

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

УДК 537.9

КИНЕТИКА ОБРАЩЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПРИ ПРОВОДЯЩИХ ДОМЕННЫХ СТЕНКАХ. ПРИЛОЖЕНИЕ К КРИСТАЛЛАМ НИОБАТА ЛИТИЯ

© Е. В. Подивилов¹, Н. Г. Маснев², Б. И. Стурман¹

¹*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1*

²*Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., просп. Академика Семенова, 1A
E-mail: sturman@iae.nsk.su*

Промоделировано обращение спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике с учётом проводимости доменных стенок. Конденсаторная геометрия рассмотрена применительно к ниобату лития. Показано, что полевая зависимость скорости нуклеации доменов подчиняется закону $\exp(-E_n/E)$, где E — приложенное поле, а $E_n \approx 10^2$ кВ/мм — характеристическое поле, контролирующее процесс зародышеобразования. Для критических доменов продольный размер l_c^* значительно превосходит поперечный $2l_a^* \approx 1$ нм. Кинетическая модель включает в себя не только случайный процесс нуклеации, но и последующие элементарные события бокового роста, которые подчиняются закону Мерца $\exp(-E_l/E)$ с характеристическим полем $E_l = E_n/3\sqrt{3}$, определяемым симметрией кристалла. Численные расчёты показывают чёткие стадии нуклеации доменов, их бокового роста и коалесценции. В согласии с экспериментом время переключения поляризации подчиняется закону $\exp(E_*/E)$ с $E_* = (E_n + 2E_l)/3$, причём петли гистерезиса показывают обычное поведение с коэрцитивным полем $E_c = (3-5)$ кВ/мм, слабо зависящим от периода приложенного поля.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики, домены, переполяризация, проводимость доменных стенок, кинетика, ниобат лития.

DOI: 10.15372/AUT20250207

EDN: QIWHBQ

Введение. До недавнего времени теория обращения поляризации и моделирование в области доменной инженерии развивались в рамках диэлектрической концепции — сегнетоэлектрические доменные стенки (ДС) рассматривались как непроводящие интерфейсы [1–7]. Это привело к ряду известных трудностей и парадоксов. В частности, энергия формирования домена W оказывается нереалистично большой для электрических полей \mathbf{E} , типичных для экспериментов в конденсаторной геометрии [6], деполяризующие поля в объёме сегнетоэлектрика намного превосходят коэрцитивные, а наиболее общая зависимость от поля времени переключения, $t_R \propto \exp(E_*/E)$, не находит объяснения. Эти трудности в особенности свойственны сегнетоэлектрическим кристаллам ниобата лития (LN), широко используемым в различных приложениях.

Около десяти лет назад во многих материалах была открыта высокая проводимость сегнетоэлектрических ДС; в настоящее время она стала общим сегнетоэлектрическим явлением [8–13]. В частности, проводимость слабо заряженных стенок в кристаллах LN превышает объёмную проводимость более чем на 13 порядков [11]. Это открытие позволило существенно расширить сегнетоэлектрическую парадигму, включив в неё зарядовую компенсацию посредством ДС. Первые попытки показали, что учёт проводимости стенок

сильно модифицирует выражения для энергии образования доменов W — значения этой энергии поникаются и становятся реалистичными для термического образования зародышей, тогда как полевые зависимости $W(E)$ сильно модифицируются по сравнению с известными в рамках диэлектрической концепции [14, 15]. В то же самое время последствия изменения концепции для обращения поляризации и доменной инженерии остаются практически неисследованными.

Цель нашей работы — исследовать аналитически и численно влияние проводимости ДС на кинетику обращения поляризации в кристаллах LN в классической конденсаторной геометрии. Наша кинетическая модель включает в себя влияние стеночной проводимости на вероятности элементарных процессов — образование зародышей критических встречных доменов и последующую переполяризацию кристаллических ячеек, соседних к критическим доменам и ответственных за боковое расширение. Эта модель статистическая — она допускает множество случайных реализаций при тех же самых средних характеристиках. Проведённые численные расчёты позволяют увидеть, как приложенное поле \mathbf{E} действует на стадии зародышеобразования (нуклеации), последующего бокового роста и слияния отдельных доменов (коалесценции). Модель позволяет исследовать полевую зависимость времени переключения поляризации и петель гистерезиса для разных скоростей в цикле увеличение—уменьшение внешнего поля. Данные зависимости находятся в хорошем согласии с данными экспериментов, проведённых со стехиометрическим LN.

Вероятности элементарных процессов. На рис. 1 схематически показано образование встречных доменов в конденсаторной геометрии. Однородное электрическое поле \mathbf{E} приложено между верхним и нижним электродами с разностью напряжений U и противоположно начальной спонтанной поляризации \mathbf{P} . Зародыш встречного домена характеризуется продольным (l_c) и поперечным ($2l_a$) размерами. Полагаем, что этот зародыш имеет полусфериальную форму — это приводит к простым аналитическим выражениям. Доменная стенка, ширина которой считается наноразмерной, несёт поверхностный связанный заряд $-2(\mathbf{P}\mathbf{n})$, где \mathbf{n} — единичный вектор нормали. Этот заряд меняется вдоль стенки от 0 до $2\mathbf{P}$. Электрические свойства стенки зависят от поперечной (ε_a) и продольной (ε_c) диэлектрических констант.

Образование зародышей встречных доменов рассматривается традиционно как термоактивационный процесс, контролируемый энергией образования зародыша $W = W(E, l_a, l_c)$. Вероятность образования зародыша в единицу времени может быть представлена как $\nu_0 \exp(-W/k_B T)$, где ν_0 — порядка частоты ионных колебаний в кристаллической ячейке, T — абсолютная температура, а k_B — константа Больцмана [2, 4, 16]. Поскольку типично $W \gg k_B T$, экспоненциальный фактор очень мал. Если он слишком мал ($W \gtrsim 1$ эВ при комнатной температуре), то зародышеобразование практически запрещено. Считаем, что основные вклады в энергию образования домена — поверхностный и электростатический, $W = W_S + W_E$.

