

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Кислюк Александр Михайлович

Электрофизические свойства заряженных доменных стенок в восстановленном ниобате лития

Шифр и наименование научной специальности  
1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к. ф.-м. н., доцент  
Малинкович Михаил Давыдович

Москва – 2023

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Заряженные доменные стенки (ЗДС) в сегнетоэлектрических материалах интересны с фундаментальной и прикладной точек зрения, так как они обладают электрофизическими свойствами, отличными от объёмных. Морфология ЗДС определяется комплексом свойств материала, в особенности кристаллической структурой и электрофизикой. Одним из наиболее интересных материалов с точки зрения формирования ЗДС является сегнетоэлектрик ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ , LN), обладающий одноосной доменной структурой, в которой векторы спонтанной поляризации соседних доменов всегда антипараллельны друг другу. Температурная и химическая стабильность, высокое значение точки Кюри (около 1140 °C), отсутствие в составе свинца, коммерческая доступность пластин различных диаметров и кристаллических срезов с воспроизводимыми свойствами делают LN идеальным модельным объектом для исследования свойств ЗДС.

Различные технологические методы управления доменной структурой монокристаллов LN позволяют получать метастабильные доменные стенки, способные существовать на протяжении неограниченного промежутка времени в широком диапазоне температур, включая комнатную. При правильном подборе технологических параметров возможно осуществить формирование одной протяжённой изолированной ЗДС, залегающей посередине толщины кристалла (так называемый «бидоменный» кристалл). Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах [1–7], низкочастотных датчиках вибрации [8] и магнитного поля (в составе композитного магнитоэлектрика) [9], а также в устройствах сбора бросовой энергии [10, 11].

ЗДС в бидоменных кристаллах LN типов «голова-к-голове» (Н-Н) и «хвост-к-хвосту» (Т-Т) характеризуются наличием сильного локального электрического поля, индуцированного связанными зарядами ионов. Свободные носители заряда под действием электрического поля концентрируются вблизи ЗДС, вследствие чего может формироваться проводящий канал внутри диэлектрического материала [12–14] или могут локально изменяться свойства контакта к материалу [15]. Уникальные свойства ЗДС в монокристаллах LN могут быть использованы в различных приборах, включая новые типы компьютерной памяти [16–18], мемристоры для нейроморфных вычислений [19–23] и различные устройства, работающие на стыке электроники, оптики и механики.

## Цель и задачи работы

Цель работы – исследование электрофизических свойств и морфологии заряженных доменных стенок, сформированных в химически восстановленных бидоменных монокристаллах ниобата лития.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- формирование бидоменной сегнетоэлектрической структуры в монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с заряженными доменными стенками типов «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту»;
- определение закономерностей формирования и морфологии индуцированной доменной структуры в окрестности заряженных доменных стенок в восстановленном и невосстановленном  $\text{LiNbO}_3$ ;
- измерение вольт-амперных характеристик и температурной зависимости электропроводности заряженных доменных стенок типов «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» в бидоменных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , подвергнутых восстановительному отжигу;
- определение механизмов электропроводности в восстановленных бидоменных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  в монодоменной области и в заряженных доменных стенках;
- исследование эффекта резистивного переключения в восстановленных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ ;
- изучение эффекта обратимой деградации электропроводности заряженных доменных стенок в восстановленных бидоменных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

## Научная новизна работы

1. Впервые проведены комплексные исследования электропроводности и морфологии иглообразных доменов, индуцированных приложением электрического напряжения в бидоменных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , модифицированных восстановительным отжигом.

2. Обнаружено влияние заряженных доменных стенок типа «голова-к-голове» на форму и размер иглообразного домена, индуцированного в непосредственной близости к доменной стенке.

3. Обнаружено возникновение протяженного углубления при восстановительном отжиге, совпадающего с линией заряженной доменной стенки, в бидоменных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ .

4. Определены механизмы электропроводности бидоменных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , прошедших восстановительный отжиг. Оценены энергии активации подвижности поляронов в монодоменной области и в заряженных доменных стенках кристалла.

5. Обнаружено, что электропроводностью доменных стенок в восстановленном  $\text{LiNbO}_3$  можно управлять с помощью внешнего электрического напряжения.

6. Впервые обнаружен эффект деградации электропроводности со временем заряженных доменных стенок в кристаллах восстановленного  $\text{LiNbO}_3$ .

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Установлены закономерности процесса локального переключения доменной структуры, зависимости морфологии доменов от полярности приложенного электрического потенциала, времени и области его приложения.

2. Выявлено, что в отличие от кристаллов невосстановленного  $\text{LiNbO}_3$ , электропроводность заряженных доменных стенок типа «голова-к-голове» в химически восстановленном  $\text{LiNbO}_3$  повышена относительно монодоменного объема даже в отсутствие сверхзонного фотовозбуждения, в то время как заряженные доменные стенки типа «хвост-к-хвосту» являются непроводящими.

3. Предложена модель, описывающая вольт-амперные характеристики, полученные при помощи токовой атомно-силовой микроскопии, и позволяющая определить распределение концентраций носителей заряда, аккумулирующихся на ЗДС.

4. Показано, что заряженные доменные стенки типа «голова-к-голове» проявляют эффект резистивного переключения, а их электропроводность может быть изменена приложением внешнего электрического напряжения, что может быть перспективно для создания устройств, находящихся на стыке оптики, электроники и механики.

### **Методология и методы исследования**

В качестве образцов в диссертационной работе были использованы коммерчески доступные кристаллы LN конгруэнтного состава кристаллографического  $z$ -среза (The Roditi International Corporation Ltd). Бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа Н-Н и Т-Т формировали методом диффузионного отжига на воздухе [5, 24, 25]. Восстановительный отжиг

кристаллов проводился в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC-P610 в атмосфере осушенного азота марки 6.0 (степень чистоты 99,9999%). Исследования электрофизических свойств ЗДС и морфологии доменов, проводились при помощи атомно-силового микроскопа (АСМ) MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США). Образцы исследовали методами Кельвина, силовой микроскопии пьезоотклика (PFM), токовой атомно-силовой микроскопии (с-AFM) с одновременным нагревом и регистрацией ВАХ [15, 26–28].

### Положения, выносимые на защиту

1. Частичное экранирование электрического поля носителями заряда в области заряженной доменной стенки типа «голова-к-голове» препятствует росту иглообразных доменов с противоположной стороны от доменной стенки при локальном переключении с помощью зонда атомно-силового микроскопа.

2. Значения термических энергий активации электропроводности в кристаллах восстановленного  $\text{LiNbO}_3$  содержат вклады подвижностей свободных и связанных поляронов и зависят от соотношения их концентраций; для напряжений на кантилере + 7 В энергии активации составляют  $0,79 \pm 0,06$  эВ в заряженной доменной стенке типа «голова-к-голове» и  $0,64 \pm 0,04$  эВ в монодоменной области кристалла.

3. Концентрации носителей заряда, экранирующих поле заряженной доменной стенки, могут быть рассчитаны с применением предложенной модели; для образцов восстановленного бидоменного  $\text{LiNbO}_3$ , исследованных в работе, значение концентрации поляронов на заряженной доменной стенке типа «голова-к-голове» превышает значение концентрации в монодоменной области в 30 раз и составляет  $\approx 3,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

4. В восстановленных монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$  повышение концентрации носителей заряда под действием высокой напряжённости электрического поля зонда атомно-силового микроскопа приводит к реализации механизма проводимости током, ограниченным пространственным зарядом.

5. Заряженные доменные стенки типа «голова-к-голове» в восстановленном  $\text{LiNbO}_3$  проявляют эффект резистивного переключения, заключающийся в изменении тока, протекающего через границу после приложения импульса электрического напряжения от зонда атомно-силового микроскопа, и являющийся следствием локального изменения эффективной длины и типа заряженной доменной стенки.

б. Электропроводность заряженной доменной стенки типа «голова-к-голове» уменьшается со временем (до  $\approx 10$  раз за три месяца), что может быть объяснено формированием в области стенки связанных биполяронов, не участвующих в проводимости.

### **Личный вклад автора**

Диссертационная работа является результатом научных исследований автора, выполненных на кафедре материаловедения полупроводников и диэлектриков, в лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков и лаборатории Физики низкоразмерных структур НИТУ «МИСИС». Все основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором или с непосредственным участием автора при проведении работ и интерпретации результатов. Разработка модели описания энергии активации, концентрации и подвижности носителей заряда вблизи ЗДС производилась совместно с научным руководителем.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Для проведения исследования были использованы коммерчески доступные пластины монокристаллического LN конгруэнтного состава. Roditi International является ведущим мировым дистрибьютором высококачественных кристаллов для пьезоэлектрических, лазерных и оптических приложений. Все образцы были изготовлены по одинаковым отработанным методикам. Визуализацию доменной структуры дополнительно проводили методом селективного химического травления в смеси азотной и плавиковой кислот на образцах-свидетелях. Достоверность и воспроизводимость результатов измерений методами АСМ подтверждались контролем стандартных образцов и использованием отработанных методик измерений. Представленные результаты были опубликованы в журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus, и представлены на международных научных конференциях.

**Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и национальных научных конференциях**

X International Scientific Conference «actual problems of solid-state physics» (APSSP-2023), National Academy of Science of Belarus 22-26.05.2023.

2nd International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (IWAMO 2021), Universidade de Aveiro, Portugal 24-26.11.2021.

IX International Scientific Conference «actual problems of solid-state physics» (APSSP-2021), National Academy of Science of Belarus 22-26.11.2021.

Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021», МГУ Россия 12-23.04.2021.

Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Полупроводниковые материалы в современной микро- и наноэлектронике», Махачкала, Россия 23-24.11.2020.

Восьмая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», Москва, Россия 05-08.11.2019.

**Список публикаций по теме диссертации, входящих в Перечень ВАК**

1) **Kislyuk A. M.**, Ilina T. S., Kubasov I. V., et al. Degradation of the electrical conductivity of charged domain walls in reduced lithium niobate crystals // Mod. Electron. Mater. – 2022. – Vol. 8. – № 1. – P. 15–22. DOI: 10.3897/j.moem.8.1.85251.

2) **Kislyuk A. M.**, Ilina T. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Temirov A. A., Turutin A. V., Malinkovich M. D., Polisan A. A., Parkhomenko Y. N. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy. Modern Electronic Materials, 2019, vol. 5, no. 2, pp. 51–60, DOI: 10.3897/j.moem.5.2.51314

3) Kubasov I. V., **Kislyuk A. M.**, Ilina T. S., Shportenko A. S., Kiselev D. A., Turutin A. V., Temirov A. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate. Journal of Materials Chemistry C, 2021, vol. 9, no. 43, pp. 15591–15607, DOI: 10.1039/D1TC04170C

4) Kubasov I. V., **Kislyuk A. M.**, Turutin A. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application. Russian Microelectronics, 2021, vol. 50, no. 8, pp. 571–616, DOI: 10.1134/S1063739721080035

5) Shportenko A. S., **Kislyuk A. M.**, Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Effect of contact phenomena on the electrical conductivity of reduced lithium niobate. *Modern Electronic Materials*, 2021, vol. 7, no. 4, pp. 167–175, DOI: 10.3897/j.moem.7.4.78569

6) Kubasov I. V., **Kislyuk A. M.**, Bykov A.S., et al. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // *Crystallogr. Reports. Maik Nauka-Interperiodica Publishing*, – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 258–262. DOI: 10.1134/S1063774516020115.

## **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения и списка использованных источников из 265 наименований. Работа содержит 122 страницы, включая 45 иллюстраций и 3 таблицы.

## **Краткое содержание работы**

### **Введение**

Во введении представлена актуальность выбранной темы диссертационной работы, формулируются цели и задачи, научная новизна и значимость работы, излагается структура диссертации.

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

Глава 1 является обзором литературы, в котором рассматриваются структура кристаллов LN, дефектность, электрофизические свойства и методы формирования сегнетоэлектрической доменной структуры. Приводится обзор свойств сегнетоэлектрических доменных стенок.

