

# 浸蚀促进 BaTiO<sub>3</sub> 单晶的畴变和裂纹扩展的研究 \*

王瑞敏 褚武扬 宿彦京 高克玮 乔利杰  
(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

**摘要** 研究了浸蚀对极化和未极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶中畴变和压痕裂纹扩展的影响. 结果表明, 对面向极化试样 (即极化方向 [001], 压痕面 (100)), 用 HCl+HF 水溶液浸蚀 20 s, 其压痕裂纹的平均长度由 (140±17)μm 扩展至 (211±26)μm, 即增长 50%, 同时压痕裂纹所围的 90° 畴变区也明显增大; 先浸蚀再打压痕和压痕后再浸蚀所得的结果相同. 其原因和浸蚀剂分子吸附降低表面能有关. 对离面极化试样 (即压痕面 (001) 垂直于极化方向 [001]), 则浸蚀对其裂纹长度和畴变区基本没有影响. 对未极化试样, 浸蚀使其裂纹长度从 (150±21)μm 增至 (182±30)μm, 即增长约 20%, 同时畴变区亦增大.

**关键词** BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 浸蚀, 畴变, 压痕裂纹

**中图分类号** TG111.91, TG172.5 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2005)03-0297-05

## DOMAIN SWITCHING AND INDENTATION CRACK PROPAGATING IN BaTiO<sub>3</sub> SINGLE CRYSTAL INDUCED BY ETCHING

WANG Ruimin, CHU Wuyang, SU Yanjing, GAO Kewei, QIAO Lijie  
Department of Materials Physics, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083  
Correspondent: CHU Wuyang, professor, Tel: (010)62332345, E-mail: ljqiao@public.bta.net.cn  
Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50131160738) and National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650)  
Manuscript received 2004-04-05, in revised form 2004-09-13

**ABSTRACT** Etching-enhanced 90° domain switching and indentation crack propagating in BaTiO<sub>3</sub> single crystal have been investigated using poled and unpoled samples, respectively. The results show that if the poled direction [001] lies in the (100) indentation plane, etching in HCl+HF solution causes the average length of 16 indentation cracks to increase from (140±17)μm to (211±26)μm, i.e., 50% increment. At the same time, the 90° domain switching zones surrounded by the indentation cracks increase also evidently after etching. The reason is due to chemisorption of etching molecular decreasing surface energy. If Vicker's indentation is carried out in the pre-etched surface, the average crack length and the size of the domain switching zones are the same with those of etching after indentation. If the [001] poling direction is normal to the indentation plane, there is no effect of etching on the domain switching zone and crack length. For unpoled sample, etching increases the domain switching zone and the crack length from (150±21) μm to (182±30) μm, i.e., about 20% increment.

**KEY WORDS** BaTiO<sub>3</sub> single crystal, etching, domain switching, indenting crack

Busche 等<sup>[1]</sup>用极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶研究了压痕裂纹的扩展特征以及裂纹和 90° 畴变的关系. 结果表明, 裂纹沿 {113} 解理面形核和扩展, 但显示各向异性; 当 {113} 解理面和极化方向的夹角大于 45° 时裂纹就扩展, 小于 45° 时裂纹不扩展. Fang 和 Yang<sup>[2]</sup>也用极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶研究了压痕裂纹和畴变的关系. 他们的结果

表明, 如极化方向垂直于 (001) 压痕面, 则 90° 畴变在压痕裂纹周围均匀分布; 如 [001] 极化方向处在 (100) 压痕面内, 裂纹显示各向异性, 当压痕对角线平行于 [001] 时裂纹更长. 另外, 裂纹沿畴变区边界产生和扩展<sup>[2, 3]</sup>.

将试样表面抛光以后用 HCl+HF 浸蚀, 则可显示 BaTiO<sub>3</sub> 的畴结构. 这样就可用金相显微镜原位观察恒电场或恒应力下, 在湿空气中裂纹的滞后扩展和 90° 畴变的关系. 但实验时发现, 即使不加电场或应力, 浸蚀也能使压痕裂纹扩展, 并使 90° 畴变区增大. 以往很多人用浸蚀法显示畴结构<sup>[2]</sup>, 但并没有注意浸蚀可使裂纹扩展、畴变区增大. 若如此, 则不能用浸蚀方法来原位研究裂纹扩展

\* 国家重点基础研究发展规划项目 G19990650 和国家自然科学基金项目 50131160738 资助

收到初稿日期: 2004-04-05, 收到修改稿日期: 2004-09-13

作者简介: 王瑞敏, 女, 1963 年生, 博士生

和畴变的关系. 本工作详细研究了浸蚀促进 BaTiO<sub>3</sub> 单晶畴变和裂纹扩展的规律及机理.