Поверхностный вклад $W_S = \int_S w(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ с поверхностью плотностью $w > 0$ является одним и тем же в отсутствие и присутствии ДС-проводимости. Важно, однако, принять во внимание, что поверхностная плотность энергии $w(\mathbf{r})$ существенно больше для сильно заряженных участков стенки по сравнению со слабо заряженными [9, 10] (см. также рис. 1). Мы моделируем это свойство, положив $w = w_0 + w_1 \cos \theta$, где $w_1 \gg w_0$, а θ — угол между \mathbf{n} и \mathbf{z} . Соответственно, имеем $W_S = w_0 S_0 + w_1 S_\perp$, где S_0 есть полная поверхность домена, а S_\perp — её поперечное сечение. Заметим, что в более ранних попытках моделирования [6, 17, 18], выполненных в рамках диэлектрической концепции, плотность поверхностной энергии считалась постоянной и равной w_0 ($w_1 = 0$). Подобное предположение неприемлемо в нашем случае.

Электростатический вклад W_E существенно различен в отсутствие и присутствии ДС-проводимости. В первом (диэлектрическом) случае он даётся известным классиче-

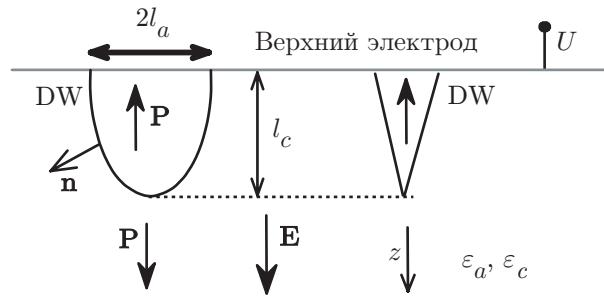


Рис. 1. Образование встречных доменов под верхним электродом (серая горизонталь) в LN. Сплошные линии отмечают полусферидалные сильно вытянутые ДС, \mathbf{n} — единичный вектор нормали к стенке, U и \mathbf{E} — приложенные напряжение и поле, ε_a и ε_c — поперечная и продольная диэлектрические константы, а $2l_a$ и l_c — соответствующие поперечный и продольный размеры домена

ским выражением из [6]. В присутствии ДС-проводимости имеем для полусферидалльной формы домена [14, 15]: $W_E = -\varepsilon_c E^2 V_D / 4\pi f$, где V_D есть объём встречного домена, а $f = f(l_a \varepsilon_c^{1/2} / l_c \varepsilon_a^{1/2})$ — так называемый коэффициент деполяризации. Свойства этого коэффициента важны для последующего: $f(x) \simeq 1$ и $x^2 \ln(2/x)$ для $x \gg 1$ и $x \ll 1$ соответственно, причём $\sqrt{\varepsilon_c/\varepsilon_a} \simeq 0,6$ для кристаллов LN. Эти свойства обеспечивают нуклеацию игольчатых встречных доменов с $l_c \gg l_a$. Заметим, что электростатический вклад всегда положителен. Специфические особенности рассматриваемого случая обусловлены металлическим условием для электростатического потенциала на границе домена, $\varphi(\mathbf{r}_{DW}) = U$. Это граничное условие означает, что проводящие доменные стенки эквипотенциальны. Однако это вовсе не означает, что ДС-проводимость высока, как в металле. В действительности эта проводимость должна быть велика настолько, чтобы обеспечить электрическое равновесие вдоль ДС.

Поскольку активационный параметр $W(l_a, l_c, E)/k_B T$ очень велик, определение его седлового (по l_a и l_c) значения, связывающего области малых и больших доменных размеров при актуальных значениях поля E , критически важно для анализа процесса зародышеобразования. Значения $l_{a,c}^*(E)$ и $W_*(E)$, отвечающие седловой точке, принято называть критическими [2, 4, 6, 16]. Используя вышеупомянутые выражения для $W_{S,E}$ и $f(l_a, l_c, E)$ и полагая $l_c \gg l_a$, получим соотношения, которые не были замечены в [14, 15]):

$$W_* \simeq S_\perp^* w_1 + 2S_0^* w_0 / 3, \quad l_c^* \simeq (4\pi\Lambda w_0 l_a^*/\varepsilon_a)^{1/2} E^{-1}, \quad (1)$$

где $S_\perp^* = S_\perp(l_a^*) = \pi l_a^{*2}$, $S_0^* = S_0(l_a^*, l_c^*) \simeq 2\pi l_a^* l_c^*$, l_a^* — минимальное значение l_a , совместимое с нашим макроскопическим описанием, а $\Lambda = \ln(2l_c^*\sqrt{\varepsilon_a}/l_a^*\sqrt{\varepsilon_c})$ есть медленная функция отношения l_c^*/l_a^* . Согласно (1), критическая энергия W_* состоит из не зависящего от поля E вклада, контролируемого наибольшей плотностью поверхностиной энергии w_1 , и вклада, убывающего с полем как $1/E$ и контролируемого наименьшей поверхностиной плотностью w_0 . Первый вклад в W_* приводит к замене $\nu_0 \rightarrow \nu_* = \nu_0 \exp(-\pi l_a^{*2} w_1 / k_B T)$ в выражении для вероятности нуклеации и влияет только на временной масштаб процесса зародышеобразования — слишком большие значения w_1 делают этот процесс нереалистично медленным. Второй вклад в W_* даёт зависящий от поля фактор $\exp(-E_n/E)$ в выражении для вероятности нуклеации с характеристическим полем

$$E_n = (4\pi l_a^* w_0)^{3/2} (\Lambda/\varepsilon_a)^{1/2} / 3k_B T. \quad (2)$$

Это поле — важная характеристика процесса зародышеобразования.

