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

На правах рукописи

Кислюк Александр Михайлович

Электрофизические свойства заряженных доменных стенок в восстановленном ниобате лития

Шифр и наименование научной специальности
1.3.8 Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2023

Оглавление

Введение 3
Глава 1. Аналитический обзор литературы 10
1.1 Основные физические свойства кристаллов ниобата лития 10
1.2 Восстановительный отжиг 17
1.3 Доменные стенки 20
1.4 Электрофизические свойства LN 23
1.4.1 Теория поляронов малого радиуса 25
1.4.2 Электропроводность конгруэнтных кристаллов 32
1.4.3 Электропроводность ЗДС 40
1.5 Методы формирования доменной структуры в ниобате лития 45
Глава 2. Методическая часть 48
2.1 Подготовка образцов 48
2.1.1 Формирование бидоменной структуры 48
2.1.2 Отжиг в атмосфере азота 50
2.2 Методы исследования 50
2.2.1 Силовая микроскопия пьезоотклика 50
2.2.2 Кельвин-зондовая силовая микроскопия 51
2.2.3 Токовая атомно-силовая микроскопия 51
2.3 Методы обработки результатов 52
2.4 Моделирование концентрации носителей заряда в области ЗДС 58
2.5 Модель аналитического выражения ВАХ 60
2.6 Моделирование подвижности носителей заряда, в том числе в области ЗДС 62
Глава 3. Результаты и их обсуждение 67
3.1 Исследование поверхности после восстановительного отжига 67
3.2 Доменообразование под действием электрического поля 70
3.3 Исследование ЗДС методом c-AFM 78
3.4 Температурная зависимость электропроводности 84
3.5 Вольт-амперные характеристики 86
3.6 Резистивное переключение 90
3.7 Деградация электропроводности 94
Заключение 97
Список сокращений и условных обозначений 99
Список использованных источников 100

Введение

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 ($LiNbO_3$, 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 $LiNbO_3$ 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 $LiNbO_3$;

– измерение вольт-амперных характеристик и температурной зависимости электропроводности заряженных доменных стенок типов «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» в бидоменных монокристаллах $LiNbO_3$, подвергнутых восстановительному отжигу;

– определение механизмов электропроводности в восстановленных бидоменных монокристаллах $LiNbO_3$ в монодоменной области и в заряженных доменных стенках;

– исследование эффекта резистивного переключения в восстановленных кристаллах $LiNbO_3$;

– изучение эффекта обратимой деградации электропроводности заряженных доменных стенок в восстановленных бидоменных монокристаллах $LiNbO_3$.

Научная новизна работы

1. Впервые проведены комплексные исследования электропроводности и морфологии иглообразных доменов, индуцированных приложением электрического напряжения в бидоменных кристаллах $LiNbO_3$, 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 $LiNbO_3$.

4. Определены механизмы электропроводности бидоменных кристаллов $LiNbO_3$, 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 $LiNbO_3$ можно управлять с помощью внешнего электрического напряжения.

6. Впервые обнаружен эффект деградации электропроводности со временем заряженных доменных стенок в кристаллах восстановленного $LiNbO_3$.

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 $LiNbO_3$, электропроводность заряженных доменных стенок типа «голова-к-голове» в химически восстановленном $LiNbO_3$ 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 H-H и T-T 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 (c-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 $LiNbO_3$ содержат вклады подвижностей свободных и связанных поляронов и зависят от соотношения их концентраций; для напряжений на кантилевере + 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 $LiNbO_3$, 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 $\approx 3{,}8 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$.

4. В восстановленных монокристаллах $LiNbO_3$ 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 $LiNbO_3$ 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.

6. Электропроводность заряженной доменной стенки типа «голова-к-голове» уменьшается со временем (до ≈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 материаловеденья 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

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.

Благодарности

Автор работы благодарен всем своим учителям, которые наставляли его на научном пути. Особую благодарность автор выражает своему научному руководителю М. Д. Малинковичу и научному руководителю кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков Ю. Н. Пархоменко. Автор благодарит за всестороннюю поддержку свою научную команду и, в частности, И. В. Кубасова и А. В. Турутина а также коллег, помогавших с дополнительными исследованиям на сканирующем зондовом микроскопе: Т. С Ильину и Д. А. Киселёва. Автор благодарит Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку в рамках научного проекта Аспиранты № 20-32-90141.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Основные физические свойства кристаллов ниобата лития

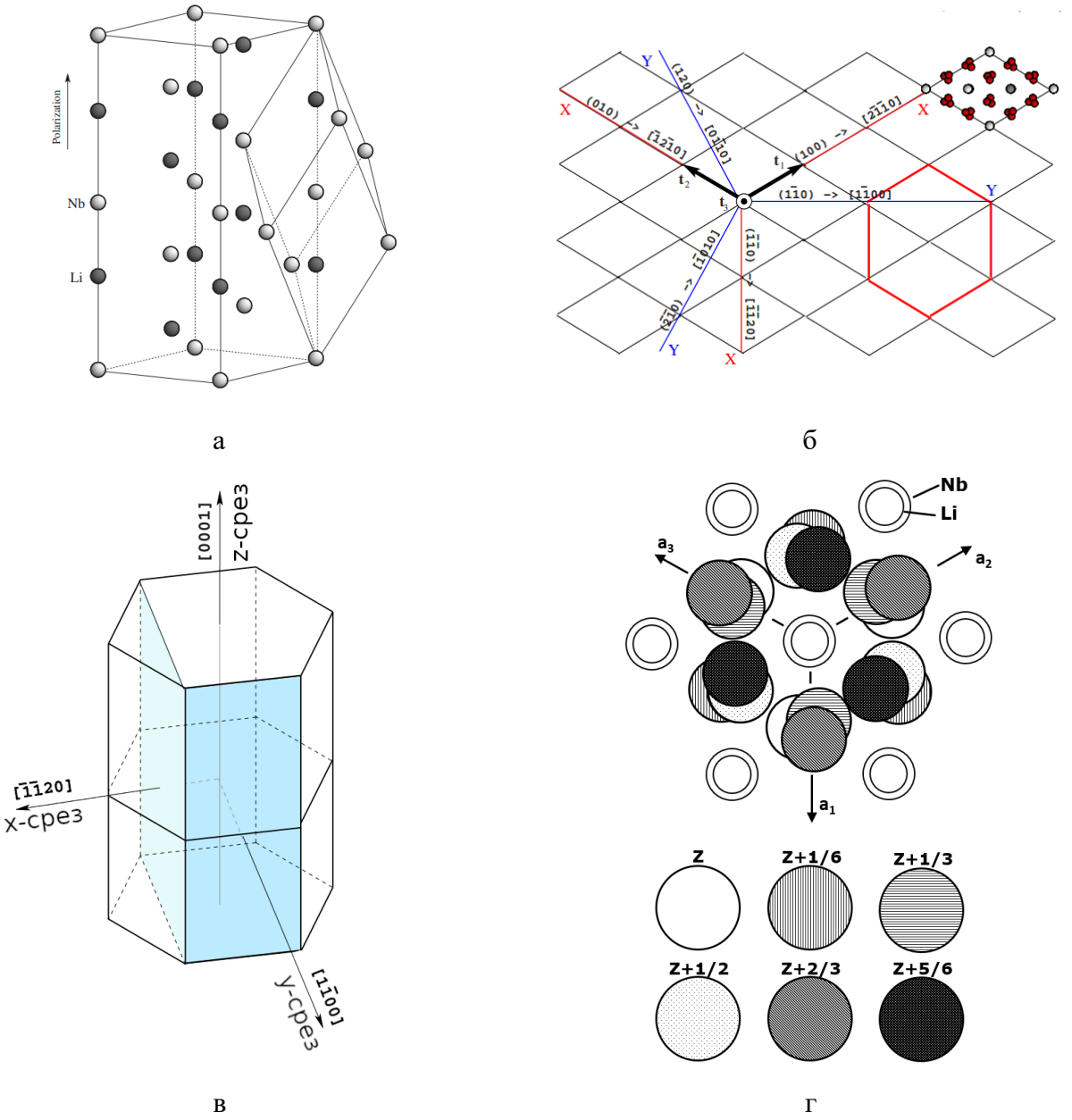
Монокристаллы ниобата лития LN широко применяются в акустике, лазерной оптике и интегральной оптике. Значительный интерес к этому материалу обусловлен уникальным сочетанием свойств: высокой температуры Кюри; стабильной вплоть до температур фазового перехода сегнетоэлектрической доменной структуры; стабильных пьезоэлектрических и оптических характеристик; возможности получения монокристаллов большого объёма с высокой повторяемостью; химической инертности. Физические свойства и структура LN подробно описаны в литературе [29–47].

При комнатной температуре монокристаллический LN относится к нецентросимметричной точечной группе симметрии $3m$ и пространственной группе симметрии $R3c$ [31, 34, 45] (№ 161 в ITC [48]). По кристаллической структуре LN схож с минералом ильменитом ($FeTiO_3$), однако обладает иной последовательностью чередования слоев катионов [47].

Элементарная ячейка кристалла тригональной сингонии может быть описана в ромбоэдрическом представлении или в гексагональном (рисунок 1, а, б), однако для описания кристаллофизических свойств используется прямоугольная декартова система координат.

В настоящей работе оси декартовой системы координат выбраны в соответствии со стандартом IEEE 176-1987 [49], который позволяет однозначно определить оси *X, Y, Z*. Согласно стандарту пьезоэлектрические модули d_{33} и d_{22} должны быть положительными, а оси *X, Y* и *Z* образовывать правостороннюю систему координат. Таким образом, ось *Z* (или ось *c*) направлена вдоль оптической оси кристалла в направлении $[111]$ (по Миллеру) в ромбоэдрическом представлении, или $[0001]$ (по Бравэ) в гексагональном представлении, причём положительное направление оси *Z* определяется направлением вектора спонтанной поляризации $\overrightarrow{P_s}$ сегнетоэлектрика. Ось *X* (или ось *a*) выбирается направленной вдоль одного из трех эквивалентных векторов трансляции гексагональной ячейки (направление $[1\bar{1}0]$ (по Миллеру) в ромбоэдрическом представлении или $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (по Бравэ) в гексагональном представлении соответственно). Ось *Y* была выбирается перпендикулярной осям *X* и *Z*, так, чтобы векторный базис тройки осей *X, Y, Z* образовывал правостороннюю систему координат (направления $[\bar{2}1\bar{2}]$ (по Миллеру) в ромбоэдрическом представлении, $[1\bar{1}00]$ (по Бравэ) в гексагональном представлении соответственно), рисунок 1, в. В структуре LN атомы кислорода образуют октаэдры, расположенные вдоль оси *Z* винтообразно, как показано на рисунке 1, г.

Октаэдрические пустоты кислородной подрешётки заняты на 1/3 ионами Nb и на 1/3 ионами Li, остальная 1/3 пустот остаётся свободной [50].



а б

в г

Рисунок 1 – а) ромбоэдрическая элементарная ячейка ниобата лития и её гексагональное представление; б) направления осей декартовой системы координат, выбранные в настоящей работе, относительно элементарной ячейки кристалла в гексагональном виде; в) простые (не повернутые) кристаллографические срезы соответствующие выбранному набору осей [36]; г) проекции атомов на плоскость, перпендикулярную к оптической оси в LN [42];

LN с химической точки зрения является смешанным двойным оксидом в системе оксид лития (Li_2O) – оксид ниобия (Nb_2O_5). Так как в этой системе возможно существование других

смешанных оксидов с отличающимися соотношениями молярных концентраций оксидов, LN принято обозначать «метаниобат лития» или «литий ниобиевокислый мета». Фаза LN имеет широкую область гомогенности, внутри которой свойства кристалла могут изменяться непрерывно.

Кристаллы стехиометрического состава имеют соотношение концентраций оксидов $Li_2O : Nb_2O_5 = 50\ \% : 50\ \%$ (мол.), при этом плавятся инконгруэнтно при температурах около 1170 °C [51]. При инконгруэнтном плавлении твёрдая фаза обедняется по литию, а расплав обогащается. Область гомогенности на фазовой диаграмме асимметрична относительно стехиометрического состава и смещена в сторону недостатка Li_2O. Такое смещение обуславливается более сильными химическими связями Nb – O по сравнению с Li – O [52].

Конгруэнтное плавление LN происходит при соотношении оксидов $Li_2O : Nb_2O_5 = 48{,}45\ \% : 51{,}55\ \%$ (мол.), при больших концентрациях оксида лития кристалл обедняется по Li_2O относительно расплава, а при меньших концентрациях – обогащается [53]. В связи с этим достаточно сложно воспроизводимо выращивать высококачественные стехиометрические монокристаллы LN. Методом Чохральского возможно выращивать монокристаллы конгруэнтного состава большого диаметра с высоким оптическим качеством и однородностью. Однако такие кристаллы обладают меньшими электрооптическими коэффициентами, меньшей температурой Кюри, на порядок большим коэрцитивным полем, меньшей лазерной стойкостью, большей фотопроводимостью [54–58]. Зачастую в науке и технике применяются кристаллы LN именно конгруэнтного состава. Основной причиной меньшей лазерной стойкости конгруэнтных кристаллов по сравнению со стехиометрическими кристаллами является увеличение показателя поглощения при генерация связанных поляронов малого радиуса при воздействии мощного инфракрасного лазерного излучения [59].

В конгруэнтных кристаллах LN избыточная концентрация Nb_2O_5 приводит к образованию дефектов в кристаллической решётке. Избыточные атомы Nb не встраиваются в междоузлия вследствие плотной упаковки атомов [60], также маловероятным является образование дефектов по Френкелю [61]. Для описания дефектной структуры LN предложены модели, опирающиеся на возникновение вакансий и дефектов замещения. Согласно полуэмпирическим расчётам, формирование антиструктурных дефектов ниобия в позициях лития (Nb_{Li}) более энергетически выгодно, чем образование кислородных вакансий [61–64]. Таким образом наиболее состоятельными моделями описания дефектности нестехиометрического LN являются модели катионных вакансий с образованием антиструктурных дефектов Nb_{Li}. Однако работы, описывающие зависимости концентраций антиструктурных дефектов и вакансий по Li и Nb от формульного состава материала, весьма противоречивые. Ряд исследований методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [65], ЯМР [66] и

рентгеновской дифракции [32, 67] склоняются к Nb-вакансионной модели и определяют концентрацию антиструктурных Nb_{Li} около 6 % для кристаллов с коэффициентом отклонения от стехиометрии $\chi \approx 0{,}0118$. В соответствии с Nb-вакансионной моделью с уходом 3-х молекул Li_2O из кристалла образуется 5 антиструктурных дефектов Nb_{Li}, которые суммарно передают 20 избыточных электронов 4-м ниобиевым вакансиям (V_{Nb}). Химическая формула LN при этом может быть записана как $\mathrm{Li}_{1-5\chi}\mathrm{Nb}\left[\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}\right]_{5\chi}\left[V_{\mathrm{Nb}}^{5\prime}\right]_{4\chi}\mathrm{O}_3$, где χ – коэффициент отклонения состава кристалла от стехиометрического и для конгруэнтных кристаллов $\chi \approx 0{,}0098$. Зарядовое состояние дефектов здесь указано в соответствии с обозначениями Крёгера-Винка [68] при которых черной точкой ($^{\bullet}$) обозначается положительное зарядовое состояние дефекта относительно решетки (дырка локализованная на дефекте), ($^{\prime}$) – отрицательное зарядовое состояние дефекта (электрон локализованный на дефекте).

Однако результаты более поздних ЯМР-исследований [69–71] и работы по аппроксимации методом Ритвельда данных рентгеновской и нейтронной дифрактометрии [72–74] показывают концентрации антиструктурных Nb_{Li} около 1% для кристаллов аналогичного состава с коэффициентом отклонения от стехиометрии $\chi \approx 0{,}0118$. Авторы связывают меньшую концентрацию антиструктурных атомов Nb_{Li} с Li-вакансионной моделью, при которой с уходом 3-х молекул Li_2O из кристалла образуются 4 литиевые вакансии (V_{Li}), на каждой из которых локализуется по одному из четырех электронов, освободившихся при формировании антиструктурного Nb_{Li}. В таком случае химическая формула LN может быть записана как $\mathrm{Li}_{1-5\chi}[V_{\mathrm{Li}}^{\prime}]_{4\chi}\mathrm{Nb}\left[\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}\right]_{\chi}O_3$. Работы, основанные на расчётах из первых принципов [61, 64], и полуэмпирические расчёты энергий образования дефектов [62, 63] показывают, что энергетически более предпочтительно образование вакансий по литию с образованием одного антиструктурного дефекта.

Подобные противоречия в моделях могут возникать вследствие разной образцов для исследований. Различие методов получения кристаллов с заданным отклонением от стехиометрии, а также предыстория кристалла могут существенно влиять на энергии образования дефектов и их концентрации [64]. Исходя из этого разумно предположить, что наиболее состоятельной будет смешенная модель, допускающая образование вакансий по обоим катионам, соотношение между концентрациями которых будет меняться с отклонением кристалла от стехиометрии [75–78]. В таком случае уход молекул Li_2O из кристалла может быть описан следующим выражением:

$$6\mathrm{LiNbO_3} \rightarrow \alpha\left(\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}V_{\mathrm{Nb}}^{5\prime}\right)^{\prime}\mathrm{O}_3 + (4-\alpha)V_{\mathrm{Li}}^{\prime} + \mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}\mathrm{NbO}_3 + 3\mathrm{Li}_2\mathrm{O} \qquad (1.1)$$

где $0 \leq \alpha \leq 4$. При $\alpha \rightarrow 4$ в кристалле преобладают V_{Nb}, а при $\alpha \rightarrow 0$ – V_{Li}.

Химическая формула LN в этом случае может быть записана как $\mathrm{Li}_{1-5\chi}\mathrm{Nb}\left[\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}\right]_{(1+\alpha)\chi}\left[V_{\mathrm{Li}}'\right]_{(4-\alpha)\chi}\left[V_{\mathrm{Nb}}^{5\prime}\right]_{\alpha\chi}\mathrm{O}_3$. В работе [75] было предположено, что кристаллы конгруэнтного состава имеют $\alpha_c \approx 4$,доминирующими дефектами являются $\mathrm{Nb_{Li}}$ и вакансии V_{Nb}. Также в работе [78] было отмечено, что учёт концентрации V_{Nb} в Li-вакансионной модели увеличивает сходимость теоретических и экспериментальных данных нелинейно-оптического отклика конгруэнтных кристаллов LN. Согласно расчётам приведённым в диссертации [79] в одном см^3 кристалла содержатся $1{,}884 \cdot 10^{22}$ формульных единиц LN (идеальных и дефектных). Общая концентрация кислородных октаэдров втрое больше концентрации формульных единиц и составляет $5{,}6524 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$. Тогда для $\chi_c \approx 0{,}0098$, в случае $\alpha_c = 4$ Li-Nb-вакансионной модели концентрация антиструктурных дефектов $\mathrm{Nb_{Li}}$ составит $9{,}230 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, $\approx 1{,}63$ % октаэдров. Концентрация V_{Nb} будет равна $7{,}384 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ ($\approx 1{,}31$ % октаэдров). Таким образом, дефектными в конгруэнтном кристалле оказываются 2,94 % октаэдров.

Температура Кюри LN сильно зависит от состава кристалла и для стехиометрического состава составляет 1195 ± 10 °C (инконгруэнтное плавление кристалла такого состава начинается раньше, чем достигается точка Кюри). Температура плавления конгруэнтного LN составляет 1253 °C, а температура Кюри 1140 ± 5°C согласно [76, 80–83]. Также отмечается, что смешанная Li-Nb-вакансионная модель по сравнению с Nb-вакансионной моделью лучше описывает зависимость температуры Кюри от степени отклонения от стехиометрического состава [76]. Также возможно довольно точно определять состав кристалла, измеряя его температуру Кюри [83–86]. По наиболее актуальным данным концентрация оксида лития C_{Li_2O} и температура Кюри T_C кристалла LN связаны следующими эмпирическими соотношениями [87]:

$$T_{C_{LN}}(^{\circ}\mathrm{C}) = -746{,}73 + 39{,}064 \cdot C_{\mathrm{Li_2O}} \tag{1.2}$$

$$C_{\mathrm{Li_2O}} = 19{,}149 + 2{,}557 \cdot 10^{-2} \cdot T_{C_{LN}}(^{\circ}\mathrm{C}) \tag{1.3}$$

LN является одноосным сегнетоэлектрическим материалом, обладающим двумя возможными направлениями вектора спонтанной поляризации. Вектор спонтанной поляризации может быть направлен вдоль оптической оси кристалла в одном из двух направлений, таким образом, угол между разнонаправленными векторами составляет 180°. Для уменьшения энергии электростатического поля спонтанно поляризованных диполей кристалл разбивается на домены так, чтобы каждый домен компенсировал электрическое поле другого. Появившаяся таким образом доменная структура является близкой к равновесной, нейтральной и соответствует минимальной энергией кристалла. В этом состоянии в кристалле отсутствует поляризация, так как она вся скомпенсирована равным количеством разнонаправленных доменов.

В положительном направлении вектора спонтанной поляризации P_S чередуются слои атомов: Nb, пустой октаэдр («□»), Li и т. д. (рисунок 2).

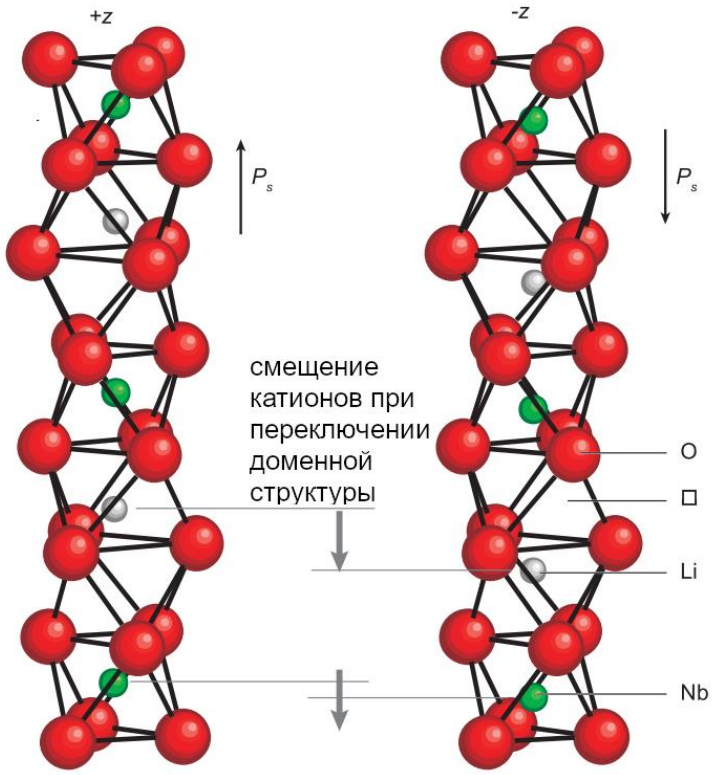


Рисунок 2 – Расположение атомов Li и Nb относительно кислородных октаэдров в сегнетоэлектрической фазе LN [88]

В сегнетоэлектрическом состоянии ионы Nb и Li смещены от своих центросимметричных позиций в октаэдрических пустотах. Направление этого смещения определяет направление вектора спонтанной поляризации. При комнатной температуре ионы Nb и Li «заморожены» в своих октаэдрах, для переключения сегнетоэлектрической доменной структуры необходимы электрические поля высокой напряженности (около 20 кВ/мм для кристаллов конгруэнтного состава). При переключении поляризации катионы смещаются вдоль оптической оси в соседние нецентросимметричные позиции (Nb в перемещается в пределах собственного октаэдра, Li переходит в соседний прежде пустой октаэдр) [89].

В сегнетоэлектрическом состоянии смещение ионов Nb вдоль оптической оси относительно центра занимаемого кислородного октаэдра составляет ≈ 0,35 Å, а смещение ионов Li относительно центросимметричного положения в ближайшей кислородной плоскости – ≈ 0,7 Å Доминирующий вклад в сегнетоэлектрические свойства вносит смещение более заряженного иона Nb с сопутствующим смещением электронной плотности, в то время как ионы Li сдвигаются в позиции, определяемые взаимным расположением подрешеток кислорода и Nb [90, 91]. Величина спонтанной поляризации LN P_S = 69 ± 2 мкКл/см^2 согласно [81, 83, 92, 93].