1 实验方法

未极化和已极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶均由中国科学院物理研究所提供, 尺寸均为 5 mm×5 mm×1 mm.

极化试样的极化方向为 [001]. 如压痕面为 (100), 则称其为面内极化试样 No.1; 如压痕面为 (001), 则称其为离面极化试样 No.2. 未极化试样则称其为 No.3 试样. 用 Vickers 硬度计进行压痕实验, 载荷为 1.96 N, 压痕对角线尽量平行或垂直于极化方向.

浸蚀剂为 14%HCl+14%HF+72%H<sub>2</sub>O(均为体积分数), 用普通光或正交偏光照相.

2 实验结果

将面内极化试样 No.1 半浸在上述 HCl+HF 水溶液中 20 s, 放平后 (100) 表面的下半区 (I 区) 已被浸蚀, 而上半区 (II 区) 未被浸蚀. 在上、下两区域中各产生 8 个压痕 (共有  $m=16$  条压痕裂纹), 如图 1a 所示.

然后测出各条裂纹的直线长度. 再把整个试样全部放入溶液中浸蚀 20 s(如图 1b 所示) 后, 重新测量所有裂纹的直线长度. 在未浸蚀区 (II 区) 中, 裂纹平均长度  $\bar{X}_1 = \sum_{j=1}^m x_{1j}/m = (140 \pm 17)\mu\text{m}$ ; 在预先浸蚀区 (I 区) 中, 裂纹平均长度  $\bar{X}_2 = \sum_{j=1}^m x_{2j}/m = (211 \pm 26)\mu\text{m}$ ; 未浸蚀区 (II 区) 中的压痕裂纹经过浸蚀后的平均长度  $\bar{X}_3 = \sum_{j=1}^m x_{3j}/m = (216 \pm 12)\mu\text{m}$ . 对预先浸蚀面 (I 区) 上的压痕裂纹进行第 2 次浸蚀后, 裂纹平均长度  $\bar{X}_4 = \sum_{j=1}^m x_{4j}/m = (221 \pm 13)\mu\text{m}$ , 与第 2 次浸蚀前基本相同. 测量结果见表 1. 由此可知, 浸蚀使 (100) 面上的压痕裂纹约增长了 50%, 而且先浸蚀再压痕与压痕后再浸蚀的结果相同. 方差分析结果见表 2. 表中因子 A 是指预先浸蚀对裂纹长度的影响, 已浸蚀区和未浸蚀区中裂纹平均长度分别为  $\bar{X}_1$  和  $\bar{X}_2$ , 单因子自由度  $f_A=1$ , 误差自由度  $f_{er} = 2(m-1) = 30$ , ( $m=16$  为各区域中测量的裂纹数). 浸蚀因子 A 的偏差平方和  $S_A = m\{[\bar{X}_1 - (\bar{X}_1 + \bar{X}_2)/2]^2 + [\bar{X}_2 - (\bar{X}_1 + \bar{X}_2)/2]^2\}$ , 误差的偏差平方和  $S_{er} = \sum_{j=1}^m (x_{1,j} - \bar{X}_1)^2 + \sum_{j=1}^m (x_{2,j} - \bar{X}_2)^2$ , 分别除以自由度  $f_A$  和  $f_{er}$ , 就得到平均偏差平方和  $V(= S/f)$ .  $V_A$  和  $V_{er}$  的比值就是  $F$  值. 由文献 [4] 可查出: 当因子

和误差自由度分别为 1 和 30、影响显著性水平分别为 0.01(可信度为 99%) 和 0.05 时, 相应的  $F$  值分别为:  $F(1,30)_{0.01} = 7.59$ ,  $F(1,30)_{0.05} = 4.17$ . 从表 2 可见, 本工作所得到的  $F_A$  和  $F_B$  值均远大于 7.59. 因此本文作者认为, 预先浸蚀 (因子 A) 和压痕后浸蚀 (因子 B) 均能明显增加压痕裂纹长度, 但第二次浸蚀 (因子 C) 的影响不明显.