Чтобы получить ещё большую ясность о процессе нуклеации, сделаем численные оценки. Положим $\varepsilon_a = 85$ и $\varepsilon_c = 30$ для диэлектрических констант LN и выберем $2l_a = 1$ нм, что отвечает примерно двойному размеру элементарной ячейки. При этом нетрудно показать, что условие $l_a^* \ll l_c^*$ заведомо выполнено при весьма слабых ограничениях: $w_0 \gtrsim 1$ эрг/см² и $E \lesssim 10^2$ кВ/мм. Кроме того, вклад $\pi l_a^{*2} w_1$ в уравнении (1), измеренный в эВ, может быть оценён при комнатной температуре как $0,5 \times 10^{-2} w_1$, где w_1 измеряется в эрг/см². Эта оценка означает, что широкий диапазон поверхностных плотностей w_1 , $1 \ll w_1 \ll 100$ эрг/см², отвечает реалистическим временам для процесса нуклеации. Что касается характеристического поля E_n , оно может быть оценено грубо при комнатной температуре и $w_0 = (3-5)$ эрг/см² как 10^2 кВ/мм. Хотя приведённые выше соотношения относятся к полусфериодальной форме зародыша, они являются весьма общими в рамках концепции проводящих стенок [19]. Применение прежней диэлектрической концепции привело бы к полевым факторам, сильно отличающимся от $\exp(-E_n/E)$. Кроме того, критическая энергия W_* становится при этом чрезмерно большой ($W_* > 1$ эВ), делая зародышеобразование практически невозможным [14, 15].

Как только зародыш окологритического встречного домена возник, он или исчезает, или растёт за счёт увеличения l_c . Рост сопровождается уменьшением энергии $W(l_c)$, т. е. он энергетически выгоден. Раз начавшись, он только ускоряется и продолжается вплоть до достижения игольчатым доменом нижнего электрода (см. также рис. 1). Детали такого быстрого продольного роста остаются за пределами нашего интереса. В то же время в центре нашего внимания находятся детали бокового роста, тесно связанные с предшествующим анализом. В соответствии с доминирующей концепцией бокового роста [2–4] считаем, что этот процесс происходит посредством случайных вторичных нуклеаций на боковых поверхностях первичных доменов. Конкретнее, он отвечает известному закону Мерца со скоростью, пропорциональной $\exp(-E_l/E)$, и новым характеристическим полем E_l . Этот закон подтверждается многочисленными экспериментами [20–25]. Примечательно, что в нашем подходе мерцевское поле E_l оказывается тесно связанным с полем E_n , характеризующим зародышеобразование и продольный рост.

Чтобы проиллюстрировать эту связь, рассмотрим вид сверху на переполяризованную элементарную ячейку в виде равностороннего треугольника со стороной a (рис. 2, a). Эта треугольная форма отвечает точечной 3 t симметрии LN. Для того чтобы модифицировать уравнения (1) и (2), достаточно совершить замены $S_{\perp}^* \rightarrow \sqrt{3} a^2/4$, $S_0^* \rightarrow 3al_c^*$, $2\pi l_a^* \rightarrow 3a$. Наиболее важной особенностью является пропорциональность E_n периметру 3 a в степени 3/2. Представим, что некоторая соседняя ячейка инвертируется, т. е. меняет дипольный момент на противоположный (см. рис. 2, a). В то время как увеличение поперечной площади S_{\perp} остаётся тем же, увеличение боковой поверхности составляет только 1/3 от первичной. В соответствии с (2) это означает, что $E_l = E_n/3\sqrt{3} \simeq 0,2E_n$. Таким образом, элементарный процесс бокового роста обладает существенно большей вероятностью по сравнению с процессом нуклеации. Примечательно, что это увеличение вероятности тесно связано с точечной симметрией кристалла. Для симметрии 4 t мы получили бы $E_n/2\sqrt{2}$ для E_l .

Кинетическая модель и численный алгоритм. Пусть входная X , Y область кристалла, находящаяся под напряжением U , состоит из N ($N \gg 1$) элементарных ячеек в виде равносторонних треугольников со стороной $a \sim 1$ нм. Каждая ячейка может быть в двух поляризационных состояниях, отвечающих непревёрнутым (в начале) и перевёрнутым доменам. Как только ячейка перевёрнута, она не может вернуться назад. Две вероятности переворота ячейки в единицу времени определяют весь процесс обращения поляризации (см. также рис. 2, a). Во-первых, это вероятность перевернуться для изолированной ячейки ν_n , отвечающая событиям нуклеации. Говоря об изолированных ячейках, мы имеем в виду ячейки, не имеющие ближайших перевёрнутых соседей. Во-вторых, это

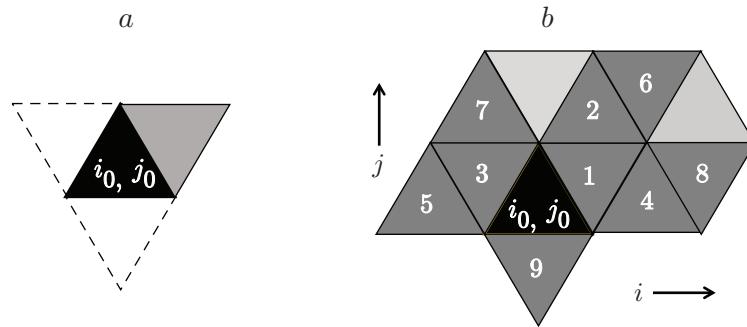


Рис. 2. Иллюстрации элементарных процессов нуклеации и бокового роста для треугольных элементарных ячеек: *a* — нуклеация (переворот) изолированной элементарной ячейки (чёрной) и последующее случайное событие переворота её ближайшего соседа (серой ячейки), две другие соседние ячейки (с пунктирными границами) обладают такой же вероятностью переворота; *b* — пример кластера, состоящего из перевёрнутых (разноцветных) ячеек. Первичный зародыш (i_0, j_0) — чёрный, тогда как ближайшие перевёрнутые ячейки имеют один (серые ячейки) или большее количество (светло-серые ячейки) общих поверхностных элементов с предыдущими. Числа показывают последовательность переворотов для серых ячеек, стрелки указывают на общую нумерацию ячеек

