示。晶粒的每个角点都是三晶交点, 相邻的晶界是电迁移时质量迁移的通道。取电场强度 E 的方向为整体坐标系 OXY 的 X 轴正向。第 i 个晶界与 X 轴正方向夹角为 $\theta_i = \theta + \alpha_i$, $i = 1, \dots, 6$ 。不失一般性, 假设每片晶界具有相同的界面层厚度 δ_{gb} 和不同的扩散系数 $D_{gb}^i (i = 1, \dots, 6)$ 。假设不同晶界的扩散系数遵循正态分布 $N(\bar{\mu}, \sigma_b^2)$, 其中 $\bar{\mu}$ 为均值, σ_b 为标准差。流入晶粒

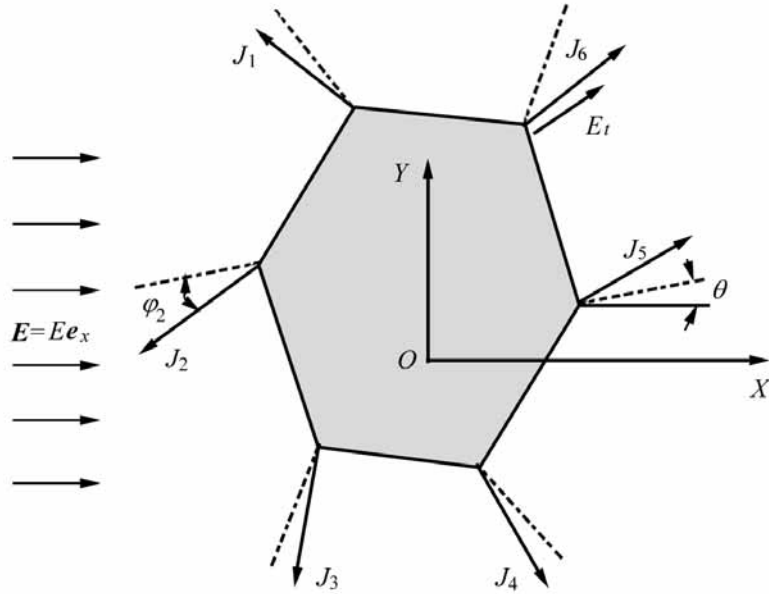


图 11 .12 角波动多晶聚集体的构型

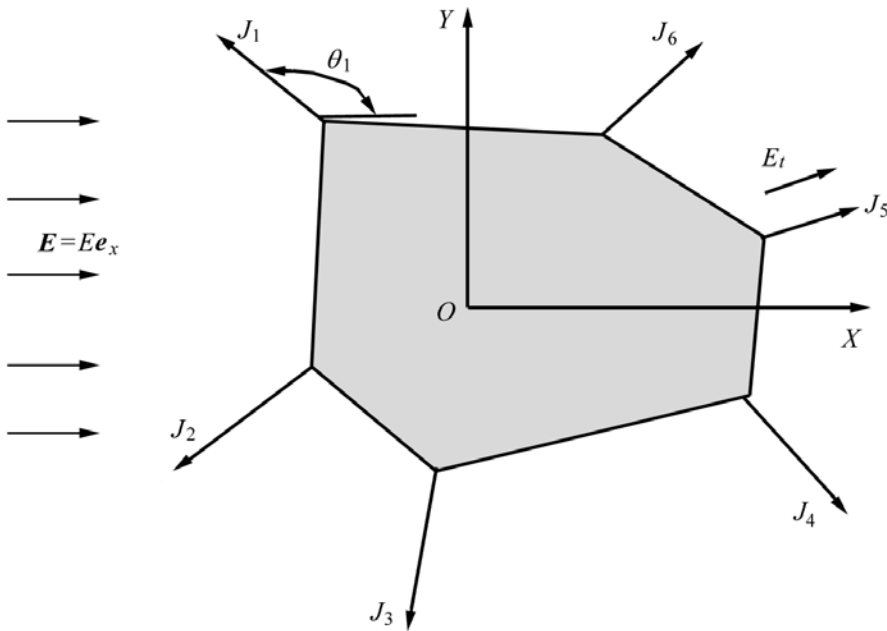


图 11 .13 电迁移下流入晶粒的质量流

的原子流称为晶粒质流 (grain flux), 以 J_g 表示。取晶粒质流以流入为正值, 可将 J_g 表示为

$$J_g = - \frac{Z_{gb}^* e E_{gb}}{K_B T} \sum_{i=1}^6 D_{gb}^i \cos \theta_i \quad (11.47)$$

对角波动多晶聚集体, 通过严格的数学推导, 可得到晶粒质流的均值为

$$\begin{aligned} \bar{J}_g = \frac{Z_{gb}^* e E_{gb}}{K_B T} \sum_{i=1}^6 D_{gb}^i \left[\cos \frac{\theta_i}{3} - \cos(\theta_i + \frac{2\pi}{3}) + \cos \frac{\theta_i}{3} + \cos(\theta_i + \frac{4\pi}{3}) \right. \\ \left. - \cos \frac{\theta_i}{3} - \cos(\theta_i + \frac{2\pi}{3}) - \cos \frac{\theta_i}{3} + \cos(\theta_i + \frac{4\pi}{3}) \right] \quad (11.48) \end{aligned}$$

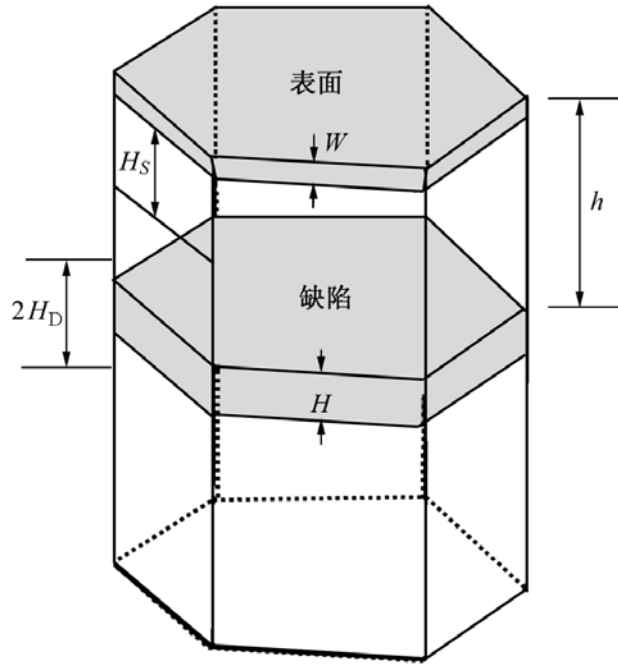


图 11.14 质量塞积引起晶体凸起的几何尺寸和不同的特征长度

$$\begin{aligned}
 & 0, \quad h + \frac{1}{2} H - W < H_s \\
 H_D^* & = h + \frac{1}{2} H - W - H_s, \quad H_s \quad h + \frac{1}{2} H - W < H_s + H_D \\
 \frac{H_D}{H_s + H_D} & h + \frac{1}{2} H - W, \quad h + \frac{1}{2} H - W < H_s + H_D
 \end{aligned} \tag{11.53}$$

其中 H_D 为缺陷层的特征尺寸。当缺陷位置的高度与表面层特征尺寸相等时,质量塞积便会停止,这时有:

$$h + \frac{1}{2} H(t) - W(t) = H_s \tag{11.54}$$

2 个特征尺度参数 H_s 和 H_D 标志了流进给定晶粒的质流的分流比。

11.4.4 晶粒凸凹静力学

从上述分析可知,流入(或流出)某晶粒的质流将沿着柱状界面折入晶粒的横断缺陷或表面,并可能导致晶粒沿膜高方向的凸起(或凹陷)。考虑质流流入晶粒缺陷的凸起情形。流入质量的塞积将在晶粒缺陷处造成垂直于薄膜表面的局部撑持应力。该撑持应力为压应力,它与柱状晶粒横截面积的乘积为塞积压力。塞积压力只能由该晶粒与其周围晶粒间的晶界剪力平衡。当塞积压力达到周围晶粒提供的晶界阻尼极限时,便推挤该晶粒耸起。

可采用 1 个简单的模型来计算晶粒所受的压应力。把六边形柱状晶粒近似为具有相同高度和横截面积的圆柱状晶粒,流入缺陷的质流使得整个晶粒

图 11.15 用棱柱位错环简化模型计算质量塞积引起的压应力场

均匀凸起。可通过轴对称的棱柱位错环模型来估算晶体所受的压应力,如图 11.15 所示。图中 C 为棱柱位错环回路, R 为棱柱位错环的等价半径, Z 轴垂直于位错环平面。取向量 \mathbf{r} 为任意点 P 的位置, 向量 \mathbf{r}' 为棱柱位错环上一点; θ 为点 P 在位错平面上的投影与 X 轴的夹角, ϕ 为位错微元 $d\mathbf{r}$ 与 X 轴的夹角。应用 Peach-Koehler 公式(Peach 与 Koehler, 1950), 可得棱柱位错环的应力张量场 为

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{4\mu} \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{e}_z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot d\mathbf{r} + \frac{1}{4\mu} \frac{(\mathbf{b} \times \mathbf{e}_z)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot d\mathbf{r}' \\ &- \frac{1}{1 - \nu} \frac{(\mathbf{e}_z \cdot \mathbf{e}_z - 1\mathbf{e}_z^2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \cdot (\mathbf{b} \times d\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (11.55)$$

其中 \mathbf{b} 为 Burgers 向量(在这里表示质量塞积的高度 H)。 $\nabla_{\mathbf{r}}$ 和 $\nabla_{\mathbf{r}'}$ 分别为对 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 的梯度。通过冗长的计算, 垂直于位错环平面的压应力(即流入缺陷的质量塞积导致的压应力)为

$$\sigma_z = - \frac{\mu H}{4(1 - \nu)} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{r^2 + R^2 - 2rR\cos(\phi - \theta)} \quad (11.56)$$

其中 θ 为绕位错环的积分角。晶粒所受的总挤压力为

$$P = - 2 \int_0^R r \sigma_z dr = \frac{2\mu}{1 - \nu} RH \quad (11.57)$$

P 提供了晶体失稳凸起的驱动力。

在缺陷运动之前, 积分围绕晶粒的垂直晶界上的剪切应力可得到晶粒滑

移阻尼,即

$$P = 2 Rh_s \quad (11.58)$$

其中 s 为晶粒滑移的剪切强度。柱形晶粒的凸起过程可视为准静态过程,凸起时需满足平衡条件 $P = P$ 。

对质流移出晶粒的凹陷情况,若外界的空位无法通过扩散而进入横向缺陷时,晶粒凹陷的静力学便与晶粒凸起的静力学相同。否则,便会由于外界空位源源而入造成缺陷的空洞化,并最终导致晶粒的塌陷。

11.4.5 晶粒凸凹运动学

联立式(11.57)和式(11.58),可得质量塞积的临界高度为

$$H_c = (1 - \frac{s}{\mu}) \frac{h}{\mu} \quad (11.59)$$

把式(11.59)代入式(11.52)和式(11.53),则凸起出现的孕育时间为

$$\bar{t}_c = \frac{R^2}{J_g} \frac{H_s + H_D}{H_D} \ln \left[1 + \frac{(1 - \frac{s}{\mu}) s}{2\mu} \right] \quad (11.60)$$

上式仅在 $h + \frac{1}{2} H_c < H_s + H_D$ 的条件下成立。式(11.60)表明:孕育时间正比于柱状晶粒半径的平方。当柱状晶粒的半径足够大时,在导线的服役寿命范围内可抑制凸起的形成。

由此可引入孕育时间的下界。由于流入晶粒的质量分布满足正态规律,不平衡的质量流几乎都落在 $\pm 3s(J_g)$ 的范围之内。因此,晶粒凸起的孕育时间下界可定义为

$$\bar{t}_c = \frac{R^2}{3 s(J_g)} \frac{H_s + H_D}{H_D} \ln \left[1 + \frac{(1 - \frac{s}{\mu}) s}{2\mu} \right] \quad (11.61)$$

对于正态角波动多晶聚集体,标准方差 $s(J_g)$ 由式(11.50)给出;对于正六角多晶聚集体,由式(11.51),标准方差 $s(J_g)$ 为 $3 \frac{Z e E}{K_B T^{SD}}$ 。

考虑晶粒凸起或凹陷的后继演化。如图 11.14 所示,晶粒沿晶界挤出,周围晶粒施加于挤出晶粒的滑移阻尼为

$$P = 2 R \left(h + \frac{H}{2} - W \right) s \quad (11.62)$$

这里假设塞积的质量等同地附着于晶粒母体横断缺陷的上方和下方。流入晶粒缺陷处的质量造成的总压力为

$$P = \frac{2\mu}{1 - \frac{s}{\mu}} R (H - W) \quad (11.63)$$

由晶粒沿晶界滑动时驱动力和阻尼的平衡, 即 $P = P$, 可得晶粒凸起高度。晶粒由于质量塞积发生凸起失稳, 或由于质量流失发生凹陷失稳时, 可得出其滑动量 W 为

$$W(t) = \frac{2\mu H(t) - (1 - \nu) \sigma_s (2h + H(t))}{2\mu - 2(1 - \nu) \sigma_s}, \quad t \geq t_c \quad (11.64)$$

因此, 凸起的生长高度与柱状晶粒半径的平方近似成反比。

第 12 章 质流引致失效

流壅溢缝,流匱漏孔。
孔凹电殇,质凸电横。

12.1 质流塞积引致的钝化层开裂

12.1.1 塞积顶端场

在应力梯度和电迁移驱动质流的耦合作用下,第 10.3.3 节已给出孤立界面段上的质流场。由质流场(10.28)和应力与质流的关系式(10.22),可求得 t 时的稳态无量纲化法向应力分布:

$$\sigma(\xi) = -\xi + \operatorname{sgn}(\xi) H(|\xi| - 1) \frac{2\xi - 1}{2|\xi| - 1} \quad (12.1)$$

该应力分布如图 12.1 所示。在质量流出侧,导线内为拉应力,导线端点前的封装层承受压应力;在质量塞积侧,导线内为压应力,导线端点前的封装层承受拉应力。

图 12.1 沿一段孤立导线的界面质流引起的应力

在 $\xi = \pm 1$ 处,应力出现间断,其左右极限不同。如在 $\xi = 1$ 处作坐标变换 $\xi = \eta + 1$,则有

$$\lim_{0^-} \sigma(x) = -1, \quad \lim_{0^+} \sigma(x) = \frac{1}{2} \quad (12.2)$$

可见,在孤立界面内,应力呈线性分布且有界,而在端点处应力有 $-\frac{1}{2}$ 次奇异性,在本质上等同于 I 型裂纹尖端奇异应力场。

12.1.2 钝化层开裂条件

在质流塞积端,电迁移引起的应力强度因子 K_e 为:

$$K_e = \frac{EZ_{gb}^* e}{2} L^{3/2} \quad (12.3)$$

该应力强度因子与外加电场 E 成正比,与导线半长 L 的 $3/2$ 次方成正比。即使在导体内无裂纹,界面内受压边端点外侧也存在引起开裂的机制(Thouless 等,1996)。如果 K_e 达到封装层的 K_{IC} 值,就可能沿 x 轴形核裂纹。Gao 等(1999)研究基底上多晶金属薄膜的晶界扩散楔时,也观察到相同的类裂纹奇异性。

12.1.3 临界线长公式

一旦钝化层开裂,导线在电迁移作用下可能沿裂纹挤出,并可能与相邻导线贯通造成短路失效。当钝化层材料的 K_{IC} 值给定时,可得下述临界线长(critical line length)公式:

$$L_{cr} = \frac{2K_{IC}}{EeZ_{gb}^*}^{2/3} \quad (12.4)$$

该临界线长与封装层断裂韧性 K_{IC} 的 $2/3$ 次方成正比,与电场强度 E 的 $2/3$ 次方成反比。表 3.1 已给出了铝导线的原子体积 Ω 。另据 Tu 等(1992)所选择的参数,有 $E = 150 \text{ V}/\text{m}$, $Z_{gb}^* = 20$ 。将上述参数代入式(12.4),并取封装层的断裂韧性为 $K_{IC} = 5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$,可得临界线长为 $2L_{cr} = 67.3 \mu\text{m}$ 。该临界长度是集成电路设计的一个重要参数。