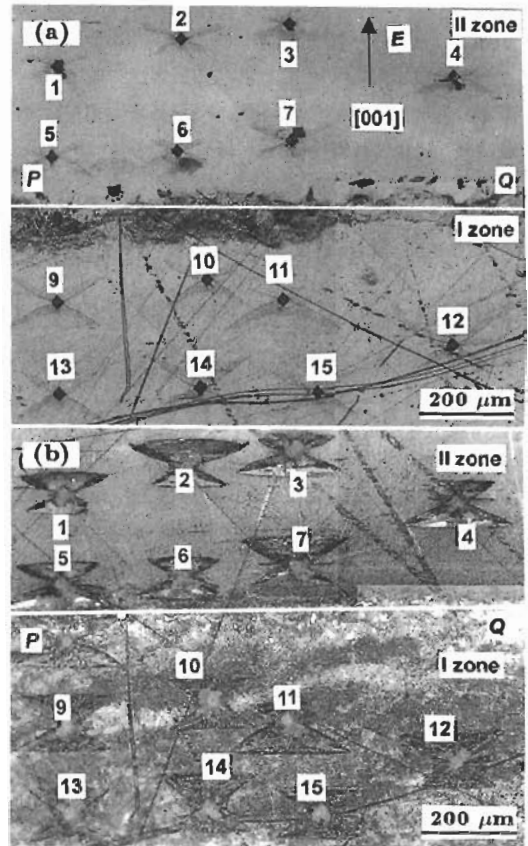


图 1 No.1 试样的抛光区 (II 区) 和预先浸蚀区 (I 区) 中各产生 8 个压痕 (压痕 8 和 16 在图外) 以及压痕后再浸蚀 20 s 后的裂纹形貌

Fig.1 Cracks and indents on the polished zone II and 20 s pre-etched zone I in 14% HCl+14% HF+72% H<sub>2</sub>O, for the sample No.1 (a) and cracks and indents after again etching the sample of Fig.1a for 20 s (b) (P-Q is the boundary of the etched zone, indented plane is (100) and the poled direction of E is [001])

表 1 不同浸蚀条件下不同试样压痕裂纹的平均长度

Table 1 Average lengths of indentation induced cracks for BaTiO<sub>3</sub> single crystals poled along [001] and unpoled

Sample	Condation	Plane indented	(μm)			
			Unetched zone	Pre-etched zone	Etching after indenting	Etching twice after indenting
No.1	Poled	(100)	140±17	211±26	216±12	221±13
No.2	Poled	(001)	65±9	70±7	68±9	73±8
No.3	Unpoled	(001)	150±21	174±30	182±30	180±34

表 2 浸蚀对面内极化试样 No.1 裂纹长度的方差分析  
**Table 2** Variance analysis of the effect of etching on indentation crack in the poled sample No.1

Source of variation	Sum of square		Degree of freedom		Mean square $V(= S/f)$		$F$ value ( $F = V/V_{er}$ )	Significance code
	$S$	$S_{er}$	$f$	$f_{er}$	$V$	$V_{er}$		
Factor A (pre-etching)	$461 \times 10^2$	$42.7 \times 10^2$	1	30	$461 \times 10^2$	$1.42 \times 10^2$	324	**
Factor B (etching after indentation)	$400 \times 10^2$	$145 \times 10^2$	1	30	$400 \times 10^2$	$4.83 \times 10^2$	82.8	**
Factor C (etching twice)	$2.15 \times 10^2$	$35.5 \times 10^2$	1	30	$2.15 \times 10^2$	$3.27 \times 10^2$	0.66	

图 2a 是面内极化试样 No.1 未浸蚀区 (II 区)(见图 1a) 中 2 号压痕的放大照片. 图 2b 是该压痕的偏光照片, 其中 DOE 为 90° 畴变区. 由图 2 可见, 裂纹 O—A 和 O—B 沿畴变区边界扩展, 但并未到达 90° 畴变区的顶端 D 和 E. 其它压痕裂纹亦如此. 在浸蚀过程中 90° 畴变区明显增大, 例如当 90° 畴变区从 DOE 增至 D'OE', 裂纹 O—A 则扩展至 O—A'; 裂纹 O—B 则扩展至 O—B', 如图 2c 所示.