вероятность переворота в единицу времени для ячейки, обладающей только одним общим поверхностным элементом с уже перевёрнутой ячейкой ν_l . Она является условной в том смысле, что требует (в отличие от ν_n) присутствия перевёрнутых соседей. Подразумевается, что $\nu_l \gg \nu_n$. Последовательные перевороты соседей приводят, очевидно, к формированию доменных кластеров (рис. 2, *b*). Возможно, что неперевёрнутая ячейка обладает двумя или даже тремя перевёрнутыми соседями. Полагаем, что такая ячейка перевёртывается мгновенно. Вероятности $\nu_{n,l}$ задаются выражениями

$$\nu_{n,l} = \tau_*^{-1} \exp(-E_{n,l}/E), \quad (3)$$

в которых $E \lesssim E_l = E_n/3\sqrt{3}$, в то время как E_n и τ_* рассматриваются как свободные параметры. Величина поля E_n должна согласовываться со сделанными выше оценками, а время τ_* есть произведение двух малоизвестных величин $1/\nu_0$ и $\exp(S_\perp^* w_1/k_B T)$.

Полезно рассмотреть некоторые простые свойства обращения поляризации в рамках сформулированной кинетической модели. Поскольку боковые перевороты возможны только в присутствии зародышей, поперечное расширение пренебрежимо при достаточно малых временах. В течение начальной стадии число нуклеированных ячеек N_n растёт линейно со временем, $N_n \approx N\nu_n t$, так что первое событие зародышеобразования случается в среднем при $t_{n1} = 1/\nu_n N$. Число ближайших соседей растёт при этом как $3N_n(t)$. Как только скорость $3N_n\nu_l$ превосходит $N\nu_n$, боковые перевороты становятся важны. Это происходит при $t > 1/3\nu_l \gg t_{n1}$. Хотя события нуклеации всё ещё продолжаются, образование доменных кластеров вокруг первичных зародышей с последующими слияниями данных кластеров становится доминирующим. Рост полного числа перевёрнутых ячеек ускоряется, и число ячеек $N_l(t)$, перевёрнутых благодаря наличию ближайших соседей, становится большим чем $N_n(t)$. Наконец, процессы нуклеации оказываются вторичными, число ближайших соседей уменьшается, и процесс обращения поляризации медленно завершается. Необходимо иметь в виду, что относительная роль процессов нуклеации и бокового роста существенно зависит от приложенного поля E .

Численные расчёты кинетики обращения проведены итерациями по времени для полного числа ячеек $N = 10^6, 10^8$ и в отдельных случаях 10^{10} . Каждая итерация $\mu = 1, 2, \dots$ отвечает одному событию переворота, определённому моменту времени t_μ и определённому шагу по времени δt_μ . После каждой итерации ячейки разделялись на четыре группы: A_μ, B_μ, C_μ и D_μ . Далее мы опускаем индекс μ , когда это не может привести к недоразумению. Группа A состоит из перевёрнутых ячеек, число которых монотонно растёт с t . Группа B состоит из неперевёрнутых ячеек, обладающих только одним общим поверхностным элементом с уже перевёрнутыми. Группа C включает неперевёрнутые ячейки, обладающие двумя или тремя общими границами с перевёрнутыми. Каждая из временных зависимостей $N_{B,C}(t)$ обладает максимумом. Наконец, группа D состоит из неперевёрнутых ячеек, не имеющих общих границ с перевёрнутыми. Очевидно, мы имеем $N_A(t) + N_B(t) + N_C(t) + N_D(t) = N$. Кинетическая эволюция включает в себя события нуклеации (переходы $D \rightarrow A$) и боковые перевороты (переходы $B, C \rightarrow A$), так что $N_A = N_n + N_l$ с $N_l = N_B + N_C$. После каждой итерации ячейки во всех группах перенумеровываются. Исходно при $t = 0$ имеем $N_D = N$ и $N_{A,B,C} = 0$. Для простоты используем периодические граничные условия по координатам x и y .

Теперь опишем, как производится произвольная итерация, и укажем её связь со статистикой. Шаг по времени выберем как $\delta t_\mu = (N_{D,\mu}\nu_n + N_{B,\mu}\nu_l)^{-1}$, так что $\delta t_1 = t_{n1} = 1/N\nu_n$. Чтобы решить, какого рода событие происходит при итерации μ , определим две вероятности: $p_n = \nu_n N_{D\mu} \delta t_\mu$ и $p_l = \nu_l N_{B\mu} \delta t_\mu$; их сумма равна 1. Затем выбираем случайно (с надлежащими весами) между p_n и p_l , т. е. между двумя конкурирующими процессами переворота. После этого выбираем случайно одну из ячеек в актуальной группе (B или D) для переворота. Затем обновляем все группы и переводим перевернувшуюся ячейку из C в A . Итерация μ после этого считается законченной, переходим к следующей. Итерационная процедура закончена, когда все ячейки перевёрнуты. В целом законченная численная процедура даёт только одну из многих возможных реализаций случайного процесса обращения поляризации. Однако, благодаря очень большому числу N , все актуальные средние значения ожидаются практически одинаковыми и теми же. В рамках описанной процедуры время вычисления растёт линейно с N , и основной фактор, ограничивающий увеличение N , — это ёмкость памяти.

В численных расчётах использованы значения $E_n = 75$ кВ/мм (что отвечает $E_l = E_n/3\sqrt{3} \simeq 14,5$ кВ/мм) и $\tau_* = 0,01$ с. Что касается приложенного поля E , использованы две различные формулировки процесса обращения поляризации, имеющие прямое отношение к эксперименту. В первой формулировке мы считали E постоянным во время каждого обращения; для разных реализаций обращения поле менялось от 3 до 12 кВ/мм. Во второй формулировке поле E линейно росло до завершения переполяризации, а затем линейно уменьшалось с той же скоростью до завершения обратного процесса. Наклон линейной зависимости $E(t)$ рассматривался как варьируемый параметр, позволяющий видеть его влияние на петли гистерезиса.