12.2 内导线的孔洞形核

12.2.1 形核释放应变能

在导线的质量流出端,拉应力可能造成铝导线中的孔洞形核。可按下述步骤分析电迁移下的孔洞形核。首先求出沿导线的应力分布和物质流动量,由约束应力可得在导线上某处孔洞的形核释放应变能(nucleation released strain energy),在该释放能大于孔洞形核需要的表面能时才可能出现孔洞形

核。此外还需考虑传质条件的限制,即要求孔洞所跨截面的物质流失量大于孔洞的体积,以保证孔洞形核所需的空位供给(Thouless 等,1996)。

考虑最危险的情况,假设在孔洞出现之前已经达到式(10 28)所代表的稳态解。导线内部的应力场和应变场分别记为 $\overset{d}{ij}$ 和 $\overset{v}{ij}$,上标 d 表示可由第 10 3 节分布位错所表达的解。由位错应力场可知(Hirth 与 Lothe,1982; Yang 与 Lee,1993),沿导线为等双轴应力,且剪应力为零。对平面应变问题,非零应力分量为:

$$\overset{d}{xx} = \overset{d}{yy} = - eEZ_{gb}^* x' \quad , \quad \overset{d}{zz} = - 2 eEZ_{gb}^* x' \quad (12.5)$$

由上式及广义胡克定律可得 $\overset{d}{ij}$ 的诸分量。导线所占据的区域记为 $V(0)$ 。假设在 x 处引入一个半径为 a 的孔洞,记除孔洞外导线所占据的区域为 $V(a)$ 。由引入孔洞造成的应力场和应变场变化为 $\overset{v}{ij}$ 和 $\overset{v}{ij}$ 。 $\overset{v}{ij}$ 和 $\overset{v}{ij}$ 相当于在孔边作用有大小为 $eEZ_{gb}^* x'$ 的径向应力引起的应力场和应变场,它们均对孔心为轴对称。在孔洞形核时,系统所释放的弹性能为:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \int_{V(0)} \overset{d}{ij} \overset{d}{ij} dV - \frac{1}{2} \int_{V(a)} (\overset{d}{ij} + \overset{v}{ij})(\overset{d}{ij} + \overset{v}{ij}) dV \\ &= E^{\text{void}} - E^{\text{v-v}} + E^{\text{d-v}} \end{aligned} \quad (12.6)$$

式(12.6)右端第 1 项代表孔洞区域内材料在形成孔洞前蕴含的应变能。由式(12.5)可得:

$$E^{\text{void}} = \frac{1}{2} \int_{V(0) - V(a)} \overset{d}{ij} \overset{d}{ij} dV = \frac{1 - 2}{2\mu} a^2 \frac{eEZ_{gb}^* x'^2}{2} \quad (12.7)$$

式(12.6)右端第 2 项代表由应力应变场的改变量 $\overset{v}{ij}$ 和 $\overset{v}{ij}$ 造成的应变能。经平面应变轴对称分析可得:

$$E^{\text{v-v}} = \frac{1}{2} \int_{V(a)} \overset{v}{ij} \overset{v}{ij} dV = \frac{a^2}{2\mu} \frac{eEZ_{gb}^* x'^2}{2} \quad (12.8)$$

式(12.6)右端第 3 项代表由分布位错的弹性应力场变化 $\overset{d}{ij}$ 和与形成孔洞所附加的应变场 $\overset{v}{ij}$ 之间的交互作用能:

$$E^{\text{d-v}} = - \int_{V(a)} \overset{d}{ij} \overset{v}{ij} dV \quad (12.9)$$

$\overset{d}{ij}$ 由连续分布的刃位错解给出,而 $\overset{v}{ij}$ 为置于形核处的体膨胀源引起的应变场。当导线长 L 远大于孔径 a 时,可由积分刃位错与体膨胀源间的交互作用能(Yang 与 Lee,1993)来模拟该交互作用能:

$$E^{\text{d-v}} = - \frac{1 + \nu}{3(1 - \nu)} a^2 \frac{eEZ_{gb}^* x'^L}{-L} \frac{dh(x)}{x - x} \quad (12.10)$$

将连续分布的刃位错解,即式(10 23)和式(10 28),代入上式可得:

$$E^{\text{d-v}} = \frac{2(1 + \nu)}{3\mu} a^2 \frac{eEZ_{gb}^* x'^2}{2} \quad (12.11)$$

将式(12.7),式(12.8)和式(12.11)代入式(12.6)可得系统所释放的弹性应变能为:

$$E = \frac{2 - \nu}{3\mu} a^2 \frac{eEZ_{gb}^* x^2}{2} \quad (12.12)$$

12.2.2 孔洞表面能与能量平衡

孔洞形核产生于热涨落引起的空位聚集。该聚集过程需要满足 2 个临界条件。条件之一为孔洞形核的能量平衡条件。孔洞形核时,若总能量的变化率(即总能量对孔洞半径 a 的导数)等于零,便具有热激活形核的可能性。

对我们讨论的问题,孔洞形核时的静电能可忽略不计(Thouless 等, 1996)。总能量由两部分组成:即形核时释放的弹性应变能和形核时获得的孔洞表面能 $2 a s$ 。两者之差的极大值($= a_r s B$, 式中 a_r 为临界形核半径)可视为单位厚度孔洞形核的能垒。取导线厚度 B 为 $1 \mu\text{m}$, 临界孔洞半径 a_r 为 $0.1 \mu\text{m}$, s 为 1 J m^{-2} , 经简单估算可知孔洞形核能垒 $a_r s B$ ($3.14 \times 10^{-13} \text{ J}$) 远大于以 $K_B T$ ($4 \sim 7 \times 10^{-21} \text{ J}$) 所度量的热激活能。因此,由单纯的热激活能过程很难实现孔洞形核。然而,当孔洞直径为 a_r 的两倍时,能垒不复存在,可以进行自发形核。孔洞自发形核条件(nucleation criterion)为:

$$a = \frac{6 s \mu}{2 - \nu} \frac{1}{eEZ_{gb}^* x^2} \quad (12.13)$$

12.2.3 质量守恒

孔洞形核条件之二即孔洞处的物质得以流出。质量守恒(mass conservation)方程的一端是形成孔洞需要逸出的物质,与孔洞面积 a^2 成正比;另一端是在孔洞形核段(长度为 $2a$)已通过质流扩散走的物质,与 $-2ah(x)$ 成正比。两者的平衡给出孔洞形核的最大可能半径:

$$a = -2h(x) \quad (12.14)$$

该式表示在 x 处形成孔洞所消蚀的质量应小于或等于在界面段区间 $(x - a, x + a)$ 内的质量流失。

12.2.4 孔洞形核条件

综合能量要求与传质要求,可得孔洞形核的条件如下(Thouless 等, 1996):

$$\frac{eEZ_{gb}^*}{(2 - \nu)(1 - \nu)x^3} = \frac{3 s \mu^2}{L^2 - x^2} \quad (12.15)$$

图 12.2 显示了由式(12.15)定义的孔洞形核条件。可证明孔洞最易形核的位置为物质流出侧 $x = 3L/2$ 处,该处式(12.15)的右端取得最小值。通常认为在导线端点处,即 $x = -L$ 处,由于引入孔洞后弹性能释放最大而最易产生孔洞形核。但由于该处无质量流失,见式(10.26),无法满足孔洞形核的质量条件的要求,因此在界面端部孔洞形核的可能性非常小。

图 12.2 受拉伸应力的导线段孔洞形核的临界条件

12.2.5 临界线长公式

由控制物质流出侧 $x = 3L/2$ 处的孔洞形核,可得到另一个制约导线临界线长的公式:

$$L_{cr} = \frac{16}{3(1-\nu)(2-\nu)} \gamma_s \mu^2 \frac{1}{Z_{gb}^* eE}^{3/4} \quad (12.16)$$

为避免电迁移下的孔洞形核,集成电路导线的临界长度应低于式(12.16)所给的临界长度。 L_{cr} 与电场强度的 $3/4$ 次方成反比,与材料的剪切模量 μ 的平方根成正比。对铝导线来讲,表3.1已给出了其原子体积 γ_s 、表面能 γ_s 、剪切模量 μ 和泊松比 ν 。仍选用上节的电场值 $E = 150 \text{ V/m}$ 和 $Z_{gb}^* = 20$ 代入式(12.16),可得临界导线长度为 $2L_{cr} = 58.2 \text{ }\mu\text{m}$ 。上述预测与一些实验结果(Blech, 1976; Tu等, 1992)符合得较好。

12.3 单晶和竹节内导线的开路失效

12.3.1 孔洞失稳的控制参数

单晶和竹节导线中一旦孔洞形核后,其开路失效便取决于孔洞的形状失稳。由式(11.18),漂移圆孔解的失稳取决于参数 $s = \frac{Z_s^* eER^2}{K_B T}$ 。 s 值越大,孔洞就越容易失稳。因此,导线开路失效的可能性与外加电场成正比,与孔洞的面积成正比,与材料的表面张力成反比。 s 的临界值与孔洞的介电程度、椭圆度等因素有关,还与孔洞相对于导线的宽度和偏心度有关。

12.3.2 数值模拟

电迁移下单晶线中的孔洞形貌演化和失稳已有大量的有限元数值模拟工作。如 Bower 与 Freund (1995), Wang 等 (1996), Xia 等 (1997), Zhang 等 (1999) 均利用质流有限元对此做了模拟。Kraft 等 (1993), Kraft 与 Artz (1995) 采用热-电耦合的有限元方案讨论了单晶线中孔洞的形貌失稳。由于全部的传质活动均在孔洞表面进行,在导线内部中只需满足电势 ϕ 的 Laplace 方程,见式(11.19),所以更适宜用边界元法来进行数值模拟(赵智军,1996)。在已知孔洞形状下,可以由边界元法计算电势 ϕ 。求得 ϕ 后便可更新孔洞的形貌。下面推导更新孔洞形貌的公式。结合式(11.21)和式(11.22),在孔洞表面的质流通量为:

$$J_s = -\frac{D_s}{K_B T} \left(s \frac{dK}{dl} + Z_s^* e \frac{\phi}{l} \right) \quad (12.17)$$

将式(12.17)代入式(10.7)得:

$$\dot{n} = -\frac{D_s}{K_B T} \left(s \frac{d^2 K}{dl^2} + Z_s^* e \frac{\phi^2}{l^2} \right) \quad (12.18)$$

引入下述无量纲量:

$$\bar{n} = nR, \quad \bar{s} = s/R, \quad \bar{\phi} = \phi/ER, \quad \bar{n} = n\tau/R, \quad \bar{t} = t/\tau \quad (12.19)$$

其中 R 为等效圆孔的半径, τ 为式(11.28)定义的特征时间。则式(12.18)可改写为下述无量纲形式:

$$\dot{\bar{n}} = -\frac{d^2 \bar{K}}{d\bar{s}^2} + \bar{s} \frac{\bar{\phi}^2}{\bar{s}^2} \quad (12.20)$$

因此,由式(11.18)所定义无量纲参数 s 表征了电迁移与表面张力相对大小对孔洞形貌演化的影响。

计算模拟中采用图 12.3 的构型。远场为恒流源加载, 在全部边界上给定法向电流密度。孔洞初始形状为长半轴为 a 、短半轴为 b 的椭圆, 其特征长度 $R = \sqrt{ab}$ 为与其面积相同的圆的半径。虽然 R 不能完全表征孔洞的几何特征, 但由于孔洞面积在孔洞迁移演化过程中守恒, 因此 R 是一个常数。对于一般平面孔洞, 可广义地将 R 定义为 $R = \sqrt{A/\pi}$, 其中 A 为任意形状孔洞的面积。

图 12.3 单晶导线中电迁移计算的示意图

图 12.4 中孔洞的初始形状为 $a/b = 1.25$ 的椭圆(或直椭圆柱), 椭圆的长轴平行于电场方向, 孔洞置于导线中央, 在电子风作用下自左向右漂移。数值模拟中导线半宽 H 与孔洞特征尺度 R 之比为 1 000, 因此图中孔洞数值模拟结果可看成是无穷大单晶导体中孔洞在电子风及表面张力作用下的漂移和形状演化过程。数值模拟中无量纲参数 τ 分别取为 2、5。在不同无量纲时间下孔洞从左向右漂移演化的图形由图 12.4(a), (b) 所示。从图 12.4(a) 可见: 在 $\tau = 0.64$ 后, 初始椭圆孔洞已经演化为圆孔洞, 然后保持稳定的圆形继续漂移, 形状不再演化。图 12.4(b) 表明: 当 $\tau = 0.9$ 时, 椭圆孔洞已基本上在表面张力作用下演化为圆形, 此时孔洞漂移了大约特征长度 R 的距离。以后孔洞将保持稳定的圆形继续漂移(见 $\tau = 1.1$ 时的图形)。在上述指定的偏离圆形初始孔洞形状扰动下, 仍可趋于圆形的稳态解。

图 12.5 显示了初始形状和相对线宽对孔洞演化的影响。图中孔洞的初始形状无偏斜, 且置于导线中央。图 12.5(a) 仍考虑 $H/R = 1 000$ 的情况, 但椭圆的长轴垂直于电场方向, 且 $a/b = 0.64$ 。考虑在较强电场($\tau = 100$) 下的孔洞演化过程, 从左至右各个图形所对应的无量纲时间依次为: $\tau = 0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$ 。由图可见, 在孔洞演化的初期, 其左边界形状变化较小, 而右边界逐渐发生拓扑变化; 曲率大的上、下部区域的漂移速率大于

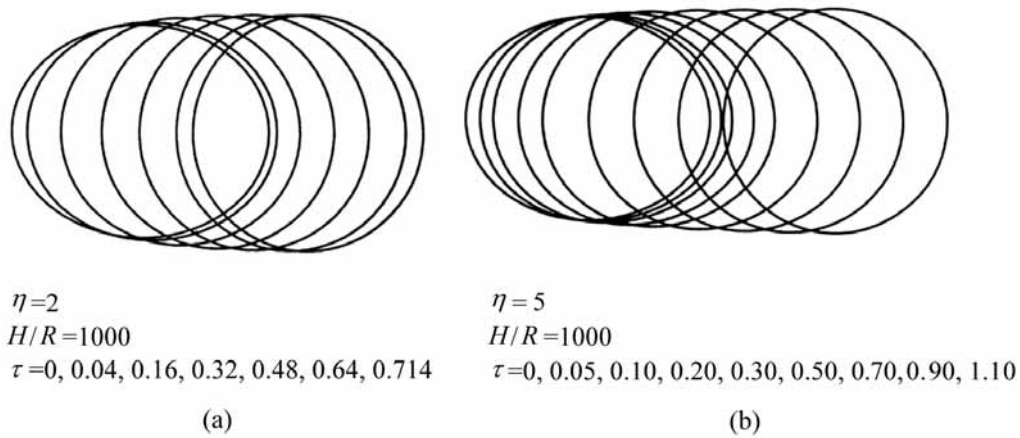


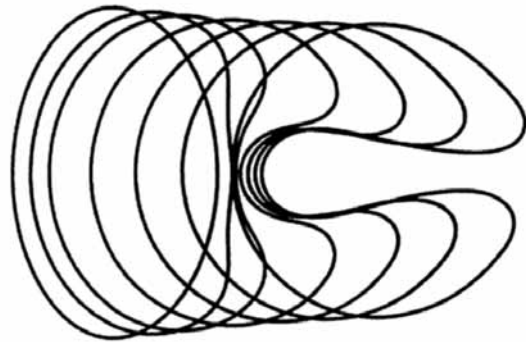
图 12.4 单晶导线在电迁移下的稳定孔洞迁移

中部。在 $\tau = 0.10$ 后,孔洞右边界开始形成内凹形貌。随着右边界内凹区域的发展,在上下部形成两处指状延伸。这两处指状延伸屏蔽了内凹区域中段处的电场。因此,内凹区域中段的电迁移作用逐渐减弱,而表面张力作用占主导地位。该段在表面张力作用下以较慢速率漂移,最终被在电迁移与表面张力共同作用下漂移的左边界追上,孔洞完成由不稳定的单孔洞分裂为两个孔洞的过程。对比图 12.4 可知:长轴垂直于电场方向的孔洞形状易于在孔洞演化过程中失稳。

