

铁电薄膜在热-电-力耦合场下的本构模型

张阳军^{1,2}, 郑学军², 龚跃球², 朱哲², 彭金峰²

(1. 乐山职业技术学院 机电工程系, 四川 乐山 614000; 2. 湘潭大学 材料与光电物理学院, 湖南 湘潭 411105)

摘 要:为了更好地描述铁电薄膜在外场下的非线性畴变行为, 该文提出了铁电薄膜在热-电-力耦合场下的本构模型。该模型基于细观力学模型, 认为电畴自由能的改变提供电畴翻转的动力。在铁电材料的本构关系中加入铁电薄膜制备过程中产生的残余应变项, 以便描述铁电薄膜材料在外加热-电-力耦合场下的非线性行为。模型的理论计算结果与实验结果相符, 并与其他模型中的计算结果一致。

关键词:铁电薄膜; 温度; 本构关系; 非线性行为; 畴变; 残余应变

中图分类号: TQ174; TN45; TM24

文献标识码: A

A Constitutive Model of Ferroelectric Films under Coupled Thermo-electro-mechanical Field

ZHANG Yangjun^{1,2}, ZHENG Xuejun², GONG Yueqiu², ZHU Zhe², PENG Jinfeng²

(1. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Leshan Vocational & Technical College, Leshan 614000, China;

2. Faculty of Materials and Optoelectronic Physics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: To better describe the non-linear domain switching behavior of ferroelectric film, a constitutive model that can be used to predict the thermo-electro-mechanical nonlinear behavior of ferroelectric films has been proposed. This model is based on micromechanical model in which the difference of potential energy is regarded as the domain switching driving force. The remnant strain that produced during the preparation process is considered into the constitutive relation so as to describe the thermo-electro-mechanical nonlinear behavior of ferroelectric films. The calculated results by the proposed model agree well with the experimental data, and are consistent with the results of other model simulation.

Key words: ferroelectric film; temperature; constitutive relation; non-linear behavior; domain switching; remnant strain

0 引言

铁电薄膜因其在微机电系统、可调微波器件和非挥发存储器等方面的应用而受到广泛关注^[1]。铁电薄膜的本构关系呈现出复杂的非线性: 其电场-电位移关系表现出电滞回线, 而其电场-应变关系表现出蝴蝶型曲线。一般认为这种非线性行为是由电畴翻转引起的^[2]。在四方相压电材料如 PZT 中, 电场可使电畴发生 90° 或 180° 翻转, 而力场只能使其发生 90° 翻转。180° 翻转不引起应变的改变, 而 90° 翻转会使得应变在新的方向增加, 同时在原来的方向减少相同的量。

为了更好地理解铁电薄膜在外加热-电-力耦合场下的行为, 需考虑铁电薄膜在制备过程中产生的残余应变, 要得到铁电材料电畴翻转的精确模型仍然是一项具有挑战性的工作^[3-4]。Hwang 等^[5]提出了第一个细观力学的电畴翻转模型, 该模型也成为其他几个模型^[6-8]的基础。Hwang 的模型基于自发应变和自发极化的改变引起的势能的改变。Jiang^[9]发展了上述模型, 在其中包含了势能减少对产生的应变变化的依赖性。但上述模型均忽略了力电耦合和温度对电畴反转的影响, 并认为 90° 和 180° 翻转的阈值相同。基于 Hwang 的思想, Zeng

收稿日期: 2013-03-10

基金项目: 教育部长江学者和创新团队发展计划基金资助项目([2011]20); 国家自然科学基金资助项目(10825209); 长江学者奖励计划基金资助项目([2009]17); 湘潭大学博士科研启动基金资助项目(11QDZ24)

作者简介: 张阳军(1987-), 男, 四川射洪人, 硕士生, 主要从事铁电与光电薄膜的制备与性能研究。

和 Rajapakse 等^[10]提出了考虑力电耦合的电畴翻转模型,他们的模型仍认为 90° 和 180° 翻转的阈值相同。Lu 和 Zhang 等^[7-8]提出了 90° 和 180° 翻转的不同阈值模型。