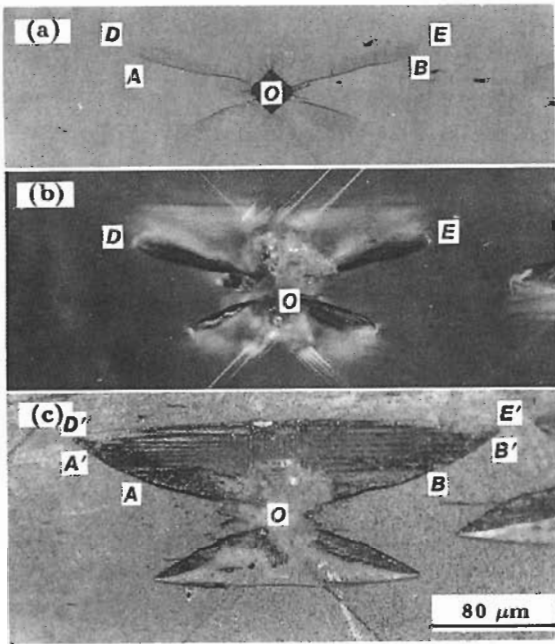


图 2 试样 No.1 未浸蚀区中 2 号压痕浸蚀前、后的形貌  
**Fig.2** Indenting crack and domain switching zone pattern before and after etching in the poled sample No.1  
 (a) magnified optical micrograph of indentation No.2 in Fig.1a, where DOE is the 90° domain switching zone, O—A and O—B are cracks  
 (b) polarized optical micrograph corresponding to Fig.2a  
 (c) after etching for 20 s, the domain switching zone enlarges to D'OE' and the cracks propagate to O—A' and O—B'

图 3a 是面内极化试样 No.1 抛光区的新的压痕裂纹. 从图可见, 浸蚀 3 s 后畴变区增大, 裂纹也已扩展 (图 3b), 90° 畴变区增至 D'OE', 裂纹扩展至 A' 和 B', 但沿畴变区扩展的裂纹顶端并未到达畴变区的端点 D' 和 E'. 浸蚀至 13 s, 畴变区继续增大且裂纹继续扩展, 特别是下半畴变区的变化更明显, 从图 3b 中的 OFG 增至 OF'G', (图 3c). 而浸蚀 23 s 后, 畴变区增大和裂纹扩展不再明显 (见图 3d). 对另外 4 个压痕的 8 条压痕裂纹的测量表明, 浸蚀后裂纹的平均长度随浸蚀时间的增长而升高, 但超过 15 s 后就达到稳态.

离面极化试样 No.2 浸蚀前、后的裂纹形貌示于图 4a, b. 可见其压痕裂纹长度明显小于面内极化试样. 偏光检

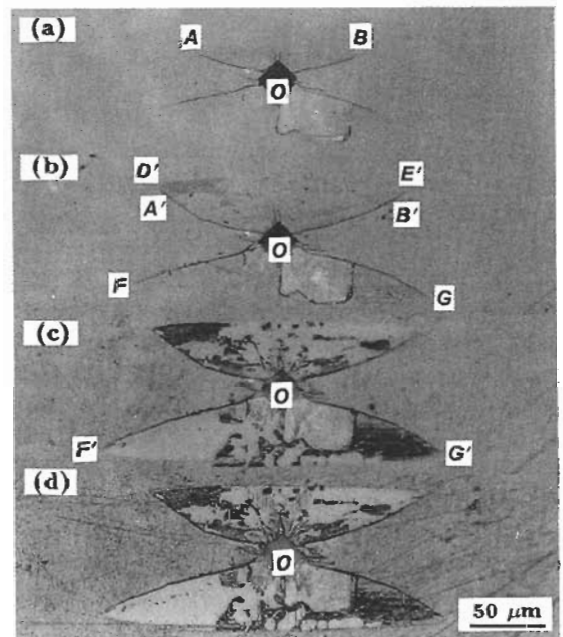


图 3 面内极化试样 No.1(100) 抛光面上的另一压痕裂纹浸蚀不同时间后的形貌  
**Fig.3** Indentation crack patterns on the (100) plane of sample No.1 after etching for different time, showing both domain switching zone and crack growing with increasing etching time  
 (a) before etching (b) etching for 3 s  
 (c) etching for 13 s (d) etching for 23 s