Основные выводы первой главы:

1) LN является перспективным материалом для создания устройств, реализующих уникальные свойства доменных стенок поскольку это сегнетоэлектрик со  $180^\circ$  доменными стенками, обладающий высокой температурой Кюри, температурной и химической стабильностью. Отсутствие в составе свинца и наличие на рынке пластин различных диаметров и кристаллических срезов с воспроизводимыми свойствами делают этот материал одним из наиболее технологически важных сегнетоэлектриков. Основным дефектом конгруэнтных кристаллов LN является антиструктурный дефект атома ниобия в позиции лития  $Nb_{Li}$ .

2) Термообработка бескислородной атмосфере (восстановительный отжиг) позволяет увеличить электропроводность кристаллов LN. При такой термообработке из кристалла испаряются молекулярный  $O_2$  и при разрыве ковалентных связей между ионами Nb и O образуются электроны, локализующиеся на кристаллической решётке. Основными носителями заряда при этом являются свободные и связанные поляроны малого радиуса. Свободный полярон формируется при локализации электрона на структурном ионе Nb, а связанный – на антиструктурном дефекте  $Nb_{Li}$ . Электропроводность поляронов имеет прыжковый характер и определяется энергией активации подвижности поляронов. В то же время основным состоянием электронов в восстановленных конгруэнтных кристаллах LN являются связанные биполяроны, однако они не вносят существенный вклад в проводимость из-за их чрезвычайно малой подвижности.

3) Доменные стенки – топологические дефекты в сегнетоэлектриках, разделяющие домены с различающимися направлениями спонтанной поляризации. В зависимости от взаимной ориентации векторов спонтанной поляризации  $P_s$  в соседних доменах различают три типа доменных стенок в LN: «голова-к-хвосту», «голова-к-голове» (Н-Н) и «хвост-к-хвосту» (Т-Т). Степень заряженности доменной стенки характеризуется углом  $\alpha$  между направлением вектора  $P_s$  и плоскостью стенки,  $0 < \alpha < 90^\circ$ . Плотность заряда на границе пропорциональна  $\sin(\alpha)$  поэтому заряженные доменные стенки (ЗДС) с  $|\alpha| \approx 90^\circ$  являются максимально заряженными [29–32].

4) Электрофизические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи ЗДС отличаются от объёмных, что делает их интересными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Хотя сегнетоэлектрические материалы являются диэлектриками с широкой запрещенной зоной, ЗДС в этих материалах могут обладать повышенной электропроводностью. ЗДС характеризуется наличием сильного локального электрического поля, индуцированного связанными зарядами ионов. Свободные носители заряда под действием электрического поля концентрируются вблизи ЗДС, вследствие чего может формироваться проводящий канал внутри диэлектрического материала [12–14] или могут локально изменяться свойства контакта к материалу [15]. При этом в восстановленных кристаллах LN ЗДС типа Н-Н обладают большей электропроводностью по сравнению с Т-Т вследствие большей концентрации электронных поляронов, экранирующих поле ЗДС.

5) Ряд методов формирования ЗДС в монокристаллах LN основано на приложении внешнего электрического поля, локально переключающего доменную структуру. Таким образом создаются наклонные частично заряженные доменные стенки, которые образуют угол  $0 < \alpha < 90^\circ$  с полярной осью. К сожалению, приложение внешнего электрического поля от проводящих электродов не позволяет формировать ЗДС с большой площадью с углом наклона  $\alpha > 30^\circ$  из-за роста иглоподобных доменов с зубчатой междоменной границей [29, 33]. Кроме того, размеры и

морфология доменов, сформированных в кристаллах LN путём приложения внешнего электрического поля, зависят от условий поляризации и отличаются в различных кристаллографических срезах [34–36].

б) Другой подход к формированию ЗДС в монокристаллах LN предполагает использование градиентов некоторых силовых полей в объеме. Примерами таких полей могут быть концентрации точечных дефектов или примесных атомов, а также объемное распределение температуры при охлаждении через точку Кюри [37]. В этом случае в кристаллической пластине формируются два макродомена, разделенных одной ЗДС с  $\alpha \approx 90^\circ$  (так называемый «бидоменный» кристалл). Явление доменной инверсии в LN при термообработке вблизи температуры Кюри с сопутствующей аут-диффузией  $\text{Li}_2\text{O}$  было впервые представлено в исследованиях [24, 38], а затем исследовано многочисленными авторами [25, 39–43].

7) Помимо диффузионного отжига кристаллов LN вблизи точки Кюри, бидоменную сегнетоэлектрическую структуру возможно сформировать отжигом кристаллов, прошедших протонное замещение [44] и термообработкой кристаллов в неоднородном тепловом поле [45, 46]. Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах [1–7, 47], низкочастотных датчиках вибрации [8] и магнитного поля (в составе композитного магнитоэлектрика) [9], а также в устройствах сбора бросовой энергии [10, 11].

## Глава 2. Методическая часть

В Главе 2 описаны методики пробоподготовки, выполнения измерений и анализа экспериментальных данных.

В диссертационной работе в качестве исходных образцов были использованы коммерчески доступные кристаллы LN конгруэнтного состава кристаллографического z-среза (The Roditi International Corporation Ltd). Из пластин вырезали прямоугольные заготовки размером  $10 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$ , в которых затем методом диффузионного отжига на воздухе [5, 24, 25] формировали бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа Н-Н или Т-Т. В процессе диффузионного отжига кристалл находился в условиях недостатка или избытка  $\text{Li}_2\text{O}$ , при фазовом переходе параэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик в приповерхностной области по всей площади пластины происходит формирование «затравочных» диполей, способных локально ориентировать вектор спонтанной поляризации по направлению градиента концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$ . Дальнейшее прораствание доменной структуры при остывании происходит лавинообразно благодаря ионным зарядам структурных диполей, образующих спонтанную поляризацию. Таким образом формируются протяжённые изолированные ЗДС, залегающие посередине толщины пластины во всём объёме кристалла.

Для проведения исследований на АСМ по методике, описанной в работах [15, 26, 39, 48], приготавливали тонкие поперечные срезы кристаллов так, чтобы полярная ось  $Z$  находилась в плоскости образца, а неполярная ось  $x$  была направлена перпендикулярно поверхности, рисунок 1. После одна из  $x$ -плоскостей полученных образцов была отполирована. Для увеличения проводимости и рекристаллизации поверхности после механической обработки был проведён восстановительный отжиг кристаллов в течение 60 минут при температуре  $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$  в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC-P610 в атмосфере осушенного азота марки 6.0 (степень чистоты 99,9999%). После модификации образца восстановительным отжигом на поверхность, противоположную полированной стороне, методом магнетронного распыления мишени был напылён хромовый электрод. При помощи проводящей серебряной пасты Leitsilber 200 кристаллы приклеивали со стороны хромового электрода к металлической подложке. Схема подготовки образцов представлена на рисунке 1.

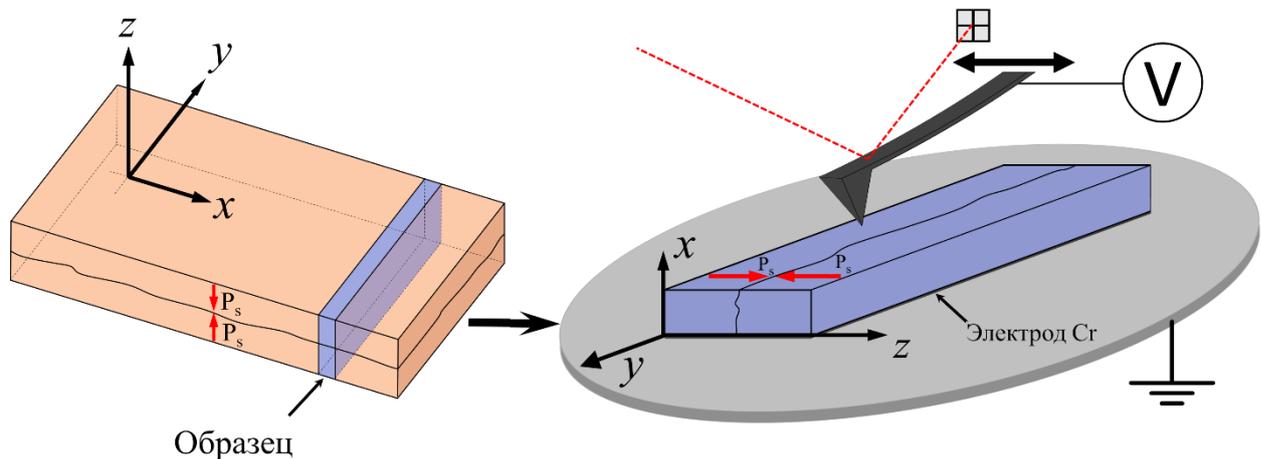


Рисунок 1 – Схема подготовки образцов для исследования

Исследование ЗДС методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM), токовой атомно-силовой микроскопии (с-AFM) и съёмку вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили с помощью зондового микроскопа Asylum Research MFP-3D Stand Alone. Были использованы высокоразрешающие кремниевые кантилеверы с платиновым покрытием NSG10/Pt. Вторым электродом являлся сплошной слой хрома, напыленный на нижнюю поверхность кристалла.

В диссертационной работе предложена модель описания концентраций носителей заряда в области ЗДС. Концентрация может быть рассчитана по формуле:

$$n(z) = n_0 \left( \frac{1}{\frac{z}{\sqrt{2}L_D} + \sqrt{\frac{n_0}{n_s}}} \right)^2 \quad (1)$$

где  $n_0$  – концентрация поляронов в монодоменной области,  $n_s$  – концентрация поляронов на ЗДС,  $L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$  – дебаевская длина в области ЗДС. Таким образом зависимость концентрации зарядов от расстояния до ЗДС сводится к нахождению  $L_D$ , которая определяется шириной области повышенной проводимости ЗДС, а максимальная концентрация носителей заряда на ЗДС  $n_s$  определяется потенциалом на ЗДС. Эти величины экспериментально установлены сканированием в токовой моде (с-AFM) с приложением различных электрических напряжений в главе 3.

Согласно предложенной в диссертационной работе модели измеряемые ВАХ будут подчиняться зависимости  $I \sim V^2$ . Показано, что в случае высокой напряженности электрического поля в области зонда, находящегося в контакте с исследуемым образцом, всегда реализуется механизм электропроводности током, ограниченным пространственным зарядом (SCLC) в предэлектродной области, т. е. в области с нарушенной электронейтральностью. Зависимость тока от напряжения имеет вид:

$$I = \beta\mu(T, E)V^2, \quad \ln I = \ln(\beta\mu(T, E)) + 2\ln V \quad (2)$$

где  $\beta = \frac{3}{4}\pi\varepsilon\varepsilon_0 \left[ r_{max} \left( 1 - \sqrt{\frac{r_0}{r_{max}}} \right)^2 \right]^{-1}$ ,  $\varepsilon \approx 66$  (среднее значение диэлектрической проницаемости LN),  $r_0 \approx 8$  нм (исходя из модели Герца упругого взаимодействия зонда с поверхностью [49]),  $r_{max} \approx 1$  мкм (исходя из модели распределения электрического поля от зонда вблизи ЗДС [50]).

### Глава 3. Результаты и их обсуждение

В Главе 3 приводятся результаты полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

Устанавливаются закономерности процесса локального переключения доменной структуры, зависимости морфологии доменов от полярности приложенного электрического потенциала, времени и области его приложения. Пороговое напряжение переключения доменной структуры было определено приложением серии П-образных импульсов от 20 В до 80 В положительной и отрицательной полярности длительностью 20 с к кантилеверу АСМ, находящемуся в монодоменной области кристалла, подвергнутого восстановительному отжигу. Соответствующие PFM изображения доменной структуры показаны на рисунке 2.

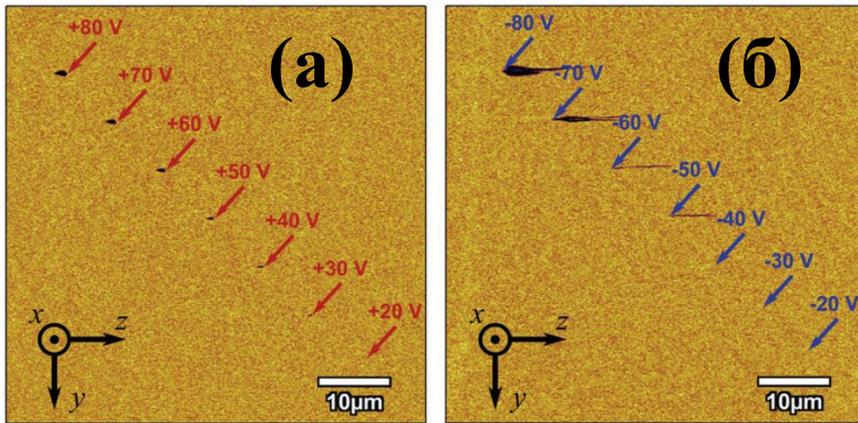


Рисунок 2 – PFM-сканы монодоменной области образца после подачи серии импульсов П-образной формы от 20 В до 80 В длительностью 20 с, имеющих положительную (а) и отрицательную (б) полярность в точках, указанных стрелками.