本文基于 Hwang 等的思想,我们提出一个考虑力-电-热耦合,并考虑 90° 和 180° 翻转的不同阈值的电畴翻转的本构模型。其中考虑了铁电薄膜在制备过程中产生的残余应变,以便更好地描述薄膜在热-力-电耦合场下的非线性行为。

1 模型建立

1.1 本构关系

描述压电热弹性连续体行为的本构关系^[11-12]为

$$\begin{cases} \boldsymbol{\varepsilon}_{ij} = \mathbf{S}_{ijkl}^{(E,\theta)} \sigma_{kl} + d_{ijk} E_k + \alpha_{ij} \theta + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r \\ D_i = d_{ijk} \sigma_{jk} + k_{ij}^{(\sigma,\theta)} E_j + p_i \theta + \mathbf{P}^r \\ I = \alpha_{ij} \sigma_{ij} + p_i E_i + \alpha_v^{(\sigma,E)} \theta \end{cases} \quad (1)$$

式中: $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r$ 为残余应变张量; $\mathbf{P}^r$ 为剩余极化矢量; $\mathbf{S}_{ijkl}^{(E,\theta)}$ 为恒定电场和温度下的弹性顺度张量; d_{ijk} 为压电系数; $k_{ij}^{(\sigma,\theta)}$ 为恒定的应变和温度下的介电系数; α_{ij} 为热-应变系数; p_i 为热电常数; $\alpha_v^{(\sigma,E)}$ 为材料参数; D_i 为电位移。对于块体铁电材料来说, $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r$ 代表由相变引起的相变应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^v$,而在铁电薄膜中由于其制备过程中会引入残余应变^[13],包括本征应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^b$ 和热失配应变 $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^h$,所以需要把这两项应变加入到本构方程中的 $\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r$,即

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r = \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^v + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^b + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^h \quad (2)$$

普遍认为^[5,14],如果压电热弹性连续体中的电畴发生反转,其势能 Π 会减少,减少量 $\Delta\Pi$ 可表示为

$$\begin{aligned} \Delta\Pi = & -E_i \Delta P_i^r - \sigma_{ij} \Delta \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^r - E_i \Delta d_{ijk} \sigma_{jk} - E_i \Delta p_i \theta - \\ & \sigma_{ij} \Delta \alpha_{ij} \theta - \frac{E_i \Delta k_{ij}^{(\sigma,\theta)} E_j}{2} - \frac{\sigma_{ij} \Delta \mathbf{S}_{ijkl}^{(E,\theta)} \sigma_{kl}}{2} - \frac{\theta \Delta \alpha_v^{(\sigma,E)} \theta}{2} \end{aligned} \quad (3)$$

1.2 畴变准则

在 Hwang 等的模型中, 90° 和 180° 电畴翻转的阈值被认为是相同的。本文中采用不同的阈值来判断 90° 和 180° 电畴翻转。在外场作用下,当电畴的势能改变量大于其能量阈值时,电畴就会发生翻转,即

$$\begin{cases} \Delta\Pi + \phi|_{90^\circ} \geq 0 \\ \Delta\Pi + \phi|_{180^\circ} \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