При фазовом переходе из сегнетоэлектрического состояния в параэлектрическое ионы Li приобретают способность свободно и равновероятно перескакивать между двумя соседними

октаэдрическими пустотами вдоль оптической оси, а ионы Nb смещаются в центральные положения в своих октаэдрических пустотах. Таким образом в структуре LN появляется центр симметрии, точечная группа симметрии кристалла изменяется на $\bar{3}m$, пространственная – $R\bar{3}c$, (№ 167 в ITC), при этом у кристалла исчезает спонтанная поляризация. Устойчивость структуры в парафазе обеспечивается деформацией кислородной подрешётки. При фазовом переходе параметры решётки не изменяются скачкообразно, таким образом реализуется сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода.

Первоначально предполагалось, что LN обладает сегнетоэлектрическим фазовым переходом типа смещения [94]. Однако дальнейшие исследования результатов с привлечением теории фазовых переходов Ландау показали, что более вероятным является фазовый переход типа «порядок-беспорядок» [95]. Расположение иона Li может быть описано наличием двух минимумов свободной энергии решетки глубиной >> kT при комнатной температуре. При температурах выше температуры фазового перехода ионы O начинают приближаться к иону Nb с одновременным увеличением площади кислородного треугольника, разделяющего пустые структурные октаэдры и октаэдры, содержащие ионы Li. Это приводит к уменьшению глубины потенциальных ям свободной энергии локализации катиона и к «размытию» его пространственного распределения вероятности положения. При температуре выше T_c ионы Li равновероятно перескакивают между двумя собственными позициями сегнетоэлектрической фазы, находясь таким образом в центросимметричном положении *в среднем* [96].

Распределение вероятности положения иона Nb [96, 97] в LN в центросимметричной позиции при температурах выше точки фазового перехода может быть описано суммой двух близких друг к другу узких распределений, т. е. ионы Nb аналогично ионам Li могут находится в двухъямном потенциале [98], рисунок 3, а. Однако расстояние между максимумами распределений вероятностей нахождения Nb настолько мало, что два соседних пика сливаются в один широкий без возможности разделить их традиционными рентгенодифракционными методами исследования, рисунок 3, б, в.

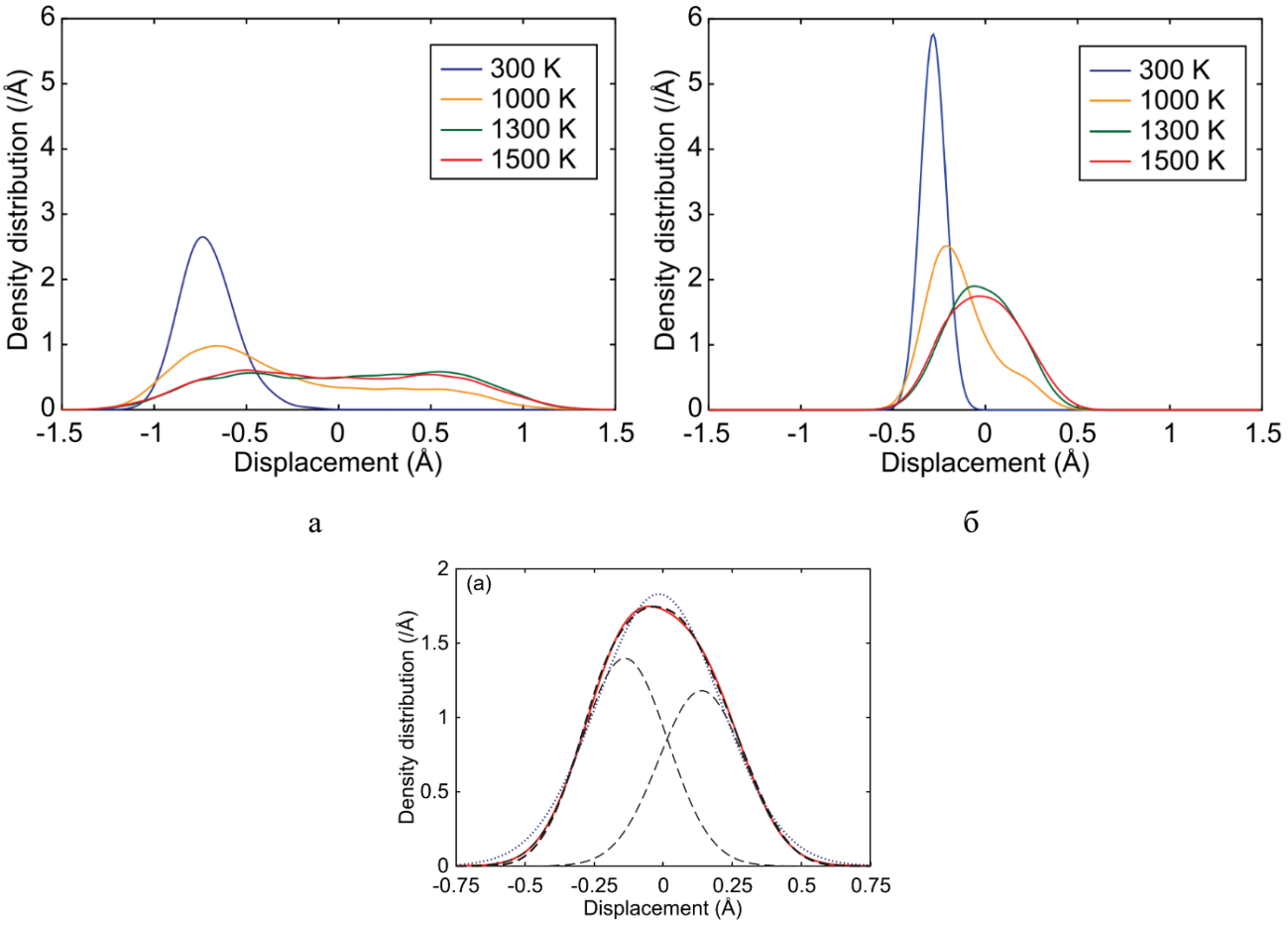


Рисунок 3 – Распределения смещения катионов относительно кислородной подрешетки, полученные моделированием методом молекулярной динамики, при 300, 1000, 1300 и 1500 К в LN [98]: а) – распределение вероятности положение иона Li в окрестности центросимметричной позиции; б) – распределение вероятности положение иона Nb в окрестности центросимметричной позиции; в) – аппроксимация распределения вероятности положения иона Nb в окрестности центросимметричной позиции при температуре 1500 К (красная сплошная линия) одной функцией Гаусса (пунктирная линия) и двумя функциями Гаусса (штриховые линии, сумма представлена толстой штриховой линией)

1.2 Восстановительный отжиг

Как и в случае многих оксидных кристаллов, в LN при термообработке в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода образуются оптически активные дефекты и кристалл изменяет свою окраску, становясь чёрным [99–103]. В литературе такие кристаллы называют «восстановленными», «чёрными» или «зачерненными» (англ. *reduced (black)* LN), а термообработку – восстановительным отжигом. На спектрах оптического поглощения

зачернённых кристаллов наблюдается широкая полоса в видимой и ближней инфракрасной области, с максимумом поглощения на длине волны около 500 нм (≈ 2,5 эВ). После восстановительного отжига возрастает электропроводность кристаллов. Зачернённые кристаллы LN могут применяться в устройствах, работающих на поверхностных акустических волнах в условиях перепадов температур [82, 91, 92]. За счёт повышения электропроводности в таких кристаллах более эффективно компенсируются паразитные пироэлектрические заряды, таким образом предотвращается электрический пробой и разрушение устройства [101].

Стехиометрические кристаллы LN практически не поддаются восстановительному отжигу и при этом не происходит отклонения состава от исходного. Зачернение при этом происходит только в области поверхности кристалла [104]. Как будет описано далее, ключевым фактором для химического восстановления является наличие антиструктурноых дефектов Nb_{Li}, в случае восстановительного отжига стехиометрических кристаллов такие дефекты образуются вблизи поверхности вследствие сопутствующего отжигу испарения Li_2O из кристалла. По одной из версий приповерхностное химическое восстановление происходит через первоначальное образование фазы триниобата лития $LiNb_3O_8$ с последующей потерей ионов кислорода [105].

Химическое восстановление конгруэнтных кристаллов LN происходит начиная с температур около 400 °C [100, 106] в вакууме или инертной атмосфере (водород, азот) с парциальным давлением кислорода менее нескольких единиц Па [107, 108]. С увеличением температуры и длительности восстановительного отжига [100, 101, 109], а также с уменьшением парциального давления O_2 [110] электропроводность и оптическое поглощение возрастают. Так, удельная объёмная электропроводность восстановленных кристаллов может увеличиться с 10^{-16} - 10^{-18} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [100, 111, 112] вплоть до 10^{-9} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [100, 113, 114], а поверхностная с > 10^{-15} □/Ом вплоть до 10^{-7} □/Ом [101]. Качество и шероховатость поверхности кристаллов во время восстановительной термообработки оказывает влияние на уровень химического восстановления. Кристаллы со шлифованными, более развитыми поверхностями интенсивнее подвергаются восстановлению [100]. Процесс восстановления начинается в приповерхностном слое, после чего сформировавшиеся дефекты диффундируют в объем кристалла.

При длительной восстановительной термообработке наблюдается потеря массы кристалла вследствие испарения O_2 и Li_2O из кристалла [115]. Процесс восстановления является частично обратимым, термообработка при температуре более 300 °C в присутствии кислорода возвращает кристаллу прозрачность [100, 102]. Однако при этом в кристалл не возвращается оксид лития, который так же испаряется при восстановительном отжиге. Длительный восстановительный отжиг приводит к охрупчиванию кристаллов [102].

При отжиге в восстановительной атмосфере из кристалла испаряется молекулярный O_2 и Li_2O. Этот процесс сопровождается образованием антиструктурных атомов Nb_{LI} и 4-х

электронов, образующихся при разрыве ковалентной связи между ионами Nb и O [104]. Свободные электроны локализуются на структурном Nb и антиструктурном Nb_{Li}, образуя свободные поляроны малого радиуса Nb'_{Nb} и связанные поляроны малого радиуса $Nb^{3\bullet}_{Li}$ соответственно. При этом с энергетической точки зрения более предпочтительным является формирование связанных поляронов на антиструктурных дефектах Nb_{Li}, однако при сильном восстановлении (выдержка 7 часов при температурах более 1000 °C и давлении 10^{-2} торр) концентрация высвобождающихся электронов превосходит концентрацию Nb_{Li}, что приводит к образованию свободных поляронов [116].

Связанный и свободный полярон малого радиуса способны локализоваться на кластерах $Nb_{Nb} - Nb_{Li}$ (соседних узлах решётки вдоль полярного направления), при этом формируется связанный биполярон малого радиуса (биполярон Гайтлера–Лондона) $\left[Nb^{4\bullet}_{Li} - Nb_{Nb}\right]^{2\prime}$ [117]. Связанные биполяроны являются основным состоянием электронов в восстановленных конгруэнтных кристаллах LN. Широкая полоса оптического поглощения в восстановленных кристаллах (и, как следствие, черная окраска) является следствием диссоциации связанных биполяронов под действием квантов света [52]. Эффективность диссоциации возрастает с увеличением энергии фотонов. Максимум оптического поглощения при этом смещается с длины волны около 500 нм (≈ 2,5 эВ) в 760 нм (≈ 1,6 эВ) [110, 116, 117]. О том, что в процессе диссоциации участвуют только связанные поляроны и биполяроны, свидетельствует наличие изобестической точки при λ = 605 нм, рисунок 4.

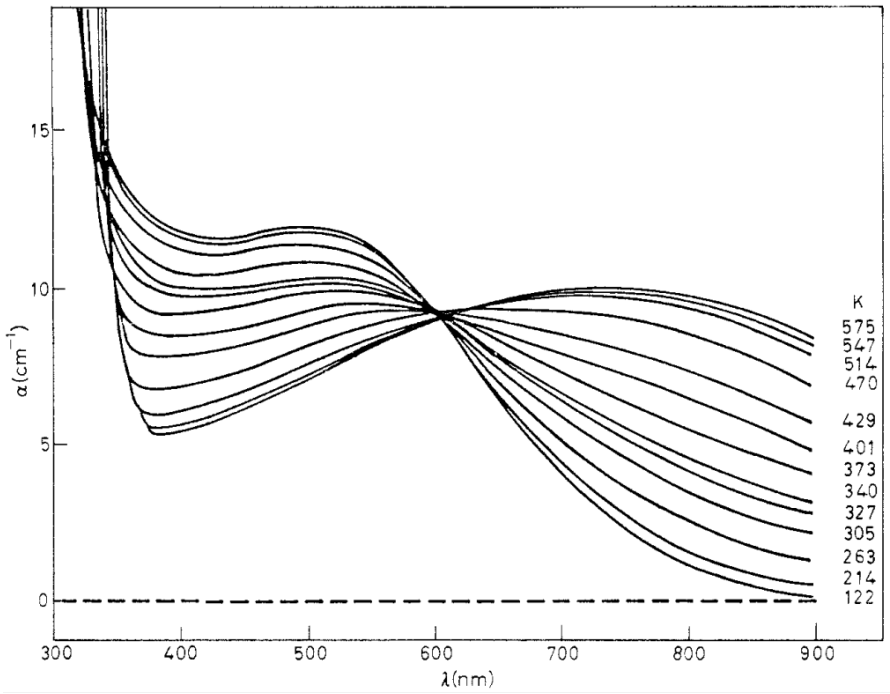


Рисунок 4 – Изменение оптического поглощения восстановленного нелегированного LN при нагревании в вакууме

Особенностью диссоциации биполяронов, является тот факт, что для их распада достаточно освободить один менее связанный электрон, таким образом биполярон распадается на связанный и свободный полярон. Однако энергия диссоциации биполяронов сопоставима с энергией прыжкового транспорта свободных поляронов и превосходит энергию захвата электрона антиструктурным Nb_{Li}. Это означает, что свободные поляроны очень быстро (порядка пикосекунд) переходят в связанные. Обнаружить метастабильные свободные поляроны при диссоциации биполяронов возможно только при низких температурах с помощью оптических измерений с хорошим временным разрешением [118].

Химическую реакцию восстановительного отжига возможно записать в виде:

$$2LiNbO_3 \rightarrow O_2 + Li_2O + Nb_{Li}^{4\bullet}NbO_3 + 4e^- \quad (1.4)$$

Существует также предположение, что при испарении кислорода образуются кислородные вакансии, а высвобожденные электроны локализуются на вакансиях с образованием F-центров. Однако исследования методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии [65] показывает отсутствие кислородных вакансий в восстановленных кристаллах LN.

Согласно модели (1.4), для образования поляронной проводимости при восстановлении необходимо наличие в кристалле антиструктурных дефектов Nb_{Li}. Это подтверждается тем, что кристаллы, не обладающие этими дефектами, не меняют электрофизические свойства и окраску при восстановительном отжиге. Как было описано ранее, стехиометрические кристаллы не содержат дефектов Nb_{Li} и не зачерняются. Аналогично не подвергаются зачернению кристаллы LN, легированные Mg (~ 5 % (ат.)) при выращивании [119]. Такие кристаллы содержат минимальное количество антиструктурных дефектов Nb_{Li}, т. к. в них ион Mg занимает позицию отсутствующего Li с образованием примесного центра Mg_{Li}.

1.3 Доменные стенки

Доменные стенки – топологические дефекты в сегнетоэлектриках, разделяющие домены с различающимися направлениями спонтанной поляризации. Доменные стенки в сегнетоэлектриках в отличие от ферромагнетиков представляют собой ультратонкие (обычно наноразмерные [120, 121]) границы, поэтому зачастую их представляют как двумерные дефекты. При приложении электрического поля доменные стенки могут быть сформированы, стёрты или перемещены, тем самым локально изменяя свойства материала. До недавнего времени, хотя структура сегнетоэлектрических доменных стенок рассматривалась как теоретически, так и экспериментально, исследователей в основном интересовали сегнетоэлектрические стенки как

границы между соседними доменами, а не области конечной толщины, обладающие уникальными электрофизическими свойствами, отличающимися от объёмных.

Одним из уникальных свойств сегнетоэлектрических доменных стенок является наличие сильного локального электрического поля, индуцированного связанными нескомпенсированными зарядами ионов. Искажения периодичности структуры, а также высокая плотность связанных ионных зарядов являются причиной локальных изменений электрофизических свойств материала в области доменных стенок, что выражается в накоплении примесей на междоменных границах [122], увеличении электропроводности [123–125], дополнительных резонансах на диэлектрических и механических импедансных спектрах [126] и появлении мемристивных свойств [127], изменении показателя преломления и дополнительном двулучепреломлении [128, 129], аномалиях на рамановских спектрах [130–133].

Благодаря своей одноосной доменной структуре и высоким полям переключения (около 20 кВ/мм для кристаллов конгруэнтного состава при комнатной температуре) LN является перспективным материалом для создания устройств, реализующих уникальные свойства доменных стенок. 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), рисунок 5. Степень заряженности доменной стенки характеризуются углом α между направлением вектора P_s и плоскостью стенки, $0< \alpha <90°$. Плотность заряда на границе пропорциональна sin (α) поэтому заряженные доменные стенки (ЗДС) с $|\alpha| \approx 90°$ являются максимально заряженными [124, 134–136]. В доменных границах типа «голова-к-хвосту» линия, разделяющая два соседних домена, параллельна векторам спонтанной поляризации. Такие границы обладают невысокой свободной энергией, так как являются либо незаряженными, либо слабозаряженными. Напротив, стенки, относящиеся к типам Н-Н и Т-Т, составляют с векторами спонтанной поляризации граничащих доменов угол, близкий к 90° и обладают способностью накапливать около себя связанные электрические заряды, повышая свободную энергию кристалла.

Возникновение в кристалле ЗДС является невыгодным с энергетической точки зрения процессом. Тем не менее, в полидоменном кристалле сегнетоэлектрика, прошедшем достаточно медленное охлаждение при фазовом переходе параэлектрик → сегнетоэлектрик, всегда можно в некотором количестве отыскать доменные границы типа Н-Н и Т-Т или близкие к таковым. В некоторых случаях формирование ЗДС является результатом кинетики роста доменной структуры [137] или внешнего воздействия на кристалл. Методы формирования ЗДС будут более подробно рассмотрены в главе 1.5.

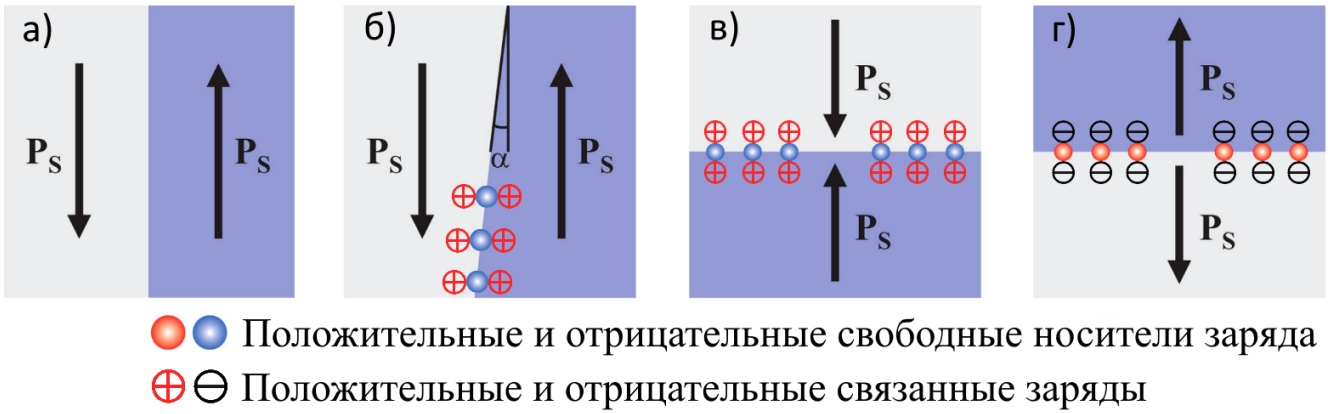


Рисунок 5 – Схема доменных стенок LN с разными углами наклона:
а) нейтральная стенка с α = 0; б) заряженная стенка с малым углом наклона α; в) максимально заряженная граница типа H-H с α = 90; г) максимально заряженная граница типа T-T с α = 90;
Стрелками показаны направления векторов спонтанной поляризации P_s в доменах

Результаты высокоразрешающей ПЭМ показывают, что в наномасштабе даже нейтральные доменные стенки в LN имеют меандры и изломы (т. н. кинки), что приводит к наличию локальных участков типа H-H или T-T, где накапливаются связанные заряды [121], рисунок 6. Дипольный момент ячейки при переходе через доменную стенку изменяется скачкообразно, расстояние между противоположно ячейками с противоположно направленными векторами спонтанной поляризации составляет около 0,28 нм, что примерно равно одному межплоскостному расстоянию в направлении *Y* [138]. В то же время при моделировании полей связанных и экранирующих зарядов вблизи диэлектрического зазора у поверхности прогнозируется, что толщина доменных стенок уширяется у поверхности, что потенциально влияет на локальное распределение связанных зарядов и свободных носителей [139].

Стенки в LN имеют не только стандартный тип переключения доменной структуры типа Изинга, но и смешенного типа Блоха-Нееля-Изинга, что предположительно может влиять на кинетику движения ЗДС [140].

Доменные стенки любого типа способны вносить в структуру механические напряжения, что подтверждается, например, данными рентгеновской топографии, полученными на периодически поляризованных и полидоменных кристаллах LN [129, 141].

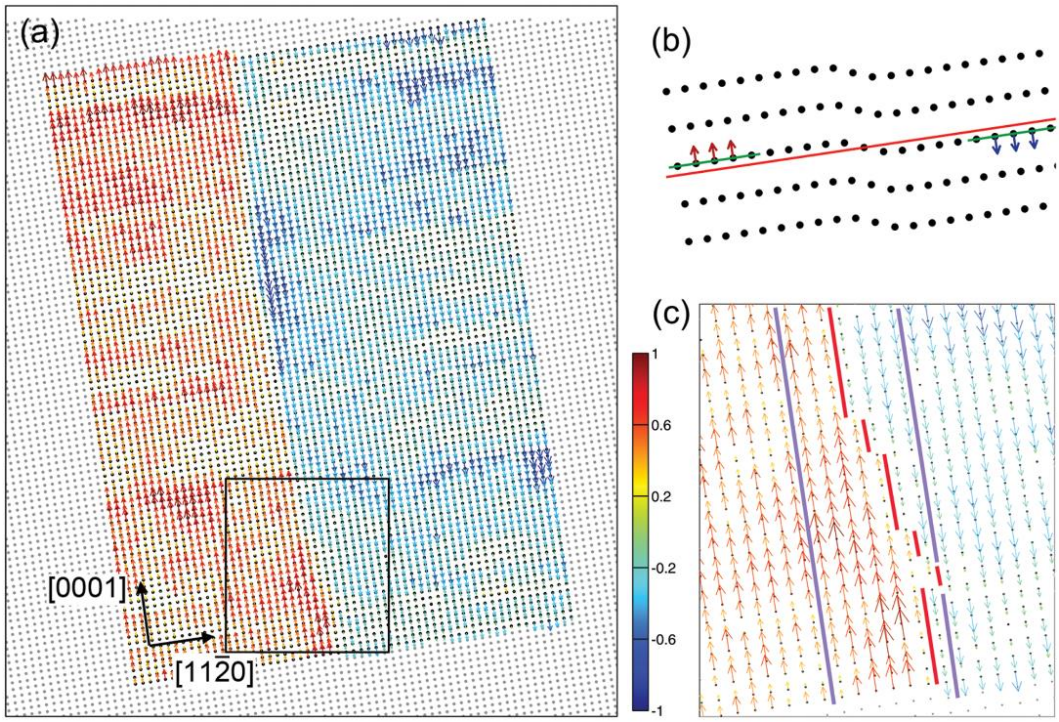


Рисунок 6 – Визуализация атомарной структуры доменной стенки методом ПЭМ, чёрные точки соответствуют положениям атомов Nb, красные и синие стрелки указывают направление смещения атомов, более яркий цвет соответствует большему смещению:
a) анализируемая область; b) схема смещений атомов Nb в направлении [0001], красной линией обозначено центросимметричное положение; c) Увеличенное изображение анализируемой области (фиолетовые линии соответствуют переходному слою, где смещение атомов Nb инвертируется) [121]

1.4 Электрофизические свойства LN

Оптическая ширина запрещённой зоны в конгруэнтных кристаллах LN по данным спектрофотометрии при комнатной температуре составляет 3,8 ± 0,1 эВ [142–145]. При приближении состава кристалла к стехиометрическому оптическая ширина запрещённой зоны увеличивается, а край собственного поглощения перемещается в коротковолновую область [142, 146, 147]. С ростом температуры ширина запрещённой зоны практически линейно уменьшается с коэффициентами – 6,5 · 10^{-4} эВ/К по результатам [142] и – 1,3 · 10^{-3} эВ/К по результатам [148]. Уменьшение ширины запрещённой зоны с ростом температуры может быть достаточно точно рассчитано по полуэмпирическому уравнению [149, 150]:

$$\Delta E_g(T) = -\frac{\alpha T_D}{2}\left[\left(1+\left(\frac{2T}{T_D}\right)^p\right)^{\frac{1}{p}} - 1\right] \quad (1.5)$$

где $\frac{\alpha T_D}{2}$ = 0,4 эВ – поправка к ширине запрещенной зоны при T = 0 К, p = 2,57023 α = 1,25929 мэВ·К$^{-1}$, T_D = 637,466 К – подобранное значение температуры Дебая (может отличаться от реального значения). Расчет согласно уравнению (1.5) предсказывает значения $\Delta E_g(300\text{ К}) \approx -0{,}11$ эВ, рисунок 7. Сравнивая рассчитанное значение с оптической шириной запрещённой зоны при комнатной температуре, получим, что при абсолютном нуле $E_{g0} \approx 3{,}9 \pm 0{,}1$ эВ.