Рост доменов происходил вдоль приложенного электрического поля независимо от полярности прикладываемого напряжения. Переключение доменов происходило при приложении + 30 В с образованием выпуклых доменов и при приложении - 50 В с образованием игольчатых доменов. Это коррелирует с тем, что по знаку термо-ЭДС и коэффициенту Холла [51] основные носители заряда в восстановленном LN имеют отрицательный знак (электронные поляроны малого радиуса). Величина напряжения переключения близка к теоретическому значению в  $x$ -срезе LN, которое составляет около 550 кВ/мм [52], что в нашем случае соответствует напряжению на зонде равному  $\approx 20$  В. В данной работе переключение происходит при несколько более высоких напряжениях, что может быть связано с высокой концентрацией носителей заряда.

В режиме Кельвин-моды АСМ были получены изображения зарядового состояния поверхности кристалла в районе междоменной границы. Обнаружено, что в окрестности ЗДС как в исходном бидоменном кристалле LN, так и в образце, подвергнутом восстановительному отжигу, наблюдается неоднородное распределение поверхностного потенциала в области междоменной границы. В обоих случаях потенциал, сосредоточенный на границе, по амплитуде выше фонового, что согласуется с экспериментальными данными работы [53]. На полученных в режиме Кельвина изображениях контраст, ассоциированный с заряженной междоменной границей, больше в том из кристаллов, который не подвергался восстановительному отжигу (рисунок 3), что может быть связано с меньшим экранированием поля ЗДС носителями заряда. Ширина области с измененным поверхностным состоянием —  $\sim 20$  мкм в неотожженном кристалле и  $\sim 2$  мкм в кристалле, прошедшем восстановительный отжиг.

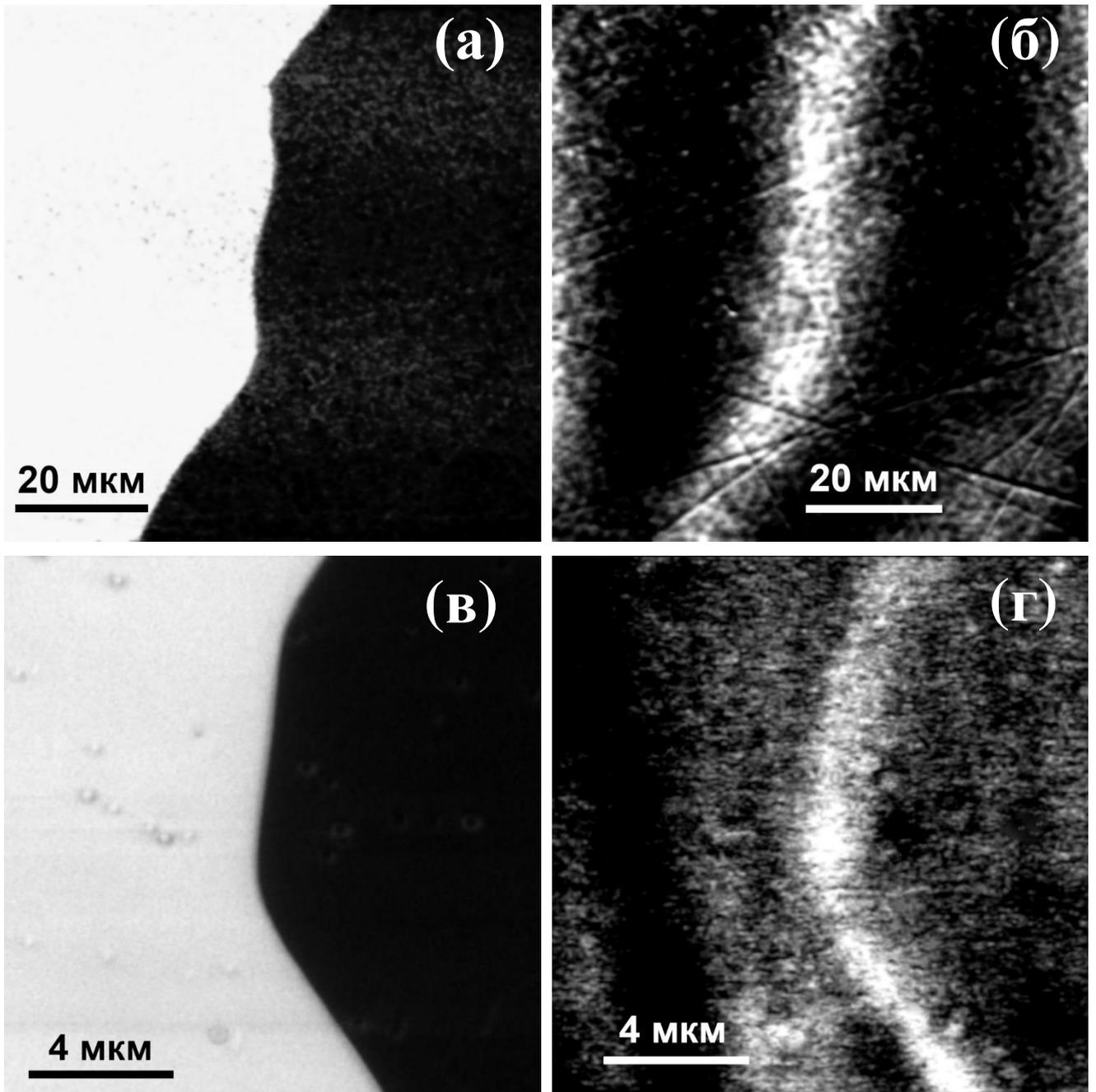


Рисунок 3 – Результаты визуализации ЗДС типа Н-Н в исходных образцах (а, б) и прошедших восстановительный отжиг (в, г) с помощью PFM (а, в) и Кельвин-моды (б, г)

Исследование топографии поверхности бидоменного кристалла LN х-среза с ЗДС типа Н-Н при помощи АСМ показало, что восстановительный отжиг приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению количества царапин, рисунок 4. Среднеквадратичная шероховатость поверхности уменьшилась с  $6 \pm 1$  нм до  $3 \pm 1$  нм. Подобные изменения предположительно являются следствием рекристаллизации поверхности образцов.

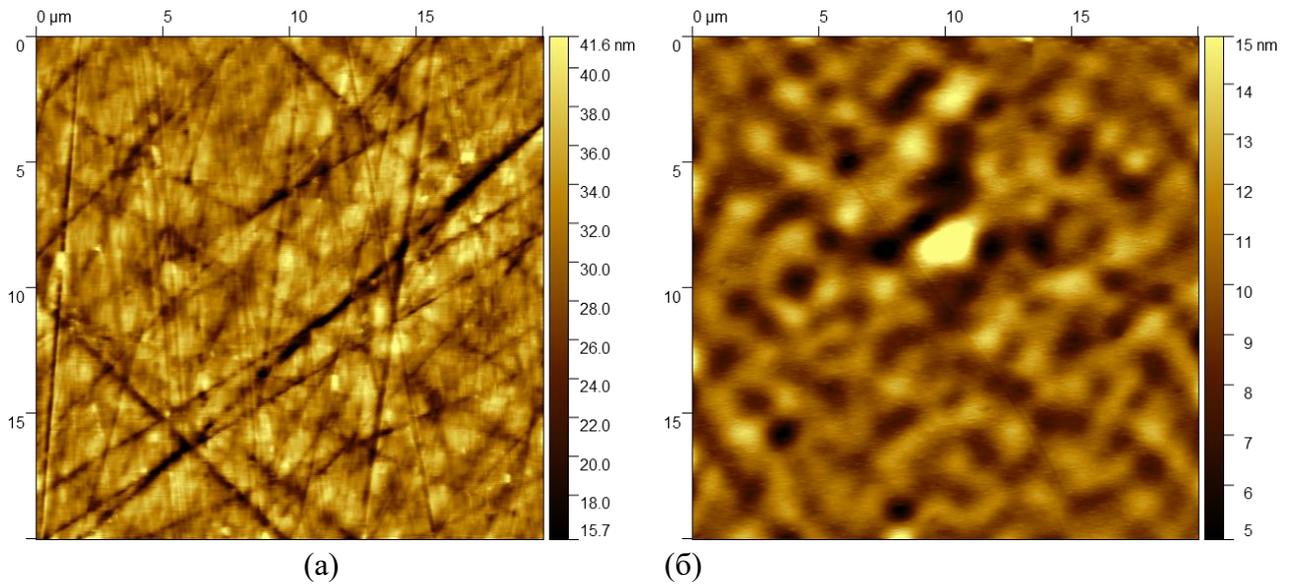
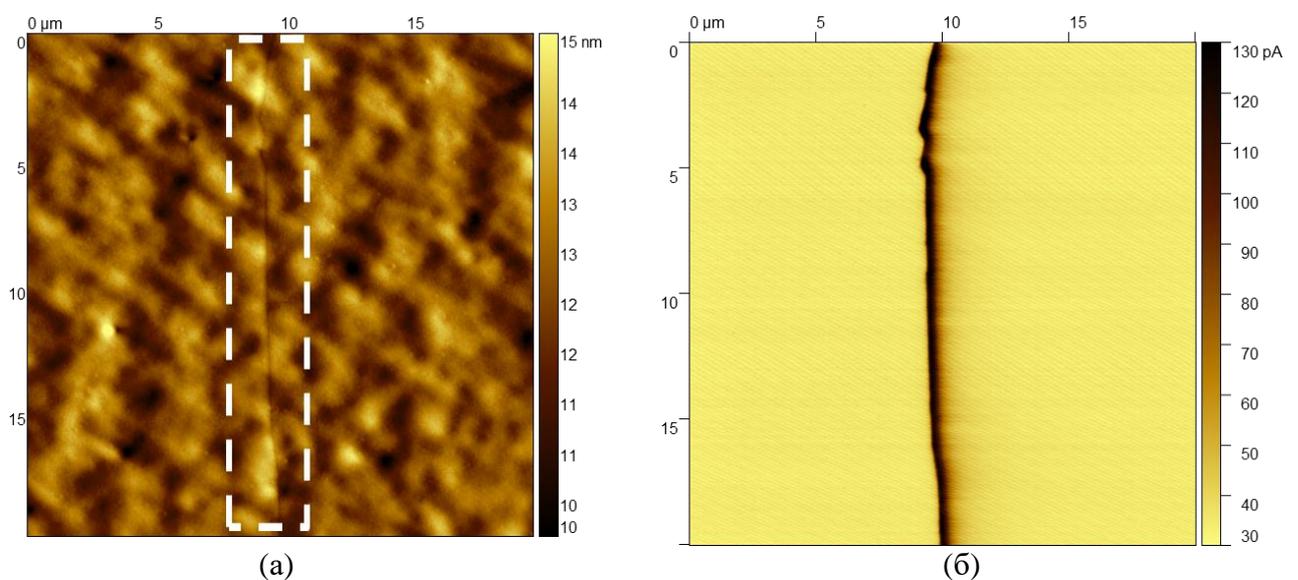
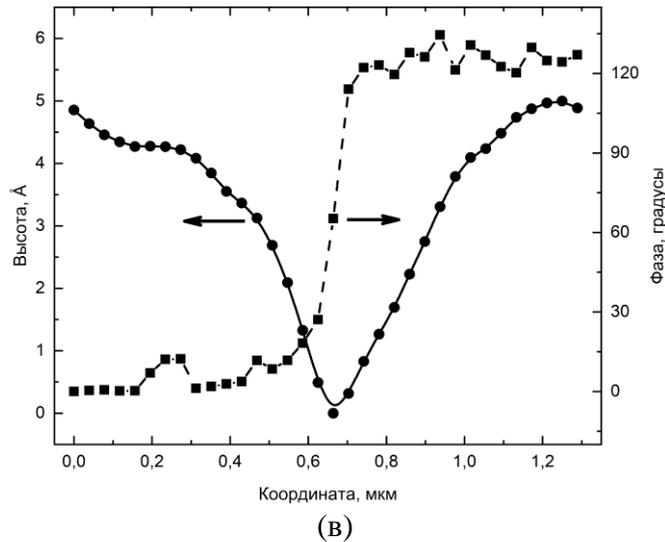


Рисунок 4 – Топография бидоменного кристалла LN  $x$ -среза, после полировки (а), после восстановительного отжига (б)

Восстановительный отжиг кристалла  $x$ -среза в привел к появлению на поверхности образца протяженной канавки, имеющей глубину около  $5 \text{ \AA}$ , ширину порядка  $1 \text{ мкм}$  и совпадающей с линией заряженной междоменной границы типа Н-Н, рисунок 5. Среди возможных причин возникновения описываемого углубления можно назвать изменение энергии активации рекристаллизационного процесса с сопутствующим замедлением латерального роста материала и усиленную возгонку вещества в непосредственной близости междоменной границы. Формирование протяжённой канавки на поверхности кристалла может быть связано с более интенсивным испарением  $\text{O}_2$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  в процессе отжига [54].