降低导线的相对线宽可进一步促进孔洞演化失稳。图 12.5(b)显示了 $H/R = 20$ 时,同一初始椭圆孔洞在较低的外加电场($\eta = 50$)下发生的孔洞失稳过程。从左至右各个图形所对应的无量纲时间依次为 $\tau = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, 1.30$ 。赵智军(1996)对比了不同相对线宽下的孔洞漂移速度,发现相对线宽越小,孔洞漂移速率越大,孔洞的失稳过程也发展得越快。

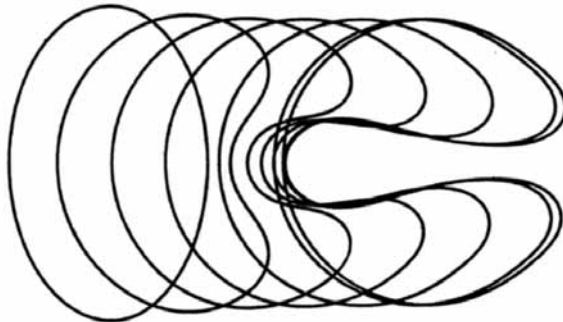
在相对线宽很低时,由电流拥挤(current crowding)现象也能导致孔洞形状失稳。图 12.5(c)表示初始为圆形的孔洞在同样外加电场下($\eta = 50$)所发生的孔洞失稳过程。模拟了非常小的相对线宽($H/R = 1.1$)情况,即孔洞半径已经接近导线的半宽。这意味着孔洞上下边界处电流密度至少是远场电流密度的 10 倍(对应的电场强度也至少是远场的 10 倍)。从左到右各个时刻分别为: $\tau = 0, 0.025, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.222$ 。与前面 $\eta = 50$ 的诸构型相比,指状延伸发展得更快、更窄、更尖锐,并且右边界中部区域在移动过程中,先是向右,然后在表面张力作用下竟然反过来向左运动。且两个指状延伸有向导线中部发展的迹象。该图还显示,在孔洞演化初始阶段,右边界实际出现了 3 个向右生长的指状凸起,但是在上、下 2 个指状延伸的屏蔽下,中间的指状凸起没能继续发展,最后退化为孔洞内凹的边界。若孔洞继续发展下去,也将分裂为两个新孔洞。

图 12.6 着重刻画初始孔洞的倾角和偏置度对孔洞演化的影响,2 图所对



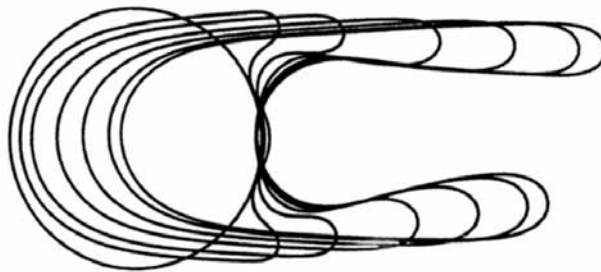
$\eta=100$
 $H/R=1000$
 $\tau=0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.60, 0.80, 1.00$

(a)



$\eta=50$
 $H/R=20$
 $\tau=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.30$

(b)



$\eta=50$
 $H/R=1.1$
 $\tau=0, 0.25, 0.050, 0.100, 0.150, 0.200, 0.222$

(c)

图 12.5 初始形状和相对线宽对孔洞演化的影响

应 η 值均为 50。图 12.6(a) 的初始构型是 $d/b=0.64$, $\theta=45^\circ$ 的倾斜椭圆, 相对线宽为 $H/R=20$ 。从左至右各阶段的时间为: $\tau=0, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.00, 1.05$ 。该孔洞演化为一长一短 2 个指状延伸, 并且下方的指状延伸逐渐向导线中部发展。图 12.6(b) 的初始构型为圆形, 导线的相对线宽为 $H/R=2$, 孔洞置于 $d/R=0.5$ 的偏心位置。于是, 孔洞的上表面更靠近导线边界, 该处的电流拥挤现象更为严重。数值模拟显示, 该圆形孔洞在上表面形成 1 个快速发展的指状延伸, 下部在经过较长时间孕育后, 也形成了 1 个凸起。两指状延伸大体上与导线平行, 上方的延伸逐渐向导线中央生长。图中从左

至右各阶段所对应的时间分别为： $\tau = 0, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.75$ 。由图 12.6 可见，初始孔洞的倾角和偏置度有助于造成不对称的失稳模式。

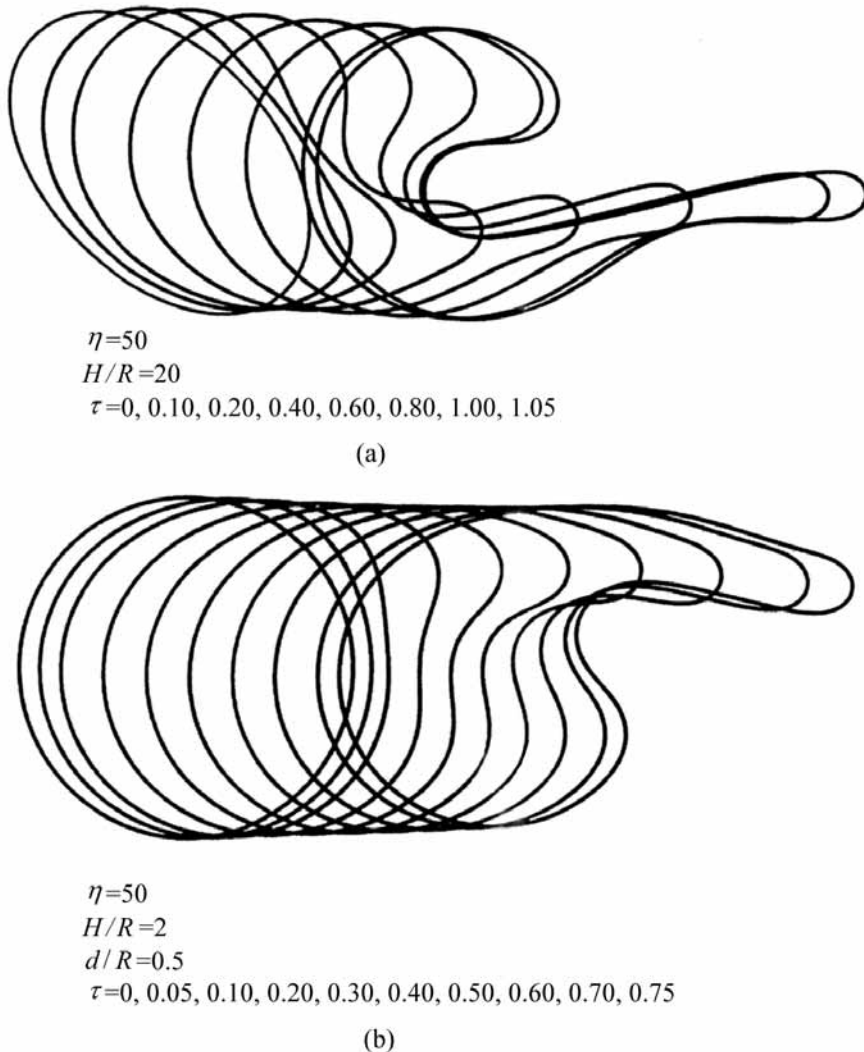


图 12.6 孔洞的初始倾角和不对中程度对孔洞演化的影响

以上数值模拟表明：单晶导线中孔洞在电迁移及表面张力作用下的漂移及形状演化过程与无量纲特征参数 s ，初始孔洞的椭圆度 d/b 、倾角 θ 和偏置度 d/R ，以及导线的相对线宽 H/R 有关。在上述因素下孔洞演化的主要特征是：(1) 无限宽导线中的圆孔洞在边界形状小扰动下是稳定的；(2) 若孔洞的初始形状为椭圆，则该椭圆的长轴与电场方向的倾角 θ 越大，越容易出现孔洞演化失稳；(3) 若该椭圆的长轴垂直于电场，则其椭圆度 d/b 越大，越容易出现孔洞演化失稳；(4) 偏置度 d/R 越大，越容易出现孔洞演化失稳；(5) 导线的相对线宽越小，由孔洞引起的电流拥挤现象越严重，就越可能造成孔洞形状失稳孔洞；(6) 孔洞形状失稳后趋于演化为平行于导线的指状延伸， s 越大，指状延伸越尖锐。由于外侧（最上面与最下面）延伸对中间区域电场的屏蔽作用，导致该孔洞分裂为 2 个狭长孔洞。

12.3.3 热-流耦合

第 12.3.2 节的数值计算未考虑应力与温度的影响。另外,在模型中认为孔洞在漂移和演化过程中面积守恒,未考虑体电迁移的贡献。导线相对线宽较小(即 H/R 接近于 1)时,孔洞上下边界处电流密度远大于远场的电流密度。由于电流产生的焦耳热不能迅速散逸,电流拥挤不可避免地造成局部过热。局部升温将导致下述后果:

(1) 导体的局部电阻率上升。局部温升使局部电阻率升高,其关系可由表达式 $\rho = \rho_0(1 + \alpha T)$ 来表示,见表 3.1。在恒流加载的导线中,电阻率升高使局部电功率增加,从而产生更多的焦耳热,并进一步加剧局部温升。Kraft 与 Arzt (1995)用 ANSYS 程序数值计算了在热-流耦合作用下的孔洞失稳。

(2) 温度升高可加剧表面电迁移,体电迁移,表面扩散,温度迁移,体扩散等物质运输的强度,使导线处于更危险的状态,见 Attardo 与 Rosenberg (1970)。局部升温还可能导致热应力,引起应力迁移乃至应力迁移引起的导线的破坏。

(3) 局部温升过高可使导线熔断。即使对附着在导热良好的硅基体上的薄膜导线,由电流焦耳热也可能使其熔断,见图 12.7。



图 12.7 局部温升过高使薄膜铝导线熔断

12.4 多晶内导线的短路和开路失效

12.4.1 模拟参数的选取

本节针对第 3.2 节的实验观察,用数值方法模拟多晶内导线的丘凸和凹

陷。采用正六角多晶聚集体和正态角波动多晶聚集体构型来模拟铝基内导线。在后一种情形中,波动角 θ 满足正态分布 $N(0, s^2)$, 参见第 11.4.1 节。不同晶界段的扩散系数按照正态分布 $N(\bar{D}, \sigma_D^2)$ 取值。在电场加载前,假定薄膜内导线具有完全平直的上表面,并假定在晶粒的缺陷处均无质量塞积。电场加载后,流入诸晶粒的质流可通过式(11.47)计算。特定晶粒的凸起或凹陷过程出现于式(11.60)给定的临界孕育时间之后,孕育时间后的演化由方程组(11.52)、(11.53)和(11.64)控制。它们组成了积分方程组,可以通过显式 Euler 增量法求解。在数值模拟过程中,薄膜内导线由 3 445 个晶粒、6 892 条三晶交线和 10 336 个晶界段组成。

铝基导线的物理常数由表 3.1 列出,其他计算参数见表 12.1。电场强度由测量的电场密度和铝的电导率 $3.55 \times 10^7 \text{ A}(\text{Vm})^{-1}$ 的比值给出。对样品表面进行晶粒数目统计可得到晶粒的平均半径为 $\bar{r} = 0.115 \mu\text{m}$ 。平均扩散性系数 \bar{D}_{gb} 和等效的化学键 Z_{gb}^* 值的确定较为困难。表 12.1 中 \bar{D}_{gb} 和 Z_{gb}^* 的取值依据可参见表 3.1 后的文字说明,或参见 Huang 与 Yang (1998)。

表 12.1 多晶铝导线的计算参数

E	T	\bar{D}_{gb}	Z_{gb}^*	\bar{r}
1 003 V/ m	300 K	$1.02 \times 10^{-25} \text{ m}^2/\text{s}$	20	0.115 μm

实验中发现大多数缺陷分布在薄膜的下半部分,故假设缺陷的位置 h 遵循正态分布 $N(\bar{h}, \sigma_h^2)$, 计算中取均值 $\bar{h} = 6\bar{r}$, 标准方差 $\sigma_h = 0.5\bar{r}$ 。计算中取扩散性质波动的标准方差为 $\sigma_D = 0.1\bar{D}$ 。由于表面层对质量流的吸引作用比缺陷层大,所以取表面层厚度 H_s 为 \bar{r} , 缺陷层厚度 H_D 为 $0.5\bar{r}$ 。对演化过程用

无量纲时间 $\tau = \frac{\bar{D}_{\text{gb}}}{K_B T R^2} Z_{\text{gb}}^* eEt$ 来加以度量。

12.4.2 数值模拟

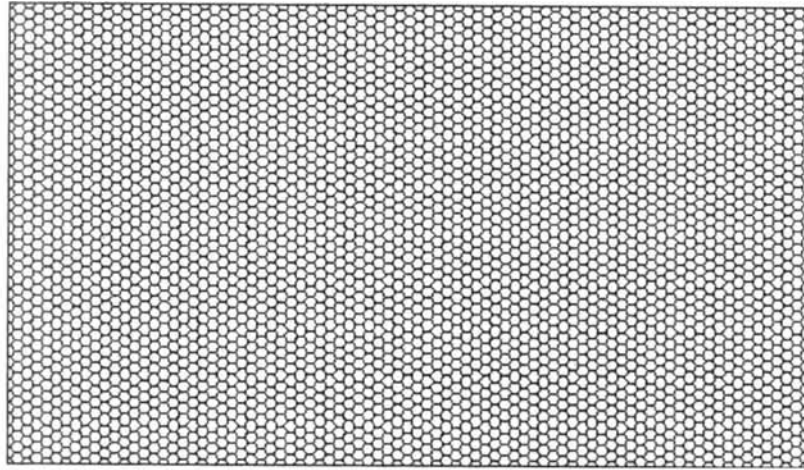
数值模拟的结果表明凸起过程为 3 个阶段:孕育生长期、突然长出期和减速生长期。下面针对 2 种计算模型分析凸起过程。

首先考虑正六角多晶聚集体,其初始构型如图 12.8(a)所示。图 12.8(b)给出了在时刻 $\tau = 10$ 时的内导线损伤演化形貌。由第 11.4.2 节的讨论可知,晶体构型的规则性会平抑晶粒质量流的波动,使得晶粒凸起的临界孕育时间变长,这时内导线有相对较长的寿命。