式中 $\phi|_{90^\circ}$ 和 $\phi|_{180^\circ}$ 分别为 90° 和 180° 电畴翻转的不同阈值。

四方铁电体有 6 种可能的电畴取向,如图 1 所示。

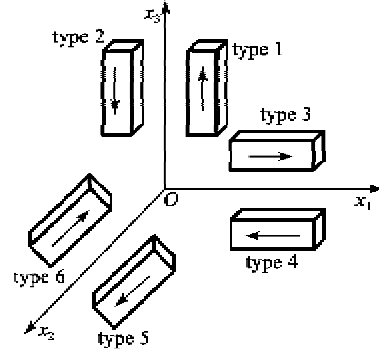


图 1 6 种可能的电畴取向

如果 90° 电畴发生翻转,那么 x_3 方向的极化由自发极化 P^s 变为 0,而新的极化方向(x_1 或 x_2 方向),极化大小则由 0 变为 $\pm P^s$ 。这个翻转过程伴随着电场做功,通常电场做功可表示为电场在极化从改变前到改变后的方向上做功:

$$W_E^{90} = \left| \int E_i dD_i \right| = E_c P^s \quad (5)$$

式中 E_c 为矫顽场,即电畴发生刚好要翻转时的临界电场。

在 180° 电畴翻转时,自发极化由 $+P^s$ 变为 $-P^s$,电位移改变量为 $-2P^s$,因此有

$$W_E^{180} = \left| \int E_i dD_i \right| = 2E_c P^s \quad (6)$$

机械拉应力或压应力只能使电畴发生 90° 电畴翻转。根据文献^[12]可得,当外加应力在垂直于或平行于极化方向上力达到或超过了矫顽应力时,自发应变在原来的极化方向减少了 $3/2\varepsilon^s$,而新的极化方向增加相同的量。在 90° 电畴翻转中外力做功^[12]为

$$W_M^{90} = \left| \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij} \right| = \frac{3}{2} \sigma_c \varepsilon^s \quad (7)$$

式中: σ_c 为矫顽应力; ε^s 为自发应变。

在 90° 电畴翻转中力电耦合场所做的功^[18]为

$$W_{EM}^{90} = \left| \int d_{ijk} E_k d\sigma_{ij} \right| = d_{33} E_c \sigma_c \quad (8)$$

式中 d_{33} 为纵向压电系数。

由于 180° 电畴翻转中不会引起应变的改变,所以不存在力电耦合场做功。因此, 90° 和 180° 电畴翻转的阈值可分别表示为

$$\phi|_{90^\circ} = E_c P^s + d_{33} E_c \sigma_c \quad (9)$$

$$\phi|_{180^\circ} = 2E_c P^s \quad (10)$$

理论上, P^* 、 E_c 与温度有关, 为了便于处理和模型的简化, 我们认为它们是材料常数, 取室温下的实验曲线上的值^[12]。在一定外场下, 对所有畴变情况求平均就可得到薄膜的宏观非线性响应^[5,7]。

2 模拟结果

基于我们提出的理论模型, 我们模拟了 PZT 铁电薄膜^[16] 在外加电场、力场和温度场下的非线性行为: 电场-电位移关系曲线(电滞回线)和电场-应变蝴蝶形曲线。材料参数^[13,15] 如表 1 所示。表中, k_{33} 为介电系数, α 为热-应变参数, S_{33} 为弹性常数, p_3 为热电系数。

表 1 PZT 铁电薄膜的材料参数

参数	取值	参数	取值
$d_{33}/(\text{pC} \cdot \text{N}^{-1})$	250	$P^*/(\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$	0.40
k_{33}	2 062	$P^*/(\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$	0.45
$E_c/(\text{MV} \cdot \text{m}^{-1})$	1.08	$S_{33}/(10^{-12} \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1})$	19.00
$\alpha/(10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	4.2	$p_3/(10^{-4} \text{C} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-2})$	3.70

图 2 为 PZT 铁电薄膜在不同温度(107 K, 206 K, 296 K)下电滞回线的理论计算结果和实验结果^[16] 的对比。根据式(2)、(3), 考虑了剩余应变后, 电畴的势能会增加, 根据热力学第二定律, 能量越高的状态越不稳定, 会自发地朝着能量较低的状态转变, 在外加电场下更易发生翻转, 极化方向朝着外电场的方向重新取向, 影响薄膜的宏观极化大小的改变。由图可见, 随着温度的增加, 电滞回线的剩余极化和矫顽场都逐渐下降, 说明温度对铁电薄膜电滞回线有重要影响, 而我们的模型在考虑了温度和残余应变后所得的理论结果与实验结果相符, 说明了模型的合理性。