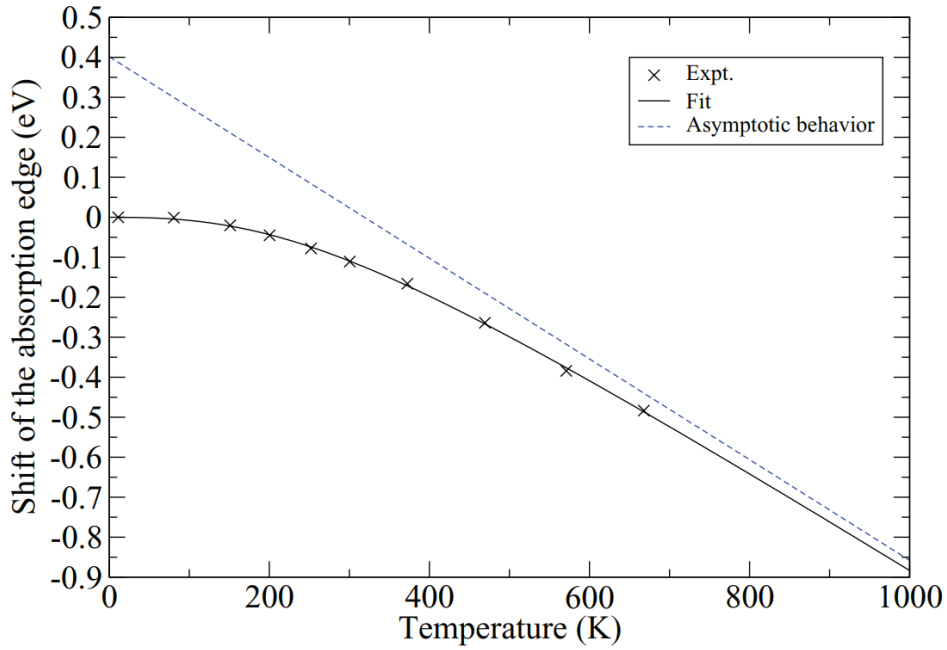


Рисунок 7 – Уменьшение оптической ширины запрещённой зоны конгруэнтных кристаллов LN с ростом температуры (экспериментальные измерения, полученные в работе [142] и аппроксимированные формулой (4.1) [150])

Важным с научной точки зрения является изучение влияния электропроводности кристаллов LN на электропроводность ЗДС в этих кристаллах и на характер доменообразования. Изучение температурной зависимости электропроводности позволяет углубить понимание процессов доменообразования. Точные численные оценки электропроводности нелегированных кристаллов LN при комнатной температуре затруднены, так как они являются хорошими диэлектриками независимо от отклонения от стехиометрии во всей области гомогенности. Характер электропроводности LN существенно меняется с изменением температуры, а также примесного и дефектного состава кристаллов. Как было отмечено ранее, «самолегирование» кристаллов электронами после восстановительного отжига способно существенно увеличить проводимость LN. Присутствие в кристалле фоновых примесей, таких как водород или железо, также способствуют росту электропроводности LN до значений порядка 10^{-12} Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ [151]. В

таком случае возможно выделить энергию активации примеси ≈ 1,1 эВ. Однако та или иная энергии активации проводимости не всегда может быть однозначно ассоциирована с каким-то конкретным типом носителей и интерпретируется по-разному в зависимости от работы [152, 153]. Так, например энергия активации ≈ 1,1 эВ может быть ассоциирована с проводимостью ионами водорода или железа.

1.4.1 Теория поляронов малого радиуса

Полярoном называется квазичастица, состоящая из самозахваченного носителя заряда и сопровождающего его поля ионных смещений. В условиях низких концентраций носителей заряда электрон или дырка искажает окружающую решетку за счет кулоновских взаимодействий [154]. С увеличением силы электрон-фононной связи поляронный радиус уменьшается, в итоге ограничивая потенциальную яму окрестностью единственного узла решетки. При этом смещения окружающих ионов приводят к образованию потенциальной ямы глубиной E_{FP}, в которой локализуется носитель. Электрон, захваченный в окрестности такого узла, называют полярoном малого радиуса. Реальные кристаллы содержат точечные дефекты, ионный заряд которых может отличаться от заряда структурных узлов. Энергия связи полярона, локализованного в таком антиструктурном узле дополнительно изменяется на величину ε_{GP}, связанную с кулоновским взаимодействием электрона и антиструктурного дефекта. Сформировавшийся в таком случае полярон часто называют связанным малым полярoном или просто связанным полярoном, а полярон, локализованный на структурном узле, называют свободным полярoном. Локализованные таким образом носители могут двигаться в кристаллической решетке, перенося с собой наведенное искажение решетки. Возможен также случай, когда на соседних узлах решётки локализуются сразу два электрона, таким образом может сформироваться биполярон, как это происходит, например, в восстановленных кристаллах LN (см. раздел 1.2). Суммарная энергия пары поляронов при этом дополнительно уменьшается на величину U за счёт взаимного отталкивания электронов.

Особенностью электропроводности малыми полярoнами при постоянном токе является прыжковый характер перемещения между эквивалентными узлами решётки. При этом движение электрона может быть описано как последовательность прыжков между вырожденными электронными энергетическими уровнями с участием фононов [155]. После перескока между узлами решетка вокруг конечного узла релаксирует таким образом, что заново локализовать электрон и сформировать полярон. Скорость перескока активируется с ростом температуры. Энергия активации такой поляронной проводимости представляет собой минимальную энергию, необходимую для возникновения такой конфигурации колебаний атомов решетки, при которой

энергии электрона в начальном и конечном узлах совпадают. Движение называют адиабатическим, если частота прыжков электрона всегда совпадает или кратна частоте совпадения энергий начального и конечного узлов. Иными словами, полярон перепрыгивает между узлами с такой скоростью, что его движение согласуется с деформационными изменениями решетки. В результате полярон перескакивает из одного состояния в другое без потери энергии. Если полярон взаимодействует с решеткой настолько быстро, что решетка не успевает адаптироваться к его движению, то такие перескоки называют неадиабатическими. В неадиабатическом режиме транспорта поляронов деформации решетки не успевают полностью перестраиваться вокруг движущегося полярона, что приводит к потере энергии полярона. Подвижность поляронов малого радиуса можно записать в виде:

$$\mu = \frac{\mu_0}{T^x} \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right), \tag{1.6}$$

где $x = 1$ для адиабатического перескока, и $x = 3/2$ для неадиабатического [118]. Режим адиабатического или неадиабатического транспорта поляронов зависит от различных факторов, включая величину взаимодействия полярона с решеткой, скорость движения полярона и свойства материала.

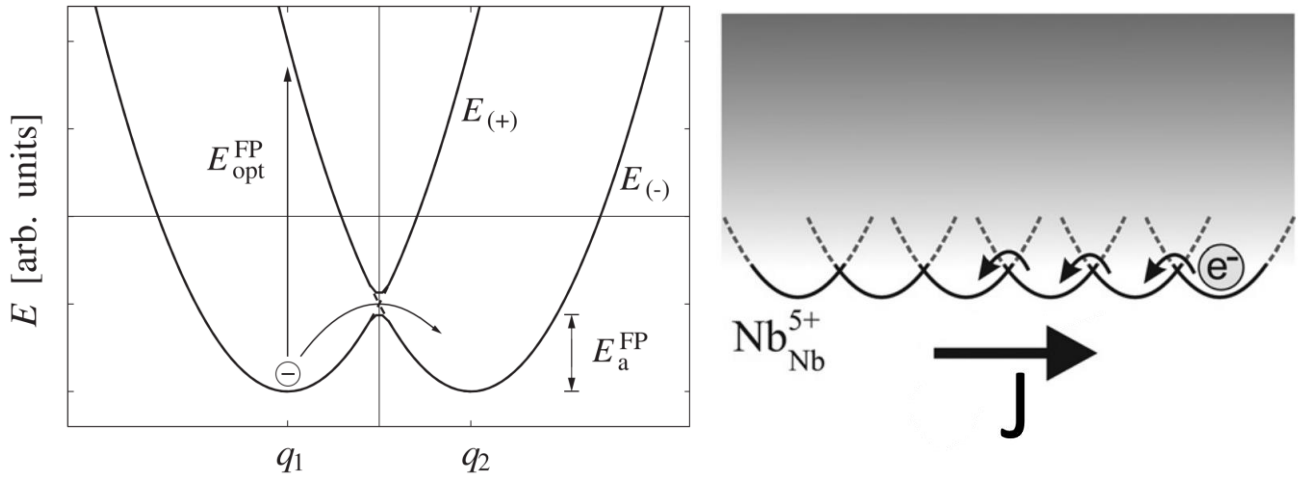
Особенности оптического поглощения малых поляронов можно объяснить иным характером активации транспорта. При воздействии на оптически прозрачные кристаллы (например LN) высокоэнергетическими квантами света происходит временное изменение окраски (явление фотохромизма). Таким образом появляются полосы поглощения на оптических спектрах в областях энергий, соответствующих делокализации поляронов. Полярон под воздействием кванта света может перейти на разрешённый уровень энергии, минимальная энергия кванта E_{opt}, необходимая для такого возбуждения, примерно равняется удвоенной глубине потенциальной ямы, в которой локализован полярон. Для свободного полярона эта величина будет составлять приблизительно $E_{opt}^{FP} = 2E_{FP}$, для связанного полярона $E_{opt}^{GP} = 2E_{GP} + \varepsilon_{GP}$, для биполярона $E_{opt}^{BP} = 4E_{BP} + \varepsilon_{BP} - U$ [118].

В соответствии с теорией полярона малого радиуса (Маркуса - Гольштейна) [154, 156] термическая энергия активации прыжковой проводимости полярона, перепрыгивающего из состояния *i* в состояние *f*, можно выразить как:

$$E_{i\to f} = \frac{(2E_i + \varepsilon_i - \varepsilon_f)^2}{4(E_i + E_f)}, \tag{1.7}$$

где $E_{i,f}$ – энергия локализации электрона на соответствующем уровне; ε_i – энергия связи электрона с заряженным дефектом. Если электрон перескакивает между одинаковыми уровнями, например при движении свободного полярона $i = f$, энергия активации такой проводимости соответствует половине от энергии потенциальной ямы, в которой локализуется электрон

$E_a = E_\mu^{FF} = \frac{E_{FP}}{2}$ для свободного полярона [59, 157]. Схематичные изображения термического и оптического перескока и электропроводности при прыжках свободного полярона представлены на рисунке 8.

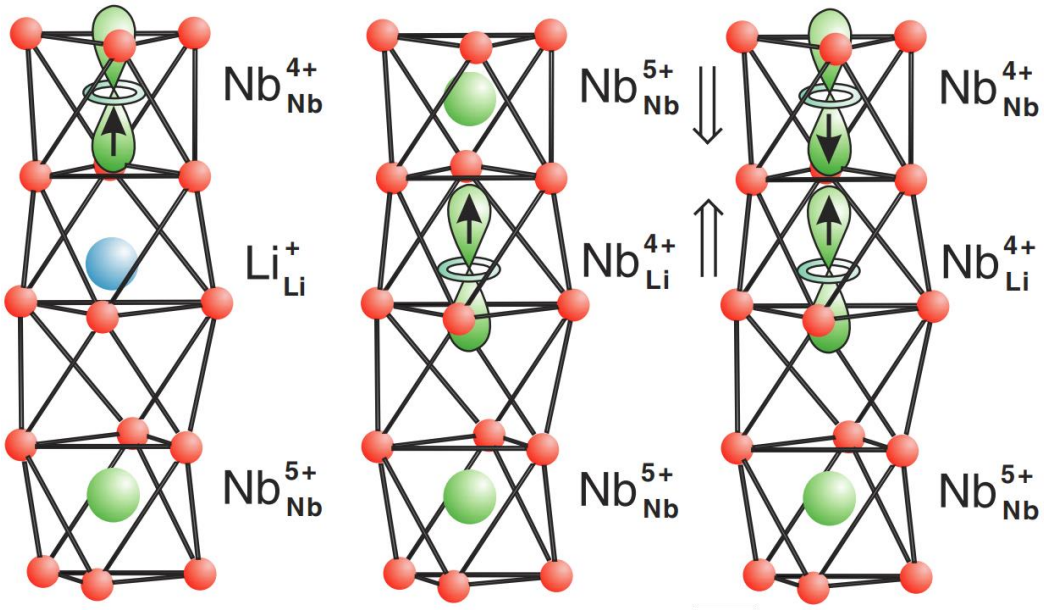


а) б)

Рисунок 8 – Схематичное изображение энергетической модели свободного полярона: а) визуализация отличий оптического и термического переходов электрона (q_1 и q_2 позиции поляронов по оси относительных координат); б) перенос заряда свободными поляронами [59]

Сравнение с экспериментальными данными для поляронов малого радиуса в LN показывает, что изложенная выше теория, вероятно, слишком упрощена и описывает соотношение термической и оптической энергии активации лишь приблизительно. Одной из возможных причин может быть то, что рассматриваются только переходы из основного электронного состояния в начальном узле в основное состояние в конечном узле [158]. Структура поляронов, включая их связанные возбужденные состояния, а также переходы в состояния с баллистическим переносом, не учитываются [59]. Тем не менее, сопоставляя спектры поглощения кристаллов после воздействия высокоэнергетическими квантами света с зависимостями электропроводности от температуры, можно определить, является тот или иной механизм проводимости поляронным, а также вычислить примерные энергии локализации носителя.

На сегодняшний день согласно литературным данным [59, 118], в LN однозначно идентифицированы три различных типа малых электронных поляронов и один тип малых дырочных поляронов. Схематичное изображение ионов, образующих электронные поляроны представлено на рисунке 9. Возникновение всех типов связанных поляронов малого радиуса связано с дефектной структурой LN [159].



а б в

Рисунок 9 – Схематическое изображение электронных плотностей, образующих электронные поляроны в LN [117]: а) – Ион Nb_{Nb}, локализующий на себе электрон с образование свободного полярона; б) – Дефект Nb_{Li}, локализующий на себе электрон с образование связанного полярона; в) – Кластер атомов $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$, на котором локализуются два электрона с образованием связанного биполярона малого радиуса

1. Свободные поляроны малого радиуса в LN представляют собой электроны, локализованные на структурных ионах Nb_{Nb} [160], рисунок 9, а. Формулу образования такого полярона можно условно записать в обозначениях Крёгера-Винка как $Nb_{Nb} + e \rightarrow Nb'_{Nb}$. Свободный полярон характеризуется широкой полосой оптического поглощения в ближней инфракрасной области спектра с максимумом на длине волны около 1 эВ (1240 нм). Энергия локализации свободных поляронов $E_{FP} \approx 0{,}54$ эВ [117, 160], что соответствует термической энергии активации 0,27 эВ. Измерения электропроводности дают энергию активации прыжкового транспорта свободных поляронов $E_{FF} = E_a \approx 0{,}2..\ 0{,}3$ эВ [34], что подтверждает описанное ранее соотношение. Этот тип поляронов наиболее изучен и присутствует даже в бездефектных стехиометрических кристаллах LN.

2. Связанные поляроны малого радиуса формируются представляют собой электроны, локализованные на антиструктурных дефектах Nb_{Li}, рисунок 9, б. Формулу образования такого полярона можно записать как $Nb^{4\bullet}_{Li} + e \rightarrow Nb^{3\bullet}_{Li}$. Связанные поляроны сопровождаются полосой оптического поглощения с максимумом на длине волны около 1,6 эВ (760 нм) [52]. Они проявляют свойства, подобные свободным поляронам, за исключением более

высоких энергий связи (к энергии локализации E_{GF} = 0,58 эВ добавляется ε_{GP} = 0,53 ± 0,1 эВ [118] или E_{GF} = 0,75 ± 0,05 эВ и ε_{GP} = 0,2 ± 0,1 эВ [156]). Дополнительная энергия ε_{GP} связанна с кулоновским притяжением электронов к положительно заряженным дефектам $\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet}$ [59]. Согласно модели полярона малого радиуса, тепловая энергия активации может быть оценена как $E_{\mathrm{a}} \approx 0{,}6$ эВ. Экспериментально схожая энергия активации наблюдается в тонких слоистых структурах ниобата лития на изоляторе (lithium niobate on insulator, LNOI) и ассоциируется с перескоками электрона между связанными и свободными поляронами [161]. Электрон, локализованный на связанном поляроне при наличии достаточной тепловой энергии может на очень короткий промежуток времени (единицы пикосекунд) локализоваться на структурном Nb с образованием свободного полярона, энергия активации такого перехода в разных источниках оценивается как E_p = 0,37 ± 0,05 эВ [118, 162] или 0,55 эВ [156], после чего снова становится связанными, локализуясь на $\mathrm{Nb_{Li}}$. Этот тип электронного полярона обнаруживается в невосстановленных и в восстановленных конгруэнтных кристаллах LN, под воздействием видимого или ультрафиолетового света при криогенных температурах или при высоких температурах без освещения [52, 163]. В обоих случаях они образуются при оптической или термической диссоциации биполяронов и являются метастабильными. В кристаллах LN не модифицированных восстановительным отжигом сформировать и детектировать связанные поляроны возможно при помощи воздействия высокоэнергетических лазерных импульсов [164–166]. Связанные поляроны также играют решающую роль в эффекте фоторефракции, они существенно влияют на фотопроводимость и фактически являются мелким фоточувствительным уровнем в кристаллах LN и LN:Fe [167].

3. Если связанный полярон на антиструктурном дефекте $\mathrm{Nb_{Li}}$ оказывается в соседстве вдоль оптической оси со свободным поляроном на структурном Nb, оба полярона связываются в биполярон (биполярон Гейтлера-Лондона). Таким образом кластер $\mathrm{Nb_{Li} - Nb_{Nb}}$ локализует на себе сразу два электрона $\left[\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet} - \mathrm{Nb_{Nb}}\right] + 2e^{-} \rightarrow \left[\mathrm{Nb}_{\mathrm{Li}}^{4\bullet} - \mathrm{Nb_{Nb}}\right]^{2\prime}$, рисунок 9, в. Для биполяронов вывод энергии тепловой активации электропроводности и энергии связи из экспериментальных данных не так прост, как для одиночных поляронов [168]. Пользуясь моделью поляронов малого радиуса, возможно оценить $E_{BP} \approx 0{,}5$ эВ, при этом помимо кулоновского взаимодействия электрона и заряженного дефекта присутствует кулоновское взаимное отталкивание двух электронов U. Добавочная энергия за счёт взаимодействия с решёткой для биполяронов составляет $\varepsilon_{BP} - U \approx 0{,}3$ эВ [118] или, используя пересчитанные энергии связи связанного полярона, $\varepsilon_{BP} - U \approx 0{,}6$ эВ [156]. Связанные биполяроны являются основным состоянием электронов в восстановленных конгруэнтных кристаллах LN, однако они не вносят существенный вклад в проводимость из-за их чрезвычайно малой подвижности.

Биполяроны обладают широкой полосой оптического поглощения с максимумом на длине волны около 2,5 эВ (500 нм), охватывающей весь видимый спектральный диапазон и придающей кристаллу чёрный цвет. Ширина линии поглощения и коэффициент поглощения на биполяронах примерно в два раза больше, чем на одиночных поляронах, поскольку сила осциллятора пропорциональна числу электронов в поглощающей системе. В присутствии биполяронов обнаруживается сильно повышенная фотопроводимость. Поскольку электрон-электронное отталкивание увеличивается при локализации обоих электронов вблизи одного узла, воздействие освещением или повышенные температуры приводят к обратимой диссоциации биполяронов на метастабильные связанные поляроны. Энергия такой диссоциации составляет примерно 0,27 эВ [163].

4. Связанные дырочные поляроны малого радиуса представляют собой ион кислорода, локализующий на себе дырку. Такой захват реализуется на ионах кислорода вблизи катионной вакансии, наиболее вероятно V_{Li} [158]. Связанные дырочные поляроны могут формироваться в LN при облучении кристаллов электронами или рентгеновским излучением [102, 169], а также интенсивным зеленым светом через двухфотонные процессы [165]. При этом образуется полоса оптического поглощения с максимумом на длине волны около 2,5 эВ (500 нм). Поскольку пространственное отношение V_{Li} между собой и с антиструктурными дефектами Nb_{Li} сильно зависит от состава и предыстории кристалла, вклад дырочных поляронов в термический и оптический перенос заряда в LN до сих пор остается неясным. Поэтому нельзя дать определенных значений для энергии связи дырочного полярона и тепловой энергии активации.

Экспериментально полученные значения энергии активации прыжкового транспорта или энергии локализации электронов зачастую интерпретируются независимыми авторами по-разному, причем данные могут быть получены на кристаллах различающихся составов, что затрудняет сравнение литературных источников. Например при исследованиях электропроводности свободными поляронами используются кристаллы LN : Mg [118], т. к. в кристаллах конгруэнтного LN ионы Mg занимают катионные вакансии, при этом в кристалле перестают формироваться связанные поляроны и биполяроны, за счёт отсутствия антиструктурного дефекта Nb_{Li} [119]. Образование поляронов на антиструктурном дефекте Mg_{Li} энергетически не выгодно по сравнению с образованием свободного полярона [170]. Таким образом легирование магнием позволяет отдельно исследовать только транспорт свободных поляронов. Аналогичным образом, только уже на связанные поляроны, оказывает влияние легирование LN железом, в связи с чем для исследования связанных поляронов часто используют кристаллы LN : Fe [156]. Поэтому результаты могут существенно отличаться у разных авторов. Тем не менее, используя формулу 1.7, возможно приблизительно установить энергии

термической активации процессов транспорта поляронов. Основные энергии активации поляронного транспорта приведены в таблице 1 и схематично визуализированы на рисунке 10. Приведенные оценки энергий подтверждены моделированием методом Монте-Карло в работах [156, 171].