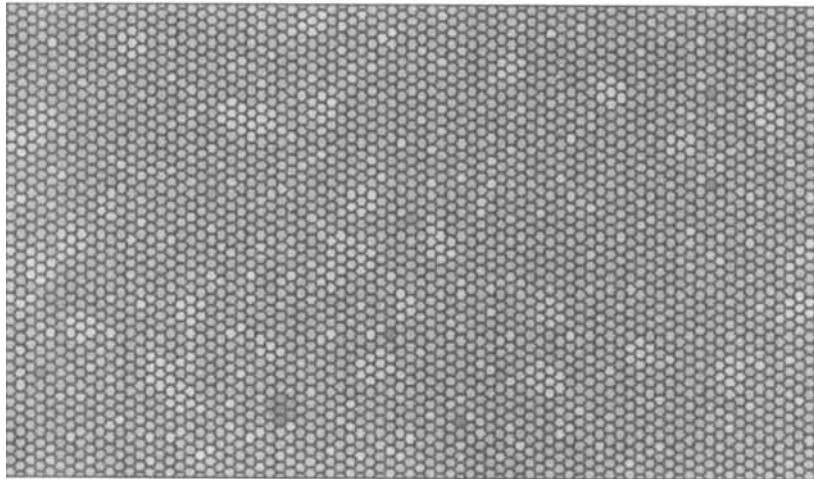
再考虑正态角波动多晶聚集体,其角波动方差为 $s = \pi/4$ 。该 s 值下所生成的多晶体构型接近于真实的薄膜内导线显微结构形貌,见图 12.9(a)。图 12.9(b)给出了在时刻 $\tau = 10$ 时内导线的损伤演化形貌。与图 12.8(b)相

比,在同样的时间间隔里,凸起和凹陷的数目和平均高度均远甚于正六角多晶聚集体的情况。

图 12.10 给出了凸起高度和凹陷深度随着无量纲时间的变化历史,计算中取 J_g 为 $2.34s(J_g)$ 。该图揭示了凸起的规律:凸起初始为零,在一段孕育时间后转入到快速生长的阶段,然后经减速生长达到 1 个稳定的高度。该理论预测与实验观察相符合。

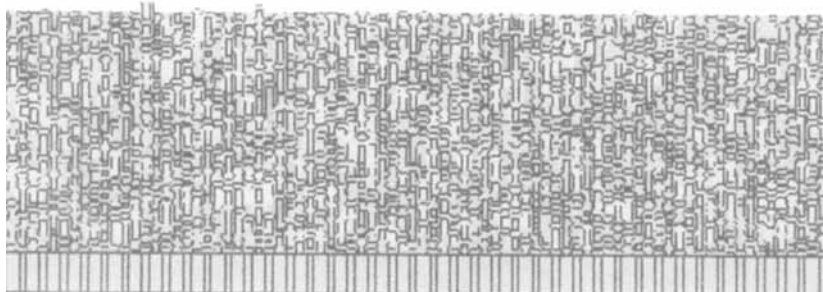


(a) 正六角多晶聚集体内导线的几何构型;



$W/\bar{R} = 10.0000000$

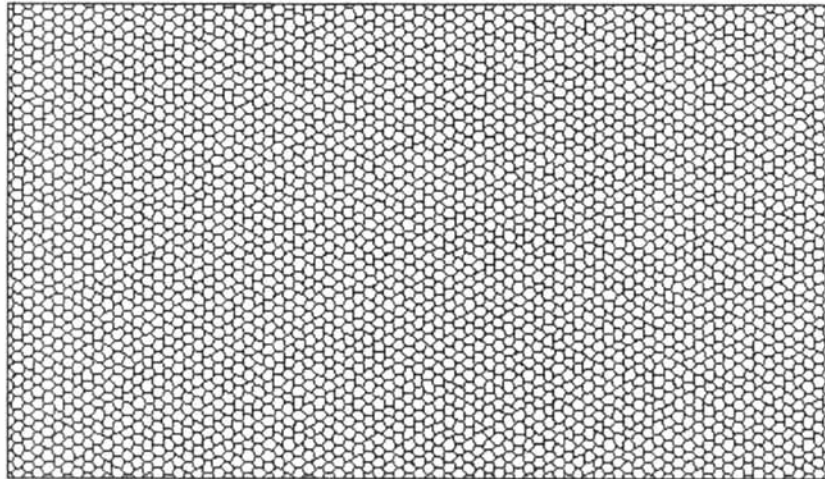
-10.0000000



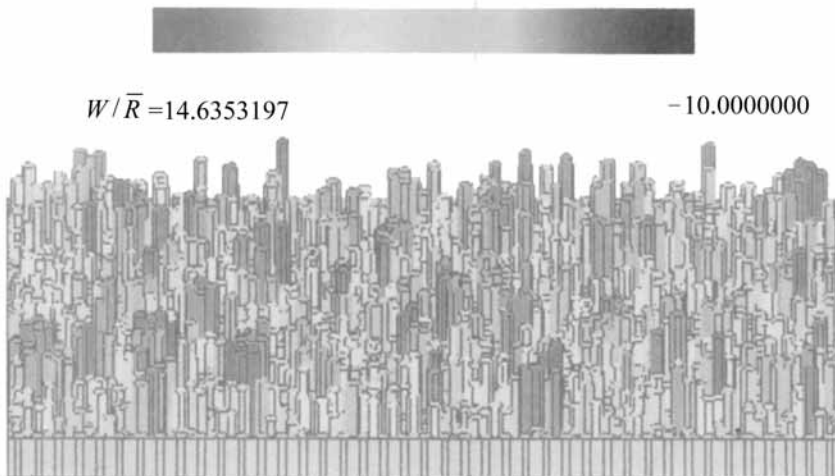
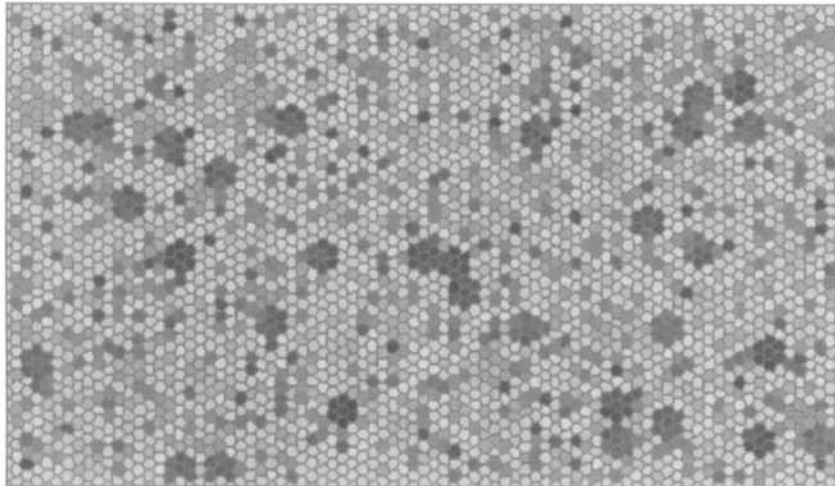
(b) 表面形貌演化, $\bar{t} = 10$

图 12.8 正六角多晶聚集体内导线的表面形貌演化

图 12 .11 定量描述了正六角多晶聚集体和正态角波动多晶聚集体在凸起过程的差别。记 s_w 为薄膜内导线表面起伏 W 的标准方差, 该图绘出了 s_w/\bar{w} 随无量纲时间 \bar{t} 的变化曲线。比较表明: 正态角波动多晶聚集体的表面失稳远比正六角多晶聚集体的表面失稳严重。晶体角度分布的方差 s 对电迁移过程有两方面的影响: (1) 较大的晶体角度分布方差导致了较大的质量流标准方差, 参见方程 (11 .50); (2) 较大的晶体角度分布方差导致了晶粒尺寸在



(a) 正态角波动多晶聚集体的几何构型



(b) 表面形貌演化, $\bar{t} = 10$

图 12 9 正态角波动多晶聚集体内导线的表面形貌演化

平均晶粒尺寸 \bar{R} 附近的起伏, 由于凸起的生长高度与晶粒尺寸 R 的平方成反比, 所以该尺寸起伏会引发内导线微结构表面形貌的起伏。

图 12 .10 凸起高度和凹陷深度随无量纲时间的变化曲线, $J_g = 2 .34 s(J_g)$

图 12 .11 形貌起伏随无量纲时间的发展曲线

12 4 3 抗失效设计准则

多晶内导线抗电迁移失效的设计原则在于保证导线的凸起孕育时间, 即由式(11 .60)定义的 t_c , 长于内导线的服役时间。在该原则下, 应该采用竹节线或单晶线来设计薄膜内导线。若必须采用多晶线时, 应尽可能地增加 t_c 值。其方法有三:

- 1 . 由于 t_c 值与 R 的平方成正比, 凸起高度与晶粒尺寸的平方近似成反

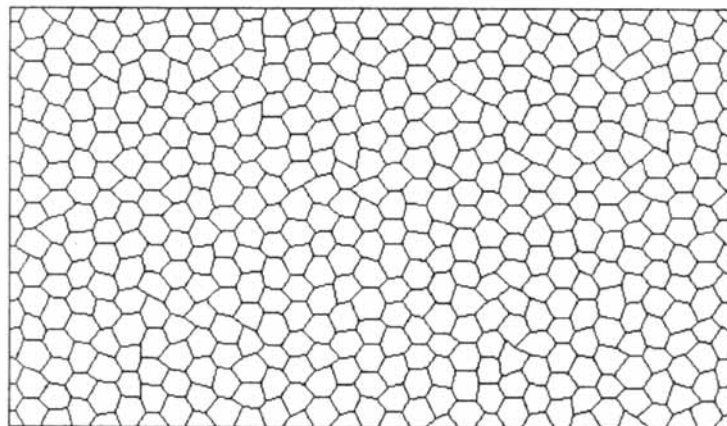
比,所以在制造工艺中应该保证较大的晶粒度。

2. 由于 t_c 值与 J_g 成反比,且晶粒质量流 J_g 遵循均值为 0 的正态分布,其标准方差正比于 $s_D = 2 - \exp(-s^2)$,所以在制造工艺中应该保证生成均匀的多晶晶粒,且尽量减少晶界扩散系数的变化。

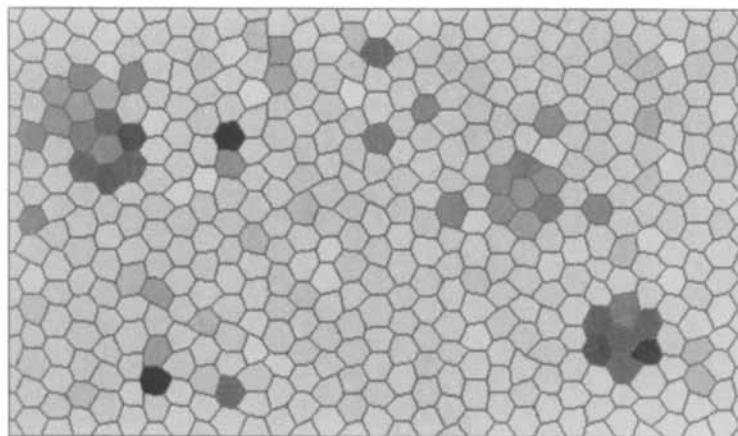
3. 由于表面层的质流有利于抑制凸起,且 $t_c = 1 + H_s / H_D$,所以应适当地减少膜厚。

12.4.4 多晶线的形貌控制

为阐明晶粒尺寸在薄膜导线形貌演化中的重要作用,本小节给出正态角波动多晶聚集体的另 1 个计算实例,其晶粒平均尺寸为原值的 3 倍,如图

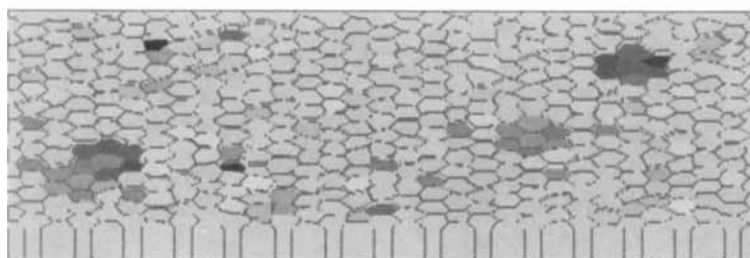


(a) 内导线的初始构型



$W/\bar{R} = 2.0000000$

- 2.1175854



(b) 表面形貌演化, $\bar{t} = 10$

图 12.12 晶粒尺寸为 $0.345 \mu\text{m}$ 的正态角波动多晶聚集体内导线的表面形貌演化

12.12(a)所示。薄膜内导线由 481 个晶粒、964 处三晶交线和 1 444 根晶界组成,其他参数同前。图 12.9 所示算例的孕育时间约为 $\tau=1$ 。由孕育时间对晶粒尺寸的平方依赖性,可得现算例的平均孕育时间大约为 $\tau=9$ (为了便于比较,仍沿用前面算例的平均尺寸 \bar{r} 值来得到现算例的无量纲化时间)。数值模拟的结果表明:当 $\tau=5$ 时,表面形貌几乎不发生变化(黄建明,1998);当 $\tau=10$ 时,表面形貌演化刚刚起步,如图 12.12(b)所示。与图 12.9(b)相比,现算例下的损伤演化大为延迟。

结 束 语

力电失效学是一门新学科,近 10 年间才展露其冰山一角。如果本书能管窥其初步框架,著者便欣然告慰了。

列举一些本书未曾涉及的内涵便足以揭示该学科领域所蕴藏的发展空间。从聚集体的形态来说,本书没有涉及以流体形态出现的与微流动有关的力电失效现象;从器件的种类来说,本书未能讨论纳米管、碳-60 球组装件、微电子封装和电容器有关的力电失效行为。仅就铁电结构的力电失效而言,本书未能考虑这类结构在制造过程中的残余应力,也未能顾及铁电材料的晶界和畴界运动过程。对电迁移有关的力电失效行为来说,影响电迁移中物质扩散的热化学和电化学过程被大大地近似或忽略了。

本书的目的,是从力电失效学中最简单的例子出发,揭示其机理分析中的关键问题。本书所展示的大多数力电失效例子中,贯穿了 2 个主导思想:(1)许多貌似与力学无关的现象中都蕴藏了深层次的力学问题;(2)力电失效行为中,电往往是其外因,而力却是其内因,外因通过内因起作用,产生了形形色色的力电失效行为。

力学发展到今天,亟待开拓新的研究领域。而力学分析的精神、力学试验的精神、力学计算的精神,更不需言力学应用的精神,都根植于开拓新研究领域之中。笔者仅望拙著起到抛砖引玉的效果,使更多的力学工作者能涉猎于力电失效学这一新领域之中。

杨 卫

龙年新春于亚运村完成初稿

龙年 5 月于清华园完成修改稿

致 谢

在本书写作和著述素材的研究过程中,始终萦之于怀的是教育部和国家自然科学基金委员会多年来的持续支持。没有这一支持,我就不可能在过去15年来在祖国的土地上进行基础科学方面的研究。

在力电失效学这一新领域中,著者取得的哪怕是沧海一粟的领悟都与国内外同事的共同研讨和激励分不开的。我对力电失效学的最早兴趣是在加利福尼亚如诗如画的圣巴巴拉海滨上,在与年轻而精力充沛的 Z. Suo(锁志钢)教授(现执教于普林斯顿大学)的数十次午餐漫步中萌芽的。同在 UCSB 的 R. M. McMeeking 教授、C. S. Lynch 博士(现在佐治亚理工学院任教)曾与我相濡以共地进行过铁电材料的失效研究。关于电迁移的研究源自与 W. Wang(汪蔚青)博士合作的日日夜夜。我的忘年老友、中国纺织大学的 T. H. Hao(郝天护)教授的加入使电迁移和铁电材料断裂的研究增加了许多复变函数的色彩。美国密执安大学的 M. D. Thouless 副教授在 1994 年专程来到清华大学进行电迁移流动失效方面的研究,使我的课题组对该问题的材料内涵和物理认识上受益匪浅。在以后的日子里,我又结识了斯坦福大学的 H. Gao(高华建)教授和香港科技大学的 T. Y. Zhang(张统一)副教授,从而拓宽了眼界。慢慢地,在清华大学工程力学系破坏力学实验室形成了一批对铁电材料可靠性饶有兴趣的教师,包括黄克智院士、方岱宁(D. N. Fang)教授和方菲(F. Fang)副教授。黄克智院士与方岱宁教授在铁电材料的本构关系方面颇有建树,见书中第 6.4.4 节的转述。方岱宁教授及其学生们在电致疲劳裂纹扩展方面也屡有新的斩获,见书中第 2.2.6 节的转述。方菲博士的加盟使设计和制造高品质的铁电材料,做出高水平的材料试验成为可能。