Численные результаты. Начнём с первой формулировки, когда обращение поляризации происходит при постоянном приложенном поле E . На рис. 3, *a* показано отношение числа перевёрнутых ячеек N_A к полному числу ячеек N как функция времени t для $N = 10^{10}$ и $E = 4$ кВ/мм. Вначале для $t < 10$ с отношение N_A/N очень мало и отвечает стадии нуклеации. При $t \gtrsim 10$ с отклонение зависимости $N_A(t)/N$ от линейной становится заметным, что отвечает началу стадии бокового роста зародышей. В широком диапазоне, $20 \lesssim t \lesssim 50$ с, происходит хорошо выраженное слияние отдельно растущих доменных кластеров. При $t \approx 70$ с процесс обращения практически завершён.

Кривая на рис. 3, *a* выглядит идеально гладкой. На самом деле вычисленная зависимость $N_A(t)/N$ — слегка зашумлённая (в пределах ширины линии). Для $N = 10^8$ эта

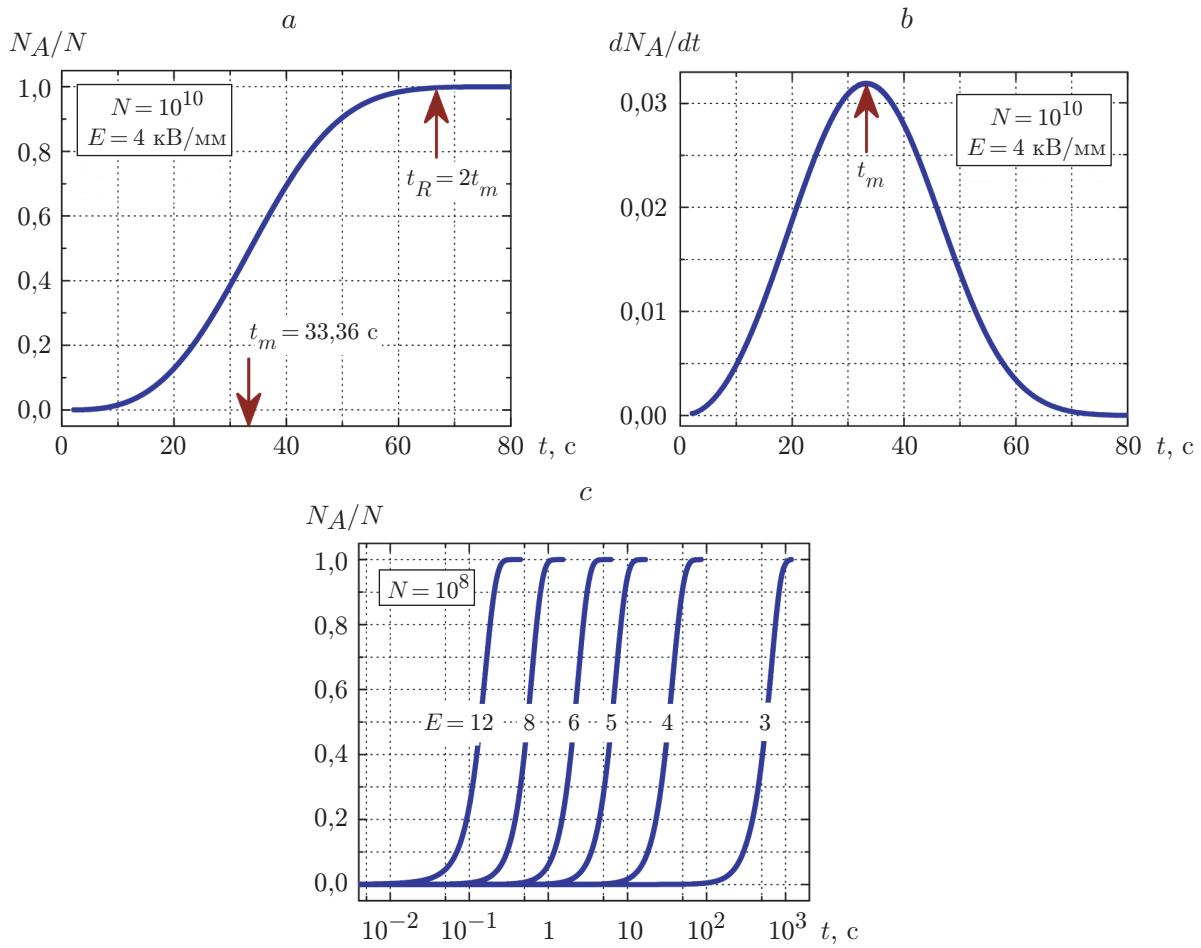


Рис. 3. Временные зависимости для $N = 10^8$ и 10^{10} : а — отношение N_A/N как функция времени t для $N = 10^{10}$ и $E = 4$ кВ/мм (стрелки указывают точку максимума \dot{N}_A ($\approx 33,36$ с) и время обращения $t_R = 2t_m$); б — временная зависимость \dot{N}_A для $N = 10^{10}$ и $E = 4$ кВ/мм; в — зависимости $N_A(t)/N$ для $E = 3, 4, 6, 8$ и 12 кВ/мм на полулогарифмической временной шкале, показывающей самоподобие кинетических кривых

зависимость остаётся практически той же. Шумовое поведение более выражено для временной производной $\dot{N}_A = dN_A/dt$. Однако при $N = 10^{10}$ (рис. 3, б) и даже при $N = 10^8$ шум функции \dot{N}_A слаб. Для $N = 10^6$ зашумлённое поведение становится уже сильно выраженным. Поэтому мы используем $N = 10^8$ для демонстрации дальнейших результатов.