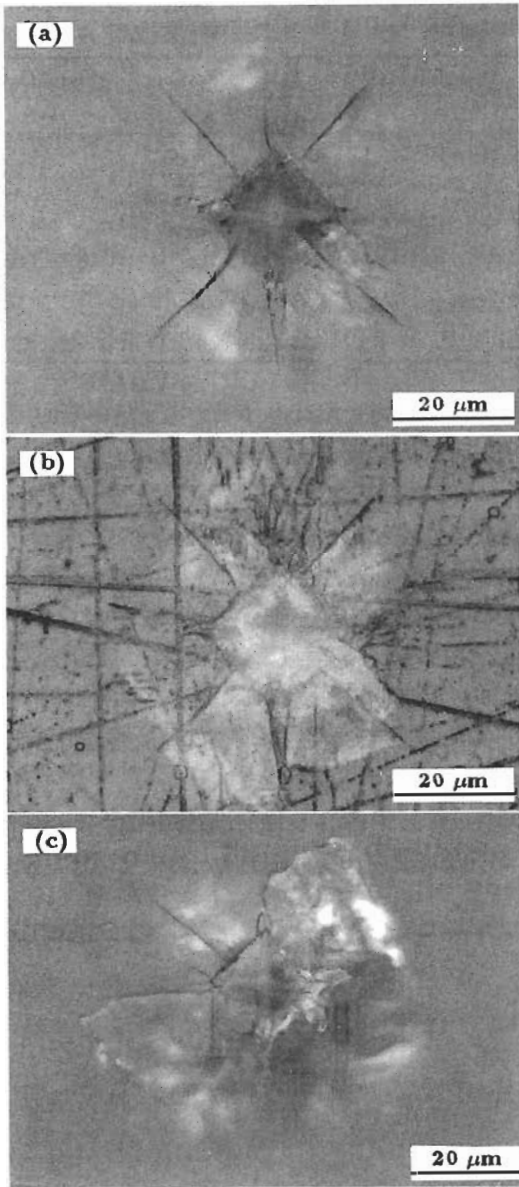


图4 离面极化试样 No.2 浸蚀前、浸蚀后的压痕裂纹及压痕后产生的畴变带(偏光)

Fig.4 Indentation crack in anti-plane poling sample No.2 (a) before etching (b) after etching (c) domain bands normal to the crack (polarized view)

查表明,压痕时 90° 畴变带与裂纹垂直(见图 4c).这与面内极化试样(图 2b)完全不同.对离面极化试样 No.2 的 16 条压痕裂纹的测量表明,浸蚀前、后的裂纹长度分别为  $(65 \pm 9) \mu\text{m}$  和  $(68 \pm 9) \mu\text{m}$ .先浸蚀再打压痕后,裂纹的平均长度为  $(70 \pm 7) \mu\text{m}$ .结果亦见表 1.对离面极化试样 No.2 的方差分析表明,浸蚀对压痕裂纹的长度没有影响.

未极化试样 No.3 抛光面上的压痕裂纹如图 5a 所示,可见其与面内极化试样 No.1 的裂纹(图 2a)类似,

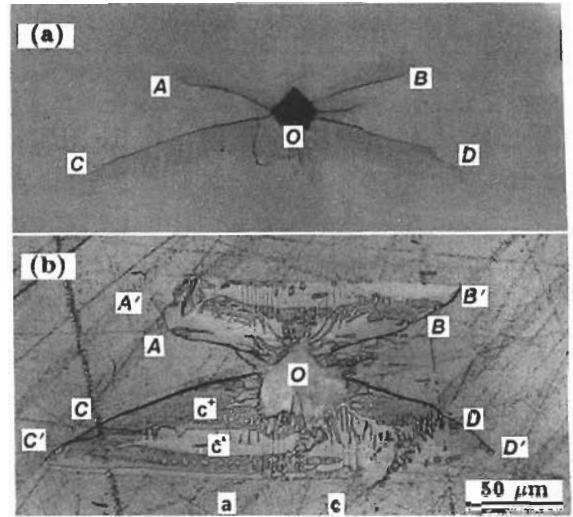


图5 未极化试样 No.3 表面(a 畴和 c 畴交替排列)浸蚀前、后的压痕裂纹及畴变区的形貌

Fig.5 Indentation crack and domain switching zone in the unpoled sample No.3 before (a) and after etching for 20 s (b) (a—domain a, c—domain c; white—domain c<sup>-</sup>, dark—domain c<sup>+</sup>)