本书的问世离不开我的学生们近 5 年在力电失效学领域的辛勤耕耘。本书扼要概述了他们的主要成果。尤其值得感谢的是朱廷(T. Zhu)博士在铁电材料失效力学方面的部分奠基性工作,赵智军(Z. J. Zhao)博士在电迁移流动失稳方面的基础试验,和黄建明(J. M. Huang)博士在质流失效学的 3 维数值模拟。虞洪辉(H. H. Yu, 现在哈佛大学做博士后)的出色理论分析是书中第 10.3 节和第 12.2 节的基础。

在上述素材下开始撰写此书得益于清华大学出版社金文织副编审和宋成斌编辑的热情勉励。他们说服我下定决心,于百忙中促成此书。他们精益求精的编辑工作,也无疑令本书大为生色。

参 考 文 献

- Anderson P W (1960) . Fizika Dielektrikov . Ed . Skanovi G L , ed . Akad . Nauk . SSSR , Moscow , 290
- Anstis G R , Chantikul P , Lawn B R , et al (1981a) . A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I . Direct crack measurements . J . Am . Ceram . Soc . , 64: 533 ~ 538
- Anstis G R , Chantikul P , Lawn B R , et al (1981b) . A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II . Strength method . J . Am . Ceram . Soc . , 64: 539 ~ 543
- Arlt G (1990a) . Twinning in ferroelectric and ferroelastic ceramics . J . Mater . Sci . , 25: 2655 ~ 2666
- Arlt G (1990b) . The influence of microstructure on the properties of ferroelectric ceramics . Ferroelectrics , 104: 207 ~ 227
- Arzt E , Kraft O , Sanchez J E , et al (1992) . Electromigration resistance and mechanical strength: New perspectives for interconnect materials . Thin Films: Stresses and Mechanical Properties III . et al Nix W D , Bravman J C , Arzt E and Freund L B , ed . MRS Sympo . Proc . , 239: 677 ~ 682
- Arzt E , Kraft O , Nix W D , et al (1994) . Electromigration failure by shape change of voids in bamboo lines . J . Appl . Phys . , 76: 1563 ~ 1571
- Attardo M J , Rosenberg R (1970) . Electromigration damage in aluminum film conductors . J . Appl . Phys . , 41: 2381 ~ 2386
- Azhdari A , Nemat-Nasser S (1996a) . Hoop stress intensity factor and crack kinking in anisotropic brittle solids . Int . J . Solids & Structs . , 33: 2023 ~ 2037
- Azhdari A , Nemat-Nasser S (1996b) . Energy-release rate and crack kinking in anisotropic brittle solids . J . Mech . Phys . Solids , 44: 929 ~ 951
- Barnett D M , Lothe J (1975) . Dislocations and line charges in anisotropic piezoelectric insulators . Phys . Status Solidi (b) , 67: 105 ~ 111
- Benveniste Y (1992) . The determination of the elastic and electric fields in a piezoelectric inhomogeneity . J . Appl . Phys . , 72: 1086 ~ 1095
- Berenbaum L , Patnaik B (1971) . Study of failure mechanics in Al-Cu thin films by high-voltage electron microscopy . Appl . Phys . Lett . , 18: 284 ~ 286
- Berry R W , Bouton G M , Ellis W C , et al (1966) . Growth of whisker crystals and related morphologies by electrotransport . Appl . Phys . Lett . , 9: 263 ~ 265
- Besser P R , Madden M C , Flinn P A (1992) . In situ scanning electron microscopy

- observation of the dynamic behavior of electromigration voids in passivated aluminum lines . *J . Appl . Phys .* ,72: 3792 ~ 3797
- Blech I A (1976) . Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride . *J . Appl . Phys .* ,47: 1203 ~ 1208
- Blech I A, Herring C (1976) . Stress generation by electromigration . *Appl . Phys . Lett .* , 29: 131 ~ 133
- Bogy D B (1971) . Two edge-bonded elastic wedges of different materials and wedge angles under surface tractions . *J . Appl . Mech .* ,38: 377 ~ 386
- Borgesen P, Korhonen M A, Sullizan T D, et al (1992) . Electromigration damage by current induced coalescence of thermal-stress voids . *Thin films: Stress and mechanical properties III, MRS Symposium Proceedings*, In: Nix W D, Bravman J C, Arzt E, and Freund L B, ed . 239: 683 ~ 688
- Born M, Huang K (1954) . *Dynamical Theory of Crystal Lattice* . Oxford University Press
- Bower A F, Freund L B (1993) . Analysis of stress-induced void growth mechanisms in passivated interconnect lines . *J . Appl . Phys .* ,74: 3855 ~ 3868
- Bower A F, Freund L B (1995) . Finite element analysis of electromigration and stress induced diffusion in deformable solids . *Mater . Res . Soc . Symp . Proc .* ,391: 177 ~ 188
- Bradley D A, Dawson D, Burd N C, et al (1991) . *Mechatronics: Electronics in Products and Processes* . London: Chapman & Hall
- Bueckner H F (1970) . A novel principle for the computation of stress intensity factors . *J . Appl . Math . Phys .* ,50: 529 ~ 533
- Budiansky B, Hutchinson J W, Lambropoulos J C (1983) . Continuum theory of dilatant transformation toughening in ceramics . *Int . J . Solids & Structs .* 19: 337 ~ 355
- Burns G (1976) . Dirty displacive ferroelectrics . *Phy . Rev . B* ,13: 215 ~ 225
- Burns G (1990) . Ferroelectrics with diffused phase transition . *Ferroelectrics* ,104: 25 ~ 35
- Calderon-Moreno J M, Guiu F, Meredith M, et al (1997) . Fracture toughness anisotropy of PZT . *Mater . Sci Eng .* , A234: 1062 ~ 1066
- Cao H C, Evans A G (1993) . Nonlinear deformation of ferroelectric ceramics . *J . Amer . Ceram . Soc .* ,76: 890 ~ 896
- Cao H C, Evans A G (1994) . Electric-field-induced fatigue crack growth in piezoelectrics . *J . Am . Ceram . Soc .* ,77: 1783 ~ 1786
- Cao W, Randall C A (1996) . Grain size and domain size relations in bulk ceramic ferroelectric materials . *J . Phys . Chem . Solids* ,57: 1499 ~ 1505
- Chen T Y (1993) . Green 's functions and the nonuniform transformation problem in piezoelectric medium . *Mech . Res . Comm .* ,20: 271 ~ 278
- Chen T Y (1994) . Some exact relations of inclusions in piezoelectric media . *Int . J . Engng . Sci .* ,32: 553 ~ 556
- Chen W Q and Shioya T S (1999) . Fundamental solution for a penny-shaped crack in a

- piezoelectric medium . *J . Mech . Phys . Solids* ,47: 1459 ~ 1475
- Chen X, Fang D N, Hwang K C (1997) . Micromechanics simulation of ferroelectric polarization switching . *Acta . Mater .* ,45: 3181 ~ 3189
- Chen Z T, Yu S W (1997) . Antiplane Yoffe crack problem in piezoelectric materials . *Int . J . Fract .* ,84: L41 ~ L45
- Chen Z T, Yu S W (1998) . A semi-infinite crack under anti-plane mechanical impact in piezoelectric materials . *Int . J . Fract .* ,88: L53 ~ L56
- Chuang T-J (1982) . A diffusive crack-growth model for creep fracture . *J . Am . Ceram . Soc .* ,65: 93 ~ 103
- Chuang T-J, Kagawa K I, Rice JR, et al (1979) . Non-equilibrium models for diffusive cavitation of grain interfaces . *Acta Metall .* ,27: 265 ~ 284
- Chung H T, Shin B C, Kim H G (1989) . Grain-size dependence of electrically induced microcracking in ferroelectric ceramics . *J . Am . Ceram . Soc .* ,72: 327 ~ 329
- Cochran W (1959) . Crystal stability and the theory of ferroelectricity . *Phys . Rev . Lett .* ,3: 412 ~ 414
- Cochran W (1960) . Crystal stability and the theory of ferroelectricity . *Advances in Phys .* ,9: 387 ~ 423
- Conyer Z (1950) . Diffusional viscosity of a polycrystalline solid . *J . Appl . Phys .* ,21: 437 ~ 445
- Cotterell B, Rice J R (1980) . Slightly curved or kinked cracks . *Int . J . Fract .* ,11: 708 ~ 712
- Cross L E (1987) . Relaxor ferroelectrics . *Ferroelectrics* ,76: 241 ~ 267
- Cross L E (1993) . Ferroelectric ceramics: tailoring properites for specific applications . In: Setter N and Colla E L, eds . *Ferroelectric Ceramics* . Beirkhauser, Basel, 1 ~ 85
- Cross L E, Jiang S J, Newnham R E, et al (1980) . Large electrostrictive effects in relaxor ferroelectrics . *Ferroelectrics* ,23: 187 ~ 192
- Deeg W F (1980) . The analysis of dislocation, crack, and inclusion problems in piezoelectric solids . (Ph .D Dissertation) . Stanford University, USA
- Devonshire A F (1949) . Theory of barium titanate . *Phil . Mag .* ,40: 1040 ~ 1063
- Devonshire A F (1954) . Theory of ferroelectrics . *Advs . in Phys .* ,3: 85 ~ 130
- Ding H J, Chen B, Liang J (1996) . General solutions for coupled equations for piezoelectric media . *Int . J . Solids & Structs .* ,33: 2283 ~ 2298
- Ding H J, Chen B and Liang J (1997) . On the Green 's functions for two-phase transversely isotropic piezoelectric materials . *Int . J . Solids & Structs .* ,34: 3041 ~ 3057
- d 'Heurle F M (1971) . Electromigration and failure in electronics: an introduction . *Proc . of IEEE* ,59: 1409 ~ 1418
- d 'Heurle F M, Ames I (1970) . Electromigration in single-crystal aluminum films . *Appl . Phys . Lett .* ,16: 80 ~ 81

- Dunn M L (1994a) . The effects of crack face boundary conditions on the fracture mechanics of piezoelectric solids . *Engng Fract . Mech .*,48: 25 ~ 39
- Dunn M L (1994b) . Electroelastic Green 's functions for transversely isotropic piezoelectric media and their application to the solution of inclusion and inhomogeneity problems . *Int . J . Engng Sci .*,32: 119 ~ 131
- Dunn M L ,Taya M (1993a) . An analysis of piezocomposites containing ellipsoidal inhomogeneities . *Int . J . Solids & Structs .*,30: 161 ~ 175
- Dunn M L , Taya M (1993b) . Micromechanics predictions of the effective electroelastic moduli of the piezoelectric composites . *Proc . Roy . Soc . London*, A443 : 265 ~ 287
- Dunn M L,Wienecke H A (1996) . Green 's function for transversely isotropic piezoelectric solids . *Int . J . Solids & Structs .*,33: 4571 ~ 4581
- Ehrenfest P (1933) . *Proc . Amsterdam Acad .*,36: 153
- Erdogan F (1978) . Mixed boundary-value problem in mechanics . *Mechanics Today*, ed . Nemat-Nasser S . Pergamon Press,4: 1 ~ 86
- Eshelby J D (1957) Determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems . *Proc . Roy . Society London Ser . A*241: 376 ~ 396
- Evans A G,Burlingame N,Drory M,et al (1981) . Martensitic transformations in zirconia—particle size effects and toughening . *Acta Metallurgica*,29: 447 ~ 456
- Fan H,Sze K Y, Yang W (1996) . Two dimensional contact of a piezoelectric half space . *Int . J . Solids & Structs .*,33: 1305 ~ 1315
- Fang D N,Li C Q (1999) . Nonlinear electric-mechanical behavior of a soft PZT-51 ferroelectric ceramic . *J . Mater . Sci .*,34: 4001 ~ 4010
- Fang F, Yang W (2000) . Poling Enhanced Fracture Resistance of Lead Zirconate Titanate . *Ferroelectric Ceramics . Materials Letters*,46: 131 ~ 135
- Fang F, Yang W,Zhu T (1999) . Crack tip 90° switching in tetragonal lanthanum-modified lead zirconia titanate under an electric field . *Journal of Materials Research*,14: 2940 ~ 2944
- Friedel K (1964) . *Dislocations . Oxford: Pergamon Press*
- Fu R,Zhang T Y (1999) . Fracture of piezoelectric ceramics . In: Goncalves P B, Jasiuk I, Pamplona D,et al . eds . *Appl . Mech . in Americas . Brazil*,647 ~ 660
- Fulton C C, Gao H (1997) . Electrical nonlinearity in fracture of piezoelectric ceramics . *Appl . Mech .Rev .*,50: S56 ~ S63
- Furuta A, Uchino K (1993) . Dynamic observation of crack propagation in piezoelectric multilayer actuators . *J . Am . Ceram . Soc .*,76: 1615 ~ 1617
- Gandhi M V, Thompson B S (1992) . *Smart Materials and Structures . London: Chapman & Hall*
- Gao H,Chiu C (1992) . Slightly curved or kinked cracks in anisotropic elastic solids . *Int . J . Solids & Structs .*,29: 947 ~ 972

- Gao H, Nix W D (1999) . Surface roughening of heteroepitaxial thin films . *Annu . Rev . Mater . Sci .* ,29: 173 ~ 209
- Gao H, Zhang L, Nix W D, et al (1999) . Crack-like grain-boundary diffusion wedges in thin metal films . *Acta Mater .* ,47: 2865 ~ 2878
- Gao H, Zhang T Y, Tong P (1997) . Local and global energy release rates for an electrically yielded crack in piezoelectric ceramics . *J . Mech . Phys . Solids* ,45: 491 ~ 510
- Genut M, Li Z, Bauer C L, et al (1991) . Characteration of the early stages of electromigration at grain boundary triple junctions . *Appl . Phys . Lett .* ,58: 2354 ~ 2356
- Giurgiutiu V, Chaudhry Z, Rogers C A (1995) . Energy based comparison of solid-state actuators . Report No . CIMSS 95-101, Virginia Polytechnic Institute and State University
- Gong X (1994) . Stress near the end of an internal electrode in multilayer electrostrictive ceramic actuators . *Mater . Res . Soc . Sympo . Proc .* ,360: 83 ~ 88
- Gong X and Suo Z (1996) . Reliability of ceramic multilayer actuators: A nonlinear finite element simulation . *J . Mech . Phys . Solids* ,44: 751 ~ 769
- Grindlay J (1970) *An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity*, Oxford: Pergamon Press
- Gu B L, Ni J, Zhang X W (1991) . Probability wave theory of the atomic configuration for multi component crystal structures and its application to the ordered structure of complex perovskite materials . *J . Appl . Phys .* , 70: 4224 ~ 4229
- Hao T-H, Gong X, Suo Z (1996) . Fracture mechanics for the design of ceramic multilayer actuators . *J . Mech . Phys . Solids* ,44: 23 ~ 48
- Hao T-H, Li Q-M (1998) . Linear analysis of electromigration-induced void instability in Al-based interconnects . *J . Appl . Phys .* ,83: 754 ~ 759
- Hao T-H, Shen Z-Y (1994) . A new electric boundary condition of electric fracture mechanics and its applications . *Engng . Fract . Mech .* ,47, 793 ~ 802
- Hao T-H, Wang Y-P (2000) . Arc crack near electrode in ceramics induced by electrostriction . Private communication
- Haertling G H (1987) . PLZT electrooptic materials and applications—a review . *Ferroelectrics* ,75: 25 ~ 55
- Hatano J, Lebihan F, Aikawa F, et al (1990) . Real-time observation of ferroelectric domains in NaNO_2 by nematic liquid crystal method . *Ferroelectrics* ,106: 33 ~ 38
- He M Y, Suo Z, McMeeking R M, et al (1994) . The mechanics of some degradation mechanisms in ferroelectric ceramic actuators . *Smart Mater . Struct .* , SPIE (eds . V . V . Varadan and J . Chandra) ,2189: 344 ~ 356
- Hill M D, White G S, Hwang C S, et al (1996) . Cyclic damage in Lead Zirconate Titanate . *J . Am . Ceram . Soc .* ,79: 1915 ~ 1920
- Hill R (1963) . Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles . *J .*