*Рисунок 5 – а) поверхность бидоменного кристалла LN, после восстановительного отжига: топография с протяжённой канавкой, повторяющей ЗДС; б) визуализация ЗДС после отжига методом с-AFM с напряжением на зонде +7 В; в) профиль рельефа и график изменения фазы пьезоотклика вдоль указанного на рисунке сечения*

Исследование процесса доменообразования под действием электрического поля кантилевера в бидоменных кристаллах позволило установить, что в зависимости от типа доменной границы Н-Н или Т-Т по-разному происходит рост домена при приложении потенциала непосредственно на междоменной границе. В случае поляризации в непосредственной близости границы Т-Т положительным потенциалом и границы Н-Н отрицательным потенциалом наблюдается практически полное отсутствие роста нового домена, рисунок 6, а, в. По аналогичному механизму происходит рост индуцированного домена вблизи междоменной границы типа Т-Т при приложении к кантилеверу положительного потенциала. В этом случае электрическое поле кантилевера направлено навстречу направлениям спонтанной поляризации соседствующих доменов, в каждом из которых происходит рост доменов и, как следствие, площадь переполяризованной области удваивается, рисунок 6, б. Иным образом происходит рост индуцированного домена при приложении положительного потенциала на границе типа Н-Н. В этом случае образуются два встречноориентированных домена субмикрометровых размеров, а поляризация области, вдвое большей площади индуцированного домена в монодоменной области образца, не происходит. Граница при этом является барьером для прорастания иглообразного домена в соседние макродомены, рисунок 6, г.

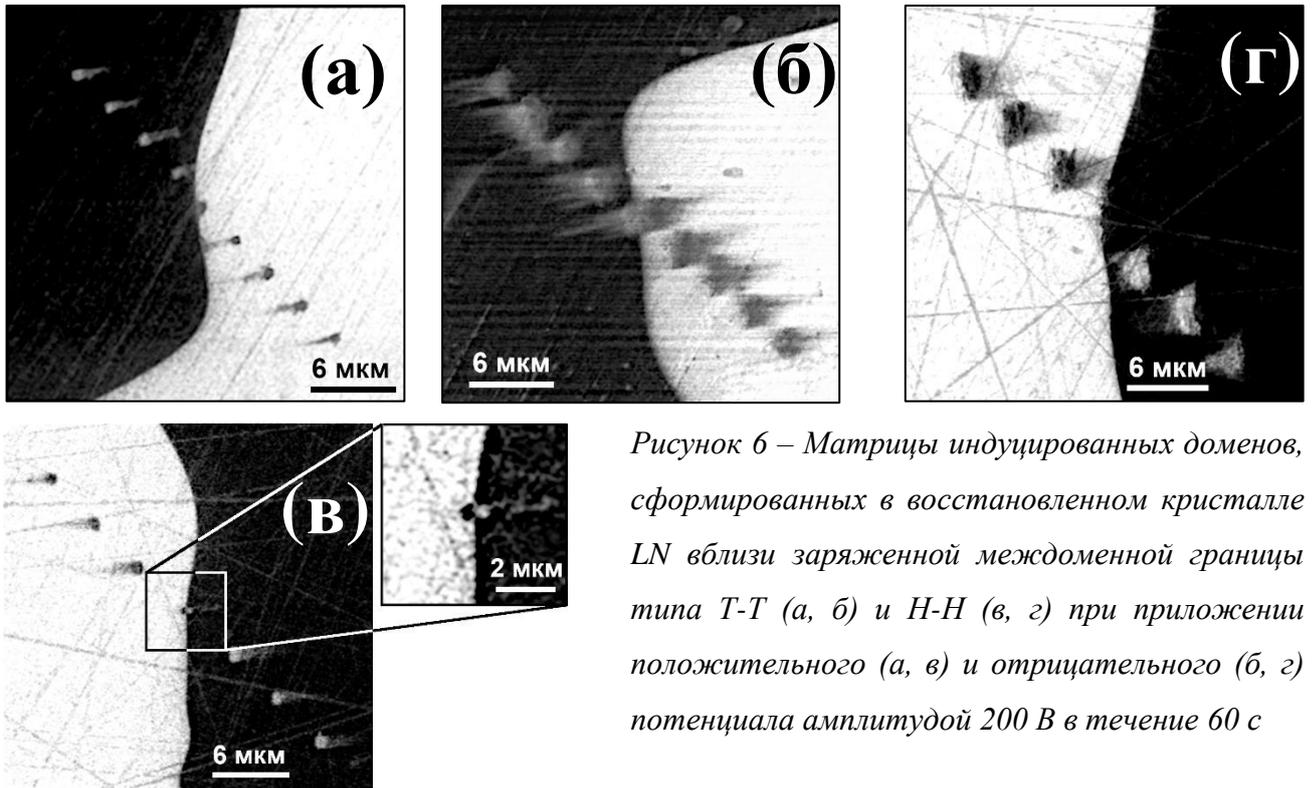


Рисунок 6 – Матрицы индуцированных доменов, сформированных в восстановленном кристалле LN вблизи заряженной междоменной границы типа Т-Т (а, б) и Н-Н (в, г) при приложении положительного (а, в) и отрицательного (б, г) потенциала амплитудой 200 В в течение 60 с

Методом с-AFM были получены токовые изображения поверхности кристаллов LN подвергнутых восстановительному отжигу. Визуализировать ЗДС методом с-AFM в исходных (невосстановленных) кристаллах затруднительно при комнатной температуре, так как они обладают меньшей электропроводностью.

Доменная граница типа Н-Н характеризуется высокой электропроводностью по сравнению с прилегающими монодоменными областями. ЗДС типа Н-Н проявляют значительную проводимость при приложении положительного напряжения, а ЗДС Т-Т являются изолирующими и не проводят ток выше порога детектирования использованного АСМ, рисунок, рисунок 7. Ток на ЗДС Н-Н достигает значений 117 нА при сканировании с-AFM с напряжением + 7 В.

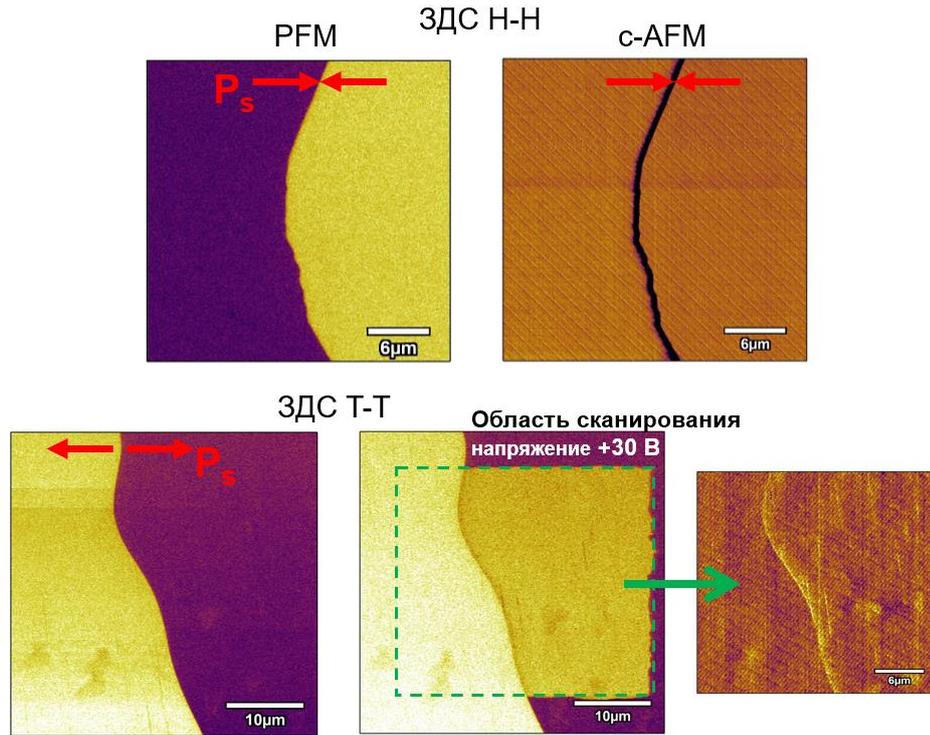


Рисунок 7 – PFM и c-AFM изображения ЗДС типа H-H и T-T в восстановленных кристаллах LN

Ширина проводящего канала увеличивается с увеличением напряжения сканирования, рисунок 8. Для определения ширины области экранирования ЗДС не зависящей от прикладываемого электрического поля полученные профили были аппроксимированы функцией Гаусса. В качестве наиболее точной оценки дебаевской длины была выбрана половина ширины колокола на высоте  $\frac{1}{e}$  от высоты пика Гаусса. Полученная зависимость линейно аппроксимируется в 0 В с пересечением оси ординат в  $90 \pm 10$  нм. Таким образом оценивается величина дебаевской длины  $L_D$  поляронов. Так как  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$ , концентрация свободных носителей в монокристаллической области  $n_0 \approx 1,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Оценить достоверность полученного значения можно при нахождении концентрации носителей заряда в восстановленных кристаллах LN независимыми методами. Концентрацию проводящих поляронов можно оценить из концентрации диссоциированных биполяронов при комнатной температуре. Эта величина сильно зависит от условий восстановительного отжига, так что является оценкой только порядка величины концентрации. При энергии диссоциации 0,27 эВ и  $n_0^{BP} = N_{NbLi} \approx 9,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  концентрация диссоциированных биполяронов  $\approx 2,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . В то же время определение концентрации через электропроводность восстановленных кристаллов  $\sim 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  [55–57] и подвижности  $\sim 5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$  [51] даёт оценку в  $\sim 1,25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Пользуясь моделированием, приведённым в главе 2 определяется профиль подвижности и концентрации носителей заряда, вблизи ЗДС. Из отношения подвижности на ЗДС к

подвижности вдали от ЗДС  $\frac{\mu_0}{\mu_s}$  и уравнения (1) и (2) возможно выразить отношение  $\frac{n_0}{n_s}$ , зная  $n_0$  находим концентрацию носителей заряда экранирующих связанные заряды ЗДС  $n_s \approx 3,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Таким образом согласно уравнению (1) по точкам вблизи ЗДС, в которых экспериментально был измерен ток, построен профиль концентрации носителей заряда, рисунок 8.