Таблица 1 – Основные энергии активации поляронного транспорта в кристаллах LN

Вид перескока	Уравнение	Энергия активации	Источник
Диссоциация биполяронов	$\left[Nb_{Li}^{4\bullet} - Nb_{Nb}\right]^{2\prime} \rightarrow Nb_{Nb}^{\prime} + Nb_{Li}^{3\bullet}$	$E_{B\rightarrow G+F} \approx 0{,}27$ эВ	[163]
Связывание свободного полярона	$Nb_{Nb}^{\prime} + Nb_{Li}^{4\bullet} \rightarrow Nb_{Nb} + Nb_{Li}^{3\bullet}$	$E_{FG} \approx 0{,}15$ эВ	[156]
Освобождение связанного полярона	$Nb_{Li}^{3\bullet} + Nb_{Nb} \rightarrow Nb_{Li}^{4\bullet} + Nb_{Nb}^{\prime}$	$E_{GF} \approx 0{,}56$ эВ	[156]
Дрейф свободного полярона	$Nb_{Nb}^{\prime} + Nb_{Nb} \rightarrow Nb_{Nb} + Nb_{Nb}^{\prime}$	$E_{FF} \approx 0{,}27$ эВ	[118]
Дрейф связанного полярона	$Nb_{Li}^{3\bullet} + Nb_{Li}^{4\bullet} \rightarrow Nb_{Li}^{4\bullet} + Nb_{Li}^{3\bullet}$	$E_{GG} \approx 0{,}37$ эВ	[156]

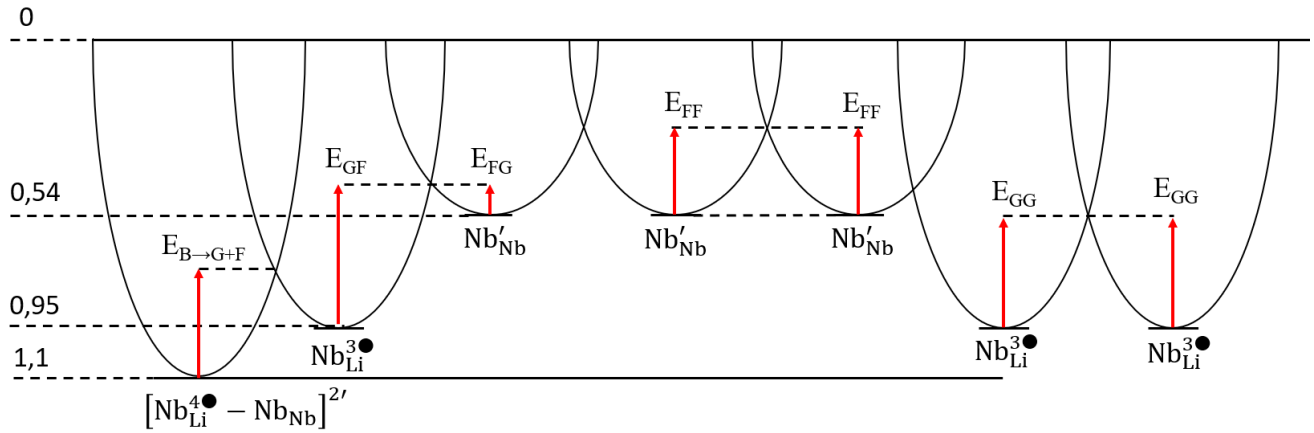


Рисунок 10 – Конфигурация энергий активации элементарных перескоков электронных поляронов

Спектры поглощения отдельных электронных и дырочных поляронов в LN могут быть получены с помощью спектроскопии оптической накачки с временным разрешением [172, 173]. Спектральная зависимость сечения поглощения поляронов малого радиуса представлена на рисунке 11. При исследовании таким методом кристалл облучают несколькими лазерными импульсами, первый из которых приводит к диссоциации связанных биполяронов на поляроны и появлению светоиндуцированной прозрачности. Для последующих импульсов в кристалле образуются новые полосы поглощения, соответствующие уже метастабильным поляронам.

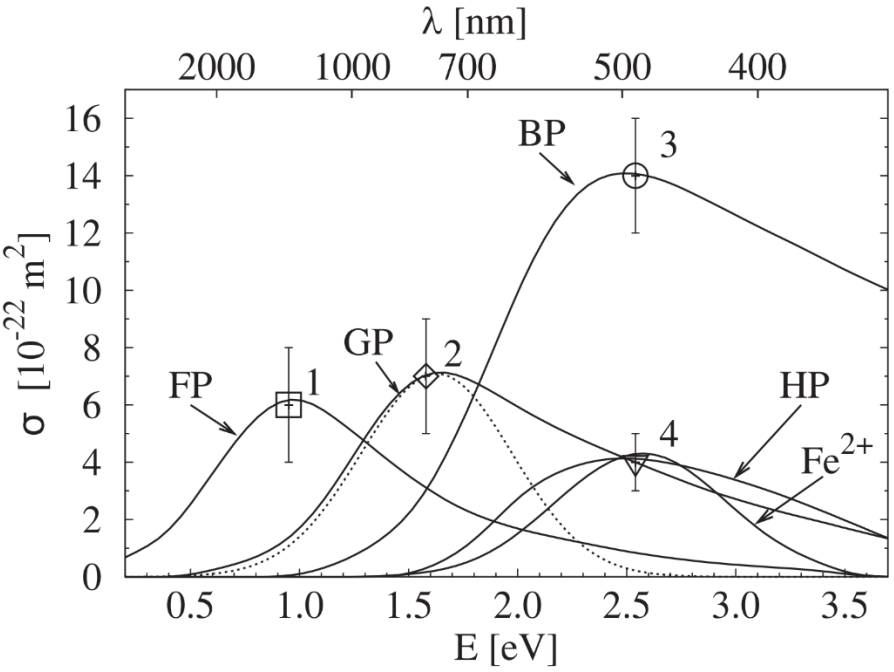


Рисунок 11 – Спектральная зависимость сечения поглощения поляронов малого радиуса свободных (1, FP), связанных (2, GP), биполяронов (3, BP) и дырочных поляронов (4, HP) [172]

1.4.2 Электропроводность конгруэнтных кристаллов

Анализ результатов измерения электропроводности и интерпретацию энергий активации также усложняет то, что различные авторы могут аппроксимировать температурную зависимость проводимости с использованием различных предэкспоненциальных множителей [174]. Роль такого предэкспоненциального множителя зачастую объясняется зависимостью подвижности носителей заряда от температуры, как $\mu \sim \frac{1}{T^x}$, где x – степенной коэффициент. Температурная зависимость электропроводности в общем виде может быть описана уравнением типа Аррениуса.

$$\sigma = \sigma_0 \frac{1}{T^x} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.8)$$

где E_a – энергия активации электропроводности, σ_0 – константа, независящая от температуры, определяемая экспериментально, k_B – постоянная Больцмана. Метод определения энергии активации электропроводности заключается в спрямлении зависимости $log\ (\sigma \cdot T^x) \sim 1000/T$ при этом коэффициент x подбирается исходя из лучшего спрямления данных, например, $\sigma \propto \frac{1}{T^0} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ в [175], $\sigma \propto \frac{1}{T^1} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ в [112] и $\sigma \propto \frac{1}{T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$в [124]. В отличие от широко распространенного мнения о том, что различиями в энергиях активации, полученных из уравнений с разными предэкспоненциальными множителями, обычно можно пренебречь, относительные различия могут превышать 15% в зависимости от значения энергии активации и исследуемого температурного диапазона [174].

Как было отмечено ранее, электропроводность нелегированных кристаллов LN при комнатной температуре оценивается величиной 10^{-16} - 10^{-18} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [100, 111, 112]. Такие оценки могут быть получены при экстраполяции температурных зависимостей электропроводности в область низких температур или оценке теплового распада голограмм, записанных в кристалле. Также для измерения электропроводности при комнатной температуре и ниже подходят методы оптически индуцированного двулучепреломления во внешних магнитных полях, влияющих на оптические свойства кристалла [176]. Кроме того, может использоваться дифракционный метод, при котором измеряют тепловое разложение дифракционной решетки, сформированной в кристалле вследствие фоторефрактивного эффекта [177]. Довольно низкое значение σ_0 затрудняет измерение проводимости при постоянном токе в этом температурном диапазоне. Более того, паразитные пироэлектрические токи, возникающие при случайных флуктуациях температуры, сравнимы или превышают токи проводимости.

Для исследования электропроводности LN, особенно при малых напряжениях, существенное влияние оказывает материал электродов. ВАХ, полученные с электродами из ITO имеют ярко выраженный нелинейный характер, который уменьшается при длительной выдержке (около 40 минут), но при этом не исчезает [178]. Электроды, выполненные из Cr, Au и Pt являются омическими к LN [124].

Электропроводность конгруэнтных монокристаллов LN в диапазоне от 25 ℃ до 175 ℃ хорошо аппроксимируется суммой трех экспоненциальных зависимостей с энергиями активации 0,29 эВ, 1,03 эВ и 1,33 эВ, которые могут быть ассоциированы, соответственно, с проводимостью свободными поляронами, протонами и ионами лития [152, 179]. Установлено, что значения температурной энергии активации поляронной электропроводности конгруэнтных кристаллов LN, лежащие в диапазоне от 0,2 эВ до 0,4 эВ, согласуются с моделью полярона малого радиуса и соответствуют прыжковой проводимости свободных поляронов [34]. Информация о значении подвижности свободных поляронов в литературе отсутствует. Электропроводность вдоль оси *X* несколько выше, чем вдоль оси *Z* при схожих энергиях активации, рисунок 12 [112, 151].

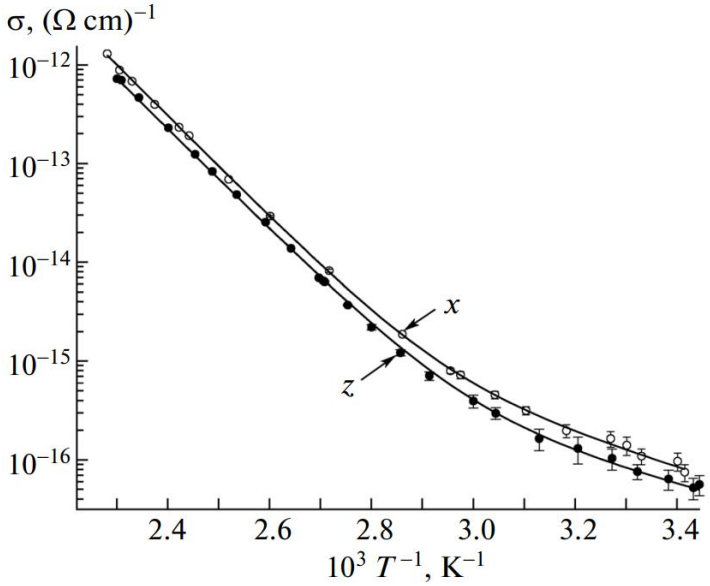


Рисунок 12 – Типичные графики температурной зависимости электропроводности конгруэнтных кристаллов LN при приложении электрического поля вдоль полярного (*Z*) и неполярного (*X*) направлений [112]

Наиболее подвижными ионами в кристаллах LN являются ионы водорода (протоны). Большое количество литературных данных [180–185] позволяет установить энергию активации протонной электропроводности ≈ 1 эВ. Эта величина может незначительно изменяться в зависимости от состава и от исходной концентрации ионов водорода в кристалле. Несколько большими энергиями активации электропроводности, равными ≈ 1,33 эВ, обладают ионы лития [186]. Значения 1,2 эВ.. 1,4 эВ были получены разными коллективами авторов независимо и различными методами [185–190].

В интервале температур от 100 ℃ до 800 ℃ электропроводность невосстановленных кристаллов может быть измерена различными методами с помощью переменного и постоянного токов [15, 88]. На данном участке температур может быть реализована примесная и ионная проводимость Li. Рассчитанные из уравнения Аррениуса значения энергии активации в зависимости от легирования и температуры находятся в интервале 0,9 эВ – 1,5 эВ [34]. Например, в работе [191] для номинально чистых и легированных Mg и Zn кристаллов LN конгруэнтного состава были получены энергии активации проводимости 1,06 эВ, 1,23 эВ и 1,18 эВ соответственно.

По данным ЭПР, в номинально чистых конгруэнтных кристаллах LN присутствовали также и другие парамагнитные фоновые примеси, преимущественно Fe^{3+} около $3 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$, Mn^{2+}, Cr^{3+} и Ti^{3+} менее 10^{15} см$^{-3}$ [192]. В связи с этим даже в номинально чистых кристаллах возможен вклад примесной проводимости и существование промежуточных глубоких примесных уровней [193].

Как было упомянуто выше, одним из источников электропроводности может выступать фоновая примесь Fe, рисунок 13. Мёссбауэровская спектроскопия показала, что Fe в LN находится в двух основных валентных состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} [194]. Оба валентных состояния сопровождаются оптическим поглощением в видимой и ближней инфракрасной области спектра соответственно в области 1,1 эВ и около 2,6 эВ. В конгруэнтных кристаллах LN ионы как Fe^{2+}, так и Fe^{3+} встраиваются в позиции Li [144]. Вклад Fe^{3+} в термически активированный перенос заряда может быть описан поляронной проводимостью в предположении прыжковых переходов заряда от $Fe_{\mathrm{Li}}^{2\bullet}$ к $Nb_{Nb}^{5\bullet}$ [195]. Сообщается, что энергия активации этого процесса составляет от 0,9 эВ до 1,3 эВ. При низких температурах может проявляться процесс захвата электрона на антиструктурном железе с образованием полярона $Fe_{\mathrm{Li}}^{\bullet}$ [171]. Теоретические значения энергий активации такого захвата составляют ≈ 0,043 эВ для захвата электрона со связанного полярона и ≈ 0,003 для захвата электрона со свободного полярона. Экспериментально значение энергии активации захвата электрона железом с уровня связанного полярона было получено при низких температурах в работе [161] и составило ≈ 0,03 эВ. Как было показано в работах [153, 196], легирование Fe даёт электронную проводимость с термической энергией активации ≈ 0,34 эВ и ионную проводимость с энергией активации ≈ 1,1 эВ. Энергия активации электронной проводимости близка к энергии активации свободными поляронами малого радиуса.

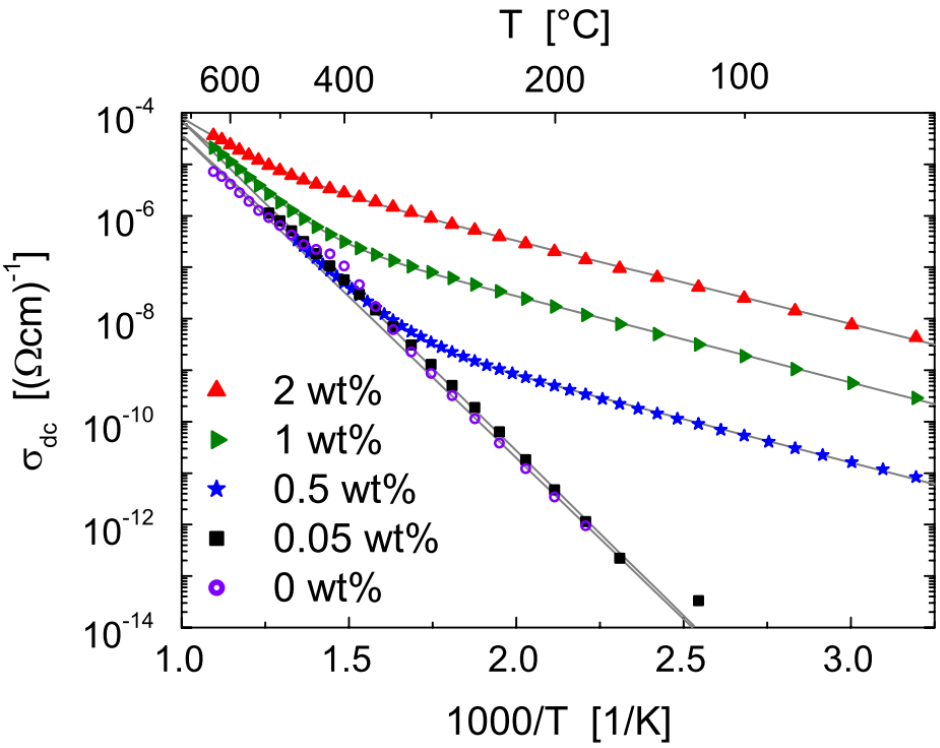


Рисунок 13 – Температурные зависимости электропроводности кристаллов LN с различным уровнем легирования железом [153]

Как было описано в главе 1.2, термообработка в восстановительной атмосфере позволяет увеличить электропроводность кристаллов LN при комнатной температуре до значений порядка 10^{-7} - 10^{-8} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ [100, 103, 113, 114]. Результаты исследований температурной зависимости электропроводности в таких кристаллах указывают на значение энергии активации в диапазоне 0,54 эВ.. 0,79 эВ [15, 103, 151, 197, 198], что соотносится с энергией термической активации связанных поляронов, рисунок 14. В кристаллах, подвергнутых сильному восстановлению (выдержка 7 часов при температурах более 1000 ℃ и давлении 10^{-2} торр), наблюдаются оба поляронных механизма проводимости – свободными поляронами с энергией активации 0,34 эВ и связанными поляронами с энергией 0,62 эВ [116]. Поляроны малого радиуса при комнатной температуре обладают чрезвычайно низкой дрейфовой подвижностью, по косвенным оценкам она составляет ~ $5 \cdot 10^{-7}$ $см^2 / (В \cdot с)$ [143].

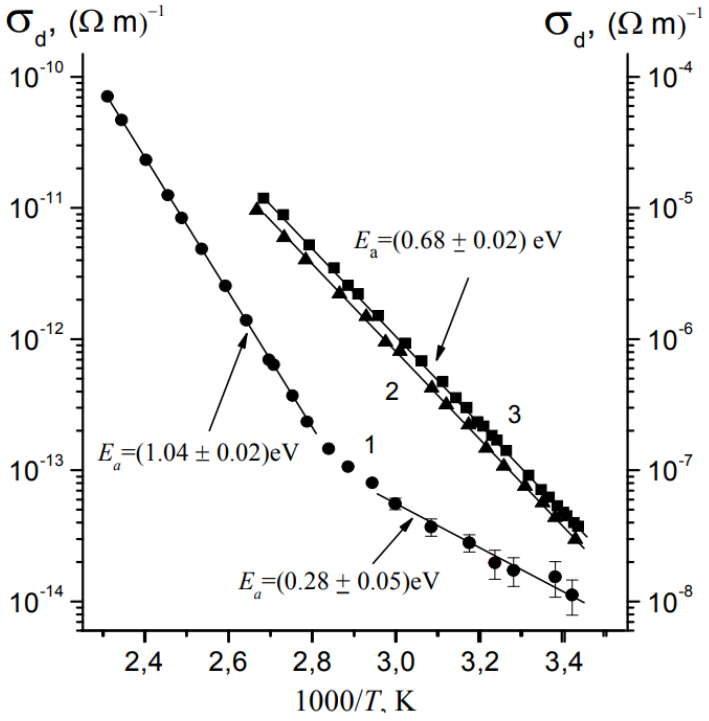


Рисунок 14 – Температурные зависимости электропроводности вдоль полярной оси *Z* для исходного конгруэнтного LN (1, левая шкала) и восстановленного LN (2, правая шкала); по оси *X* в восстановленном LN (3, правая шкала) [103]

Было показано [199], что при высоких температурах от 950 ℃ до 1100 ℃ и при давлении ниже 1 атм зависимость электропроводности LN от парциального давления кислорода спрямляется в двойных логарифмических координатах с углом наклона -1/4, рисунок 15.

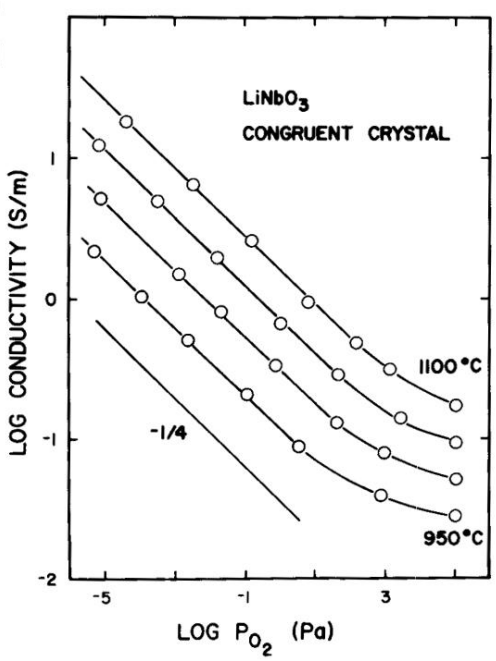


Рисунок 15 – Зависимость электропроводности LN от парциального давления кислорода, построенная в двойных логарифмических координатах [199]

Согласно теории поляронов малого радиуса, энергия активации подвижности прыжковой проводимости полярона составляет половину от энергии потенциальной ямы, в которой он локализован $E_a = E_\mu^{FF} = \frac{E_{FP}}{2}$. Тогда электропроводность свободных поляронов малого радиуса можно записать в виде:

$$\sigma = \frac{en\mu_0}{T^x}\exp\left(-\frac{E_\mu^{FF}}{k_B T}\right) \tag{1.9}$$

где $x = 1$ для адиабатического перескока, и $x = 3/2$ для неадиабатического [118]. Энергия активации такой электропроводности $E_a = E_\mu^{FF} \approx 0{,}2..\ 0{,}3$ эВ. Такой характер электропроводности наблюдается в номинально чистых конгруэнтных кристаллах LN. Однако для кристаллов, прошедших восстановительный отжиг, проводимость свободными поляронами реализуется только при пониженных температурах.

Как было описано в главе 1.2, электропроводность конгруэнтных кристаллов LN может быть повышена восстановительным отжигом. Освободившиеся электроны локализуются в узлах решётки с образованием биполяронов. При этом модель описания электропроводности несколько меняется. Поскольку электрон-электронное отталкивание увеличивается при локализации обоих электронов вблизи одного узла биполяроны способны термически активно диссоциировать с энергией активации примерно 0,27 эВ [163]. При этом выделяются два электрона, которые так же захватываются решёткой. В зависимости от температуры и наличия

дефектов в кристалле эти электроны могут сперва образовать свободные поляроны, которые переходят в связанные.

Таким образом в кристалле с изменением температуры меняется взаимное соотношение между концентрациями свободных и связанных поляронов. Так как в процессе диссоциации и образования поляронов присутствует одинаковое количество электронов, возможно выразить соотношение между концентрациями свободных, связанных поляронов и биполяронов с изменением температуры, рисунок 16 [118]. Общая концентрация электронов, не зависящая от температуры, была принята равной 0,02.

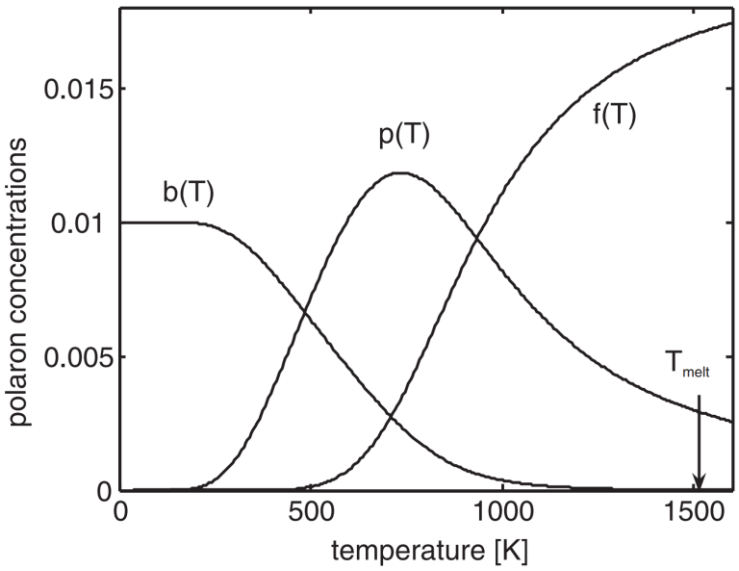


Рисунок 16 – Концентрации биполяронов (b(T)), связанных (p(T)) и свободных f(T) поляронов в тепловом равновесии [118]

Основным проводящим состоянием электрона в восстановленном LN по прежнему является свободный полярон, однако полная энергия активации электропроводности возрастает до $E_a \approx 0{,}6..\ 0{,}7$ эВ [103, 200]. Связанные биполяроны не вносят существенный вклад в электропроводность при постоянном токе вследствие их чрезвычайно низкой подвижности [118]. Электропроводность поляронами в таком случае можно представить в виде:

$$\sigma = en_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)\frac{\mu_0}{T^x}\exp\left(-\frac{E_\mu^{FF}}{k_B T}\right)=\frac{en_0\mu_0}{T^x}\exp\left(-\frac{E_\mu^{FF}+E_n}{k_B T}\right)=\frac{en_0\mu_0}{T^x}\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1.10)$$

где $n_0 \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$ – концентрация проводящих поляронов, $x = 1$ для адиабатического перескока, и $x = 3/2$ для неадиабатического [118]. Дополнительная энергия E_n необходима для перехода электрона с уровня биполяронов на уровень свободного полярона. Суммарная энергия активации $E_a = E_n + E_\mu^{FF} \approx 0{,}6..\ 0{,}7$ эВ, таким образом $E_n \approx -\Delta E_1 + E_\mu^{FF} + E_\mu^{GF} \approx 0{,}4..\ 0{,}5$ эВ, где $\Delta E_1 \approx 0{,}41$ эВ [118] – разница глубины потенциальных ям свободного и связанного полярона,

рисунок 17. Более подробное описание энергии активации электропроводности в восстановленном LN представлено в главе 2.6.