- Mech . Phys . Solids, 11: 357 ~ 372 .
- Hirth J P, Lothe J (1982) . Theory of Dislocations, 2nd ed ., John, Wiley and Sons
- Ho P S (1966) . Electromigration and Soret effect in cobalt . J . Appl . Chem . Solids, 27: 1331 ~ 1338
- Ho P S (1970) . Motion of inclusion induced by direct current and a temperature gradient . J . Appl . Phys ., 41: 64 ~ 68
- Ho P S, Kwok T (1978) . Electromigration in metals . Rep . Prog . Phys ., 52: 301 ~ 348
- Ho S and Suo Z (1992) . Microcracks tunneling in brittle matrix composites driven by thermal expansion mismatch . Acta Metall . Mater ., 40: 1685 ~ 1690
- Hom C L, Shankar N (1994) . A fully coupled constitutive model for electrostrictive ceramic materials . J . Intelligence Mater . Sys . Struct ., 5: 795 ~ 801
- Hom C L, Shankar N (1996) . A finite element method for electrostrictive ceramic devices . Int . J . Solids & Structs ., 33: 1757 ~ 1779
- Hom C L, Shankar N (1998) . A dynamic model for nonlinear electrostrictive actuators . IEEE Trans . Ultrason . Ferroelectrics, 45: 409 ~ 420
- Hu H L, Chen L Q (1997) . Computer simulation of 90° ferroelectric domain formation and evolution . Mater . Sci Engng ., A238: 182 ~ 189
- Hu H L, Chen L Q (1998) . Three-dimensional computer simulation of ferroelectric domain formation . J . Am . Ceram . Soc ., 81: 492 ~ 500
- Hu Y H, Chan H M, Zhang X W, et al (1986) . Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy study of ferroelectric domains in doped BaTiO₃ . J . Amer . Ceram . Soc ., 69: 594 ~ 602
- Huang J H (1997) . A fracture criterion of a penny-shaped crack in transversely isotropic piezoelectric media . Int . J . Solids & Structs ., 34: 2631 ~ 2644
- Huang J M, Yang W (1998) . Interconnect damage by electromigration: experiment and numerical simulation . Acta Materialia, 47: 89 ~ 99
- Huang J M, Yang W (1999) . Three dimensional evolution of interfaces under evaporation-condensation kinetics: a finite element simulation . Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 7: 87 ~ 105
- Huang Y, Hu K X, Yeh C P, et al (1996) . A model study of thermal stress-induced voiding in electronic packages . ASME Journal of Electronic Packaging, 118: 229 ~ 234
- Hull D, Rimmer D E (1959) . The growth of grain-boundary voids under stress . Phil . Mag ., 4: 673 ~ 687
- Hult J M, McClintock F A (1956) . Elastic-plastic stress and strain distribution around sharp notches under repeated shear . Proc . Ninth Int . Congr . Applied Mechanics 8, Belgium, 51 ~ 58
- Huntington H B (1968) . Driving forces for thermal mass transport . J . Phys . Chem . Solids, 29: 1641 ~ 1651

- Huntington H B, Grone A R (1961) . Current-induced marker motion in gold wires . *J . Phys . Chem . Solids*, 20: 76 ~ 87
- Huo Y, Jiang Q (1998) . Modeling of domain switching in ferroelectric ceramics: an example . *Int . J . Solids & Structs .*, 35: 1339 ~ 1353
- Hwang S C, Huber J E, McMeeking R M, et al (1998) . The simulation of switching in polycrystalline ferroelectric ceramics . *J Appl . Phy .*, 84: 1530 ~ 1540
- Hwang S C, Lynch C S, McMeeking R M (1995) . Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model . *Acta Metall . Mater .*, 43: 2073 ~ 2084
- Hwang S C, McMeeking R M (1998a) . The prediction of switching in polycrystalline ferroelectric ceramics . *Ferroelectrics*, 207: 465 ~ 495
- Hwang S C, McMeeking R M (1998b) . A finite element model of ferroelectric polycrystals . *Ferroelectrics*, 211: 177 ~ 194
- Hwang S C, McMeeking R M (1999) . A finite element model of ferroelastic polycrystals . *Int . J . Solids & Structs .*, 36: 1541 ~ 1556
- Irwin G R (1958) . Fracture . In: Flugge S ed . *Encyclopedia of Physics*, VI . New York: Springer-Verlag, 551 ~ 590
- Jaffe B, Cook W R, Jaffe H (1971) . *Piezoelectric Ceramics* . New York: Academic Press
- Jang S J, Uchino K, Nomura S, Cross L E (1980) . Electrostrictive behavior of lead magnesium niobate based ceramic dielectrics . *Ferroelectrics* 27: 31 ~ 34
- Jiang B, Fang D N, Hwang K C (1999) . A unified model for the multiphase piezocomposites with ellipsoidal inclusion . *Int . J . Solids & Structs .*, 36: 2707 ~ 2733
- Jiang L Z, Sun C T (2000) . Analysis of indentation cracking in piezoceramics . *Int . J . Solids & Structs .*, in press
- Jiang Q (1994) . On modeling of phase transformations in ferroelectric materials . *Acta Mech .*, 102: 149 ~ 165
- Jiang Q, Subbarao E C, Cross L E (1994a) . Effect of composition and temperature on electric fatigue of La-doped lead zirconate titanate ceramics . *J Appl . Phys .*, 75: 7433 ~ 7443
- Jiang Q, Subbarao E C, Cross L E (1994b) . Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics . *Acta Metall . Mater .*, 42: 3687 ~ 3694
- Jiang Q, Cao W, Cross L E (1994c) . Electric fatigue in lead zirconate titanate ceramics . *J . Amer . Ceram . Soc .* 77: 211 ~ 215
- Jona F, Shirane G (1962) . *Ferroelectric Crystals* . Oxford: Pergamon Press
- Kaur I, Gust W, Bravman L (1989) . *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data* . Stuttgart: Ziegler Press
- Khachaturyan A G (1983) . *Theory of Structural Transformations in Solids* . New York: John-Wiley
- Kim S H, Tai W P (1996) . Relationship between cyclic loading and degradation of

- piezoelectric properties in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics . *Mater Sci . Eng .*, B38: 182 ~ 185
- Kim S J, Jiang Q (1996) . Microcracking and electric fatigue of polycrystalline ferroelectric ceramics . *Smart Mater . Struct .* 5: 321 ~ 326
- Kirillov V V, Isupov V A (1973) . Relaxation polarization of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) — A ferroelectrics with diffused phase transition . *Ferroelectrics*, 5: 3 ~ 9
- Kittel C (1946) . Theory of the structure of Ferromagnetic domains in films and small particles, *Phys . Rev*, 70: 965 ~ 971
- Knops (1963) . Two-dimensional electrostriction, *Quart . J . Mech . & Appl . Math .*, 16: 377 ~ 388
- Kogan L, Hui C Y, Molkov V (1996) . Stress and induction field of a spheroidal inclusion or a penny-shaped crack in a transversely isotropic piezoelectric material . *Int . J . Solids & Structs .*, 33: 2719 ~ 2737
- Kraft O, Arzt E (1995) . Numerical simulation of electro-migration-induced shape changes of voids in bamboo lines . *Appl . Phys . Lett .*, 66: 2063 ~ 2065
- Kraft O, Bader S, Sanchez J E, et al (1993) . Observation and modeling of electromigration-induced void growth in Al-based interconnects . *Mater . Res . Symp . Proc .*, 309: 199 ~ 204
- Kumar S, Singh R N (1996) . Crack propagation in piezoelectric materials under combined mechanical and electrical loadings . *Acta Mater .*, 44: 173 ~ 200
- Kumar S, Singh R N (1997a) . Energy release rate and crack propagation in piezoelectric materials . Part II: combined mechanical and electrical loads . *Acta Mater .*, 45: 859 ~ 868
- Kumar S, Singh R N (1997b) . Influence of applied electric field and mechanical boundary condition on the stress distribution at the crack tip in piezoelectric materials . *Mater . Sci . Eng .*, A231: 1 ~ 9
- Lambropoulos J C (1986) . Shear, shape and orientation effects in transformation toughening . *Int . J . Solids & Structs .* 22: 1083 ~ 1106
- Landau L D (1937) . *Physik . Zeits . Sowjetunion*, 11: 26
- Landau L D (1984) . *Electrodynamics of Continuous Media* . New York: Pergamon Press
- Landau L D, Lifshitz E (1935) . *Physik . Zeits . Sowjetunion*, 8: 153
- Landau L D, Lifshitz E (1980) . *Statistical Physics* . 3rd Edition . Part 1, translated from the Russian by Sykes J B and Ke M J
- Landauer R (1957) . Electrostatic considerations in BaTiO_3 domain formation during polarization reversal . *J . Appl . Phys .*, 28: 227 ~ 234
- Li C-Y, Borgesen P, Korhonen M A (1992) . Electromigration-induced failure in passivated aluminum-based metallizations—the dependence on temperature and current density . *Appl . Phys . Lett .*, 61: 411 ~ 413
- Li S F, Mataga P A (1996a) . Dynamic crack-propagation in piezoelectric materials 1 .

- electrode solution . *J . Mech . Phys . Solids*,44: 1799 ~ 1830
- Li S F, Mataga P A (1996b) . Dynamic crack-propagation in piezoelectric materials 2 . vacuum solution . *J . Mech . Phys . Solids*,44: 1831 ~ 1866
- Lines M E, Glass A M (1977) . Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials . Clarendon Press
- Livesay B R, Donlin N E, Garrison A K, et al (1992) . Dislocation based mechanisms in electromigration . *IEEE/ IRPS*,217 ~ 227
- Lloyd J R, Smith P M (1983) . The effect of passivation thickness on the electromigration life time of Al/ Cu thin film conductors . *J . Vac . Sci . Technol .*,A1: 455 ~ 458
- Lo K K (1978) . Analysis of branched cracks . *J . Appl . Mech .*,45: 797 ~ 802
- Loge R E, Suo Z (1996) . Nonequilibrium thermodynamics of ferroelectric domain evolution . *Acta Mater .*,44: 3429 ~ 3438
- Lu W, Fang D N, Hwang K C (1997) . Numerical analysis of ferroelectric/ ferroelastic domain switching in ferroelectric ceramics . *Comp . Mater . Sci .*,8: 291 ~ 308
- Lu W, Fang D N, Li C Q, Hwang K C (1999) . Nonlinear electric-mechanical behavior and micromechanics modelling of ferroelectric domain evolution . *Acta Mater .*,47: 2913 ~ 2926
- Lynch C S (1996) . The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/ 65/ 35 PLZT . *Acta Mater .*,44: 4137 ~ 4148
- Lynch C S, Chen L, Yang W, et al (1993) . Crack growth in ferroelectric ceramics driven by cyclic polarization switching . In: Carman G and Carcia E, ed . Adaptive Structures and Material Systems . ASME Winter Annual Meeting, New York, USA, ASME Aerospace Division (Publication) ,AD35: 23 ~ 34
- Lynch C S, Yang W, Collier L, et al (1995a) . Electric field induced cracking in ferroelectric ceramics . *Ferroelectrics*,166: 11 ~ 30
- Lynch C S, Chen L, Suo Z, et al (1995b) . Crack growth in ferroelectric ceramics driven by cyclic polarization switching . *J . Intelligent Material Systems & Structures*,6: 191 ~ 198
- Ma Q, Suo Z (1993) . Precipitate drifting and coarsening caused by electromigration . *J . Appl . Phys .*,74: 5457 ~ 5462
- Ma Q, Chiras S, Clarke D R, et al (1995) . High-resolution determination of the stress in individual interconnect lines and the variation due to electromigration . *J . Appl . Phys .*,78: 1614 ~ 1622
- Marib T, Flinn P, Bravman J C, et al (1995) . Observations of electromigration induced void nucleation and growth in polycrystalline and near-bamboo passivated Al lines . *J . Appl . Phys .*,78: 1026 ~ 1032
- Maugin G A (1988) . Continuum Mechanics of Electromagnetic Solids . Amsterdam: North-Holland

- McHenry K D, Koepke B G (1983) . Electric field effects on subcritical crack growth in PZT . *Frac Mech . Ceram .*,5: 337 ~ 352
- McMeeking R M (1989) . Electrostrictive stresses near crack-like flaws . *J . Appl . Math . Phys .*,40: 615 ~ 627
- McMeeking R M, Evans A G (1982) . Mechanics of transformation-toughening in brittle materials . *J . Amer . Ceram . Soc .*,65: 242 ~ 246
- McMeeking R M, Hwang S C (1997) . On the potential energy of a piezoelectric inclusion and the criterion for ferroelectric switching . *Ferroelectrics*,200: 151 ~ 173
- McQuarrie M (1953) . Time effects in the hysteresis loop of polycrystalline barium titanate . *J . Appl . Phys .*,24: 1334 ~ 1335
- Mehta K, Virkar A V (1990) . Fracture mechanisms in ferroelectric-ferroelastic Lead Zirconate Titanate ($Zr \quad Ti = 0.54 \quad 0.46$) ceramics . *J . Am . Ceram . Soc .*,73: 567 ~ 574
- Mencik J (1992) . Strength and fracture of glass and ceramics, *Glass Science and Technology* . Amsterdam - New York - Tokyo: Elsevier publisher, 172
- Merz W J (1954) . Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals . *Phy . Rev .*,95: 690 ~ 698
- Merz W J, Anderson J R (1955) . Ferroelectric storage device . *Bell Lab . Rep .* 33: 335 ~ 342
- Miller G R, Stock W L (1989) . Analysis of branched interface cracks between two dissimilar anisotropic media . *J . Appl . Mech .*,56: 844 ~ 849
- Mulvihill M L, Uchino K, Li Z, et al (1996) . In-situ observation of the domain configuration during the phase transitions in barium titanate . *Phil . Mag . B*,74: 25 ~ 36
- Mullins W W (1957) . Theory of thermal grooving . *J . Appl . Phys .*,28: 333 ~ 339
- Mura T (1987) . *Micromechanics of Defects in Solids* . Amsterdam: Nijhoff
- Newnham R E, Sundar V, Yimnirun R, et al (1997) . Electrostriction: nonlinear electromechanical coupling in solid dielectrics . *J . Phys . Chem . B*,101: 10141 ~ 10150
- Nye J F (1957) . *Physical Properties of Crystals* . Oxford: Clarendon Press
- Obata M, Nemat-Nasser S, Goto Y (1989) . Branched cracks in anisotropic elastic solids . *J . Appl . Mech .*,56: 858 ~ 864
- Okabayashi H (1993) . Stress-induced void formation in metallization for integrated circuits . *Mater . Sci . Eng .*,11: 191 ~ 241
- Okazaki K (1984) . Mechanical behavior of ferroelectric ceramics . *Bull . Amer . Ceram . Soc .*,63: 1150 ~ 1157
- Onoda H, Kageyama M, Tatara Y, et al (1993) . Analysis of electromigration-induced failures in multilayered interconnects . *IEEE Trans . on Electron Devices*,40: 1614 ~ 1620
- Pak Y E (1990) . Crack extension force in a piezoelectric material . *J . Appl . Mech .*,57: 647 ~ 653
- Pak Y E (1992) . Linear electro-elastic fracture mechanics of piezoelectric materials . *Int .*