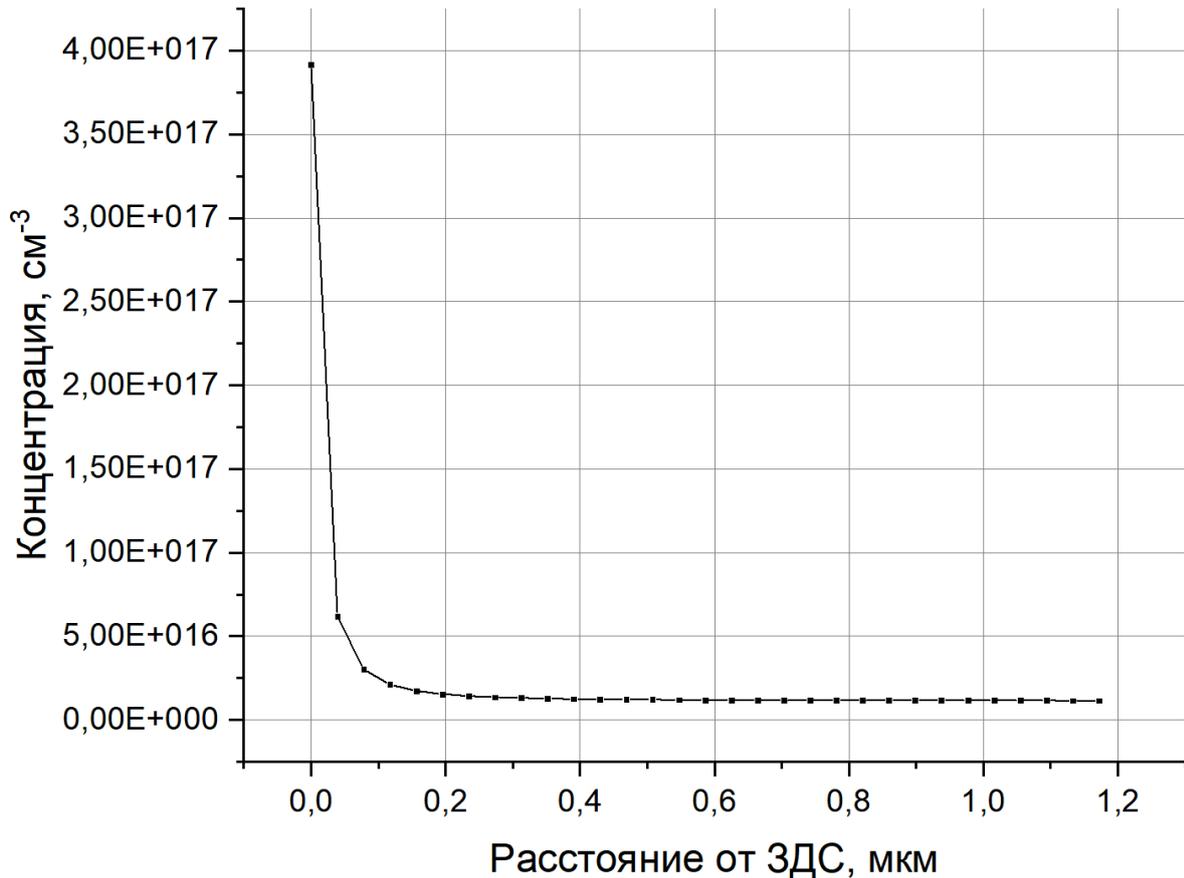


Рисунок 8 – Зависимость концентрации носителей заряда при удалении от ЗДС

Построены температурные зависимости тока в ЗДС и в монодоменной области в кристаллах LN, модифицированных восстановительным отжигом, рисунок 9. Для оценки проводимости в точке контакта иглы АСМ с ЗДС типа Н-Н была использована модель, приведённая в главе 2, уравнение 2. Вторым электродом являлся сплошной слой хрома, напылённый на нижнюю поверхность кристалла. Предположительно хром формирует омический контакт к ниобату лития [58, 59]. Кроме того, предполагается, что нигде в электрической цепи нет токов электрохимической природы.

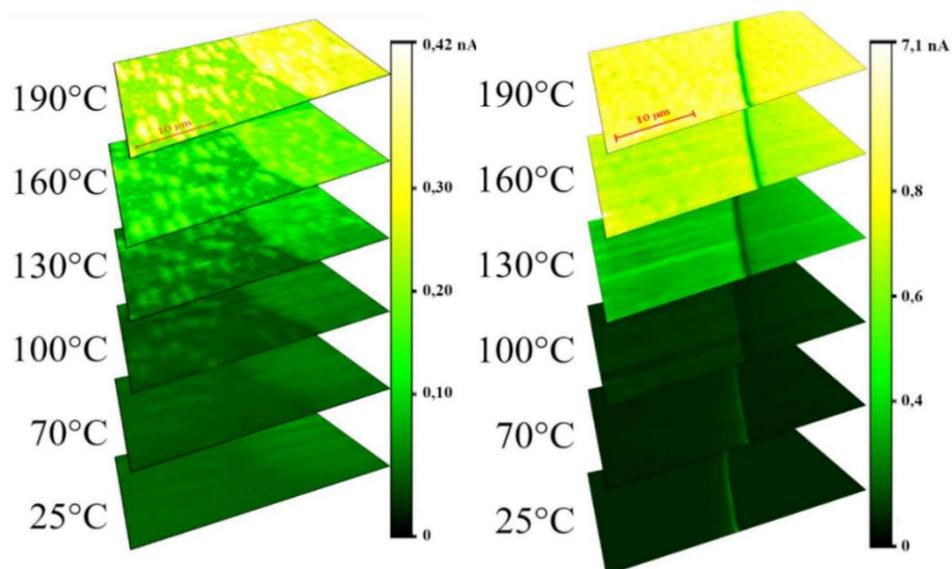


Рисунок 9 – Токовые изображения ЗДС типа Т-Т (а), и Н-Н (б) в восстановленных кристаллах LN при нагреве до 190 °С

Для определения энергии активации электропроводности были построены температурные зависимости тока  $I(V)$  и определена энергия активации в ЗДС Н-Н  $0,79 \pm 0,06$  эВ и  $0,64 \pm 0,04$  эВ в монодоменной области, рисунок 10.

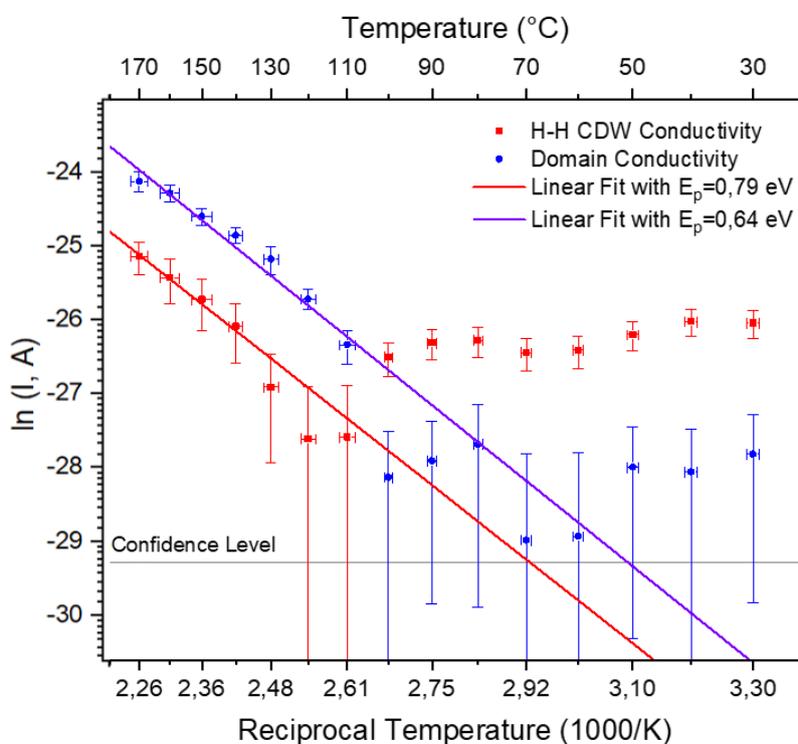


Рисунок 10 – Температурная зависимость электропроводности в восстановленном кристалле LN с ЗДС Н-Н

Были получены и проанализированы ВАХ непосредственно на ЗДС и в монодоменных областях восстановленного бидоменного кристалла LN. Поскольку регистрация ВАХ инициирует рост домена с появлением новых ЗДС, сигналы различной полярности прикладывались к отдельным точкам поверхности. На рисунке 11 (а–г) показаны сканы PFM, записанные вблизи ЗДС в образцах Н-Н и Т-Т до и после измерения ВАХ пилообразным сигналом от 0 до  $\pm 200$  В. При отрицательном напряжении тока в ЗДС Н-Н и Т-Т (точки, обозначенные цифрой 2) практически не различаются от токов в монодоменных областях (точки 1, 3, 4, 6). После некоторого порогового напряжения (от -40 В до -70 В) электрического поля становится достаточно, чтобы вызвать движение ионов. Ток в ЗДС Н-Н при положительной полярности напряжения (точка 4 на рисунке 11 (б), (в)) почти на порядок выше, чем в соседних доменах, что подтверждает проводящее состояние границы. Доменная стенка Т-Т предсказуемо непроводящая (точка 4 на рисунке 11 (г), (е)) и не демонстрировала значительного отличия электропроводности ЗДС от монодоменной.

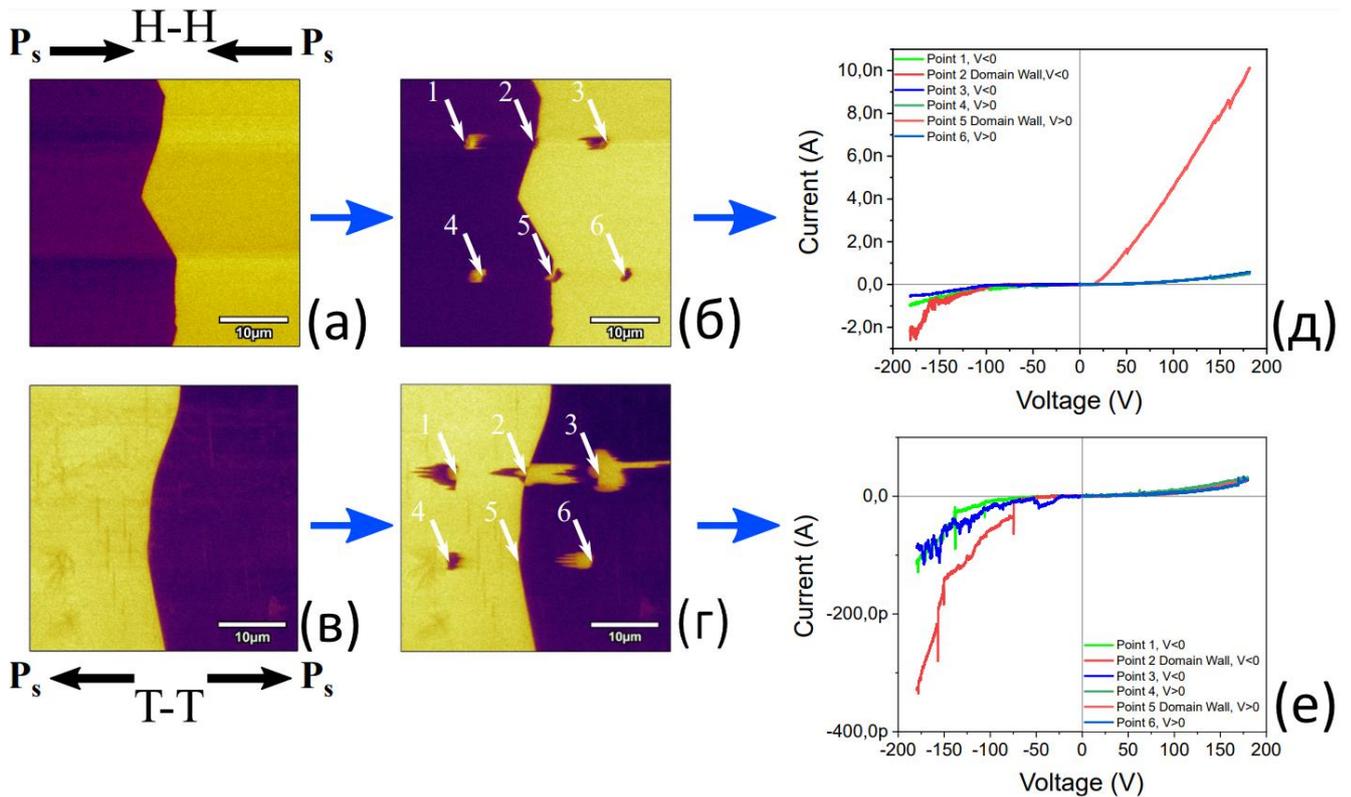


Рисунок 11 – PFM сканы (а) – (д) восстановленного LN с ЗДС типа Н-Н (а), (б) и Т-Т (в), (г) ЗДС до (а), (в) и после (б), (г) регистрации ВАХ с пилообразной формой сигнала. ВАХ, измеренные вблизи ЗДС Н-Н и Т-Т соответственно (д) и (е). Стрелками указаны точки приложения напряжения, отрицательный сигнал напряжения подавался на кантилевер в точках 1 – 3, положительный – в точках 4 – 6