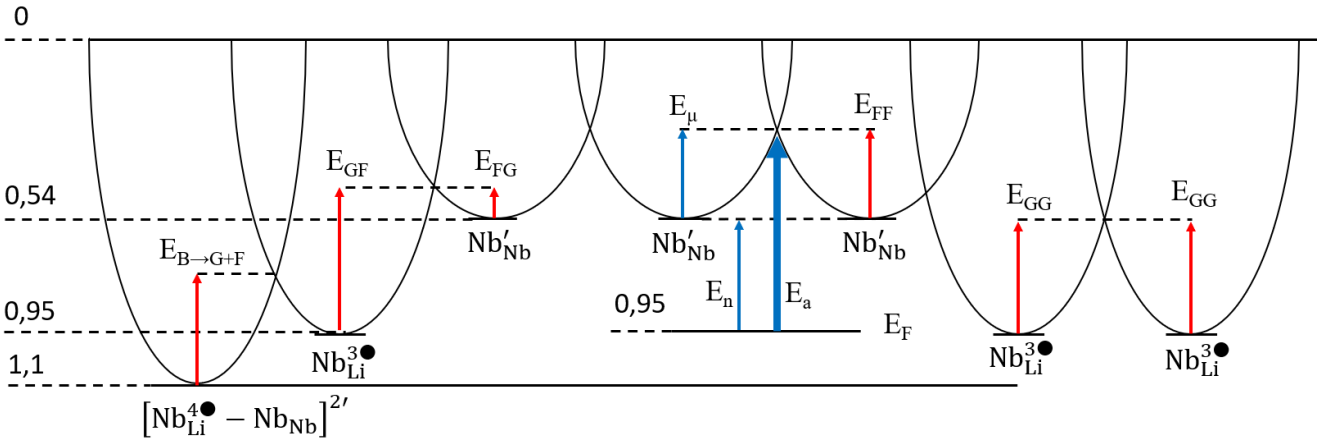


Рисунок 17 – Интерпретация энергии активации поляронной электропроводности (показана синими стрелками) в восстановленных кристаллах LN

Работ по исследованию электропроводности кристаллов LN при температурах выше 800 °C довольно мало и зачастую результаты измерений могут быть недостоверны, так как в этих условиях начинается деградация токосъёмных электродов (например, в [175] глубина проникновения платины в LN из электрода после выдержки в течение 24 ч при 900 °C составила более 300 нм). Также в ряде случаев было зафиксировано загрязнение кристаллов материалом оснастки печи после термообработки [201]. Тем не менее в работе [202] была измерена температурная зависимость электропроводности конгруэнтного LN при возбуждении переменным напряжением 500 мВ на частотах от 20 Гц до 20 МГц вплоть до 1000 °C. Было подтверждено, что при низких температурах преобладает электронная проводимость (поляронная), что приводит к низкой общей электропроводности, а при высоких температурах, около 800 °C, преобладает проводимость ионами лития, рисунок 18.

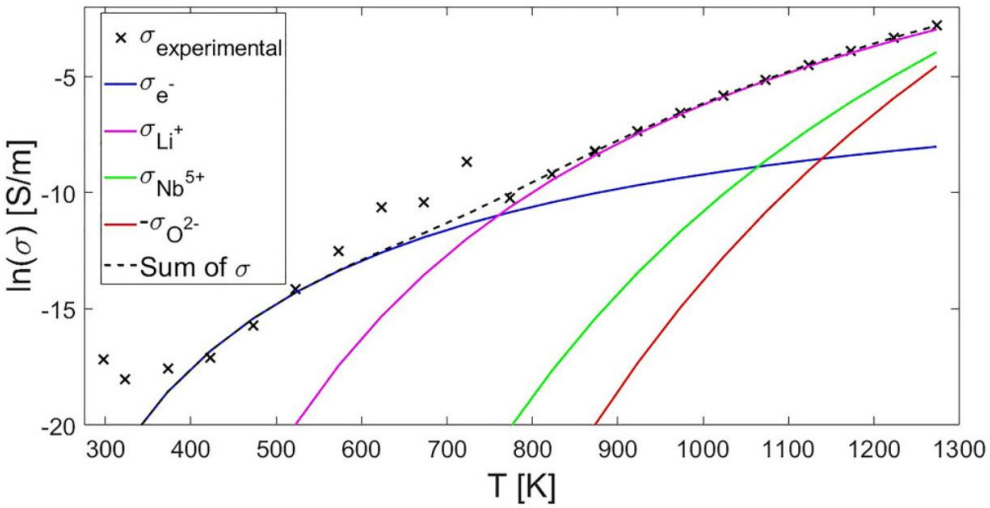


Рисунок 18 – Относительный вклад каждого носителя заряда в общую температурную зависимость электропроводности на частоте 12 кГц [202]

Актуальные литературные данные по значениям энергий активации и предэкспоненциальных множителей для описанных в параграфе механизмов электропроводности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые энергии активации электропроводности в кристаллах LN

Носитель	Электропроводность	Энергия активации	Предэкспоненциальный множитель	Источник
Свободный полярон Nb'_{Nb}	$\sigma = \frac{(\sigma_0)_{FP}}{T^x} exp\left(-\frac{E_\mu^{FF}}{k_B T}\right)$	E_{FF} ≈ 0,2.. 0,3 эВ	$(\sigma_0)_{FP}$ ≈ 10^{-11}.. 10^{-12} Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	[118, 152]
Освобождение связанного полярона $Nb^{3\bullet}_{Li}$	$\sigma = \frac{(\sigma_0)_{GP}}{T^x} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$	E_a ≈ 0,6.. 0,7 эВ	$(\sigma_0)_{GP}$ сильно зависит от уровня восстановления кристалла	[116, 118, 200]
Протон H^+	$\sigma = \frac{(\sigma_0)_H}{T} \exp\left(-\frac{E_H}{k_B T}\right)$	E_H ≈ 1 эВ	$(\sigma_0)_H$ ≈ 10^{-3}.. 10^{-4} Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ · K	[152]
Литий	$\sigma = \frac{(\sigma_0)_{Li}}{T} \exp\left(-\frac{E_{Li}}{k_B T}\right)$	E_{Li} ≈ 1,3 эВ	$(\sigma_0)_{Li}$ ≈ 0,1 Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$ · K	[152]

где x = 1 для адиабатического перескока полярона, и x = 3/2 для неадиабатического [118].

1.4.3 Электропроводность ЗДС

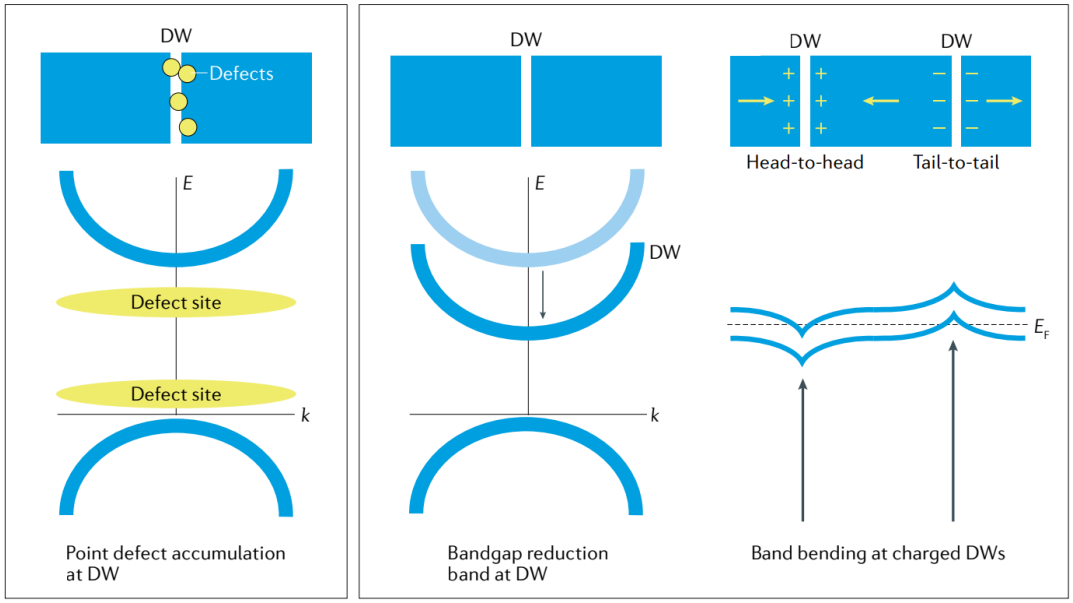
Электропроводность сегнетоэлектрических доменных стенок может повышаться относительно проводимости монодоменной области вследствие различных механизмов, которые

могут действовать совместно или по отдельности, в зависимости от конкретного материала, типа доменной стенки и процесса синтеза.

1. Доменные стенки способны сегрегировать (или наоборот отталкивать) заряженные точечные дефекты, которые обеспечивают проводимость либо за счет создания внутризонных донорных или акцепторных состояний, либо за счет ионного движения самих дефектов вдоль стенки, рисунок 19, а.

2. Зонная структура доменных стенок принципиально может отличаться от объемной (независимо от точечных дефектов), поскольку локально нарушается периодичность структуры и связанные с ней периодичность электронных состояний. Это может привести к значительному изменению ширины запрещенной зоны, что приведет к заметному увеличению термически возбужденных собственных носителей заряда, рисунок 19, б.

3. Локальные электрические поля, связанные с некомпенсированным зарядом ионов, равномерно сдвигают абсолютные энергии валентной зоны и зоны проводимости, позволяя зоне проводимости или валентной зоне смещаться ближе к уровню Ферми или даже ниже него [203], рисунок 19, в. Упомянутые три механизма реализуются в объеме материала и могут также изменяться на поверхности кристалла [204].



а б в

Рисунок 19 – Типичные механизмы проводимости доменных стенок, E и k обозначают энергию и волновой вектор соответственно. E_F – энергия уровня Ферми [204]: а) Состояния внутри запрещенной зоны вызванные дефектами; б) Доменная стенка, приводящая к локальному уменьшению ширины запрещенной зоны; в) Сдвиг зонной структуры, вызванный локальными электрическими полями ионов, связанными с локальными конфигурациями поляризации Н-Н (положительный ионный заряд, +) и Т-Т (отрицательный ионный заряд, −)

Для описания проводимости сегнетоэлектрических стенок были даны различные объяснения, начиная от накопления анионов или катионов на стенке и заканчивая образованием поляронов или электронного газа. Одними из способов экранирования ионного заряда доменных стенок является накопление примесей на междоменных границах [122] и/или перераспределение свободных носителей заряда, что может привести к значительному увеличению концентрации носителей заряда вблизи доменных границ. 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]. В некоторых материалах поведение свободных носителей заряда в окрестности ЗДС может быть описано моделью квазидвумерного электронного газа. Концентрация свободных электронов на стенке может достигать значений $\sim 10^{21}$ см$^{-3}$, что обуславливает квазиметаллическую электропроводность ЗДС в некоторых материалах [205, 206]. Кроме того, расчеты из первых принципов предсказывают также изменение типа проводимости на металлический в стенках, притягивающих электроны [207]. Тем не менее электропроводность ЗДС не вносит значительного вклада в объёмную электропроводность макроскопических кристаллов диэлектриков, так как ширина проводящего канала очень мала [137].

Первое прямое свидетельство существования проводящих доменных стенок было получено в пионерских экспериментах с $BiFeO_3$ [208]. С тех пор измерения проводимости ЗДС с помощью токовой атомно-силовой микроскопии (c-AFM) были выполнены на многих сегнетоэлектриках, включая $PbZr_{0.2}Ti_{0.8}O_3$, LN и $BaTiO_3$, *R*MnO_3, $Cu_3B_7O_{13}Cl$ и $(Ca,Sr)_3Ti_2O_7$, демонстрируя, что повышенная проводимость ЗДС является довольно общим явлением [209]. Теория Ландау-Гинзбурга-Девоншира предсказывает увеличение проводимости на один порядок при малых углах ~ 0,07° [134]. Однако при измерениях реальные детектируемые токи ЗДС ниже теоретических, это может быть объяснено наличием контактных барьеров.

Заряженным доменным стенкам в LN приписывалась [122] электропроводность по механизму, соответствующему рисунку 19, в. Непосредственно измерить ток ЗДС в нелегированных кристалла LN стало возможно при облучении кристалла во время сканирования c-AFM светом с энергией кванта большей, чем ширина запрещенной зоны [124]. Детектировать ЗДС без облучения возможно в кристаллах, легированных электроактивной примесью, например Mg, или подвергнутых восстановительному отжигу. При сканировании с одновременным приложением как переменного (менее 1 В), так и постоянного напряжения (12 В) действительная часть переменного тока ЗДС возрастает. Предполагается, что при воздействии переменного напряжения в области низких частот (менее 200 Гц) могут возбуждаться дополнительные свободные носители, которые приводят к ещё большой проводимости [125].

На ЗДС может реализоваться омический тип проводимости при измерении ВАХ с помощью плоских металлических электродов [124, 210]. При этом омическими электродами являются те же материалы, что и для объёмной проводимости. Измерения тока при этом происходит в слабых электрических полях по сравнению с полями на кантилевере АСМ при приложении одинакового напряжения. Тем не менее величина регистрируемого тока превосходит результаты c-AFM, что легко можно объяснить большей площадью контакта с материалом. Использование зондов с микронной площадью контакта также позволяет существенно (на 6 порядков) увеличить ток регистрируемый на ЗДС по сравнению с монодоменной областью [12].

Так как электропроводность ЗДС $\sigma \propto 2P_s \sin\alpha$, где $2P_s$ – поляризация соседних доменов, α – угол наклона между вектором спонтанной поляризации и нормалью к ЗДС, изменение угла наклона ЗДС существенно влияет на её электропроводность. Наклонные доменные стенки являются частично заряженными относительно ЗДС с $\sin\alpha = 1$, увеличение проводимости несколько ниже максимально возможного. При приложении внешнего субкоэрцитивного напряжения возможно изменять угол наклона ЗДС [211, 212]. Возможность управлять локальным наклоном ЗДС позволяет в широком диапазоне изменять плотности носителей заряда на глубине $\sim$ 100 нм. Этот объем является доминирующим в общей проводимости, измеренной при помощи c-AFM [210, 211]. Возможность формировать, стирать и контролируемо менять в широком диапазоне электропроводность проводящего канала внутри LN делает этот кристалл перспективным материалом для создания мемристоров [20, 21] или устройств энергонезависимой памяти [16, 17, 161].

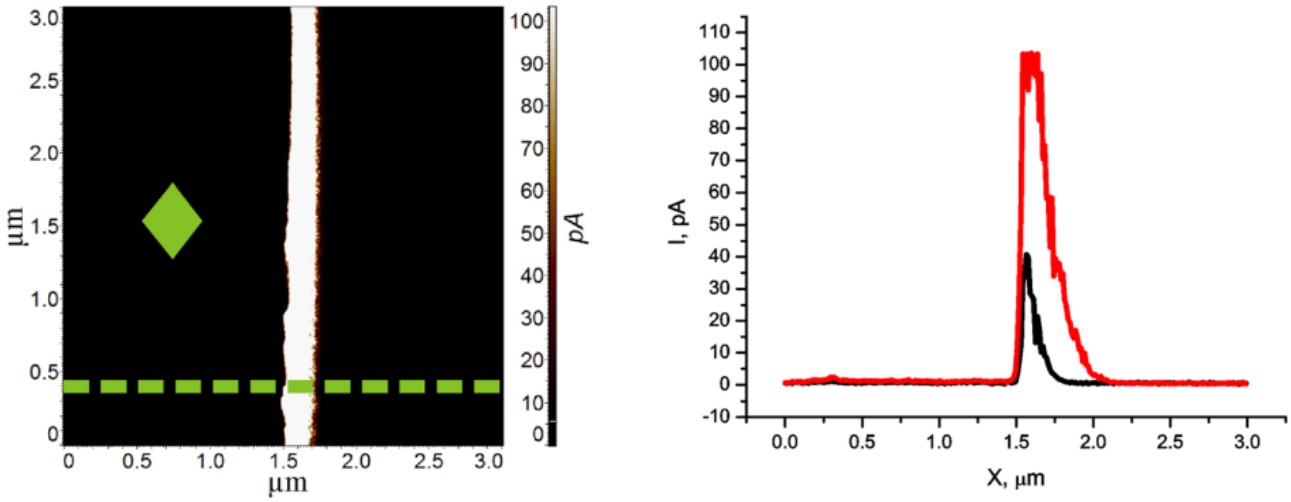
При комнатной температуре доменная структура LN считается «замороженной» – для переключения доменной структуры необходимы поля порядка коэрцитивного. Поля переключения могут быть понижены при наличии буферного слоя на поверхности кристалла, уменьшающего поля внутреннего и внешнего экранирования. Добиться условий неэффективного экранирования возможно при формировании на поверхности кристалла полярного слоя, выполняющего роль искусственного диэлектрического зазора [213, 214] или модификацией поверхности протонным обменом [215] и ионной имплантацией [216]. В качестве подслоя так же может быть использован графен [20] таким образом понижается рабочее напряжение переключения мемристора.

Совокупность этих уникальных свойств, а также разработанные методы прецизионного ионного химического травления и литографии позволяют создавать в кристаллах LN мезоподобные структуры, в которых возможно контролируемо менять конфигурацию ЗДС в латеральном направлении. В работе [217] было показано, что наиболее заряженные стенки, сформированные приложением электрического поля не обладают высокой стабильностью

вследствие слабого экранирования связанных ионных зарядов, индуцирующих высокие поля деполяризации. Контролируемая инжекция носителей заряда из электродов позволяет компенсировать ионный заряд на ЗДС стабилизируя положение стенки. Подобные структуры могут быть перспективными для создания многофункциональных наноустройств [217, 218], например высокомощных диодов [219] и полевых транзисторов [220].

LN является хорошим изолятором, поэтому в подавляющем большинстве случаев при исследовании ЗДС используются кристаллы, легированные Mg, присутствие ионов которого увеличивает электропроводность [124, 125, 210, 211, 221]. Токи в ЗДС, сформированных в кристаллах LN : Mg могут быть далее увеличены за счет сверхзонного фотовозбуждения [124, 125] и доменной инженерии [210]. По мнению авторов [12], электропроводность ЗДС, полученная с использованием самодельных зондов с субмикронной площадью контакта с поверхностью в кристаллах LN : Mg может достигать 10^{-2} $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, что более чем на 13 порядков превышает объёмную электропроводность конгруэнтного LN.

Электропроводность доменных стенок также исследована в тонких монокристаллах LNOI [161, 221, 222]. Получают такие тонкие монокристаллы методом температурного скола после ионной имплантации [223]. Толщина монокристаллического слоя LN в таких структурах составляет несколько микрометров, что позволяет формировать ЗДС и управлять её положением с высокой точностью. Повышенная электропроводность LNOI обусловлена наличием радиоактивных дефектов в следствие имплантации ионов гелия. Было показано, что в номинально чистых кристаллах LNOI ЗДС может быть визуализирована методом c-AFM, рисунок 20, а. При движении зонда через ЗДС происходит затягивание электрического тока по направлению движения зонда [221], рисунок 20, б. Природа этого затягивания в литературе подробно не описана, предполагается, что инжектированные из кантилевера электроны, образующие электронные поляроны, могут быть унесены с ЗДС достаточно большим электрическим напряжением. Тем не менее форма спада тока после преодоления ЗДС является характеристикой длины свободного пробега и временем жизни поляронов.



а б

Рисунок 20 – Визуализация тока малоугловой ЗДС:
а) скан методом c-AFM, напряжение сканирования 5 В; б), профили токов, полученные при сканировании 4 В (чёрная линия) и 5 В (красная линия) [221]

Методом линеаризации в различных координатах, соответствующим типичным механизмам электропроводности, было установлено [161], что в конгруэнтных кристаллах LNOI на ЗДС преобладает проводимость тока, ограниченного пространственным зарядом (Space-Charge-Limited Currents (SCLC)), более подробно этот механизм будет рассмотрен в главе 2. Стоит отметить, что поле ЗДС может быть экранировано локализованными электронами за счёт перехода Fe^{2+}/ Fe^{3+} в области ЗДС [161].

Кроме кристаллов, легированных магнием, ЗДС может быть визуализирована методом c-AFM в кристаллах, модифицированных восстановительным отжигом. Следует отметить, что литературные данные по электропроводности междоменной границы в химическивосстановленных кристаллах LN чрезвычайно скудны. В недавней работе [15] было установлено, что локальное переключение доменной структуры на ЗДС типа H-H в кристаллах LN, прошедших восстановительный отжиг, позволяет с высокой эффективностью изменять проводимость точечного контакта «зонд АСМ – ЗДС».

1.5 Методы формирования доменной структуры в ниобате лития

Одной из привлекательных особенностей сегнетоэлектрических материалов является возможность изменять их доменную структуру при помощи внешних электрических полей, создавая периодические или монодоменные структуры. Несмотря на то, что существует несколько промышленно отработанных методов формирования искусственно заданной

доменной структуры в сегнетоэлектрических монокристаллах (как монодоменной, так и регулярной) [224], необходимо отметить, что даже в пределах одного и того же материала и технологического процесса вид и строение доменов в кристаллах может различаться в зависимости от условий выращивания, наличия примесей и дефектности. Сегнетоэлектрические одноосные монокристаллы LN являются одними из наиболее широко используемых для доменной инженерии материалов: возможность существования только двух направлений спонтанной электрической поляризации с прикладной точки зрения делает управление доменной структурой удобным, а с фундаментальной точки зрения упрощает анализ и моделирование физических процессов. Высокая температура Кюри ($T_C \approx 1140$°C) в LN дает возможность получения неравновесных метастабильных доменных структур, способных существовать на протяжении неограниченного промежутка времени в широком диапазоне температур. В условиях высокотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода важную роль начинают играть внутренние силовые поля, индуцируемые градиентом концентрации примесей, точечных дефектов и собственных носителей заряда, поэтому для управления доменной структурой приложение внешнего электрического поля не является обязательным условием.

В литературе предложено множество методов формирования ЗДС в монокристаллах LN. Большинство из них основано на приложении внешнего электрического поля, локально переключающего доменную структуру. Таким образом создаются наклонные частично заряженные доменные стенки, которые образуют угол 0< α <90° с полярной осью. К сожалению, приложение внешнего электрического поля от проводящих электродов не позволяет формировать ЗДС с большой площадью с углом наклона α α > 30° из-за роста иглоподобных доменов с зубчатой междоменной границей [27, 134, 211, 225]. 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 [226–228]. В зависимости от способа проведения процесса локальной переполяризации в кристаллах LN с помощью кантилевера сканирующего зондового микроскопа возможно образование доменов различной формы, длины и конфигурации. В частности, наблюдалось влияние на индуцируемую доменную структуру расположения зонда по отношению к поверхности кристалла. Если при перемещении от одной переполяризуемой точки к другой зонд оставался в контакте с поверхностью образца, обнаруживалось формирование доменов с вектором спонтанной поляризации, направленным против электрического поля кантилевера [226], а также образование побочных микро- и нанодоменов в направлении перемещения кантилевера [227, 228]. Указанные явления наблюдались при приложении к кантилеверу только отрицательного электрического потенциала. В случае отрыва кантилевера от поверхности кристалла перед перемещением его в следующую точку направления спонтанной

поляризации формирующихся доменов совпадали по направлению с электрическим полем кантилевера, а возникновение побочных микродоменов не наблюдалось.

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 [229]. В этом случае в кристаллической пластине формируются два макродомена, разделенных одной ЗДС с $\alpha \approx 90°$ (так называемый «бидоменный» кристалл). Явление доменной инверсии в LN при термообработке вблизи температуры Кюри с сопутствующей аут-диффузией Li_2O было впервые представлено в исследованиях [24, 230], а затем исследовано многочисленными авторами [25, 224, 231–234].

Способы управления доменной структурой кристаллов LN без приложения внешнего электрического поля можно разделить на две группы: направленные на формирование в кристалле неоднородного распределения состава и направленные на формирование неоднородного распределения температуры. В методы из первой группы следует включить направленную диффузию в кристалл титана [235], родия [233], иттрия [236], испарение лития в процессе длительного отжига [232, 234] и протонное замещение [237, 238]. Помимо диффузионного отжига кристаллов LN вблизи точки Кюри, бидоменную сегнетоэлектрическую структуру возможно сформировать быстрым отжигом кристаллов, прошедших протонное замещение [239–242].

Ко второй группе можно отнести различные методы формирования неоднородного теплового поля в объеме кристалла, например, расположением его в объеме с макронеоднородным распределением температуры [243–245] или быстрым охлаждением при переходе через точку Кюри [1, 224, 231]. Используя указанные методы, можно реализовывать в кристаллах доменные структуры с протяженными заряженными междоменными границами типа Н-Н и Т-Т. При этом, в зависимости от характера внутреннего силового поля могут возникать полидоменные, бидоменно-полидоменные или чисто бидоменные структуры с резкой междоменной границей [224, 231]. Существует метод формирования бидоменной структуры, основанный на неоднородном световом нагреве, позволяющий формировать бидоменную структуру в пластинах монокристаллов $LiNbO_3$ [246] без применения внешнего электрического поля. Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах [1–7, 247], 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

2.1 Подготовка образцов

2.1.1 Формирование бидоменной структуры

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 × 10 × 0,5 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 Li_2O, при фазовом переходе параэлектрик → сегнетоэлектрик в приповерхностной области по всей площади пластины происходит формирование «затравочных» диполей, способных локально ориентировать вектор спонтанной поляризации по направлению градиента концентрации Li_2O. Дальнейшее прорастание 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. Доменная структура может быть визуализирована методом селективного травления поперечных срезов кристалла. Селективное травление поперечных срезов LN проводилось в кипящей смеси азотной и плавиковой кислот HNO_3 : HF, в объёмном соотношении 2 к 1 по методике, подробно описанной в [246]. Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN с бидоменной структурой представлены на рисунке 21.