- J . Fract .,54: 79 ~ 100
- Pan J, Cocks A C F, Kucherenko S (1997) . Finite-element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration . Proc . Roy . Soc . London Ser . A453: 2161 ~ 2184
- Pan W Y, Dam C Q, Zhang Q M, et al (1989) . Large displacement transducers based on electric field forced phase transition in the tetragonal $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Ti, Zr, Sn})\text{O}_3$ family of ceramics . J . Appl . Phys .,66: 6014 ~ 6023
- Park E T, Routbort J L, Li Z, et al (1998) . Anisotropic microhardness in single-crystal and polycrystalline BaTiO_3 . J . Mater . Sci .,33: 669 ~ 673
- Park S B, Sun C T (1995a) . Fracture criteria for piezoelectric ceramics . J . Am . Ceram . Soc .,78: 1475 ~ 1480
- Park S B, Sun C T (1995b) . Effect of electric field on fracture of piezoelectric ceramics . Int . J . Fract .,70: 203 ~ 216
- Park S B, Park S S, Carman G P, et al (1998) . Measuring strain distribution during mesoscopic domain reorientation in a ferroelectric material . J . Eng . Mater . Tech . ASME, 120: 1 ~ 6
- Park S E, Shrout T R (1997) . Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals . J . Appl . Phys .,82: 1804 ~ 1811
- Parton V Z (1976) . Fracture behaviour of piezoelectric materials . Acta Astronaut .,3: 671 ~ 683
- Peach M O, Koehler J S (1950) . The forces exerted on dislocations and the stress fields produced by them . Phys . Rev .,80: 436 ~ 439
- Peacock J C, Wilson A D (1968) . Electrotransport of Tungsten and Life of a Filament . J . Appl . Phys .,39: 6037 ~ 6041
- Pisarenko G G, Chushko V M, Kovalev S P (1985) . Anisotropy of fracture toughness of piezoelectric ceramics . J . Am . Ceram . Soc .,68: 259 ~ 265
- Raj R, Ashby M F (1975) . Intergranular fracture at elevated temperature . Acta Metall ., 23: 653 ~ 666
- Ramesh R (1997) . Thin Film Ferroelectric Materials and Devices . Boston: Kluwer Academic Publications
- Ramirez J-C, Bower A, Freund L B (1990) . Simulation of transient glide of a threading dislocation in an embedded strained epitaxial layer . Brown University Report
- Randall C A, Kim N, Kucera J-P, et al (1998) . Intrinsic and extrinsic size effects in fine-grained morphotropic-phase-boundary lead zirconate titanate ceramics . J . Am . Ceram . Soc .,81: 677 ~ 688
- Rice J R (1972) . Some remarks on elastic crack-tip stress fields . Int . J . Solids & Structs .,8: 751 ~ 753
- Rosakis P, Jiang Q (1995) . On the morphology of ferroelectric domains . Int . J . Engng .

- Sci., 33: 1 ~ 12
- Rose J H, Lloyd J R, Shepela A, et al (1991) . Proceedings of the 49th Annual Meeting of Electron Microscopy Society of America (G.W. Bailey, San Jose), 820
- Rose J H (1992) . Fatal electromigration voids in narrow aluminum-copper interconnect . Appl . Phys . Lett ., 61: 2170 ~ 2172
- Rosenberg R (1970) . Value Z^* for grain boundary electromigration in aluminum films . Appl . Phys . Lett ., 16: 27 ~ 29
- Ru C Q . Effect of electrical polarization saturation on stress intensity factors in a piezoelectric ceramic . Int . J . Solids & Structs . 1999, 36(6) : 869 ~ 883
- Salje E (1990) . Phase Transitions in Ferroelastic and Coelastic Crystals . Cambridge University Press
- Sanchez J E, McKnelly L T, Morris J W (1992) . Slit morphology of electromigration induced open circuit failures in finite line conductors . J . Appl . Phys ., 72: 3201 ~ 3203
- Schaufele A, Hardtl K H (1996) . Ferroelastic properties of lead zirconate titanate ceramics . J Am . Ceram . Soc ., 79: 2637 ~ 2640
- Scott J F, Araujo C A (1989) . Ferroelectric memories . Science . 246: 1400 ~ 1405
- Shaw T M, Suo Z, Huang M, et al (1999) . The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films . Appl . Phys . Letters, 75: 2129 ~ 2131
- Shindo Y, Narita F, Tanaka K (1996) . Electroelastic intensification near anti-plane shear crack in orthotropic piezoelectric ceramic strip . Theoretical Applied Fracture Mechanics, 25: 65 ~ 71
- Shindo Y, Ozawa E, Nowacki J P (1990) . Singular stress and electric fields of a cracked piezoelectric strip . Appl . Electromagn . Mater ., 1: 77 ~ 87
- Singh R N, Wang H (1995) . Crack propagation in piezoelectric materials under combined mechanical and electrical loadings: An experimental study . ed . Carman G P, Lynch C S and Sottos N R . Proc . of AMD-206/ MD-58, Adaptive Materials Systems, ASME, 85 ~ 95
- Smith T E, Warren W E (1966) . Some problems in two-dimensional electrostriction . J . Math . Phys ., 45: 45 ~ 51 ; 47: 109 ~ 110 (1968) (corrigenda)
- Smolenskii G A (1970) . Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition, Japan J . Phys . Soc ., Suppl . 28: 26 ~ 37
- Sosa H (1991) . Plane problems in piezoelectric media with defects . Int . J . Solids & Structs ., 28: 491 ~ 505
- Sosa H (1992) . On the fracture mechanics of piezoelectric media with defects . Int . J . Solids & Structs ., 29: 2613 ~ 2622
- Sosa H, Khutoryansky N (1996) . New developments concerning piezoelectric materials with defects . Int . J . Solids & Structs ., 33: 3399 ~ 3414
- Sosa H, Khutoryansky N . (2000) . To appear in Int . J . Solids & Structs .

- Sosa H, Pak Y E (1990) . Three-dimensional eigenfunction analysis of a crack in a piezoelectric material . *Int . J . Solids & Structs* .,26:1 ~ 15
- Stroh A N (1958) . Dislocation and crack in anisotropic elasticity . *Phil . Mag* .,3: 625 ~ 646
- Sun B,Suo Z,Cocks A C F (1996) . Using principle of virtual motion and Galerkin approximation to analyse surface diffusion . In: *Proceedings of the 1995 MRS Fall Symposium . Polycrystalline Thin Films: Structure, Texture Properties, and Applications II Materials Research Society Symposium Proceedings . Materials Research Society Pittsburgh,PA,USA .403: 71 ~ 76*
- Sun B,Suo Z, Yang W (1997a) . A finite element method for simulating interface motion Part I: migration of phase and grain boundary . *Acta Mater* .,45: 1907 ~ 1915
- Sun B,Suo Z, Yang W (1997b) . Competitive motions of grain-boundary and free surface in selecting thin film morphology . *Mater . Res . Soc . Symp . Proc* .,441: 95 ~ 100
- Sundar V, Newnham R E (1992) . Electrostriction and polarization . *Ferroelectrics*,135: 431 ~ 446
- Suo Z (1991) . Mechanics concepts for failure in ferroelectric ceramics . *Smart Structures and Materials, ASME Aerospace Division* ,(ed . A . V . Srinivasan) AD 24: 1 ~ 6
- Suo Z (1993) . Models for breakdown-resistant dielectric and ferroelectric ceramics . *J . Mech . Phys . Solids*,41: 1155 ~ 1176
- Suo Z (1994a) . Dislocation climb in the electron wind . *Mat . Res . Soc . Sympo . Proc* .,338: 379 ~ 390
- Suo Z (1994b) . Electromigration-induced dislocation climb and multiplication in conducting lines . *Acta . Metal . Mater* .,42: 3581 ~ 3588
- Suo Z (1997) . Motions of microscopic surfaces in materials . *Advances in Applied Mechanics* . 33: 193 ~ 294
- Suo Z (1998) . Stress and strain in ferroelectrics . *Current Opinion in Solid State & Materials Science*,3: 486 ~ 489
- Suo Z (2000) . Evolving material structures of small feature size . *Int . J . Solids & Structs* .,37: 367 ~ 378
- Suo Z, Kuo C M, Barnett D M, et al (1992) . Fracture mechanics for piezoelectric ceramics . *J . Mech . Phys . Solids*,40: 739 ~ 765
- Suo Z, Wang W, Yang M (1994) . Electromigration instability - transgranular slits in interconnects . *Appl . Phys . Lett* .,64: 1944 ~ 1946
- Tada H, Paris P C, Irwin G R (1973) . *The stress analysis of cracks handbook* . Del research, St . Louis, Mo .
- Taylor G W (1967) . Electric properties of niobium-doped ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zn}, \text{Sn}, \text{Ti}) \text{O}_3$ ceramics . *J . Appl . Phys* .,38: 4697 ~ 4706
- Taylor D J, Newnham R E, Carlson W B (1988) . The effect of electric field on the mechanical strain and stress in flawed electroceramics . *Ferroelectrics*,87: 81 ~ 84

- Thompson C V, Kahn H (1993) . Effects of microstructure on interconnect and via reliability: multimodal failure statistics . *J . Elect . Mater .*, 22: 581 ~ 587
- Thompson C V, Lloyd J R (1993) . Electromigration and IC interconnects . *MRS Bulletin*, 12: 19 ~ 25
- Thouless M D (1993) . Effect of surface diffusion on the creep of thin films and sintered arrays of particles . *Acta Metall . Mater .*, 41: 1057 ~ 1064
- Thouless M D, Gupta J, Harper J M E (1993) . Stress development and relaxation in copper films during thermal cycling . *J . Mater . Res .*, 8: 1845 ~ 1852
- Thouless M D, Liniger W (1995) . Effects of surface and boundary diffusion on void growth . *Acta Metall . Mater .*, 43: 2493 ~ 2500
- Thouless M D, Yu H, Zhao Z, et al (1996) . Damage nucleation during electromigration along an isolated boundary in an elastic medium . *J . Mech . Phys . Solids*, 44: 371 ~ 387
- Ting T C T (1996) . Anisotropic Elasticity . Oxford Engineering Science Series, no . 45 . New York: Oxford University Press
- Tobin A G, Pak Y E (1993) . Effects of electric field on fracture of piezoelectric ceramics . *Proc . SPIE, Smart Struct . Mater .*, 1916: 78 ~ 86
- Totta P A (1991) . Stress induced phenomena in metallization: U .S . perspective . *Stress-Induced Phenomena in Metallization* (eds Li C Y, Totta P A, Ho P S) . American Institute of Physics, 1 ~ 20
- Tu K N, Mayer J W, Feldman L C (1992) . *Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists* . New York: Macmillan
- Uchino K (1986) . Electrostrictive actuators: materials and applications . *Am . Ceram . Soc . Bull .*, 65: 647 ~ 652
- Uchino K (1997) . *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors* . Boston: Kluwer Academic Press
- Uchino K (1998) . Materials issues in design and performance of piezoelectric actuators: an overview . *Acta Mater .*, 46: 3745 ~ 3753
- Uchino K, Furuta A (1992) . Destruction mechanism of multilayer ceramic actuators . *Proc . ISAF 1992* . Greenville, South Carolina, 195 ~ 198
- Virkar A V, Matsumoto R L K (1986) . Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia . *J . Am . Ceram . Soc .*, 69: C244 ~ C226
- Virkar A V, Jue J F, Smith P, et al (1991) . The role of ferroelasticity in toughening of brittle materials . *Phase Transitions*, 35: 27 ~ 46
- Volin T E, Lie K H, Balliffi R W (1971) . Measurement of rapid mass transport along individual dislocations in aluminum . *Acta Metall .*, 19: 263 ~ 274
- Vugmeister B E, Glinchuk M D (1983) . Anomalous properties of crystals with ferroelectric phase transition induced by off-center ions . *Sol . Stat . Commu .*, 48: 503 ~ 506
- Wang B (1992) . Three dimensional analysis of an ellipsoidal inclusion in a piezoelectric

- material . *Int . J . Solids & Structs .*, 29: 293 ~ 308
- Wang H, Singh R N (1997) . Crack propagation in piezoelectric ceramics: effects of applied electric field . *J Appl . Phys .*, 81: 7471 ~ 7479
- Wang T C, Shih C F, Suo Z (1992) . Crack extension and kinking in laminates and bicrystals . *Int . J . Solids & Structs .*, 29: 327 ~ 344
- Wang T C (1994) . Kinking of an interface crack between two dissimilar anisotropic elastic solids . *Int . J . Solids & Structs .*, 31: 629 ~ 641
- Wang W, Suo Z, Hao T-H (1996) . A simulation of electromigration-induced transgranular slits . *J . Appl . Phys .*, 79: 2394 ~ 2403
- Wang Z K (1994) . Penny-shaped crack in transversely isotropic piezoelectric materials . *Acta Mechanica Sinica*, 10: 49 ~ 60
- Winzer S R, Shankar N, Ritter A P (1989) . Designing cofired multilayer electrostrictive actuators for reliability . *J . Am . Ceram . Soc .*, 72: 2246 ~ 2257
- Wohlbiel F H (1986) . Diffusion and defect data—solid state data . *Trans . Switzerland: Tech . Publications*, 47: 4 ~ 7
- Xia L, Bower A F, Suo Z, et al (1997) . A finite element analysis of the motion and evolution of voids due to strain and electromigration induced surface diffusion . *J . Mech . Phys . Solids*, 45: 1473 ~ 1493
- Yamamoto T, Igarashi H, Okazaki K (1983) . Internal stress anisotropies induced by electric field in lanthanum modified PbTiO_3 ceramics . *Ferroelectrics*, 50: 273 ~ 278
- Yang W (1999) . Fracture, fatigue and domain switch of ferroelectrics under electrical and mechanical loading . *Applied Mechanics in Americas*, D . Pamplona et al eds ., 7: 651 ~ 654
- Yang W, Fang F, Tao M (2000) . Critical role of domain switching on the fracture toughness of poled ferroelectrics . *Int . J . Solids & Structs .*, (in press)
- Yang W, Lee W B (1993) . *Mesoplasticity and Its Applications* . Berlin: Springer-Verlag
- Yang W, Suo Z (1994) . Cracking in ceramic actuators caused by electrostriction . *J . Mech . Phys . Solids*, 42: 649 ~ 663
- Yang W, Wang W, Suo Z (1994) . Cavity and dislocation buckling in electron wind . *J . Mech . Phys . Solids*, 42: 897 ~ 911
- Yang W, Zhu T (1998a) . Switch-toughening of ferroelectrics gauged by electric fields . *J . Mech . Phys . Solids*, 46: 291 ~ 311
- Yang W, Zhu T (1998b) . Fracture and fatigue of ferroelectrics under electric and mechanical loading . *Fatigue & Fracture of Engineering Materials and Structure*, 21: 1361 ~ 1370
- Yang W, Zhu T, Fang F (1999) . Electric fatigue crack growth in ferroelectrics: theory and experiment . *Fatigue '99, Proceedings of the 7th International Fatigue Congress*, August 1999, Beijing, China, 1857 ~ 1864, Beijing: Higher Education Press .