Установлено, что характер зависимости электропроводности от напряжения в восстановленных кристаллах LN при повышенных электрических полях обусловлен механизмом SCLC, при котором доминирующими носителями заряда являются поляроны, образующие пространственный заряд в области контакта зонда с поверхностью. Наличие такого пространственного заряда затрудняет электропроводность. Ток в таком случае определяется подвижностью носителей заряда [60]. Наклон графика ВАХ в логарифмических координатах соответствует степени  $n$  и равен 2 и выше в случае SCLC, исходя из модели приведённой в главе 2, уравнение 2, рисунок 12

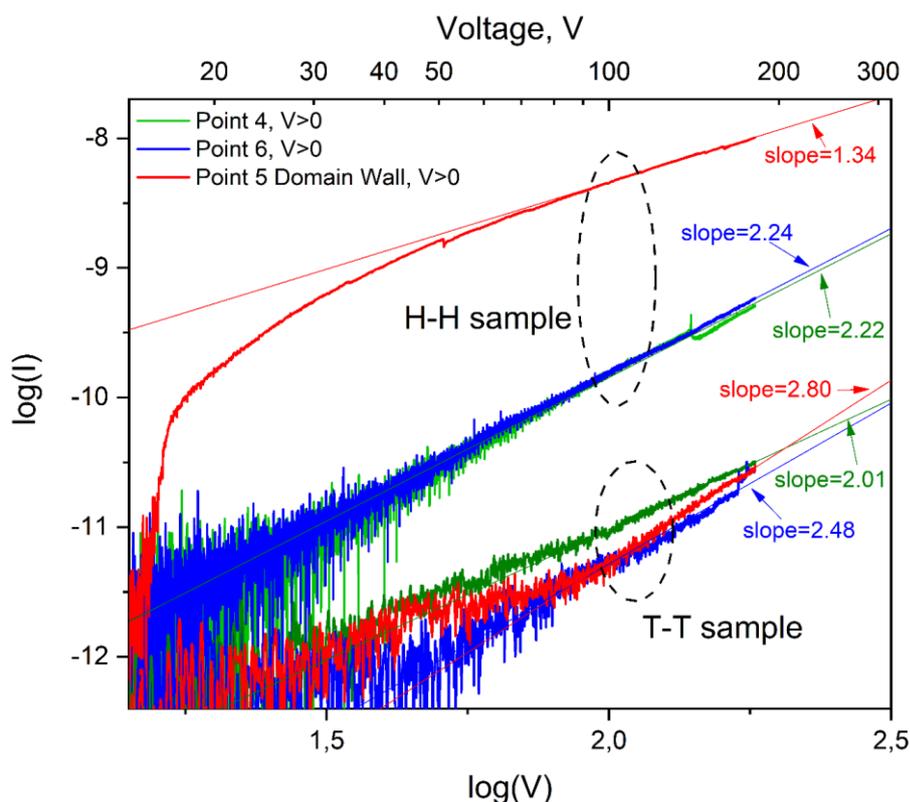


Рисунок 12 – Зависимости  $\log(I)$  от  $\log(V)$  для образцов с ЗДС Н-Н и Т-Т, измеренные в точках положительного напряжения 4–6. Массивы точек для линий линейной регрессии выбирались из экспериментальных данных таким образом, чтобы аппроксимировать графики с критерием  $R^2 = 0,98$

Установлено, что кривые, измеренные в точках 4 и 6, линейризуются, начиная с  $\approx 30$  В для образца Н-Н и от  $\approx 50$  В для образца Т-Т, наклон графиков соответствует механизму проводимости SCLC, что объясняется предложенной в работе моделью. Данные, полученные в ЗДС Н-Н (точка 5), демонстрируют, что электропроводность при напряжениях выше 30 В явно не соответствует механизму SCLC. Кривая линейризуются от  $\approx 80$  В с наклоном 1,34. По спрямлению графика  $\ln(\sigma)=f(1/V)$  в полулогарифмических координатах было установлено, что при напряжении более 27 В наблюдается изменение механизма проводимости ЗДС типа Н-Н,

рисунок 13. Изменение механизма проводимости объясняется уменьшением высоты потенциального барьера  $E_{FF}$  перемещения свободных поляронов вблизи ЗДС.

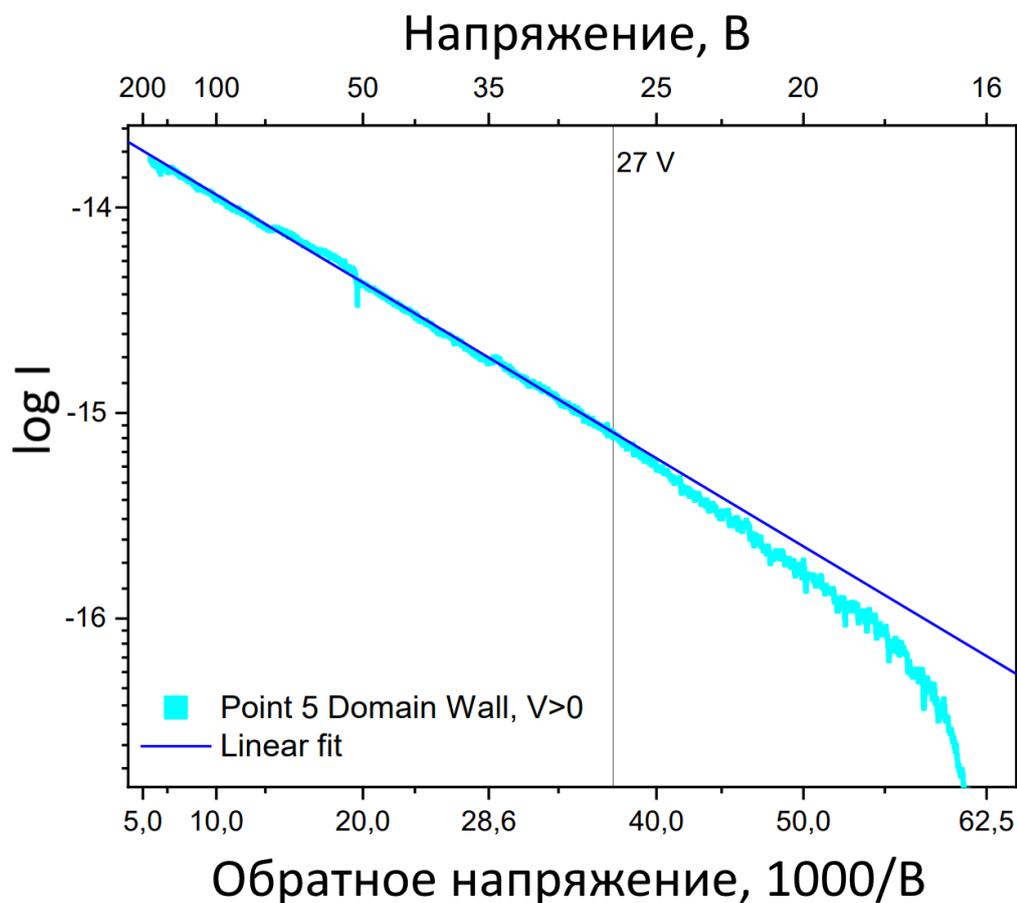


Рисунок 13 – Полулогарифмический график зависимости проводимости от обратного положительного напряжения для образцов с ЗДС Н-Н

Обнаружено, что электропроводностью доменных стенок в восстановленном  $\text{LiNbO}_3$  можно управлять с помощью внешнего электрического напряжения. В случае превышения порогового напряжения переключения измерение ВАХ изменяет не только локальную доменную структуру, но и проводящее состояние кристалла. Для исследования свойств резистивного переключения сегнетоэлектрических восстановленных кристаллов LN со сформированными ЗДС, были использованы одиночные прямоугольные 20-секундные импульсы + 120 В и - 120 В, для переключения состояния электропроводности. Для регистрации ВАХ использовался биполярный треугольный сигнал, величиной  $\pm 20$  В по 20 циклов. Затем измеренные данные были усреднены, чтобы исключить влияние дрейфа кантилевера по поверхности. На рисунке 14 представлен скан PFM и с-AFM областей поверхности образца, а также ВАХ, измеренные после приложения последовательностей положительных и отрицательных переключающих импульсов напряжения.

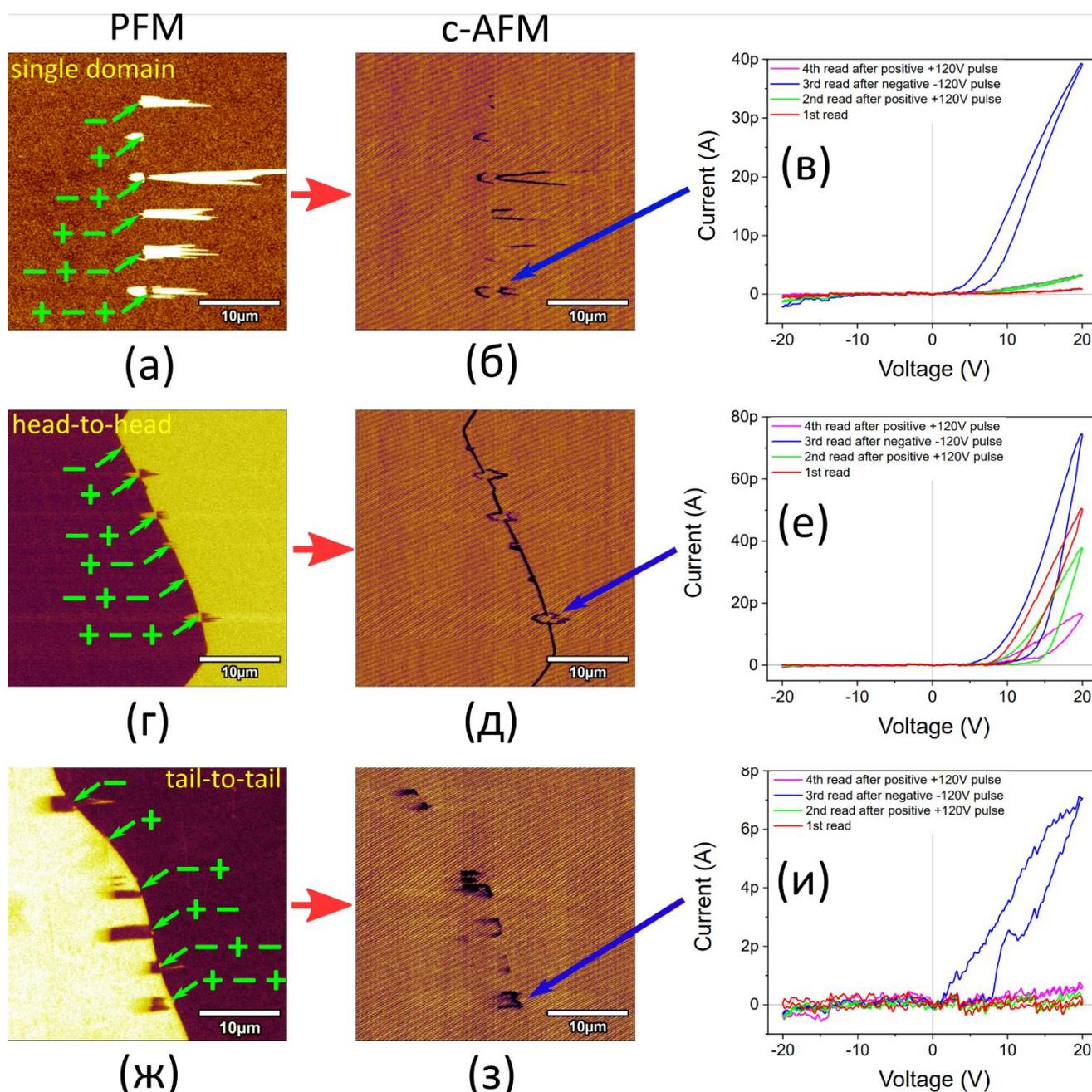


Рисунок 14 – Корреляция между доменной структурой и электрофизическими свойствами ЗДС, сформированных в монодоменной области образца (а) – (в), на ЗДС типа Н-Н (г) – (е) и Т-Т (ж) – (з). Зеленым цветом обозначены последовательности переключающих импульсов. ВАХ (б), (е) и (и) были зарегистрированы до, между и после приложения переключающих импульсов «+ - +» в точках, обозначенных синими стрелками