裂纹前端为 A, B, C, D. 浸蚀 20 s 后裂纹顶端分别扩展至 A', B', C', D'(图 5b). 由图 5 亦可见,裂纹所围的 90° 畴变区浸蚀后亦已扩大,该区由 c<sup>-</sup> 畴(白色)和 c<sup>+</sup> 畴(深色)构成(图 5b 中深色 45° 条纹是 c<sup>+</sup> 畴,中间区域是 a 畴<sup>[3]</sup>).未极化试样 No.3 上 16 条压痕裂纹在浸蚀前、后的平均长度亦见表 1.由表可知,浸蚀使未极化试样 No.3 上的压痕裂纹约增长了 20%,且与浸蚀先后顺序无关.对未极化试样 No.3 所做的方差分析表明,压痕后浸蚀的影响很显著(99% 可信度),预先浸蚀的影响显著(95% 可信度).

### 3 讨论

对面内极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶,浸蚀促进裂纹扩展以及表面畴变区增大的原因可能与吸附降低表面能有关.对多晶 BaTiO<sub>3</sub> 恒载荷试样,在湿空气、水、硅油和甲酰胺中能发生滞后断裂,即应力腐蚀<sup>[5]</sup>.其本质是介质分子吸附降低表面能从而导致低应力脆断<sup>[6]</sup>.本文作者最近的实验表明,将 BaTiO<sub>3</sub> 单晶压痕裂纹放在甲酰胺中 100 h 后裂纹可扩展 3 μm,这是压痕裂纹残余应力引起的应力腐蚀.

压痕裂纹卸载后,残余应力引起的应力强度因子  $K_I$  可等于断裂韧性  $K_{Ic}$ <sup>[7]</sup>.对于从压痕对角线产生的压痕裂纹,  $K_{Ic} = 0.0113d\sqrt{YP}/c^{3/2}$ <sup>[3]</sup>.其中,  $d$  为压痕对角线长度,  $Y$  为 Young's 模量,  $P$  为压痕载荷,  $c$  为压痕裂纹半长度.对于 BaTiO<sub>3</sub> 单晶,裂纹并非严格从 4 个对角线形核.根据量纲分析,  $K_{Ic}$  正比于  $d\sqrt{YP}/c^{3/2}$ ,

故可以认为

$$K_r = K_{Ic} = \alpha d \sqrt{Y P} / c^{3/2} \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为一常量. 裂纹扩展动力  $G_I = [(1 - \nu^2) / Y] K_I^2$  (其中  $\nu$  为 Poisson 比), 阻力为表面能  $2\Gamma$ . 在压痕过程中, 裂纹停止扩展后即达到平衡. 按照 Griffith 理论<sup>[8]</sup>

$$\frac{(1 - \nu^2)}{Y} K_r^2 = 2\Gamma, \quad \frac{\alpha^2 d^2 P (1 - \nu^2)}{c^3} = 2\Gamma \quad (2)$$

压痕后浸蚀, 裂纹表面吸附浸蚀剂分子后使表面能从  $\Gamma$  降为  $\Gamma^*$ <sup>[8]</sup>. 为使式 (2) 仍然成立, 因此当  $\Gamma$  降至  $\Gamma^*$  时,  $c$  将升至  $c^*$ , 即

$$2\Gamma c^3 = 2\Gamma^* c^{*3}$$

或

$$(c^*/c) = (\Gamma/\Gamma^*)^{1/3} \quad (3)$$

从表 1 可见,  $c=140 \mu\text{m}$ ,  $c^*=211 \mu\text{m}$ ,  $c^*/c=1.54$ , 由此可得  $\Gamma^*=0.3\Gamma$ , 即吸附浸蚀剂分子后使表面能约下降 70%, 从而在残余应力作用下压痕裂纹约增长 50%.

图 2 表明, 浸蚀使裂纹扩展的同时,  $90^\circ$  畴变区也增大. 其原因如下: 应力或 / 和电场能引起  $90^\circ$  畴变, 当仅存在应力 (压痕过程) 时, 单位体积畴变准则为<sup>[3]</sup>

$$\sigma_{ij} \Delta\gamma_{ij} \geq 2P_s E_c \quad (4)$$

式中,  $\sigma_{ij}$  是应力,  $\Delta\gamma_{ij}$  是畴变应变,  $P_s$  是自发电极化强度,  $E_c$  是矫顽场.