- Yao X, Chen Z, Cross L E (1983) . Polarization and depolarization behavior of hot pressed lead lanthanum zirconate titanate ceramics . *J . Appl . Phys .*,54: 3399 ~ 3403
- Yu H H, Suo Z, McMeeking R M (1995) . Cracking in ferroelectric ceramic actuators for nonlinear interaction . *Research notes .*
- Yu S W, Qin Q H (1996a) . Damage analysis of materials with thermopiezoelectric properties, part I: crack tip singularities . *Theor . Appl . Fract . Mech .*,25: 263 ~ 277
- Yu S W, Qin Q H (1996b) . Damage analysis of materials with thermopiezoelectric properties, part II: effective crack model . *Theor . Appl . Fract . Mech .*,25: 279 ~ 288
- Zhang H, Yang W (1994) . Three dimensional dislocation loops generated from a weak inclusion in a strained material heterostructure . *J . Mech . Phys . Solids*,42: 913 ~ 930
- Zhang T Y, Li J C M (1991) . Image forces and shielding effects of an edge dislocation near a finite length crack . *Acta Metall . Mater .*,39: 2379 ~ 2744
- Zhang T Y, Tong P (1996) . Fracture mechanics for a mode III crack in a piezoelectric material . *Int . J . Solids & Structs .*33: 343 ~ 359
- Zhang T Y, Qian C F, Tong P (1998) . Linear electro-elastic analysis of a cavity of a crack in a piezoelectric material . *Int . J . Solids & Structs .*,35: 2121 ~ 2149
- Zhang X W, Wang Q, Gu B L (1991) . Study of order-disorder transition in $A(B_1 B_2) O_3$ perovskite type ceramics, *J . Am . Ceram . Soc .*, 11: 2846 ~ 2850
- Zhang Y, Jiang Q (1995) . Twinning-induced stress and electric field concentrations in ferroelectric ceramics . *J . Am . Ceram . Soc .*,78: 3290 ~ 3296
- Zhang Y W, Bower A F, Xia L, et al (1999) . Three dimensional finite element analysis of the evolution of voids and thin films by strain and electromigration induced surface diffusion . *J . Mech . Phys . Solids*,47: 173 ~ 199
- Zhang Z, Raj R (1995) . Influence of grain size on ferroelastic toughening and piezoelectric behavior of Lead Zirconate Titanate . *J . Am . Ceram . Soc .*,78: 3363 ~ 3368
- Zhao Z J, Yang W (1997) . Damage of interconnects by electromigration induced surface evolution . *Tsinghua Science and Technology*,2: 574 ~ 577
- Zhou S A, Hsieh R K T, Maugin G A (1986) . Electric and elastic multipole defects in finite piezoelectric media . *Int . J . Solids & Structs .*,22: 1411
- Zhu T, Yang W (1997-1998) . Toughness variation of ferroelectrics by polarization switch under nonuniform electric field . *Acta Materialia* (1997),41: 4695 ~ 4702 . Errata: (1998),46: 2251 ~ 2251
- Zhu T, Yang W (1999a) . Fatigue crack growth in ferroelectrics under alternating electric loading . *J . Mech . Phys . Solids*,47: 81 ~ 97
- Zhu T, Yang W (1999b) . Kink crack growth in ferroelectrics . *Int . J . Solids & Structs*,36: 5013 ~ 5027
- Zhu T, Fang F, Yang W (1999) . Fatigue crack growth in ferroelectric ceramics below coercive field . *Journal of Materials Science Letters*,18: 1025 ~ 1027

- 方菲 (1996). 复合钙钛矿型铁电陶瓷有序无序结构及介电性能研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学材料科学与工程系
- 方菲、杨卫、朱廷 (1999). 锆钛酸铅陶瓷裂尖处由电场诱发 90° 铁电畴变的实验研究. 硅酸盐学报, 27: 310 ~ 315
- 方菲、杨卫、朱廷 (1998). 极化铁电陶瓷裂尖处由电场诱发 90° 畴变的实验观察. 见: 吕国志、童晓燕主编. 疲劳与断裂. 航空工业出版社, 72 ~ 75
- 侯鹏飞 (2000). 压电体的三维接触和断裂: [博士学位论文]. 浙江: 浙江大学建工学院
- 黄建明 (1998). 材料中的微结构演化: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系
- 简睿杰 (1999). 生活在因特网时代. INTEL 集团, 中国科协首届学术年会, 杭州, 1999 年 10 月
- 江冰 (1998). 铁电复合材料的本构关系: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系
- 江冰、方岱宁 (1998). 铁电本构关系及其相关问题的研究进展. 力学进展, 28: 312 ~ 322
- 李长青 (1998). 铁电材料的本构关系和电致疲劳的实验研究: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系
- 李龙土 (1992). 弛豫铁电陶瓷研究进展. 硅酸盐学报, 20: 476 ~ 483
- 吕炜 (1998). 铁电材料与形状记忆合金的宏细观本构研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系
- 陶宝祺 (1997). 智能结构材料. 北京: 国际工业出版社
- 王晓明、沈亚鹏、尹林 (1995). 机敏材料和机敏结构的力学分析. 力学进展, 25: 209 ~ 222
- 王阳元、关旭东、马俊如 (1991). 集成电路工艺基础. 北京: 高等教育出版社
- 杨卫 (1990). 结构韧性材料在裂纹扩展中的韧性增值. 力学学报, 23: 61 ~ 71
- 杨卫 (1993). 薄膜型微电子元件失效力学. 固体力学及其工程应用, 北京: 清华大学出版社, 316 ~ 324
- 杨卫 (1995). 宏微观断裂力学. 北京: 国防工业出版社
- 杨卫 (1996). 电致失效力学. 力学进展, 26: 338 ~ 352
- 杨卫、方菲、朱廷 (1998). 铁电材料的电致断裂与电致疲劳. 见: 吕国志、童晓燕主编. 疲劳与断裂. 航空工业出版社, 50 ~ 53
- 赵智军 (1996). 电迁移引致薄膜导线力电失效的研究: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系
- 钟维烈 (1996). 铁电物理学. 北京: 科学出版社
- 朱廷 (1999). 铁电陶瓷的电致失效力学: [博士学位论文]. 北京: 清华大学工程力学系

主题索引

B

标度律 11, 132 ~ 33

C

弛豫 电体 6, 32, 70 ~ 86

本构方程 72 ~ 76

有序-无序转变 72

材料常数 88

迟滞 线 101 ~ 102

电滞回线 20, 101 ~ 102, 105

蝶状回线 101 ~ 102, 105

应力-应变曲线 101 ~ 102

畴变 3, 7, 10, 87, 93

90° 畴变 7, 94, 108, 124, 129, 156 ~ 158

180° 畴变 94, 108, 129, 156 ~ 158

变晶相界 89

变体 89, 94

畴变 变 9, 97

离面极化 122 ~ 123, 147 ~ 152

面内极化 98, 133

畴变 则 107 ~ 109

畴变释放功 107, 108 ~ 109, 111

畴变能垒 107

电场引致畴变 93 ~ 94

电致畴变准则 107 ~ 108

力电畴变准则 108 ~ 109

应力场引致畴变 94

约束畴变准则 109

畴变 韧 130

单畴 133, 136 ~ 138, 142 ~ 145, 160

多畴体畴变增韧 138 ~ 139

离面极化增韧 153

小范围畴变理论 129 ~ 133

畴变 电体 70 ~ 71, 87 ~ 106

本构 系 101 ~ 106

Land u-Devonshire 理论 92 ~ 93

软模理论 92 ~ 93

材料常数 100, 145

晶体结构 87

畴片 构 96 ~ 99, 109 ~ 120, 121 ~ 122

常规畴片组合 114, 118 ~ 120

畴片厚度 18, 110, 113, 119, 120, 126

非常规畴片组合 114, 120, 126

孪晶结构 97, 112 ~ 113

体积分数 97, 109, 120, 126

畴界 99 ~ 100, 121 ~ 122

畴壁 18, 100, 110 ~ 111

错配畴壁能 115 ~ 117

共格畴界 96, 110, 115

错配位错 110, 115 ~ 117

D

电场 2, 3, 7

超矫顽电场 20 ~ 26, 33

电场-电位移方程 55, 72 ~ 73

电场集中 4, 10 ~ 11, 12, 30, 76 ~ 80, 84 ~ 85

电场 度因子 10, 61, 64, 67, 76 ~ 77, 124, 142, 167

电场屈服 78 ~ 79

电场透越率 58, 78, 142 ~ 146

负电场 7, 14, 145 ~ 146

极化电场 7

交变电场 20, 22, 30, 160

- 矫顽电场 12, 20, 25, 73, 78
 切向电场 186 ~ 187
 矩形波 27
 亚矫顽电场 21, 26 ~ 31
 正电场 7, 14, 65 ~ 68, 145 ~ 146
 正弦波 30
 电畴 93, 95 ~ 100
 电疲劳 20 ~ 21
 电迁 2, 4, 35 ~ 50, 169
 控制参数 40 ~ 41, 203
 位错环屈曲 176 ~ 180
 孔洞 稳 49 ~ 50, 182 ~ 183, 203 ~ 208
 电场无扰动假设 182
 热-流耦合 208
 弱扰动分析 183
 侧壁 动 186 ~ 190
 瞬态行波解 188 ~ 189
 稳态解 188 ~ 189
 丘凸 35, 38, 43 ~ 48, 209 ~ 214
 凹陷 38, 43 ~ 48, 209 ~ 214
 电位 21, 52
 电位移饱和 79 ~ 80, 82
 电致 裂 4, 9 ~ 19, 83 ~ 86
 断裂路径 12
 裂纹偏折 12, 62 ~ 69
 电致 劳 4, 20 ~ 34, 156, 160 ~ 168
 电致 劳模型 32 ~ 34
 小范围放电 32, 84 ~ 86
 交替畴变 30
 稳态疲劳断裂 165
 楔桩模型 33 ~ 34
 在线 量 27
 断口形貌 25 ~ 26, 122
 裂纹扩展 21 ~ 31
 树状裂纹 24
 双折射条纹 23
 疲劳 纹扩展速率 22, 25, 30, 86, 165
 稳态扩展速率 30, 166 ~ 167
 电致 缩 3, 10, 51 ~ 52, 75 ~ 76, 80 ~ 81
 ~ Sundar-Newnham 假设 73
 电致失效学 6
 电子风 7, 35, 169
 断裂 性 7, 9, 11, 13, 84, 152 ~ 153
 本征 裂韧性 139, 145, 153, 164, 167
 表观 裂韧性 13 ~ 19, 133, 146, 152, 154
 层厚效应 11, 84
 电场 对称影响 14 ~ 17, 133, 140 ~ 142
 各向 性 7, 12 ~ 14, 133, 139 ~ 140, 154
 紧凑拉伸 14 ~ 15
 晶粒 度效应 17 ~ 19
 多畴晶粒模型 18
 三点弯曲 12 ~ 14
 钝化 5, 36
 钝化层开裂 37, 199
 多层膜 2, 4
- F**
- 反铁电 93
 封装 2
 服役寿命 6, 42 ~ 43
- G**
- 钙钛矿结构 3, 70, 88
- J**
- 极化 7, 12, 71, 97 ~ 98, 154 ~ 155
 剩余极化 20
 垂直极化 127, 128
 面内极化 13, 98, 133 ~ 146
 极化 量 7, 12 ~ 13, 20, 52, 89, 96 ~ 97, 99
 极化灾变 93
 离面 化 13, 98 ~ 99, 122 ~ 123, 127,

147~152
 倒畴方向 147~148
 退极 12
 退极化能 18
 自发化 20,25,87,89~92,96~97,
 102,121~124
 极性微区 71
 激活能 7,36,37
 晶粒 17,190~197
 尺度 应 17~19,110,113,119~120,
 126,213~214
 不均 晶粒 190~191
 角波 多晶体 191,192~193,
 196,209~212,213~214
 正六 多晶体 191,193,196,
 209~212
 晶粒质流 191~193
 凸凹静力学 194~196
 凸凹运动学 196~197
 机敏结构 3,53,57,70,76
 介电 52,53,71~72
 Curie-Weiss 定律 70,90
 介电击穿 10
 居里温度 51,71,87,91~92

K

可靠性 2,3,4,6,73
 孔洞飘移 37,40,182
 孔洞失稳 37,182~183,184~186,203
 孔洞核 5,37,48,199~202
 孔洞表面能 201
 形核释放应变能 199~201
 形核条件 201~202
 质量守恒 201
 孔洞长大 35,49
 孔洞化 37,181~182,203~207
 非稳态解 184~185
 介电孔洞解 181,183~184

稳态漂移 182
 灾难性孔洞 49
 扩散 7,35~41,171
 可动 7,40
 各向异性可动性 185~186
 非均匀扩散 187~188

L

力电耦合 2,3,6,32,51,52,59,75
 力电失效学 5,8
 力电学 1
 裂纹4
 裂尖 变区 7,124~126,126~128,
 156~158
 畴变 形状 135~136,142~144,
 148,157,158
 畴片结构 124~126,127~128
 畴变域界积分 132~133
 稳态畴变带 131~132
 裂纹闭合 19
 裂纹萌生 83

裂纹

弛豫铁电体 83~86
 畴变 电体 129~155
 静止裂纹解 130~131,148~149
 稳态扩展解 149~150,165~166
 电场加载解 150~151,156~158
 力场加载解 151~152
 线性压电体 54~56

N

内导 2,4~5
 单晶导线 7,36,203~208
 短路失效 2,4,35,38,47,208~214
 多晶 线 7,36,38,41~48,208~214
 横向缺陷 42,190,209
 形貌控制 213~214
 亚微米柱晶 2,42,190

开路 效 2,4,35,37,41,49,203~208,
208~214
横缝 49~50,182~183
临界线长 199,202
铝导 4,35~40,40~41,43,49~50,
209
竹节导线 7,37,39,48~50,203~208
内电极 3,9~12,57,76,86

P

平均 96
畴向平均 104~105
Reuss 平均 103~104,109,138

Q

缺陷 4,56~58,76,79,129
导电裂纹 10,57
导通裂纹 57,131,133,142,145
介电椭圆 58,78,132,142
绝缘 纹 10,57,77,81,133,142,
146,156
边界条件敏感性 7,17,145~146

R

热释电体 87
热滞 92

S

失效 5~7,36~37
抗失效设计 7,212~213
失效模式 6
失效准则 84
顺电相 51,71,88
隧道延伸 10,83

T

弹性 配 97
弹性 配能 110,111~113

长程 111,113,118
短程 112,113,120
畴界错配 128
Eshelby 转变应变解 111
铁电 瓷 3~4,10,89
铁电存储器 3,9,21
微定位器 3,70
铁电性 87
铁弹性 93,94

W

位错 176~180,195
屈曲 178~180
指状屈曲 178~180
横槽状屈曲 178~180
漂移圆环解 177~178
曲率 177
失稳分叉 178
稳态演化 177
演化方程 177
微机 系统 1,2,6
多层共烧致动器 10,11,63,76
维氏 痕 12,15~17,21,25,124,154~155,
168
单晶压痕 126~128,155
各向同性压痕 127,154
各向异性压痕 128,154
微裂纹交互 154~155
压痕裂纹长度 15,26~28,154~155
微型化 1,11

Y

压电 51
压电 3,32,51~69
对称性 51,53~54
Eshelby 解 55,105~106
基本解 55~56
裂纹解 56,60~62

- Stroh 列式 59 ~ 60
- 压电 错 61 ~ 62
与裂纹交互 62
- 压电效应 51 ~ 52, 87
- 应力场 2
- 应力集中 4, 24, 29
- 应力迁移 5, 37, 170
- 应力 度因子 11, 61, 64, 65 ~ 69, 83 ~ 84, 85, 158 ~ 160, 161 ~ 163, 199
- 负电场加载 159 ~ 160
- 近尖 应力强度因子 129, 144 ~ 145, 159, 160, 163, 164
- 正电场加载 258 ~ 259
- 原子模型 70, 87 ~ 93, 94
- Z**
- 增韧机制 4, 130, 153
- 致动 3
致动器 3, 7, 70
- 质流 7, 37 ~ 40, 169 ~ 175, 176 ~ 197, 198 ~ 214
- Einstein-Nernst 质流公式 169
- 分流 193 ~ 194
- 驱动力 37
- 约束 流 7, 170, 172 ~ 175
分布位错模型 172 ~ 173, 200
约束质流公式 170
- 质流 稳 35
多晶导线质流失稳 41 ~ 48
竹节导线质流失稳 48 ~ 50
广义能量力 176
化学势 7, 170, 171
曲率效应 7, 171
应力梯度 7, 171 ~ 172, 173 ~ 175
- 质流塞积 41, 193, 194 ~ 197, 198 ~ 199
- 质流失效学 7
- 转变 变 81, 129
- Eshe by-McMeeking-Evans 方法 129
- 无约束转变 90, 101 ~ 103
- 约束转变 105