Результаты, полученные путем переключения локальных доменов в монодоменной области (рисунок 14 (а – в)), показывают, что, хотя импульс отрицательного напряжения предсказуемо стирает небольшой домен, индуцированный предварительным положительным импульсом такой же величины, в обратной последовательности положительный импульс почти не влияет на морфологию длинных доменов, индуцированных приложением отрицательного

импульса. Была обнаружена повышенная проводимость доменных стенок Н-Н, которые почти параллельны  $P_s$  ( $\alpha \approx 0^\circ$ ). Предположительно увеличение электропроводности на доменных стенках Н-Н (не важно, полностью заряженных или близких к нейтральным) скорее связано с локальным изменением энергетического барьера между зондом и поверхностью образца, чем с увеличением электропроводности самой доменной стенки. Последовательности сигналов переключения и регистрации ВАХ, применяемые к протяжённой, сквозной ЗДС, вызывают инверсию, если последний применяемый импульс имеет положительную полярность, рисунок 14 (г – е). Первичная регистрация ВАХ показывает высокую проводимость ЗДС типа Н-Н. После подачи положительного импульса локально формируется изолирующая ЗДС типа Т-Т, что приводит к уменьшению тока через образец. Поскольку отрицательный импульс может стереть предварительно поляризованную локальную ЗДС Т-Т, ток возрастает до уровня, выше начального. Этот рост связан с локальным увеличением длины ЗДС. Поскольку носители заряда собираются на острие с некоторой конечной площади вблизи стенки, локальное увеличение длины ЗДС приводит к увеличению тока через образец. Приложение положительного импульса после настройки низкопроводящего состояния ЗДС образуют области типа Т-Т на границе, таким образом, ВАХ демонстрирует наименьшую величину электропроводности. Протяжённые, сквозные ЗДС типа Т-Т вели себя аналогично однодоменным областям. Приложенный положительный импульс не изменял доменную структуру и ток через образец, рисунок 14 (ж – з).

Было обнаружено, что после выдержки, порядка нескольких месяцев электропроводность ЗДС уменьшается. Для более детального исследования временной стабильности электрофизических свойств были использованы наиболее проводящие ЗДС типа Н-Н в восстановленном бидоменных кристаллах LN. Были получены ВАХ в нескольких точках ЗДС, а также с-AFM изображения участка кристалла с ЗДС непосредственно после восстановительного отжига, и после длительной выдержки в течение 91 суток. Для определения влияния атмосферы во время выдержки исследуемый образец был разделён на две половины, одна половина образца была помещена в н-гексан, а вторая оставлена на воздухе. Гексан является неполярным апротонным растворителем, изолирующим ЗДС восстановленного кристалла от окисления кислородом из воздуха и предположительно не экранирующим поле ЗДС. После выдержки были проведены повторно аналогичные описанным выше измерения ВАХ и с-AFM.

Изображения с-AFM с напряжением на зонде +7 В, снятые до выдержки, позволяют визуализировать ЗДС. Однако после выдержки ток, протекающий через ЗДС при приложении +7 В, ниже предела чувствительности АСМ. Визуализация ЗДС на токовых сканах в образцах, выдержанных на воздухе и в н-гексане, возможна только при увеличении напряжения сканирования до +10 В. Сравнение ВАХ до и после длительной выдержки демонстрирует эффект деградации электропроводности ЗДС после выдержки, рисунок 15. Значения тока,

регистрируемого при измерении ВАХ (напряжение + 20 В) почти на порядок меньше после выдержки. При этом не было обнаружено значимой разницы между ВАХ и изображениями с-AFM образцов, выдержанных на воздухе и в н-гексане.

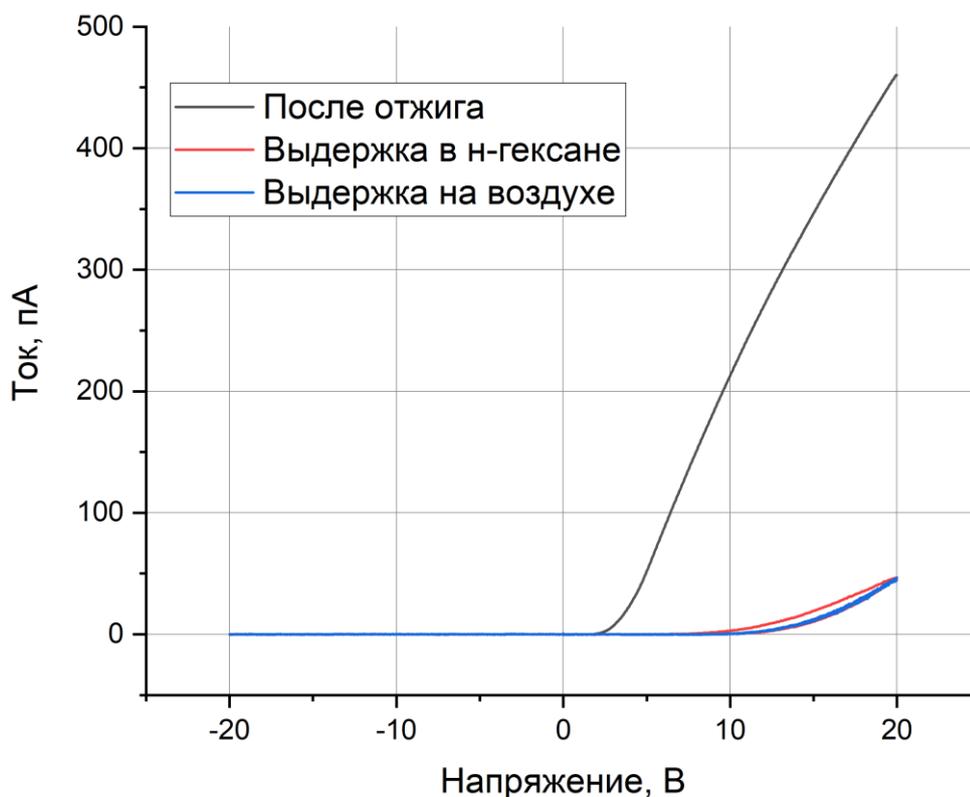


Рисунок 15 – Сравнение ВАХ бидоменных восстановленных кристаллов LN сразу после восстановления и после выдержки на воздухе и в н-гексане

Было установлено, что эффект деградации электропроводности является объёмным. Так как после скалывания в кристаллах методом с-AFM были получены значения тока, схожие со значениями на поверхности до скалывания при одинаковых параметрах сканирования. Вместе с тем кристаллы, сколотые непосредственно после восстановительного отжига, обладают высокой электропроводностью ЗДС.

Быстрый нагрев до 700 °С с минутной выдержкой при этой температуре в атмосфере азота в печи светового отжига полностью возвращает электропроводность до исходного значения. При такой термообработке длительные диффузионные процессы восстановления не успевают произойти, в то время как биполярны полностью диссоциируют на свободные и связанные поляроны.

Явление деградации электропроводности на ЗДС типа Н-Н можно объяснить следующим образом. Свободные электроны зоны проводимости захватываются дефектом  $Nb_{Li}$  и структурным ионом  $Nb_{Nb}$ , каждый из которых образует полярон малого радиуса. Со временем

локализованные на соседних узлах решетки (вдоль полярной оси) поляроны  $Nb_{Li}^{3\bullet}$  и  $Nb'_{Nb}$  формируют устойчивую связанную пару – биполярон малого радиуса  $[Nb_{Li}^{4\bullet} - Nb_{Nb}]^{2'}$  [61–65]. Поляроны, экранирующие поле ЗДС переходя в состояние биполяронов перестают участвовать в электропроводности. Этот процесс при комнатной температуре происходит в течение большого промежутка времени. Следует отметить, что равновесное состояние поляронов в ниобате лития соответствует преимущественному их существованию в виде биполяронов, т. к. такому состоянию соответствует минимум энергии.

### Заключение

В работе проведены комплексные исследования электрофизических свойств ЗДС с углом наклона, близким к  $90^\circ$  относительно оптической оси, в химически восстановленных бидоменных кристаллах LN.

Изучен эффект локальной переполаризации сегнетоэлектрических доменов с помощью приложения электрического потенциала к кантилеверу АСМ вблизи ЗДС типа Н-Н и Т-Т в химически восстановленных и невосстановленных кристаллах, проведено сравнение с процессами переключения в монодоменной области. Обнаружено, что ЗДС типа Н-Н экранирует электрическое поле, индуцирующее переполаризацию, и препятствует росту доменов с противоположной стороны от ЗДС.

Обнаружено возникновение при восстановительном отжиге протяженного углубления, совпадающего с линией заряженной доменной стенки в бидоменных монокристаллах LN.

Исследована проводимость бидоменных восстановленных кристаллов LN в непосредственной близости от ЗДС типов Н-Н и Т-Т. Установлено, что ЗДС типа Н-Н имеют повышенную электропроводность по сравнению с монодоменной областью при приложении положительного напряжения к зонду АСМ, а ток через ЗДС типа Т-Т не отличается от тока монодоменной области.

Концентрации носителей заряда, экранирующих поле заряженной доменной стенки, могут быть рассчитаны с применением предложенной модели; для образцов восстановленного бидоменного  $LiNbO_3$ , исследованных в работе, значение концентрации поляронов на заряженной доменной стенке типа «голова-к-голове» превышает значение концентрации в монодоменной области в 30 раз и составляет  $\approx 3,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

В восстановленных монокристаллах LN повышение концентрации носителей заряда под действием высокой напряжённости электрического поля зонда АСМ приводит к реализации

механизма проводимости током, ограниченным пространственным зарядом. В монодоменной области и ЗДС типа Т-Т ток пропорционален квадрату напряжения, что объясняется предложенной в работе моделью. При напряжении более 30 В наблюдается изменение механизма проводимости ЗДС типа Н-Н. Зависимость тока от напряжения в этом случае спрямляется в координатах  $\ln(I) \sim (1/V)$ . Изменение механизма проводимости объясняется уменьшением высоты потенциального барьера  $E_{FF}$  перемещения свободных поляронов вблизи ЗДС.

Экспериментально показано, что с увеличением температуры электропроводность вблизи ЗДС типа Н-Н уменьшается по сравнению с монодоменной областью. Для ЗДС типа Н-Н энергия активации дрейфовой подвижности поляронов составляет  $\approx 0,79 \pm 0,06$  эВ. Энергия активации дрейфовой подвижности поляронов в монодоменной области составляет  $\approx 0,64 \pm 0,04$  эВ. Согласно предложенной модели подвижность и, как следствие, проводимость определяется наименьшим коэффициентом диффузии, соответствующим дрейфу связанных поляронов.

Показано, что заряженные доменные стенки типа «голова-к-голове» проявляют эффект резистивного переключения, заключающийся в значительном уменьшении тока, протекающего через границу после приложения положительного импульса напряжения. В случае превышения порогового напряжения переключения при измерении ВАХ происходит не только изменение локальной доменной структуры, но и проводящего состояния кристалла.

Обнаружен эффект деградации проводимости ЗДС типа Н-Н. Электрофизические свойства бидоменных кристаллов LN, прошедших восстановительный отжиг, не стабильны во времени, и значение электропроводности на порядок деградирует после длительной (три месяца) выдержки. Установлено, что этот эффект является объёмным и не связан с влиянием окружающей атмосферы на поверхность. Деградацию электропроводности можно объяснить формированием в области стенки связанных биполяронов, не участвующих в проводимости. Этот процесс при комнатной температуре происходит достаточно медленно. Электропроводность ЗДС может быть увеличена до исходного значения при быстром нагреве кристалла до температуры  $\sim 700$  °С, соответствующей полной диссоциации биполяронов.