Отметим хорошо выраженный максимум $\dot{N}_A(t)$ при $t_m \approx 33,36$ с на рис. 3, б. Удобно рассматривать время $t_R = 2t_m$ как время обращения поляризации — для любого поля \mathbf{E} обращение полностью заканчивается при $t = t_R$ (рис. 3, а), время же переворота последней ячейки испытывает заметные флуктуации. На рис. 3, в показаны временные зависимости $N_A(t)/N$ на логарифмическом масштабе для $N = 10^8$ и шести разных значений E . Примечательно, что эти зависимости самоподобны — они могут быть наложены друг на друга с высокой точностью надлежащим масштабированием по времени. Отметим, наконец, что вклад $\delta N_A = N_n(t)$, отвечающий исключительно событиям нуклеации, показывает при $E = 4$ кВ/мм начальный линейный рост с дальнейшим насыщением на уровне $\approx 2,4 \cdot 10^{-5} N$. Таким образом, большинство переворотов ячеек отвечает боковому

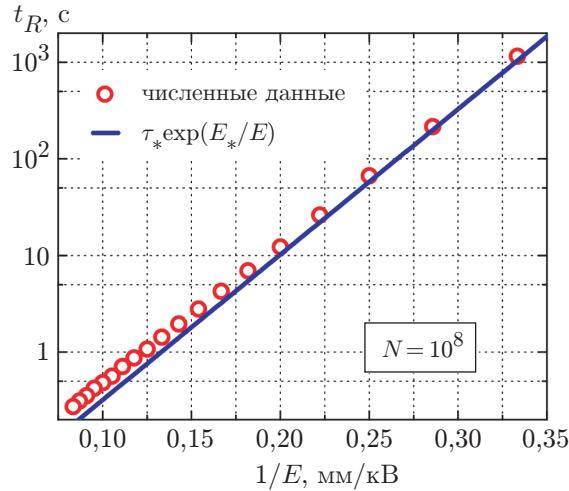


Рис. 4. Полевая зависимость $t_R(E)$. Кружки представляют численные данные, сплошная линия — зависимость $\tau_* \exp(E_*/E)$ с $\tau_* = 0,01$ с и $E_* = (E_n + 2E_l)/3 \simeq 34,6$ кВ/мм

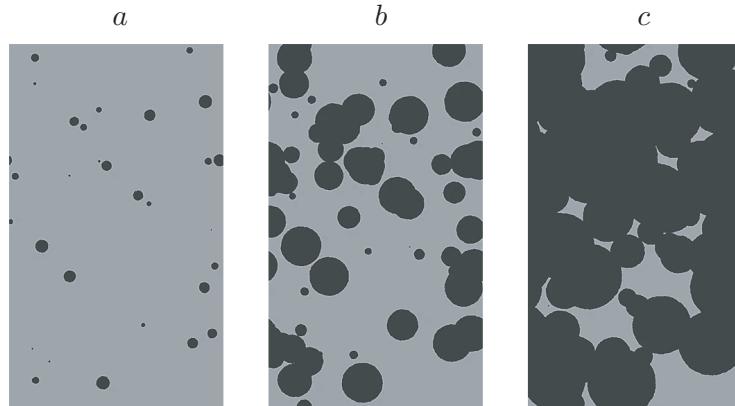


Рис. 5. Распределения встречных доменов при $N = 10^8$ и $E = 3$ кВ/мм: *a* — при $t = 150$ с, *b* — при $t = 450$ с, *c* — при $t = 750$ с. Тёмные и светлые области относятся к перевёрнутым и неперевёрнутым ячейкам соответственно. Горизонтальный размер — $10^4 a$, размеры доменных областей на рис. 5, *a* сильно превосходят размер элементарной ячейки *a*

росту. С увеличением поля доля нуклеированных ячеек растёт, но остаётся тем не менее очень малой вплоть до $E_{\max} = 12$ кВ/мм.

Рассмотрим теперь полевую зависимость времени обращения $t_R = 2t_m$. Круги на рис. 4 представляют наши численные данные, в то время как сплошная линия — аппроксимацию $\tau_* \exp(E_*/E)$ с новым характеристическим полем $E_* = (E_n + 2E_l)/3 \simeq 34,6$ кВ/мм. Эта простая аппроксимация хорошо работает во всём диапазоне E и может быть получена аналитически в виде $t_R = (\nu_n \nu_l^2)^{1/3}$. Двойное значение $2E_l$ в выражении для E_* возникает благодаря двумерному ($2D$) характеру бокового роста после каждой $1D$ -нуклеации. Отметим увеличивающееся отклонение сплошной кривой от численных данных в области относительно больших полей, которое отвечает растущей роли событий нуклеации.

Рассмотрим далее пространственные распределения встречных доменов, отвечающие

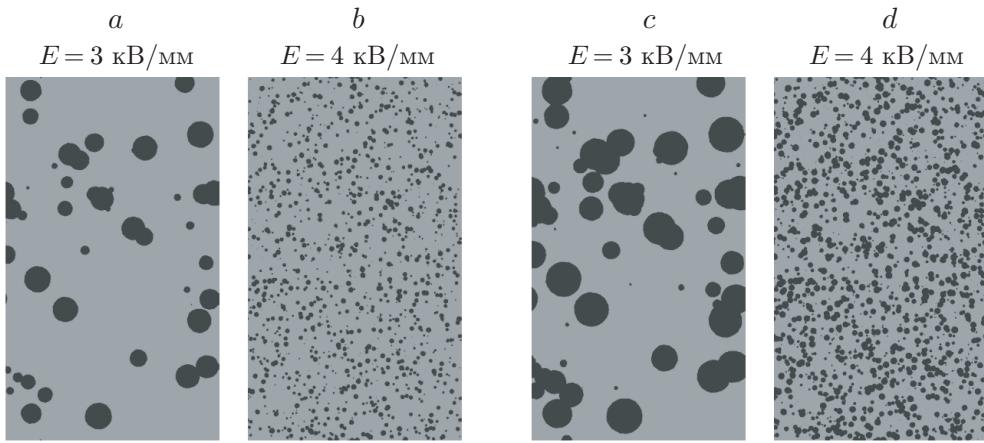


Рис. 6. Сравнение пространственных распределений встречных доменов при $E = 3$ и 4 кВ/мм для примерно одного и того же отношения N_A/N . Распределения построены: для $t \approx 300$ и 19 с соответственно (*a* и *b*) при $N_A/N \approx 0,1$; для $t \approx 400$ и 25 с (*c* и *d*) при $N_A/N \approx 0,2$