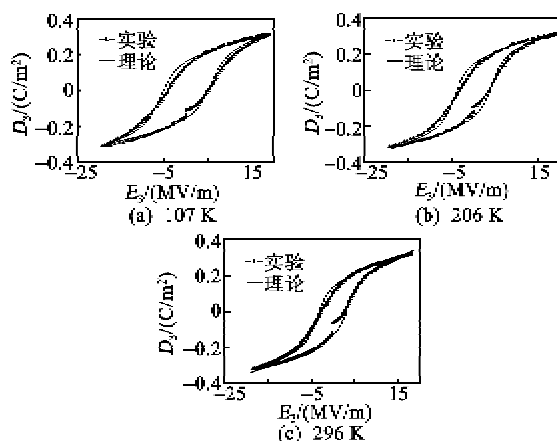


图 2 不同温度下铁电薄膜的电滞回线理论结果和实验比较

图 3 为我们模拟的不同温度和应力下电滞回

线的变化情况。在相同温度下, 外加应力增大时, 剩余极化、矫顽场和饱和极化值都减小, 当应力达到一定值(—50 MPa)后, 电滞回线的线性增强, 铁电性明显减弱。而在相同应力场下, 随着温度的增加, 电滞回线也表现出相同的变化趋势, 这种趋势与 Senousy 等^[12] 和 Kim 等^[15] 的模拟结果一致。

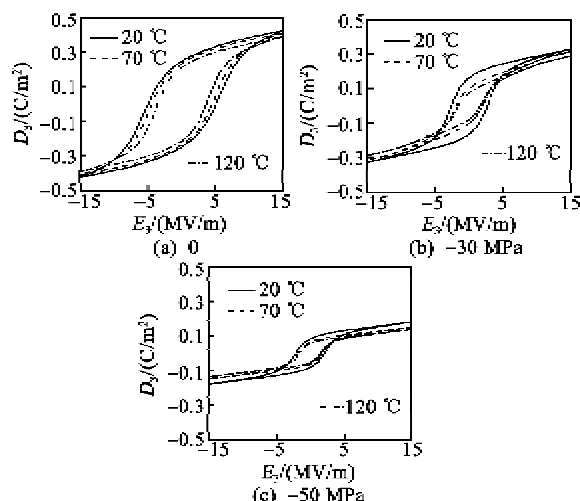


图 3 热-电-力耦合场下铁电薄膜的电滞回线

3 结束语

本文在 Hwang 等^[5] 提出的细观力学模型基础上, 建立了热-电-力耦合场下铁电薄膜的本构模型, 并考虑了铁电薄膜制备过程中产生的残余应变, 包括本征应变和热失配应变, 较好地模拟了铁电薄膜在外场下的非线性行为。模拟结果显示, 温度上升会使剩余极化和饱和极化下降, 最大应变和剩余应变有所增加。随着外加应力的增加, 剩余极化和饱和极化都显著降低, 场致应变也减小。该结果与实验结果^[16] 和其他模型^[12,15] 的计算结果相符, 验证了模型的有效性。

参考文献:

- [1] SCOTT J F. Applications of modern ferroelectrics[J]. Science, 2007, 315(5814): 954-959.
- [2] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric ceramic[M]. London: Academic Press, 1971: 75-77.
- [3] KAMLAH M, JIANG Q. A constitutive model for ferroelectric PZT ceramics under uniaxial loading[J]. Smart Mater Struct, 1999, 8(4): 441-459.
- [4] KAMLAH M, TSAKMAKIS C. Phenomenological modeling of the non-linear electro-mechanical coupling in ferroelectrics[J]. Int J Solids Struct, 1999, 36(5): 669-695.

(下转第 888 页)