Полученные результаты имеют фундаментальное и технологическое значение для создания устройств, использующих свойства ЗДС и находящихся на стыке оптики, электроники и механики.

**Цитируемая литература**

1. Bykov A.S., Grigoryan S.G., Zhukov R.N., et al. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // Russ. Microelectron. Pleiades Publishing, – 2014. – Vol. 43. – № 8. – P. 536–542. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>.
2. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I. V., et al. An electromechanical x-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal // Instruments Exp. Tech. – 2016. – Vol. 59. – № 5. – P. 728–732. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>.
3. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., et al. LiNbO<sub>3</sub>-based bimorph piezoactuator for fast X-Ray experiments: Resonant mode // Sensors Actuators, A Phys. – 2019. – Vol. 293. – P. 48–55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>.
4. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., et al. LiNbO<sub>3</sub> -based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes // Sensors Actuators, A Phys. – 2019. – Vol. 291. – P. 68–74. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>.
5. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using linbo<sub>3</sub> plates with a ferroelectric inversion layer // Ferroelectrics. – 1989. – Vol. 93. – № 1. – P. 211–216. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>.
6. Nakamura K. Antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – № S1. – P. 9–13. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAPS.31S1.9>.
7. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using linbo<sub>3</sub> plates with an inversion layer // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 32. – № 5S. – P. 2415–2417. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2415>.
8. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., et al. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal // Sensors (Switzerland). Multidisciplinary Digital Publishing Institute, – 2019. – Vol. 19. – № 3. – P. 614. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19030614>.
9. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., et al. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier B.V., – 2019. – Vol. 486. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>.
10. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Low-Frequency Vibration Energy Harvesting with Bidomain LiNbO<sub>3</sub> Single Crystals // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., – 2019. – Vol. 66. – № 9. – P. 1480–1487.

- DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2019.2908396>.
11. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., et al. Dual Vibration and Magnetic Energy Harvesting With Bidomain LiNbO<sub>3</sub>-Based Composite // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2020. – Vol. 67. – № 6. – P. 1219–1229. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2020.2967842>.
  12. Werner C.S., Herr S.J., Buse K., et al. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – № 1. – P. 9862. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09703-2>.
  13. Vasudevan R.K., Wu W., Guest J.R., et al. Domain Wall Conduction and Polarization-Mediated Transport in Ferroelectrics // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – № 20. – P. 2592–2616. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201300085>.
  14. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. American Physical Society*, – 2011. – Vol. 83. – № 18. – P. 184104. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>.
  15. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Ilina T.S., et al. Conductivity and memristive behavior of completely charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – Vol. 9. – № 43. – P. 15591–15607. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>.
  16. Jiang A.Q., Geng W.P., Lv P., et al. Ferroelectric domain wall memory with embedded selector realized in LiNbO<sub>3</sub> single crystals integrated on Si wafers // *Nat. Mater.* – 2020. – Vol. 19. – № 11. – P. 1188–1194. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0702-z>.
  17. Wang C., Jiang J., Chai X., et al. Energy-Efficient Ferroelectric Domain Wall Memory with Controlled Domain Switching Dynamics // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. – Vol. 12. – № 40. – P. 44998–45004. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13534>.
  18. Qian Y., Zhang Z., Liu Y., et al. Graphical Direct-Writing of Macroscale Domain Structures with Nanoscale Spatial Resolution in Non-Polar-Cut Lithium Niobate on Insulators. – 2022.
  19. Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive Circuits for Edge Computing: A Review // *IEEE Trans. Neural Networks Learn. Syst.* – 2020. – Vol. 31. – № 1. – P. 4–23. DOI: <https://doi.org/10.1109/TNNLS.2019.2899262>.
  20. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., et al. Low-Voltage Domain-Wall LiNbO<sub>3</sub> Memristors // *Nano Lett.* – 2020. – Vol. 20. – № 8. – P. 5873–5878. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>.
  21. McConville J.P. V., Lu H., Wang B., et al. Ferroelectric Domain Wall Memristor // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 30. – № 28. – P. 2000109. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202000109>.
  22. Jiang J., Wang C., Chai X., et al. Surface-Bound Domain Penetration and Large Wall Current // *Adv. Electron. Mater.* – 2021. – Vol. 7. – № 3. – P. 2000720. DOI:

- <https://doi.org/10.1002/aelm.202000720>.
23. Maksymovych P., Seidel J., Chu Y.H., et al. Dynamic Conductivity of Ferroelectric Domain Walls in BiFeO<sub>3</sub> // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – № 5. – P. 1906–1912. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl104363x>.
  24. Ohnishi N. An Etching Study on a Heat-Induced Layer at the Positive-Domain Surface of LiNbO<sub>3</sub> // *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 1977. – Vol. 16. – № 6. – P. 1069–1070. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.16.1069>.
  25. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial Domain Inversion in LiNbO<sub>3</sub> Plates and its Applications to Piezoelectric Devices // *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium. IEEE*, – 1986. – P. 719–722. DOI: <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1986.198828>.
  26. Kislyuk A.M., Ilna T.S., Kubasov I. V., et al. Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy // *Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Mater. Elektron. Tekhniki = Mater. Electron. Eng.* – 2019. – Vol. 22. – № 1. – P. 5–17. DOI: <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>.
  27. Alikin D.O., Ievlev A. V., Turygin A.P., et al. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – № 18. – P. 182902. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4919872>.
  28. Schultheiß J., Rojac T., Meier D. Unveiling Alternating Current Electronic Properties at Ferroelectric Domain Walls // *Adv. Electron. Mater.* – 2021. – P. 2100996. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.202100996>.
  29. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Svechnikov G.S., et al. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* – 2011. – Vol. 83. – № 23. – P. 235313. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235313>.
  30. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., et al. Resistor Network Modeling of Conductive Domain Walls in Lithium Niobate // *Adv. Electron. Mater.* – 2018. – Vol. 4. – № 1. – P. 1700242. DOI: <https://doi.org/10.1002/aelm.201700242>.
  31. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – Vol. 22. – № 18. – P. 3936–3944. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>.
  32. Morozovska A.N. Domain Wall Conduction in Ferroelectrics // *Ferroelectrics.* – 2012. – Vol. 438. – № 1. – P. 3–19. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.744258>.
  33. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., et al. Electrical Tunability of Domain Wall Conductivity in LiNbO<sub>3</sub> Thin Films // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – № 48. – P. 1902890. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902890>.
  34. Ievlev A. V., Alikin D.O., Morozovska A.N., et al. Symmetry breaking and electrical frustration

- during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – № 1. – P. 769–777. DOI: <https://doi.org/10.1021/nm506268g>.
35. Turygin A.P., Alikin D.O., Kosobokov M.S., et al. Self-Organized Formation of Quasi-Regular Ferroelectric Nanodomain Structure on the Nonpolar Cuts by Grounded SPM Tip // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 42. – P. 36211–36217. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>.
  36. Ievlev A. V., Morozovska A.N., Shur V.Y., et al. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. – 2015. – Vol. 91. – № 21. – P. 214109. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>.
  37. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Bidomain Ferroelectric Crystals: Properties and Prospects of Application // Russ. Microelectron. – 2021. – Vol. 50. – № 8. – P. 571–616. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>.
  38. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing Effect on Domain-Structure of Lithium Meta-Niobate Single-Crystals // Sov. Phys. Solid State. – 1974. – Vol. 16. – P. 354.
  39. Kubasov I. V., Timshina M.S., Kiselev D.A., et al. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // Crystallogr. Reports. Pleiades Publishing, – 2015. – Vol. 60. – № 5. – P. 700–705. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>.
  40. Kubasov I. V., Kislyuk A.M., Bykov A.S., et al. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // Crystallogr. Reports. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, – 2016. – Vol. 61. – № 2. – P. 258–262. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>.
  41. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO<sub>3</sub> crystals // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62. – № 23. – P. 2902–2904. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.109191>.
  42. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 172. – № 1. – P. 7–18. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>.
  43. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 50. – № 20. – P. 1413–1414. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.97838>.
  44. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO<sub>3</sub> // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1990. – Vol. 56. – № 16. – P. 1535–1536. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.103213>.
  45. Tasson M., Legal H., Peuzin J.C., et al. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie // Phys. Status Solidi. – 1975. – Vol.

31. – № 2. – P. 729–737. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>.
46. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., et al. Ferroelectric domain structures in LiNbO<sub>3</sub> single-crystal fibers // *J. Cryst. Growth*. – 1986. – Vol. 78. – № 1. – P. 135–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5).
47. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending Vibrator Consisting of a LiNbO<sub>3</sub> Plate with a Ferroelectric Inversion Layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1987. – Vol. 26. – № S2. – P. 198. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>.
48. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I. V., et al. Degradation of the electrical conductivity of charged domain walls in reduced lithium niobate crystals // *Mod. Electron. Mater.* – 2022. – Vol. 8. – № 1. – P. 15–22. DOI: <https://doi.org/10.3897/j.moem.8.1.85251>.
49. *Scanning Probe Microscopy in Industrial Applications* / ed. Yablon D.G. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, – 2013. 347 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781118723111>.
50. Starkov A., Starkov I. Theoretical model of SPM-tip electrostatic field accounting for dead layer and domain wall // *Proceedings of ISAF-ECAPD-PFM 2012*. IEEE, – 2012. – P. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1109/ISAF.2012.6297837>.
51. Nagels P. Experimental Hall Effect Data for a Small-Polaron Semiconductor // *The Hall Effect and Its Applications*. Boston, MA, MA: Springer US, – 1980. – P. 253–280. DOI: [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1367-1\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-1367-1_8).
52. Morozovska A.N., Ievlev A. V., Obukhovskii V. V., et al. Self-consistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics // *Phys. Rev. B*. – 2016. – Vol. 93. – № 16. – P. 165439. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.165439>.
53. Pawlik A.S., Kämpfe T., Haußmann A., et al. Polarization driven conductance variations at charged ferroelectric domain walls // *Nanoscale*. Royal Society of Chemistry, – 2017. – Vol. 9. – № 30. – P. 10933–10939. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7nr00217c>.
54. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., et al. Impact of annealing and evaporation of LiNbO<sub>3</sub> crystals on their surface composition // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 32. – № 1. – P. 9–15. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/1/003>.
55. Bordui P.F., Jundt D.H., Standifer E.M., et al. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance // *J. Appl. Phys.* American Institute of Physics, – 1999. – Vol. 85. – № 7. – P. 3766–3769. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.369775>.
56. Dhar A., Singh N., Singh R.K., et al. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals // *J. Phys. Chem. Solids*. – 2013. – Vol. 74. – № 1. – P. 146–151. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.08.011>.
57. Josch W., Munser R., Ruppel W., et al. The photovoltaic effect and the charge transport in

- linbo3 // *Ferroelectrics*. – 1978. – Vol. 21. – № 1. – P. 623–625. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150197808237347>.
58. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family // *Ferroelectrics*. – 2016. – Vol. 496. – № 1. – P. 102–109. DOI: <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>.
59. Shportenko A.S., Kislyuk A.M., Turutin A. V., et al. Effect of contact phenomena on the electrical conductivity of reduced lithium niobate // *Mod. Electron. Mater.* – 2021. – Vol. 7. – № 4. – P. 167–175. DOI: <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.4.78569>.
60. Geurst J.A. Theory of Space-Charge-Limited Currents in Thin Semiconductor Layers // *Phys. Status Solidi*. – 1966. – Vol. 15. – № 1. – P. 107–118. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150108>.
61. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., et al. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO<sub>3</sub> // *J. Phys. Condens. Matter*. – 2009. – Vol. 21. – № 12. – P. 123201. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>.
62. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO<sub>3</sub>—I. experimental aspects // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1991. – Vol. 52. – № 1. – P. 185–200. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7).
63. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., et al. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO<sub>3</sub>: thermal and optical excitation // *J. Phys. Condens. Matter*. – 1989. – Vol. 1. – № 36. – P. 6453–6462. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/36/013>.
64. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids*. – 1990. – Vol. 51. – № 5. – P. 407–415. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90175-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90175-F).
65. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO<sub>3</sub> // *J. Phys. C Solid State Phys.* – 1986. – Vol. 19. – № 19. – P. 3649–3658. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019>.