对于畴变后处于试样表面的畴, 需要消耗表面能, 此时式 (4) 变为

$$\sigma_{ij} \Delta\gamma_{ij} V_d = P_s E_c V_d + \Gamma S_d \quad (5)$$

式中,  $V_d$  是畴变区体积,  $S_d$  是处在 (100) 表面的畴变区面积. 压痕后浸蚀, 由于吸附使表面能由  $\Gamma$  降为  $\Gamma^*$ , 从而使表面畴变区面积由  $S_d$  增至  $S_d^*$ , 即按式 (5) 则

$$\sigma_{ij} \Delta\gamma_{ij} - 2P_s E_c = \Gamma S_d / V_d = \Gamma^* S_d^* / V_d^*$$

即

$$\frac{S_d^* / S_d}{V_d^* / V_d} = \frac{\Gamma}{\Gamma^*} \quad (6)$$

式中,  $V_d^*$  是浸蚀后的畴变区体积. 浸蚀是表面效应,  $V_d^* / V_d$  远比  $S_d^* / S_d$  要小, 故  $\Gamma / \Gamma^* > 1$ , 导致  $S_d^* / S_d > 1$ , 即浸蚀使表面能下降将使表面畴变区增大.

表 1 表明, 对离面极化试样, 浸蚀并未促进其裂纹扩展. 原因如下: 离面极化试样压痕周围裂纹均匀分布且长度很短, 如图 4a 所示. 裂纹前方的拉应力使 [001] 方向的极化矢量转  $90^\circ$  而处于 (001) 面内, 而且垂直裂纹方向, 因此压痕时形成垂直于裂纹的  $90^\circ$  畴变带, 如图 4c 所示. 因为  $90^\circ$  畴变带与裂纹垂直, 故畴变应变也与裂纹垂直, 从而使裂纹闭合, 故能抑制裂纹扩展<sup>[3]</sup>. 因此, 在式 (2) 中要加上一项与  $90^\circ$  畴变有关的阻力项  $R_d$  (它阻碍裂纹扩展), 即式 (2) 变为

$$\frac{\alpha^2 d^2 P (1 - \nu^2)}{c^3} = 2\Gamma + R_d \quad (7)$$

由于  $R_d$  值很大, 因而对离面极化试样, 压痕时产生的裂纹很短 (约是面内极化试样压痕裂纹的一半) (见表 1). 由于  $2\Gamma$  比  $R_d$  要小, 因而当浸蚀使  $\Gamma$  降为  $\Gamma^*$  时能使  $c$  增至  $c^*$ , 但  $c^*$  和  $c$  相差不大, 亦见表 1.

#### 4 结论

(1) 对面内极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 用 HCl+HF 预先浸蚀或压痕后浸蚀均使压痕裂纹增加约 50%, 同时使试样表面畴变区增大.

(2) 对未极化的 BaTiO<sub>3</sub>, 预浸蚀或压痕后浸蚀能使压痕裂纹增长约 20%, 表面畴变区也增大.

(3) 对离面极化的 BaTiO<sub>3</sub>, 浸蚀对压痕裂纹及表面畴变区没有影响.

#### 参考文献

- [1] Busche M J, Hsia K J. *Scr Mater*, 2001; 44: 207
- [2] Fang F, Yang W. *Mater Lett*, 2002; 57: 198
- [3] Yang W. *Mechatronic Reliability*. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 96  
(杨卫. 机电失效学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 96)
- [4] Geramita A V, Seberry J. *Orthogonal Designs: Quadratic Forms and Hadamard Matrices*. New York: Marcel Dekker, 1979
- [5] Wang R M, Chu W Y, Gao K W, Su Y J, Qiao L J. *Mater Lett*, 2004; 58: 1811
- [6] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Qiao L J. *Mater Sci Eng*, 2002; B59: 263
- [7] Chantikul P, Anstis G R, Lawn B R, Marshall D B. *J Am Ceram Soc*, 1981; 64: 539
- [8] Chu W Y, Qiao L J, Chen Q Z, Gao K W. *Fracture and Environment Fracture*. Beijing: Science Press, 2000: 10  
(褚武场, 乔利杰, 陈奇志, 高克玮. 断裂与环境断裂. 北京: 科学出版社, 2000: 10)