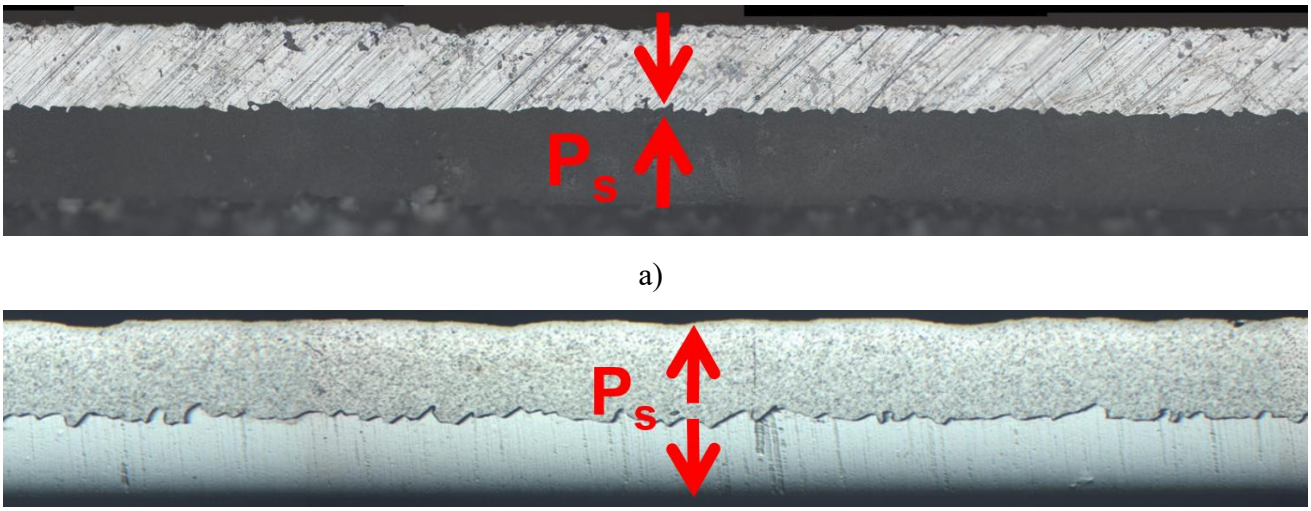


Рисунок 21 – Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN с бидоменной структурой: (а) типа Н-Н, сформированной в условиях недостатка Li_2O, (б) типа Т-Т, сформированной в условиях избытка Li_2O

Для проведения исследований на АСМ по методике, описанной в работах [15, 26, 224, 248], приготавливали тонкие поперечные срезы кристаллов так, чтобы полярная ось *Z* находилась в плоскости образца, а неполярная ось *x* была направлена перпендикулярно поверхности, рисунок 22. После одна из *x*-плоскостей полученных образцов была отполирована на установке пробоподготовки Struers TegraPol-21 последовательно порошками алмаза марки АСМ 3/2 и оксида церия с размером основной фракции 0,8 мкм.

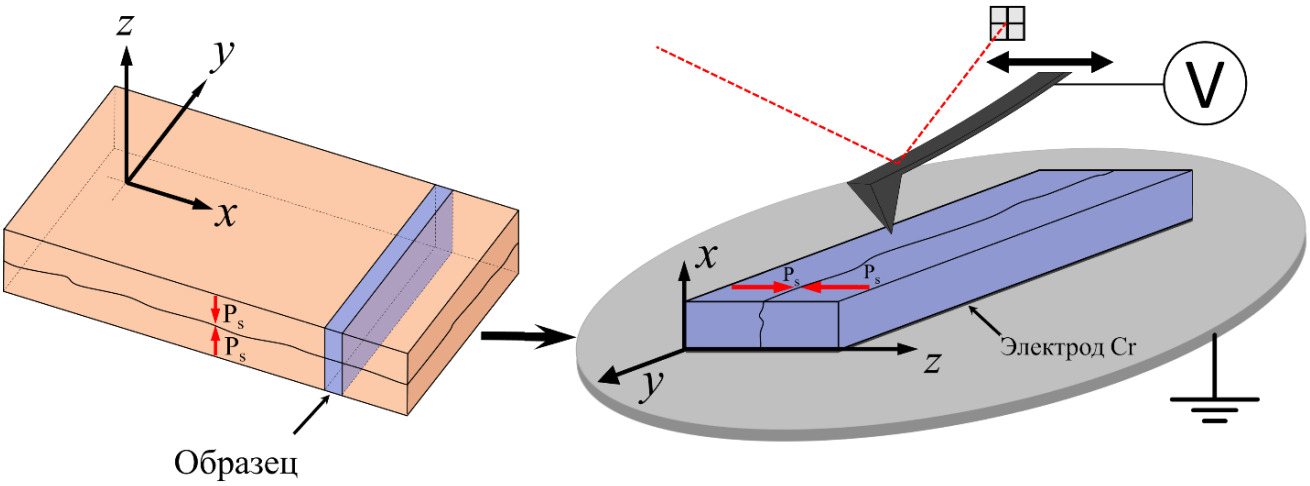


Рисунок 22 – Схема подготовки образцов для исследования

2.1.2 Отжиг в атмосфере азота

Для увеличения проводимости и рекристаллизации поверхности после механической обработки был проведён восстановительный отжиг кристаллов в течение 60 минут при температуре 1030 °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 22.

2.2 Методы исследования

Исследование ЗДС методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (PFM), токовой атомно-силовой микроскопии (c-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.

2.2.1 Силовая микроскопия пьезоотклика

Силовая микроскопия пьезоотклика (PFM) позволяет визуализировать сегнетоэлектрическую доменную структуру. При приложении переменного напряжения с синхронного детектора (lock-in amplifier) к зонду на поверхности образца, на поверхности возникают вертикальные и латеральные механические деформации вследствие обратного пьезоэффекта. Отклонение зонда регистрируется с помощью оптической схемы: от зонда отражается лазерный луч и падает на четырёхсекционный фотодиод. Дифференциальные сигналы с фотодиода, связанные с вертикальными и латеральные колебаниями предварительно усиливаются и сравниваются синхронным детектором с опорным сигналом. Из этих сигналов выделяются амплитуда сигнала и его фаза. При этом компонента фазы связана с ориентацией спонтанной поляризации и визуализирует контраст доменной структуры, а амплитуда демонстрирует контраст доменных стенок. Наиболее наглядной визуализацией сегнетоэлектрической доменной структуры является произведение амплитуды сигнала на косинус его фазы. Использование PFM позволяет визуализировать доменную структуру с пространственным разрешением до 10 нм, а чувствительность метода по глубине составляет

около 1 - 3 мкм [249]. Все эксперименты были выполнены без принятия специальных мер по стабилизации влажности и освещенности в области сканирования. На всех приведенных в работе PFM-изображениях доменной структуры темный цвет соответствует направлению спонтанной поляризации влево, в светлый или жёлтый цвет – направлению спонтанной поляризации вправо в плоскости скана.

2.2.2 Кельвин-зондовая силовая микроскопия

Силовая микроскопия методом Кельвина позволяет получать изображения зарядового состояния поверхности [250]. Контраст на изображении строится из измерения контактной разности потенциалов между зондом и образцом при сканировании поверхности. Этот метод силовой микроскопии является двухпроходным: во время первого прохода по линии в полуконтактном режиме измеряется рельеф линии сканирования; во время второго прохода зонд движется над известным рельефом на заданном фиксированном расстоянии, поверхностный электрический потенциал φ измеряется при приложении к зонду напряжения смещения, имеющего постоянную и переменную компоненты.

$$U_{Tip} = U_{DC} + U_{AC} \sin \omega t \tag{2.1}$$

Разница между энергетическими уровнями Ферми для кантилевера и поверхности образца вызывает электростатическую силу F, переменная составляющая которой может быть выражена как:

$$F_{AC} = \left(U_{DC} \frac{dC}{dz} - \varphi \, U_{AC} \right) \sin \omega t, \tag{2.2}$$

где $\frac{dC}{dz}$ – градиент емкости между кантилевером и поверхностью образца. При сканировании система обратной связи поддерживает постоянную составляющую напряжения зонда U_{DC} таким образом, что бы переменная компонента силы равнялась нулю. Таким образом профиль распределения U_{DC} будет отражать профиль поверхностного электрического потенциала на поверхности образца.

2.2.3 Токовая атомно-силовая микроскопия

В токовой атомно-силовой микроскопии (conductive atomic force microscopy (c-AFM)) измеряется ток, проходящий через зонд, находящийся в контакте с поверхностью. Для достижения высокой чувствительности используется токовый усилитель, расположенный на держателе образца. Минимальный уровень шума для микроскопа MFP-3D Stand Alone составляет ≈5 пА. Помимо сканирования тока по поверхности кристалла с приложением постоянного

напряжения, при помощи этого метода были записаны локальные ВАХ, непосредственно на ЗДС и в монодоменной области. Наличие высоковольтного усилителя и держателя, позволяют измерять ВАХ вплоть до ± 200 В. В большинстве случаев напряжение на кантилевере при сканировании c-AFM изображений в области ЗДС составляло + 7 В. Для более детального исследования тока ЗДС были сделаны сканы тока одного и того же места с разными напряжениями сканирования.

Контроль температуры и выполнение высокотемпературных измерений проводились при помощи держателя с нагревательным элементом и блока контроля температуры. Максимальная температура нагрева составляла 200 °C.

2.3 Методы обработки результатов

Для определения взаимодействия зонда АСМ с поверхностью был определён эффективный радиус кантилевера r_c. В соответствии с моделью Герца упругого взаимодействия зонда с поверхностью [251] максимальное давление p_{max} на поверхности образца под зондом после приложения силы F_{load} к плоской поверхности рассчитывается по уравнению:

$$p_{max} = \left(\frac{6F_{load}E_{eff}^2}{\pi^3 r_0^2}\right)^{1/3}, \tag{2.3}$$

где E_{eff} – эффективный модуль упругости, описывающий механическое взаимодействие между материалами зонда и поверхности, r_0 – номинальный радиус скругления кантилевера (для используемых NSG10/Pt r_0=35 ± 10 нм). Предполагается, что тонкое покрытие платиной не будет давать существенный вклад в упругие характеристики кантилевера. Для *x*-среза LN и кремниевого кантилевера, изготовленного из пластины с ориентацией (100), значение эффективного модуля упругости можно оценить исходя из модулей Юнга и коэффициентов Пуассона материалов.

$$E_{eff} = \left\{\frac{1-(\nu_x^{LN})^2}{E_x^{LN}} + \frac{1-\left(\nu_{(100)}^{Si}\right)}{E_{(100)}^{Si}}\right\}^{-1} = 79 \text{ ГПа}, \tag{2.4}$$

где $E_x^{LN} = 1/s_{11}^{LN}$ и $E_{(100)}^{Si} = 1/s_{11}^{Si}$ – модули Юнга LN и Si в соответствующих направлениях, а $\nu_x^{LN} = -0{,}5E_x^{LN}\left(s_{12}^{LN} + s_{13}^{LN}\right)$ и $\nu_{(100)}^{Si} = -E_{(100)}^{Si}s_{12}^{Si}$ – средние коэффициенты Пуассона для LN и Si в соответствующих направлениях. Компоненты соответствующих матриц податливости для LN и Si: s_{11}^{LN}=5,78·10^{-12} м^2 / Н, s_{12}^{LN}=- 1,01·10^{-12} м^2 / Н, s_{13}^{LN}=-1,47·10^{-12} м^2 / Н, s_{11}^{Si}=7,68·10^{-12} м^2 / Н, s_{12}^{Si}=-2,14·10^{-12} м^2/Н [252, 253].

При работе с АСМ всегда устанавливалась постоянная сила прижатия кантилевера к поверхности 1,4 мкН. Подставляя $E_{eff} = 79$ ГПа в уравнение (2.4), можно получить давление $p_{max} = 11$ ГПа, что, очевидно, достаточно для деформации острия зонда.

$$p_{max} = 11 \text{ ГПа} \tag{2.5}$$

Таким образом контактная площадка острия зонда с поверхностью LN имеет форму диска с радиусом r_c, который рассчитывается как:

$$r_c = \left(\frac{3F_{load}r_0}{4E_{eff}}\right)^{1/3} \approx 8 \text{ нм} \tag{2.6}$$

Численное выражение электропроводности затруднительно ввиду отсутствия электронейтральности вблизи зонда. Для определения механизмов проводимости даётся косвенная оценка электропроводности в небольшом по объему приповерхностном слое. Однако, в достаточно слабых полях, такая дифференциальная электропроводность не должна отличаться от величины, которая может быть измерена омическими плоскими электродами. При этом в любом случае ток будет прямо пропорционален электропроводности.

Эти предположения позволяют анализировать природу измеренной электропроводности, спрямляя зависимости $I(V)$ и $\sigma(V)$ в различных системах координат так, как если бы результаты были получены с помощью обычных измерений между плоскопараллельных электродов. Обычно при таком анализе оперируют ВАХ, то есть изучают зависимости тока от напряжения в электродной структуре аналогичной плоскому конденсатору и оценивают, в какой системе координат происходит спрямление графика. Однако в данном случае имеется уже не ВАХ, а зависимость электропроводности от напряжения. Поэтому для дальнейшего анализа имеющиеся в литературе формулы для вычисления $I(V)$ должны быть преобразованы так, чтобы в них фигурировала электропроводность. Для однородного материала считается, что:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{1}{R(V)} = \frac{S}{l}\sigma(V), \tag{2.7}$$

где S и l – площадь поперечного сечения и длина проводника соответственно. Таким образом, для получения теоретической зависимости $\sigma(V)$ из теоретически предсказываемых для того или иного механизма ВАХ необходимо продифференцировать уравнение $I(V)$ по напряжению.

Выделяют несколько типов зависимости электропроводности от напряжения в диэлектрических материалах (относится не просто к материалу, а к системе «материал-электроды»):

1) Омическая проводимость, при которой ток линейно зависит от напряжения:

$$\sigma(V) = const \tag{2.8}$$

Для получения такого типа проводимости в структуре недостаточно иметь омический тип контактов, необходимо также, чтобы электрическое поле было достаточно слабым и не вызывало

дополнительного изгиба зон в материале. В настоящей работе такой тип проводимости будет достигаться только при очень небольших напряжениях, в том числе при таких, при которых ток слишком мал, чтобы быть зарегистрированным.

2) Эффект Пула-Френкеля заключается в понижении энергетического барьера донорных центров за счет высокой напряженности электрического поля. Электрон «отрывается» от донорного центра полем, преодолевая кулоновское взаимодействие с покидаемым атомным остовом. В случае проводимости по механизму Пула-Френкеля ВАХ описывается уравнением:

$$I(V) = e\mu n \frac{V}{l} exp\left(\sqrt{\frac{e^3 V}{k_B^2 T^2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 l}}\right), \tag{2.9}$$

где e – заряд электрона, μ – подвижность носителей, n – концентрация носителей, kB – постоянная Больцмана, T –абсолютная температура, ε – диэлектрическая проницаемость материала (для LN в направлении оси x составляет 84), ε_0 – электрическая постоянная.

Дифференцируя уравнение (2.9) по напряжению, получим

$$\sigma(V) = \frac{l}{S}\frac{dI}{dV} = \frac{l}{S}\frac{d}{dV}\left\{e\mu n \frac{V}{l} \exp\left(\sqrt{\frac{e^3 V}{k_B^2 T^2 \pi \varepsilon \varepsilon_0 l}}\right)\right\} =$$

$$= \frac{d}{dV}\left\{C_1 V \exp\left(\sqrt{C_2 V}\right)\right\} = C_1\left\{\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right) + V \exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\frac{\sqrt{C_2}}{2\sqrt{Vl}}\right\} = \tag{2.10}$$

$$= C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\left\{1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right\},$$

где $C_1 = \frac{e\mu n}{S}$, $C_2 = \frac{e^3}{k_B^2 T^2 \pi \varepsilon \varepsilon_0}$. При комнатной температуре $C_2 = \frac{(1{,}6\cdot 10^{-19})^3}{(1{,}38\cdot 10^{-23}\cdot 300)^2 \pi \cdot 84 \cdot 8{,}85\cdot 10^{-12}} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ м / В. Отсюда следует, что для напряженностей поля $\frac{V}{l} < 10^7$ В/м $= 10^5$ В/см вторым слагаемым в фигурных скобках можно пренебречь, а при напряженностях поля $\frac{V}{l} > 10^9$ В/м $= 10^7$ В/см – можно пренебречь первым слагаемым. Отсюда следует, что в случае электропроводности по механизму Пула-Френкеля в относительно низких полях зависимость $\sigma(V)$ будет иметь вид:

$$\sigma(V) = C_1 \exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right), \tag{2.11}$$

а в полях более высокой напряженности

$$\sigma(V) = \frac{1}{2} C_1 \sqrt{\frac{C_2 V}{l}} \exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right) \tag{2.12}$$

Тогда, логарифмируя, получим, что в относительно низких полях зависимость $\sigma(V)$ должна «спрямляться» в координатах $\ln\sigma \sim\sqrt{V}$ с коэффициентом пропорциональности $\sqrt{\frac{C_2}{l}}$, а в полях высокой напряженности должно наблюдаться «спрямление» в координатах $\ln\frac{\sigma}{\sqrt{V}} \sim\sqrt{V}$ с коэффициентом пропорциональности $\sqrt{\frac{C_2}{l}}$.

3) Проводимость током, ограниченным пространственным зарядом (SCLC), при котором высокая концентрация носителей заряда формируют в области контакта пространственный заряд, уменьшающий электропроводность, и ток определяется подвижностью носителей μ. В этом случае ток пропорционален напряженности поля, возведенной в степень $m \geq 2$. В простом случае, когда отсутствуют ловушки [254]:

$$I(V) = \frac{2\mu\varepsilon\varepsilon_0}{\pi} \cdot \frac{V^2}{l^2} \tag{2.13}$$

Тогда электропроводность зависит от напряжения по следующей формуле:

$$\sigma(V) = \frac{l}{S}\frac{dl}{dV} = \frac{4\mu\varepsilon\varepsilon_0}{\pi lS} \cdot V \tag{2.14}$$

Следовательно, «спрямление» должно наблюдаться в координатах $\ln\ \sigma\ \sim\ \ln\ V$ или $\ln\ I\ \sim\ \ln\ V$, причем коэффициент пропорциональности (наклон) в простом случае, когда отсутствуют ловушки, должен быть равен 1, а при наличии ловушек – быть больше 1. Более подробно механизм электропроводности SCLC в случае описан и смоделирован в главе 2.5.

4) Эмиссия Шоттки-Ричардсона представляет собой эффект перехода носителей зарядов из электрода в материал, аналогичный термоэлектронной эмиссии в вакуум. В литературе рассматривают две формулы для эмиссии Шоттки-Ричардсона из электрода в кристалл [255]. В случае значительных напряженностей электрического поля и малого пробега электрона зависимость тока от напряжения выражается формулой

$$I(V) = 2e\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \mu \frac{V}{l} S \exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right) \exp\left(\beta\sqrt{\frac{V}{l}}\right) \tag{2.15}$$

где m – масса электрона, φ – работа выхода материала электрода, $\beta = \frac{e}{k_B T}\sqrt{\frac{e}{\pi\varepsilon_0\varepsilon}} = \sqrt{C_2}$

Дифференцируя (2.15) по напряжению, получим:

$$\sigma(V) = \frac{l}{S}\frac{dI}{dV} = \frac{l}{S}\frac{d}{dV}\left\{2e\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu\frac{V}{l}S\exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\right\} =$$

$$= \frac{d}{dV}\left\{C_3 V\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\right\} = C_3\left\{\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right) + V\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\frac{\sqrt{C_2}}{2\sqrt{Vl}}\right\} = \qquad (2.16)$$

$$= C_3\exp\left(\beta\sqrt{\frac{V}{l}}\right)\left\{1 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right\}$$

где $C_3 = 2e\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\mu\exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)$. Получается зависимость, схожая с таковой для механизма Пула Френкеля и спрямляющаяся в тех же координатах и с теми же углами наклона.

Рассматривают также второй, более простой случай эмиссии Шоттки-Ричардсона:

$$I(V) = \frac{4\pi e m (k_B T)^2}{h^3}\exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right) \qquad (2.16)$$

Дифференцируя (2.16), получим следующую зависимость электропроводности от напряжения:

$$\sigma(V) = \frac{l}{S}\frac{dI}{dV} = \frac{l}{S}\frac{d}{dV}\left\{\frac{4\pi e m (k_B T)^2}{h^3}\exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\right\} =$$

$$= \frac{d}{dV}\left\{C_4\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\right\} = C_4\left\{\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)\frac{\sqrt{C_2}}{2\sqrt{Vl}}\right\} = \qquad (2.17)$$

$$= \frac{C_4}{2}\cdot\sqrt{\frac{C_2}{l}}\cdot\frac{1}{\sqrt{V}}\cdot\exp\left(\sqrt{\frac{C_2 V}{l}}\right)$$

где $C_4 = \frac{4\pi e m l (k_B T)^2}{S h^3}\exp\left(-\frac{\varphi}{k_B T}\right)$. Зависимость (2.17) спрямляется в координатах $\ln\left(\sigma\cdot\sqrt{V}\right) \sim \sqrt{V}$ с коэффициентом пропорциональности $\sqrt{\frac{C_2}{l}}$.

4) Туннелирование из потенциальной ямы в кантилевер. Предполагается, что носители заряда перемещаются между зондом и заряженной доменной стенкой с вероятностью:

$$p \cong \exp(-\alpha) \qquad (2.18)$$

где в случае применения острого зонда коэффициент $\alpha = \frac{\pi^2\sqrt{\frac{m}{2}}}{eh}\cdot r_0\frac{W^{\frac{3}{2}}}{V} = 140.8\frac{W_{eV}^{\frac{3}{2}}}{V}$, где W_{eV} – высота барьера, выраженная в эВ. Проводимость при таком туннелировании зависит от напряжения, как:

$$\sigma = e\mu n = e\mu Np = e\mu N\exp(-\alpha) \quad (2.19)$$

где n – концентрация носителей заряда, участвующих в электропроводности, N – общее количество носителей, способных стать участниками процесса переноса. Логарифмируя (2.19), получим, что в случае туннельной проводимости зависимость $\sigma(V)$ будет спрямляться в координатах $\ln\sigma \sim \frac{1}{V}$ с коэффициентом пропорциональности $140.8 \cdot W_{eV}^{\frac{3}{2}}$. Следует отметить, что любые вычисления вносят дополнительную ошибку и затрудняют анализ зависимостей в линеаризующих их координатах. Перечисленные возможные системы координат, в которых зависимость $\sigma(V)$ «спрямляется» приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Возможные механизмы проводимости и соответствующие им системы координат, линеаризующих зависимости $\sigma(V)$ и $I(V)$ при измерении тока на АСМ

Механизм	$\sigma(V)$		$I(V)$	
	Система координат, в которых зависимость приобретает линейный вид	Наклон прямой	Система координат, в которых зависимость приобретает линейный вид	Наклон прямой
Омическая проводимость	$\sigma = f(V)$	0 $(\sigma(V) = const)$	$I = f(V)$	σ $(\sigma(V) = const)$
Эффект Пула-Френкеля, эмиссия Шоттки-Ричардсона по уравнению (2.11) (напряженность поля $\frac{V}{l} < 10^5$ В/см)	$\ln\sigma = f\left(\sqrt{V}\right)$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$	$\ln\frac{I}{V} = f\left(\sqrt{V}\right)$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$
Эффект Пула-Френкеля, эмиссия Шоттки-Ричардсона по уравнению (2.12) (напряженность поля $\frac{V}{l} > 10^7$ В/см)	$\ln\frac{\sigma}{\sqrt{V}} = f\left(\sqrt{V}\right)$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$	$\ln\frac{I}{V^{\frac{3}{2}}} = f\left(\sqrt{V}\right)$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$

Таблица 3 (продолжение)

Эмиссия Шоттки-Ричардсона по уравнению (2.17)	$\ln(\sigma \cdot \sqrt{V}) = f(\sqrt{V})$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$	$\ln \frac{I}{V^{\frac{1}{2}}} = f(\sqrt{V})$	$\sqrt{\frac{C_2}{l}}$
Проводимость при токе, ограниченном концентрацией носителей заряда	$\ln \sigma = f(\ln V)$	≥ 1	$\ln I = f(\ln V)$	≥ 2
Туннелирование через барьер высотой W	$\ln \sigma \sim f\left(\frac{1}{V}\right)$	$140.8 \cdot W_{eV}^{\frac{3}{2}}$	$\ln \frac{I}{V} \sim f\left(\frac{1}{V}\right)$	$140.8 \cdot W_{eV}^{\frac{3}{2}}$

Перечисленные механизмы могут действовать одновременно друг с другом, и доминирующий механизм может быть различным в зависимости от напряженности поля под кантилевером. Также напряженность поля под зондом распределена неоднородно, и прямое сравнение с измерениями в структуре подобной плоскому конденсатору здесь не полностью корректно. Однако если предположить, что тот или иной механизм доминирует в некотором диапазоне напряженностей электрического поля, предложенные формулы позволяют оценить, наличие или отсутствие этого механизма в измерениях.