различным стадиям процесса обращения поляризации (рис. 5). Распределение на рис. 5, *a*, относящееся к $t = 150$ с, отвечает стадии нуклеации и начала бокового расширения. Слияния кластеров здесь не видны, и только малая доля ячеек перевёрнута. Примечательно, что, несмотря на треугольную форму элементарных ячеек, доминирующие формы доменных областей — округлые. При $t = 450$ с (рис. 5, *b*), когда перевёрнуто около 30 % ячеек, система находится в стадии коалесценции. Здесь мы видим широкое распределение доменов по формам и размерам. Наконец, при $t = 750$ с (рис. 5, *c*), когда перевёрнуто уже около 90 % ячеек, наблюдаются только маленькие островки неперевёрнутых ячеек. Новые нуклеации и слияния кластеров всё ещё могут быть видны, но они очень редки.

Каково влияние поля \mathbf{E} на кинетику обращения? Основной эффект здесь заключается в изменении распределения доменных кластеров по размерам: чем больше E , тем меньше средний размер встречных доменов при таком же отношении N_A/N .

Это очевидно из рис. 6, показывающего доменные распределения для $E = 3$ и 4 кВ/мм. Две пары распределений (рис. 6, *a*—*d*) отвечают отношениям $N_A/N \approx 0,1$ и $0,2$ соответственно. Для $E > 4$ кВ/мм доминирующий вклад доменов малых размеров становится ещё более выраженным.

Наконец, сфокусируемся на альтернативной процедуре обращения поляризации, которая предполагает, что приложенное поле линейно увеличивается, а затем уменьшается со временем, $E = \pm E_m t / T_0$, где $t \leq T_0$. Период T_0 рассматривается как варьируемый параметр. Предполагается, что максимальное поле E_m достаточно велико, чтобы обеспечить полное обращение поляризации. На рис. 7 представлены численные результаты для $E_m = 12$ кВ/мм и трёх значений периода, $T_0 = 10, 100$ и 1000 с. Для каждого значения T_0 отношение P/P_s описывает симметричную петлю гистерезиса в цикле увеличение—уменьшение $E(t)$. Эта петля, однако, существенно зависит от значения периода — чем больше T_0 , тем меньше значение $|E|$, обеспечивающее полное обращение, и тем больше наклон dP/dE при $P = 0$. Кроме того, можно видеть чёткую сходимость петель гистерезиса с ростом T_0 . Значение $E = E_c \approx 4$ кВ/мм, отвечающее $T_0 = 1000$ с, может рассматриваться как коэрцитивное поле. Это поле оценивается в нашей кинетической модели как $E_c \approx E_* / \ln(T_0/\tau_*)$.

Обсуждение. Мы считаем, что полученные результаты показывают заметный прогресс в понимании физики обращения поляризации в кристаллах ниобата лития. Исполь-

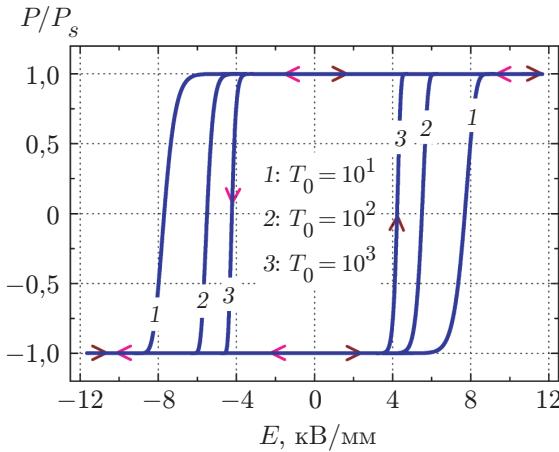


Рис. 7. Петли гистерезиса 1, 2 и 3, вычисленные для линейно увеличивающегося и уменьшающегося приложенного поля, $E = \pm E_m t/T$ с $E_m = 12$ кВ/мм, для периода $T_0 = 10^1, 10^2$ и 10^3 с соответственно. Стрелки показывают направление изменения поля

зование концепции проводящих ДС позволило нам впервые объяснить экспериментальный закон $t_R \propto \exp(E_*/E)$. В рамках прежней диэлектрической концепции этот закон отсутствует. Применённая теоретическая модель опирается на данные экспериментов в кристаллах LN [11–13]. Использованные значения модельных параметров, таких как плотности поверхностной энергии w_0 и w_1 , согласуются с литературными источниками. Образование игольчатых критических доменов со значениями $l_c^* \gg l_a^*$ происходит автоматически и согласуется с экспериментом. Наша кинетическая модель и численные вычисления дают конкретные предсказания по кинетике обращения, включая влияние приложенного поля на распределение доменов по размерам для стадий нуклеации и коалесценции и влияние симметрии кристалла на характеристическое поле E_* .

При моделировании мы использовали некоторые упрощения и предположения. Предполагалось, что макроскопический подход остаётся применимым при наноразмерных доменах. Данное предположение согласуется с предшествующими теоретическими исследованиями [5–7]. Кроме того, это во многом вопрос удобства: исследованная кинетическая эволюция происходит в основном при поперечных размерах, существенно превышающих размер элементарной ячейки кристалла. Следующее предположение — наличие двух характерных значений для плотности поверхностной энергии. Данное предположение поддерживается предыдущими экспериментальными и теоретическими исследованиями [9, 10]. Ещё одно существенное предположение — отсутствие сильного влияния дефектов кристаллической решётки на продольный и боковой рост. Полагаем, что это предположение применимо по крайней мере к стехиометрическим кристаллам LN, обладающим наименьшими коэрцитивными полями и представляющим большой интерес для многочисленных приложений.

Тем не менее включение влияния структурных дефектов в теоретические рассмотрения было бы важно. Можно ожидать, что это влияние отвечает пиннингу доменных стенок, а также известному эффекту асимметрии обращения поляризации для $\pm z$ граней конгруэнтных кристаллов LN [2, 3, 21, 22]. Феноменологически асимметрия может быть включена в рассмотрение заменой $E \rightarrow E - E_{in}$, где E_{in} есть так называемое внутреннее поле [2, 3]. К сожалению, мы не знаем теоретических подходов и/или попыток по включению этой асимметрии в кинетические рассмотрения. В любом случае подобные обобщения выходят за рамки представленной работы.

Заключение. Показано, что учёт проводимости доменных стенок в кристаллах ниобата лития приводит к критически важным последствиям для кинетики обращения поляризации, приложенным внешним полем. Критическая энергия для встречных доменов приобретает приемлемые значения и обеспечивает возникновение игольчатых доменов. Более того, полевые зависимости скоростей нуклеации и бокового расширения подчиняются экспоненциальному закону $\exp(-E_{n,l}/E)$. Для стехиометрического ниобата лития это приводит к экспериментальному закону $t_R \propto \exp(E_*/E)$ для времени обращения с $E_* \approx 30$ кВ/мм и к коэрцитивному полю $E_c = (3-5)$ кВ/мм. Доменная кинетика показывает чёткие стадии нуклеации, бокового роста и коалесценции, контролируемые приложенным полем.

Финансирование. Работа Н. Г. Маснева поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (государственное задание FFWR-2024-0014), работа Е. В. Подивилова и Б. И. Стурмана поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (государственное задание № 124041700066-9, FWNG-2024-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иона Ф., Ширане Д.** Сегнетоэлектрические кристаллы / Пер. с англ. Фейгина Л. А., Севастьянова Б. К.; под ред. Шувалова Л. А. М.: Мир, 1965. 555 с.
2. **Лайнс М., Гласс А.** Сегнетоэлектрики и родственные материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
3. **Shur V.** Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ // Journ. Mater. Sci. 2006. **41**, Iss. 1. P. 199–210.
4. **Tagantsev A. K., Cross L. E., Fousek J.** Domains in Ferroic Crystals and Thin Films. N. Y.: Springer-Verlag, 2010. 822 p.
5. **Merz W. J.** Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals // Phys. Rev. 1954. **95**. 690.
6. **Landauer R..** Electrostatic considerations in BaTiO₃: Domain formation during polarization reversal // Journ. Appl. Phys. 1957. **28**, Iss. 2. P. 227–234.
7. **Miller R. C., Weinreich G.** Mechanism for the sidewise motion of 180° domain walls in barium titanate // Phys. Rev. 1960. **117**. 1460.
8. **Vasudevan R. K., Wu W., Guest J. R. et al.** Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics // Adv. Funct. Mater. 2013. **23**, Iss. 20. P. 2592–2616.
9. **Sluka T., Bednyakov P., Yudin P. et al.** Charged domain walls in ferroelectrics / eds. by J. Seidel // Topological Structures in Ferroic Materials. Springer International Publishing. Vol. 228. Cham: Springer, 2016. P. 103–138.
10. **Bednyakov P. S., Sturman B. I., Sluka T. et al.** Physics and applications of charged domain walls // NPJ Comput. Mater. 2018. **4**. 65.
11. **Werner C. S., Herr S. J., Buse K. et al.** Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobite // Sci. Rep. 2017. **7**. 9862.
12. **Godau C., Kampfe T., Thiessen A. et al.** Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals // ACS Nano. 2017. **11**, Iss. 5. 4816. P. 4816–4824.
13. **Volk T. R., Gainutdinov R. V., Zhang H. H.** Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO₃ films // Appl. Phys. Lett. 2017. **110**, Iss. 13. 132905.
14. **Sturman B., Podivilov E.** Ferroelectric Domain Reversal: The Role of Domain Wall Conduction // JETP Lett. 2022. **116**, Iss. 4. P. 246–253.
15. **Sturman B., Podivilov E.**, Effect of domain wall conductivity on domain formation energy // Ferroelectrics. 2023. **601**, Iss. 1. P. 80–90.

16. **Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.** Теоретическая физика. Т. X: Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
17. Molotskii M., Agronin A., Urenski P. et al. Ferroelectric domain breakdown // Phys. Rev. Lett. 2003. **90**. 107601.
18. Agronin A., Molotskii M., Rosenwaks Y., Rosenman G. Dynamics of ferroelectric domain growth in the field of atomic force microscope // Journ. Appl. Phys. 2006. **99**, Iss. 10. 104102.
19. Podivilov E., Masnev N., Sturman B. Impact of domain wall conduction on ferroelectric domain reversal kinetics // JETP Lett. 2024. **119**. P. 793–799. DOI: 10.1134/S002136402460071X.
20. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO₃ by applying electric fields // Appl. Phys. Lett. 1996. **69**, Iss. 11. P. 1565–1567.
21. Gopalan V., Mitchell T. E., Sicakfus K. E. Switching kinetics of 180° domains in congruent LiNbO₃ and LiTaO₃ crystals // Solid State Commun. 1999. **109**, N 2. P. 111–117.
22. Gopalan V., Jia Q. X., Mitchell T. E. In situ video observation of domain kinetics in congruent LiNbO₃ crystals // Appl. Phys. Lett. 1999. **75**, Iss. 16. P. 2482–2484.
23. Nakamura K., Kurz J., Parameswaran K., Fejer M. M. Periodic poling of magnesium-oxide-doped lithium niobite // Journ. Appl. Phys. 2002. **91**, Iss. 7. P. 4528–4534.
24. Chen Y., Lou C., Xu J. et al. Domain switching characteristics of the near stoichiometric LiNbO₃ doped with MgO // Journ. Appl. Phys. 2003. **94**, Iss. 5. P. 3350–3352.
25. Chen Y. L., Guo J., Lou C. B. et al. Crystal growth and characteristics of 6.5 mol% MgO-doped LiNbO₃ // Cryst. Growth. 2004. **263**, Iss. 1–4. P. 427–430.

Поступила в редакцию 03.03.2025

После доработки 21.03.2025

Принята к публикации 21.03.2025