2.4 Моделирование концентрации носителей заряда в области ЗДС

Для описания концентраций носителей заряда в области ЗДС воспользуемся уравнением Пуассона, которое в трёхмерном случае имеет вид:

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho(x,y,z)}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{2.20}$$

В случае рассмотрения концентрации перпендикулярно ЗДС в одномерном случае уравнение имеет вид:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho(z)}{\varepsilon\varepsilon_0} \tag{2.21}$$

где z – расстояние от ЗДС вдоль кристаллографической оси Z. Так как в работе используются кристаллы x - среза, ось Z лежит в плоскости сканирования АСМ.

Как было описано в главе 1.4.3 свободные носители заряда могут концентрироваться вблизи ЗДС, компенсируя её ионный заряд. Таким образом выполняются условия электронейтральности образца: суммарная концентрация аккумулируемых носителей заряда равняется зарядам доменной стенки. ЗДС типа Н-Н аккумулирует на себе отрицательно заряженные носители. Тогда плотность носителей заряда $\rho(z)$ можно записать как:

$$\rho(z) = e\Delta n(z) = en_0\left(e^{\frac{e\varphi(z)}{kT}} - 1\right), \tag{2.22}$$

где $n_0 e^{\frac{e\varphi(z)}{kT}}$ – концентрация носителей заряда, экранирующих поле ЗДС.

Решается дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial z^2} = -\frac{en_0}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(e^{\frac{e\varphi(z)}{kT}} - 1\right) \tag{2.23}$$

Используя граничные условия $z \to \infty, \varphi \to 0, \mathrm{C} = -\frac{kT}{e}$ после первого интегрирования получаем:

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)^2 = -\frac{2en_0kT}{\varepsilon\varepsilon_0}\left(e^{\frac{e\varphi}{kT}} - \frac{e\varphi}{kT} - 1\right) \tag{2.24}$$

Поскольку ЗДС Н-Н имеет большой ионный заряд, то выполняется условие $\frac{e\varphi}{kT} \gg 1$, тогда:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial z} = \pm\sqrt{\frac{2n_0kT}{\varepsilon\varepsilon_0}}e^{\frac{e\varphi}{2kT}} \tag{2.25}$$

$$\int e^{-\frac{e\varphi}{2kT}}\partial\varphi = \pm\sqrt{\frac{2n_0kT}{\varepsilon\varepsilon_0}}\int \partial z \tag{2.26}$$

После интегрирования получаем:

$$-e^{-\frac{e\varphi(z)}{2kT}} + C = \pm\frac{z}{\sqrt{2}L_D} \tag{2.27}$$

где $L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$. При условии, что $x = 0,$ потенциал равен потенциалу на ЗДС $\varphi = \varphi_s$, тогда константа интегрирования будет:

$$C = e^{-\frac{e\varphi_s}{2kT}}, \tag{2.28}$$

а уравнение иметь вид:

$$-e^{-\frac{e\varphi(z)}{2kT}} + e^{-\frac{e\varphi_s}{2kT}} = \pm\frac{z}{\sqrt{2}L_D}. \tag{2.29}$$

Так как $e^{-\frac{e\varphi(z)}{2kT}}$ всегда больше $e^{-\frac{e\varphi_s}{2kT}}$, а величина $\frac{z}{\sqrt{2}L_D}$ всегда положительная, с правой стороны должен быть знак минус. Окончательно имеем:

$$e^{-\frac{e\varphi(z)}{2kT}} - e^{-\frac{e\varphi_s}{2kT}} = \frac{z}{\sqrt{2}L_D} \tag{2.30}$$

Откуда находим зависимость потенциала от расстояния от ЗДС $-\varphi(z)$*:*

$$\frac{e\varphi(z)}{kT} = 2\ln\frac{1}{\frac{z}{\sqrt{2}L_D} + e^{-\frac{e\varphi_s}{2kT}}} \tag{2.31}$$

Вместе с тем при $z = 0$ концентрация носителей заряда на ЗДС равна $n_s = n_0 e^{\frac{e\varphi_S}{kT}}$, тогда $e^{-\frac{e\varphi_S}{2kT}} = \sqrt{\frac{n_0}{n_s}}$. После упрощения и ввода замен $\sqrt{2}L_D = a$, $\sqrt{2}L_D\sqrt{\frac{n_0}{n_s}} = b$ уравнение имеет вид:

$$\frac{e\varphi(z)}{kT} = \ln\left(\frac{a}{z+b}\right)^2 \tag{2.32}$$

Тогда концентрацию носителей заряда, экранирующих ЗДС можно рассчитать по формуле:

$$n(z) = n_0 e^{\frac{e\varphi(z)}{kT}} = n_0 e^{\ln\left(\frac{a}{z+b}\right)^2} = n_0\left(\frac{a}{z+b}\right)^2 = n_0\left(\frac{1}{\frac{z}{\sqrt{2}L_D} + \sqrt{\frac{n_0}{n_s}}}\right)^2 \tag{2.33}$$

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 c-AFM в токовой моде с приложением различных электрических напряжений в главе 3.3.

2.5 Модель аналитического выражения ВАХ

Из закона Ома в дифференциальном виде следует, что плотность тока j имеет две составляющие: дрейфовую и диффузионную. Если считать, что ток положительный, если он направлен от зонда вглубь образца при положительном потенциале на зонде, то результирующая плотность тока будет представлена как:

$$j = j_{\text{дрейф}} - j_{\text{дифф}} \tag{2.34}$$

Оценим соотношение между составляющими плотности тока. Дрейфовая плотность тока $j_{\text{дрейф}} = en\mu E \approx en\mu\frac{U}{L}$, где U – напряжение, подаваемое на зонд, L – некоторое расстояние от зонда, на котором потенциал стремится к нулю. В то же время $j_{\text{дифф}} = -eD\frac{\partial n}{\partial r} \approx kT\mu\frac{n-n_0}{L}$, тогда отношение $\frac{j_{\text{дрейф}}}{j_{\text{дифф}}} = \frac{en\mu\frac{U}{L}}{kT\mu\frac{n-n_0}{L}} = \frac{U}{U_0}\frac{1}{\left(1-\frac{n_0}{n}\right)} \gg 1$, так как $U_0 = \frac{kT}{e} = 0{,}026$ В, а на зонд АСМ подаётся напряжение в несколько вольт. Таким образом в этом случае возможно пренебречь диффузионной составляющей тока и весь ток будет определяться дрейфовой составляющей:

$$j = j_{\text{дрейф}} = e\mu n(r)E(r), \tag{2.35}$$

где r – расстояние от зонда. Для нахождения аналитического выражения ВАХ восстановленных образцов LN, в том числе вблизи ЗДС, воспользуемся уравнением Пуассона в сферических координатах для определения потенциала, создаваемого зондом:

$$\Delta\varphi(r,\theta,\alpha) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon(\alpha,\theta)\varepsilon_0} \tag{2.36}$$

где α и θ – сферические координаты. Поскольку в аналитическом виде решение такого уравнения получить не представляется возможным, то для того, чтобы исключить координаты α и θ выразим ε в виде усреднённой $\varepsilon_{эф}$:

$$\varepsilon_{эф} = \frac{\varepsilon_{11}^T + \varepsilon_{22}^T + \varepsilon_{33}^T}{3} = 66, \tag{2.37}$$

где ε_{ij}^T – статическая диэлектрическая проницаемость LN; $\varepsilon_{11}^T = \varepsilon_{22}^T = 84$, $\varepsilon_{33}^T = 30$. В таком случае уравнение (2.36) будет представлено в виде:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_{эф}\varepsilon_0} \tag{2.38}$$

Дифференциальный закон Ома (2.35) можно записать через величину тока I и расстояние от зонда r:

$$j = \frac{I}{2\pi r^2} = e\mu n(r)E(r) \tag{2.39}$$

откуда

$$n(r) = \frac{I}{2\pi r^2 e\mu E(r)} \tag{2.40}$$

и уравнение (2.38) примет вид:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right) = -\frac{I}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2\mu E(r)} \tag{2.41}$$

и после сокращения на r^2 и дифференцируя слева, получаем:

$$2r\frac{\partial\varphi}{\partial r} + r^2\frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} = -\frac{I}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0\mu E(r)} \tag{2.42}$$

Учитывая, что $E(r) = -\frac{\partial\varphi}{\partial r}$ и обозначая $\frac{I}{2\pi\varepsilon\varepsilon_0\mu} = \mathrm{A}$, (2.42) приводится к виду:

$$2rE^2 + r^2EE' = A \tag{2.43}$$

Решая это уравнение, находим напряженность электрического поля на расстоянии r от зонда

$$E = \sqrt{\frac{2\mathrm{A}}{3r}} \tag{2.44}$$

и потенциал φ:

$$\varphi(r) = -\int E dr = -\sqrt{\frac{2\mathrm{A}}{3}}\int\frac{1}{\sqrt{r}}dr = -2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r}{3}} + C \tag{2.45}$$

Предположим на некотором расстоянии от зонда r_{max} потенциал от кантилевера стремится к нулю: $r \to r_{max}, \varphi \to 0$

$$\varphi(r_{max}) = -2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r_{max}}{3}} + C = 0, \tag{2.46}$$

откуда находим константу интегрирования C:

$$C = 2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r_{max}}{3}} \tag{2.47}$$

Следовательно разность потенциалов между зондом с радиусом кривизны r_0 и r_{max} можно записать следующим образом:

$$\Delta\varphi(r) = -2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r_0}{3}} + 2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r_{max}}{3}} = 2\sqrt{\frac{2\mathrm{A}r_{max}}{3}}\left(1 - \sqrt{\frac{r_0}{r_{max}}}\right) = V \tag{2.48}$$

Подставляя А получим:

$$V^2 = \frac{8Ir_{max}}{6\pi\varepsilon\varepsilon_0\mu}\left(1 - \sqrt{\frac{r_0}{r_{max}}}\right)^2 \tag{2.49}$$

Следовательно, зависимость тока от напряжения имеет вид:

$$\begin{gathered} I = \beta\mu(T,E)V^2, \\ lnI = \ln\left(\beta\mu(T,E) + 2lnV\right. \end{gathered} \tag{2.50}$$

где $\beta = \frac{3}{4}\pi\varepsilon\varepsilon_0\left[r_{max}\left(1 - \sqrt{\frac{r_0}{r_{max}}}\right)^2\right]^{-1}$, $\varepsilon \approx 66$ (исходя из выражения (2.37)), $r_0 \approx 8$ нм (исходя из выражения (2.6)), r_{max} ≈1 мкм (исходя из модели распределения электрического поля от зонда вблизи ЗДС [256]). Таким образом, измеряемая ВАХ будет подчиняться зависимости $I{\sim}V^2$ при условии, если подвижность носителей заряда не зависит от напряжения на зонде. Фактически 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.

2.6 Моделирование подвижности носителей заряда, в том числе в области ЗДС

Концентрация электронов n_0, не участвующих в образовании химических связей («свободных» электронов) и образующихся в процессе восстановительного отжига, определяется концентрацией ушедшей из LN (подробнее процесс восстановительного отжига описан в главе 1.2) молекулярного кислорода: $n_0=2n_{O2}$. При этом «свободные» электроны распределяются

по трем возможным состояниям: $n_0 = n_f + n_g + n_{bp}$, где n_f – концентрация свободных поляронов, n_g – связанных, n_{bp} – биполяронов.

Электроны в состоянии биполяронов в электропроводности не участвуют, поэтому подвижность электронов определяется их подвижностью только в состояниях свободных и связанных поляронов. Их эффективная подвижность определяется:

$$\frac{1}{\mu_{эф}} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}, \tag{2.51}$$

где μ_1 – подвижность свободных поляронов, а μ_2 – связанных. Таким образом

$$\mu_{эф} = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} \tag{2.52}$$

Исходя из соотношения Эйнштейна $\mu = \frac{eD}{kT}$, где D – коэффициент диффузии возможно выразить $\mu_{эф}$ через коэффициенты диффузии соответствующих поляронов:

$$\mu_{эф} = \frac{\mu_1 \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{e}{kT} \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} \tag{2.53}$$

Известно, что для трёхмерного случая диффузии $D = \frac{f \Delta a^2}{6}$, где f – частота перескока между двумя соседними потенциальными ямами, Δa – минимальная длина перескока. Выразим D_2 – коэффициент диффузии связанных поляронов:

$$D_2 = \frac{f_2 \Delta a_2^2}{6}, \tag{2.54}$$

где Δa_2 – средняя длина перескоков с антиструктурного Nb_{Li} на структурный Nb, $f_2 = \nu_D P_{2-2} P_{2-1} Z_2$, где ν_D – частота Дебая, P_{2-2} – вероятность того, что на произвольном дефекте Nb_{Li} образовался связанный полярон, P_{2-1} – вероятность перескока полярона на свободный узел структурного Nb, Z_2 – координационное число Nb_{Li} по атомам структурного Nb.

Вероятность $P_{2-2} = \frac{n_c}{N_{Nb_{Li}}}$, где n_c – концентрация связанных поляронов, $N_{Nb_{Li}}$ – концентрация антиструктурных дефектов Nb_{Li}. Для нахождения n_c составим уравнение баланса:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \delta v_f n_{Nb_{Li}} n_f (1 - F) - n_{Nb_{Li}} F \nu_D e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}, \tag{2.55}$$

где $\delta v_f n_{Nb_{Li}} n_f (1 - F)$ – скорость заполнения антиструктурных дефектов электронами (скорость образования связанных поляронов), $n_{Nb_{Li}} F \nu_D e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}$ – скорость освобождения связанных поляронов (скорость делокализации электронов с антиструктурного ниобия), δ – сечение захвата электрона антиструктурным дефектом, v_f – средняя скорость свободного полярона, n_f – концентрация свободных поляронов, F – вероятность того, что на

антиструктурном дефекте локализован электрон (в общем случае функция Ферми-Дирака), ΔE_1 – разница глубины потенциальных ям свободного и связанного полярона.

При достижении равновесного состояния:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = 0, \qquad \delta v_f n_{\mathrm{Nb_{Li}}} n_f (1-F) = n_{\mathrm{Nb_{Li}}} F \nu_{Dc} e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} \tag{2.56}$$

так как $n_{\mathrm{Nb_{Li}}} F = n_c$ то:

$$\delta v_f n_{\mathrm{Nb_{Li}}} n_f (1-F) = n_c \nu_D e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}} \tag{2.57}$$

откуда

$$n_c = \frac{\delta v_f n_{\mathrm{Nb_{Li}}} n_f (1-F)}{\nu_D e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}} \tag{2.58}$$

так как $F \ll 1$

$$n_c = \frac{\delta v_f n_{\mathrm{Nb_{Li}}} n_f}{\nu_D e^{-\frac{\Delta E_1}{kT}}} \tag{2.59}$$

Среднюю скорость свободного полярона можно оценить как

$$v_f = \frac{\Delta a_1}{\Delta t}, \tag{2.60}$$

где Δa_1 – средняя длина перескоков между соседними структурными Nb, Δt – время между перескоками, $\Delta t = \frac{1}{\nu_D} e^{\frac{E_{FF}}{kT}}$, где E_{FF} – энергия, требуемая для перескока электрона с одного структурного ниобия на другой. Отсюда находим

$$P_{2-2} = \frac{n_c}{N_{\mathrm{Nb_{Li}}}} = \frac{\delta v_f n_f}{\nu_D} e^{\frac{\Delta E_1}{kT}} = \delta \frac{\nu_{Df}}{\nu_{Dc}} n_f \Delta a_1 e^{\frac{\Delta E_1 - E_{FF}}{kT}} \tag{2.61}$$

где ν_{Df} – "дебаевская" частота свободного полярона, ν_{Dc} – связанного.

Вероятность P_{2-1} определяем через фактор Больцмана:

$$P_{2-1} = e^{-\frac{E_{GF}+E_{FF}}{kT}} \tag{2.62}$$

Координационное число $Z_2 = 4$, поскольку антиструктурный Nb окружают 4 структурных Nb. Таким образом:

$$D_2 = \frac{2}{3} \nu_D n_f \delta \Delta a_1 \Delta a_2^2 e^{-\frac{-\Delta E_1 + 2E_{FF} + E_{GF}}{kT}} \tag{2.63}$$

Коэффициент диффузии свободных поляронов:

$$D_1 = \frac{\nu_D P_{1-1} P_{1-2} \Delta a_1^2 Z_1}{6}, \tag{2.64}$$

где P_{1-1} – вероятность того, что электрон находится на структурном Nb, P_{1-2} – вероятность перехода электрона между двумя структурными Nb, $Z_1 = 6$ – координационное число атомов Nb по Nb.

$$P_{1-1} = \frac{n_f - n_c}{N_{Nb}} = \frac{n_f(1 - \delta\Delta a_1 N_{\mathrm{Nb_{Li}}} e^{\frac{\Delta E_1 - E_{FF}}{kT}})}{N_{Nb}}, \quad (2.65)$$

где N_{Nb} – концентрация структурных Nb.

$$P_{1-2} = e^{\frac{-E_{FF}}{kT}} \quad (2.66)$$

Тогда

$$D_1 = \frac{\nu_D n_f (1 - \delta\Delta a_1 N_{\mathrm{Nb_{Li}}} e^{\frac{\Delta E_1 - E_{FF}}{kT}}) \Delta a_1^2}{N_{Nb}} e^{\frac{-E_{FF}}{kT}} \quad (2.67)$$

Эффективная подвижность $\mu_{эф}$ будет определяться доминирующим механизмом подвижности. Для того что бы определить этот механизм найдём отношения между D_1 и D_2:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\frac{\nu_D n_f (1 - \delta\Delta a_1 N_{\mathrm{Nb_{Li}}} e^{\frac{\Delta E_1 - E_{FF}}{kT}}) \Delta a_1^2}{N_{Nb}} e^{\frac{-E_{FF}}{kT}}}{\frac{2}{3}\nu_D n_f \delta\Delta a_1 \Delta a_2^2 e^{-\frac{-\Delta E_1 + 2E_{FF} + E_{GF}}{kT}}} = \frac{(1 - \delta\Delta a_1 N_{\mathrm{Nb_{Li}}} e^{\frac{\Delta E_1 - E_{FF}}{kT}}) \Delta a_1}{N_{Nb}\frac{2}{3}\delta\Delta a_2^2} e^{\frac{-\Delta E_1 + E_{FF} + E_{GF}}{kT}} \quad (2.68)$$

Для конгруэнтных кристаллов LN $\delta \approx 10^{-16}$ см^2 [171], Δa_1 = 3,21 Å, Δa_2 = 2,97 Å, $N_{\mathrm{Nb_{Li}}} = 9{,}230 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$, $N_{Nb} = 1{,}884 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$, ΔE_1 = 0,41 эВ, E_{FF} = 0,27 эВ, E_{GF} = 0,56 эВ. Подставляя значение получаем отношение $\frac{D_1}{D_2} \approx 10^8$. Следовательно $D_1 \gg D_2$ и исходя из (2.53) эффективная подвижность ($\mu_{эф}$) будет определяться коэффициентом диффузии связанных поляронов D_2.

Энергия активации электропроводности в таком случае соответствует энергии активации диффузии связанных поляронов:

$$E_a = -\Delta E_1 + 2E_{FF} + E_{GF} = -0{,}41 + 2 \cdot 0{,}27 + 0{,}56 = 0{,}69 \text{ эВ} \quad (2.69)$$

Полученное при помощи модели значение соответствует энергией активации электропроводности восстановленных кристаллов LN [15, 116, 118, 200].

$$\mu_{эф} = \frac{e}{kT}\frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} = \frac{e}{kT} D_2 \quad (2.70)$$

Если коэффициент диффузии связанных поляронов больше свободных, $D_2 > D_1$, то подвижность будет определяться коэффициентом диффузии свободных поляронов с энергией активации E_{FF} = 0,27; при сопоставимых значения коэффициентов диффузии значение энергии активации будет находиться в интервале от 0,69 до 0,27 эВ – согласно данным таблицы 1 и рисунка 10.

Условия, при которых D_2 и D_1 сопоставимы можно определить из условия $D_2 \approx D_1$, но при этом следует учесть образование биполяронов, концентрация которых увеличивается с увеличением концентрации носителей заряда у ЗДС.

Концентрацию биполяронов может быть рассчитана следующим образом:

$$n_{bp} = \delta_{bp} n_c n_f v_f \Delta t_{bp} \frac{n_f}{N_{Nb}} = \frac{\nu_{Df}}{\nu_{Dbp}} \xi \delta_{bp} \delta_c \Delta a_1^2 \frac{N_{\mathrm{Nb_{Li}}}}{N_{Nb}} n_f^3 e^{\frac{\Delta E_1 + E_{bp} - 2E_{FF}}{kT}} = G n_f^3 e^{\frac{\Delta E_1 + E_{bp} - 2E_{FF}}{kT}} \quad (2.71)$$

где δ_{bp} – сечение захвата биполярона, Δt_{bp} – время жизни биполярона, E_{bp} – энергия распада биполярона. С учетом образования биполяронов предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии D_1 примет следующий вид:

$$\frac{\nu_D n_f [1 - (\frac{n_c}{N_{\mathrm{Nb_{Li}}}} + G n_f^2 e^{\frac{\Delta E_1 + E_{bp} - 2E_{FF}}{kT}})] \Delta a_1^2}{N_{Nb}} \quad (2.72)$$

С учетом (2.33), (2.72) перепишем

$$\frac{\nu_D n_0 \left(\frac{a}{z+b}\right)^2 \{1 - [\beta + G(n_0(\frac{a}{z+b})^2)^2 e^{\frac{\Delta E_1 + E_{bp} - 2E_{FF}}{KT}})] \Delta a_1^2}{N_{Nb}} = D_{01}, \quad (2.73)$$

т.е. предэкспоненциальный множитель убывает очень быстро, ~1/(z+b)^4, и зависимость подвижности от напряжения будет переходить от параметра D_2 к D_1. Множитель D_{02} при коэффициенте диффузии D_1 с учетом образования биполяронов также будет отличаться от приведенного в формуле (2.63):

$$D_{02} = \frac{2}{3} \nu_D \left(n_f - n_{bp}\right) \delta \xi \Delta a_1 \Delta a_2^2 \quad (2.74)$$

В зависимости от расстояния между зондом и доменной стенкой будет меняться зависимость тока от напряжения в логарифмических координатах – переход от ln I~2 ln V к иной, где коэффициент будет отличаться от 2, а также от логарифмической зависимости.

Это следует из того, что электрическое поле, создаваемое вблизи зонда при подаче на него потенциала V снижает потенциальный барьер на величину

$$\Delta E = \frac{eW\Delta a}{2} \rightarrow E_a = Q - \frac{eW\Delta a}{2} \quad (2.75)$$

где E_a – величина потенциального барьера (энергия активации) с учетом поля W зонда, Q – энергия активации проводимости связанного или свободного полярона, Δa – длина перескока соответствующего полярона.

Вблизи ЗДС происходит переход подвижности от параметра D_2 к D_1, следовательно, подвижность будет определяться энергией активации Q_1 и $\mu_{эф} = \frac{e}{kT} D_1$,

Следовательно, ток

$$I = B \frac{e}{kT} D_1 V^2 = B \frac{e}{kT} D_{01} e^{-\frac{Q - \frac{eW\Delta a}{2}}{kT}} V^2 \quad (2.76)$$

и в логарифмических координатах

$$lnI = \ln\left(B\frac{e}{kT}D_{01}\right) - \frac{Q}{kT} + \frac{\Delta a_1}{2kT_{eV}}7{,}7\cdot 10^6 V + 2lnV \qquad (2.77)$$

где W – напряженность электрического поля зонда при потенциале V. Из (2.44) и (2.48) следует:

$$W = \frac{V}{2\left(1-\sqrt{\frac{r_0}{r_{max}}}\right)^2\sqrt{r_0 r_{max}}} \approx 7{,}7\cdot 10^6 V \qquad (2.78)$$

Из (2.77) следует, что коэффициент при V $tg\gamma=\frac{\Delta a_1}{2kT_{eV}}1{,}2\cdot 10^7 = 0{,}047\ В^{-1}$.

Тангенс угла наклона на линейном участке экспериментальной зависимости (рисунок 40) при напряжении более 27 В составляет 0,039. Коэффициент при V (2.77) получен в предположении, что радиус части зонда, находящегося в контакте с поверхностью образца, составляет 8 нм. Эта величина расчетная, полученная в предположении, что радиус кривизны зонда, указанный в паспорте, составляет 35 нм, однако это значение приводится в паспорте на зонд с точностью примерно 30%. Экспериментальная зависимость соответствует расчетной при рабочем радиусе 9,6 нм.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование поверхности после восстановительного отжига

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 [257]. На полученных в режиме Кельвина изображениях контраст, ассоциированный с заряженной междоменной границей, больше в том из кристаллов, который не подвергался восстановительному отжигу (рисунок 23), что может быть связано с меньшим экранированием поля ЗДС носителями заряда. Ширина области с измененным поверхностным состоянием — ~20 мкм в неотожженном кристалле и ~2 мкм в кристалле, прошедшем восстановительный отжиг. Наибольшее отличие электрофизических свойств от таковых в объеме наблюдается непосредственно на междоменной границе, где, согласно литературным данным [257], поверхностный потенциал имеет максимум в случае границы Н-Н и минимум в случае границы Т-Т.

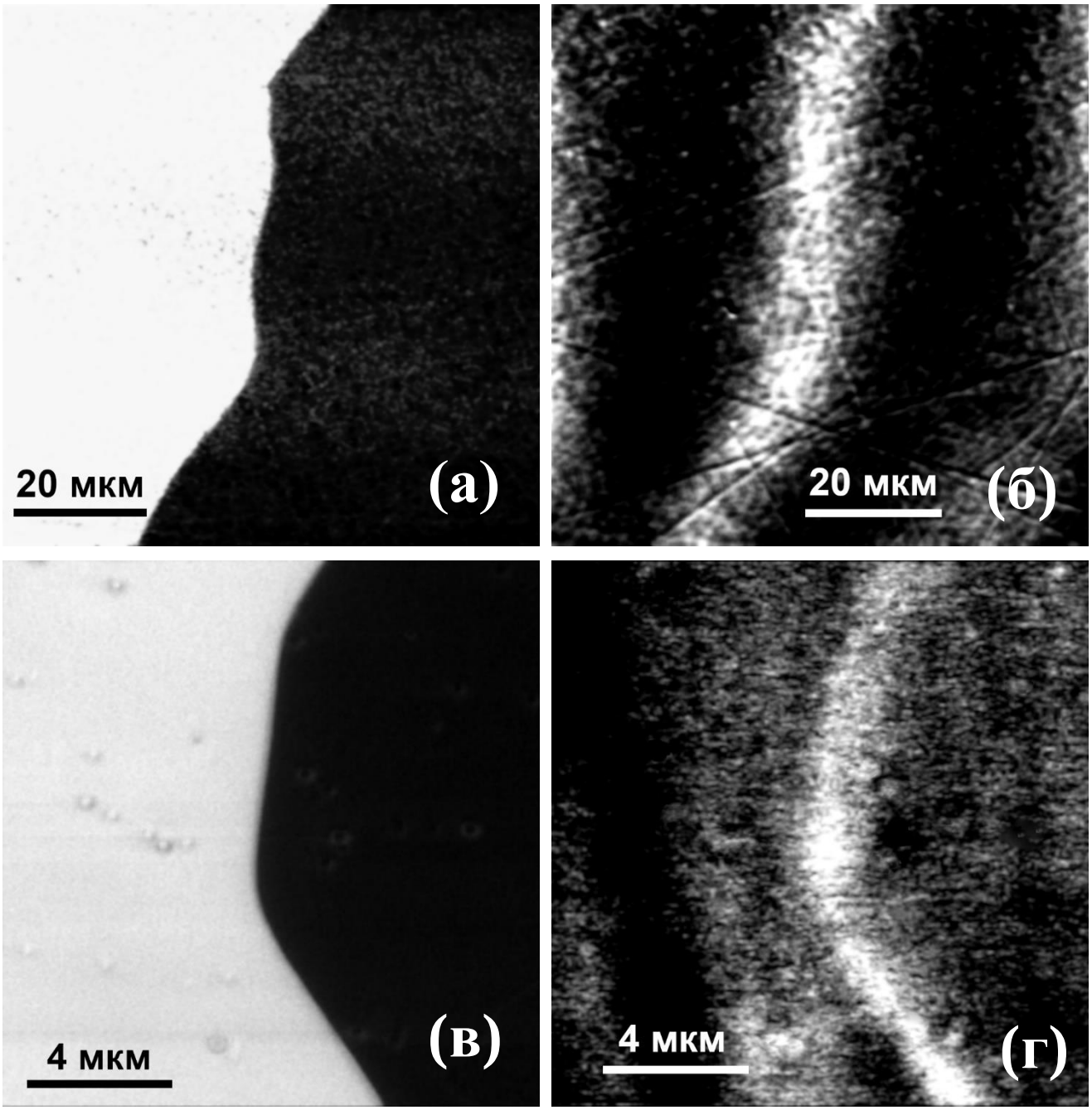
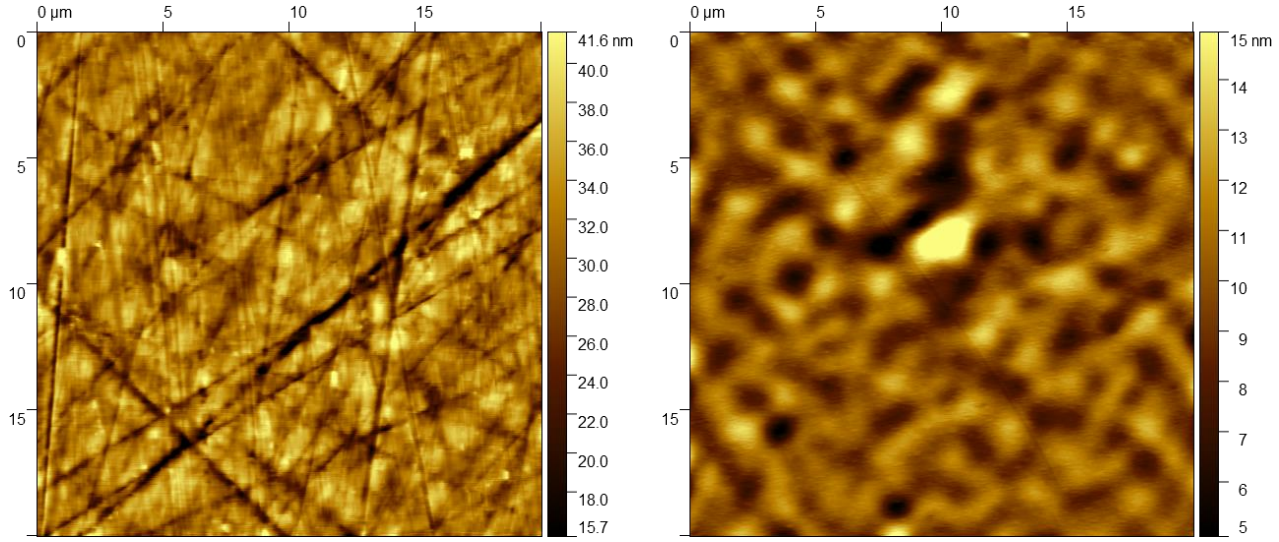


Рисунок 23 – Результаты визуализации ЗДС типа Н-Н в исходных образцах (а, б) и прошедших восстановительный отжиг (в, г) с помощью PFM (а, в) и Кельвин-моды (б, г)

Исследование топографии поверхности бидоменного кристалла LN *x* - среза с ЗДС типа Н-Н при помощи АСМ, что восстановительный отжиг приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению количества царапин, рисунок 24. Среднеквадратичная шероховатость поверхности уменьшилась с в среднем с 6 ± 1 нм до 3 ± 1 нм. Подобные изменения предположительно являются следствием рекристаллизации поверхности образцов.



(а) (б)

Рисунок 24 – Топография бидоменного кристалла LN *x*-среза, после полировки (а), после восстановительного отжига (б)

Наряду с ожидаемым сглаживанием топографии [258, 259], связанным с рекристаллизацией приповерхностного слоя, нарушенного и, возможно, частично аморфизированного в ходе механической полировки образцов, восстановительный отжиг кристалла *x*-среза в привел к появлению на поверхности образца протяженной канавки, имеющей глубину около 5 Å, ширину порядка 1 мкм и совпадающей с линией заряженной междоменной границы типа H-H, рисунок 25. 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 O_2 и Li_2O в процессе отжига [260].

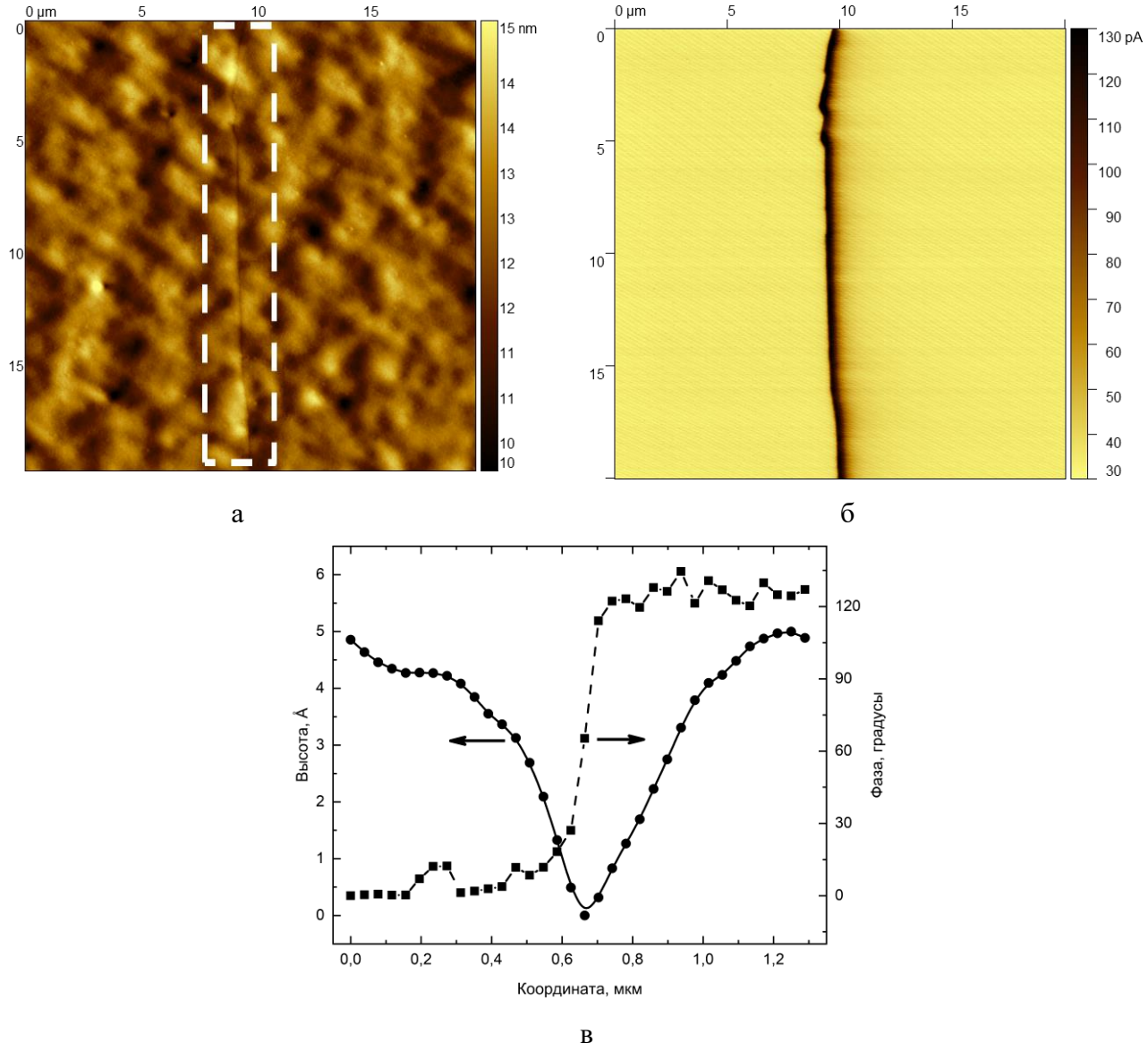


Рисунок 25 – а) поверхность бидоменного кристалла LN, после восстановительного отжига: топография с протяжённой канавкой, повторяющей ЗДС; б) визуализация ЗДС после отжига методом c-AFM с напряжением на зонде +7 В; в) профиль рельефа и график изменения фазы пьезоотклика вдоль указанного на рисунке сечения

3.2 Доменообразование под действием электрического поля

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 26.

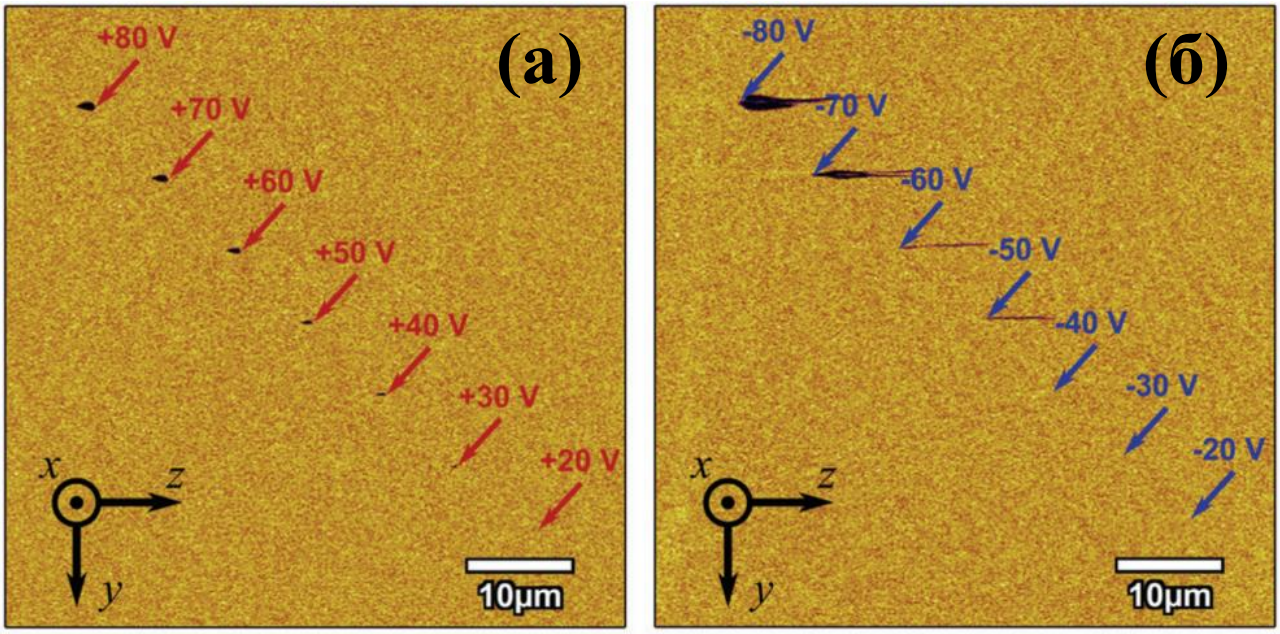


Рисунок 26 – PFM-сканы монодоменной области образца после подачи серии импульсов П-образной формы от 20 В до 80 В длительностью 20 с, имеющих положительную (а) и отрицательную (б) полярность в точках, указанных стрелками

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 [143] основные носители заряда в восстановленном LN имеют отрицательный знак (поляроны малого радиуса). Величина напряжения переключения близка к теоретическому значению в *x* - срезе LN, которое составляет около 550 кВ/мм [261], что в нашем случае соответствует напряжению на зонде равному ≈ 20 В. В данной работе переключение происходит при несколько более высоких напряжениях, что может быть связано с высокой концентрацией носителей заряда. Морфология индуцированной доменной структуры, полученной в результате локальной поляризации сегнетоэлектрических доменов на поверхности кристаллов LN неполярного *x*-среза при помощи кантилевера атомно-силового микроскопа, зависит от ряда внутренних и внешних факторов. К первым можно отнести электропроводность кристалла, качество подготовки поверхности, время приложения электрического потенциала к образцу, направление электрического поля кантилевера, ко вторым – внешние условия (температура, влажность) и способ проведения эксперимента (наличие или отсутствие контакта кантилевера с поверхностью кристалла при перемещении от одной точки приложения потенциала к другой). В случае, когда кристалл не является монодоменным, к этим факторам добавляется также влияние заряженных междоменных границ Н-Н и Т-Т.

Известно [226], что морфология приповерхностных доменов, индуцированных электрическим полем кантилевера, может зависеть от того, остается ли зонд в контакте с кристаллом после снятия потенциала или механически отрывается. В литературе имеется информация об аномальном формировании иглообразных доменов с направлением, не соответствующим направлению электрического поля кантилевера, при приложении отрицательного потенциала с отрывом для невосстановленных кристаллов. Для проверки наличия подобного эффекта в кристаллах, подвергнутых восстановительному отжигу, на поверхности кристалла LN x- среза были поляризованы по 10 доменов в области междоменной границы, а также справа и слева вдали от нее при приложении к кантилеверу положительного и отрицательного электрического потенциала величиной 200 В в течение различных промежутков времени, рисунок 27, а–в. Установлено, что при приложении положительного потенциала в течение 10 с и более происходит поляризация сложной доменной структуры, содержащей протяженный домен со спонтанной поляризацией, соответствующей приложенному электрическому полю (основной домен), и два небольших (побочных) домена, симметричных относительно точки приложения потенциала и обладающих спонтанной поляризацией, направленной противоположно приложенному электрическому полю. Увеличение времени приложения положительного потенциала приводит к уширению и некоторому удлинению основного домена и практически не изменяет форму побочных доменов.

Приложение идентичного по амплитуде отрицательного потенциала приводит к возникновению двух различных типов доменной структуры. В случае достаточно короткой по времени выдержки (около 10 с) возникает сложная доменная структура, близкая по своей морфологии к таковой для случая приложения положительного потенциала (один основной и два побочных домена). Дальнейший рост времени воздействия электрического поля кантилевера (30 с и более) приводит к полному исчезновению основного и содержащегося в нем побочного доменов и незначительному росту второго побочного домена, имеющего направление спонтанной поляризации противоположное электрическому полю кантилевера. Образование микродоменов в направлении перемещения кантилевера не обнаружено ни при положительной, ни при отрицательной полярности прикладываемого потенциала. Результаты поляризации в режиме контакта при перемещении между точками согласуются с данными, полученными в литературе [226] на кристаллах *y*-среза и объясняются различной скоростью экранирования электрических полей, индуцированных в кристалле и приповерхностной области положительным и отрицательным электрическими потенциалами на кантилевере соответственно.

Иную картину можно наблюдать, если кантилевер отрывается от поверхности кристалла при перемещении его к следующей точке переполяризации. В этом случае направления роста

иглообразных микродоменов совпадают с направлением электрического поля кантилевера как в случае приложения к нему положительного, так и отрицательного потенциалов, рисунок 27, г–е. С увеличением электропроводности кристалла, определяемой временем и температурой восстановительного отжига, возрастает роль подвижных носителей заряда в экранировании электрического поля кантилевера, что приводит к размытию границ поляризуемых кантилевером доменов и изменению их формы до почти круглой. Следует отметить, что в отличие от исходного кристалла, в котором индуцированные домены имеют близкие друг другу линейные размеры, в образцах, прошедших восстановительный отжиг, площадь домена, поляризованного отрицательным потенциалом кантилевера, в 3 – 4 раза больше площади домена, поляризованного положительным потенциалом. Этот эффект может быть связан как с контактными явлениями между материалом кантилевера и LN, так и с различиями в подвижности и концентрации носителей заряда, обладающих эффективным положительным и отрицательным знаком. Поляризация с отрывом кантилевера от поверхности без выдержки позволяет получать доменные структуры, обладающие большей контрастностью и визуально различимым окончанием луча. В то же время, при использовании этой методики поляризация массива соседних точек занимает более длительное время, чем при поляризации в контакте с поверхностью, что приводит к смещению точек относительно друг друга и междоменной границы вследствие несовершенства системы позиционирования зондового микроскопа. Индуцированные доменные структуры являются стабильными во времени и обнаруживаются неизменными через несколько дней после поляризации как при контакте кантилевера с поверхностью, так в случае отрыва от нее при перемещении от одной точки приложения потенциала к другой.

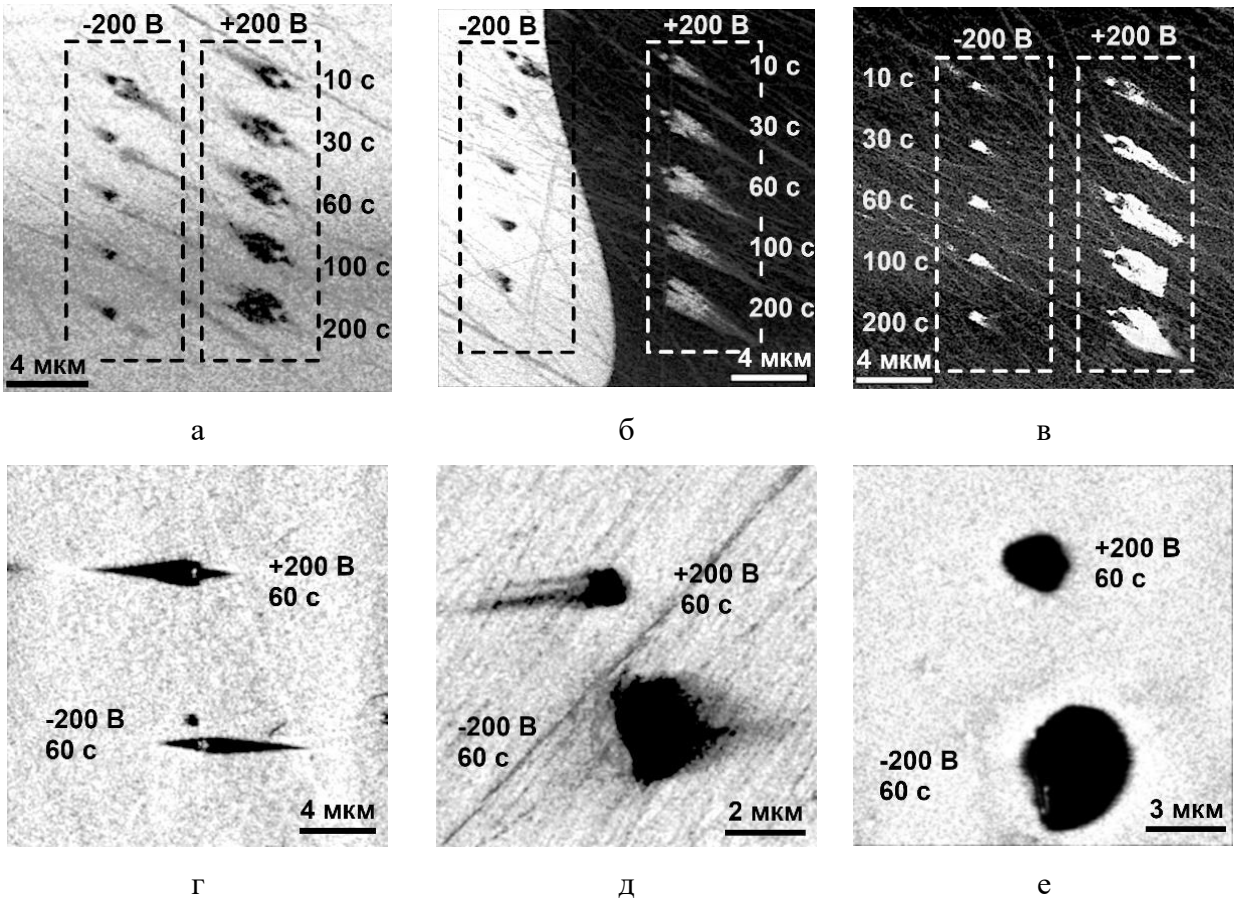
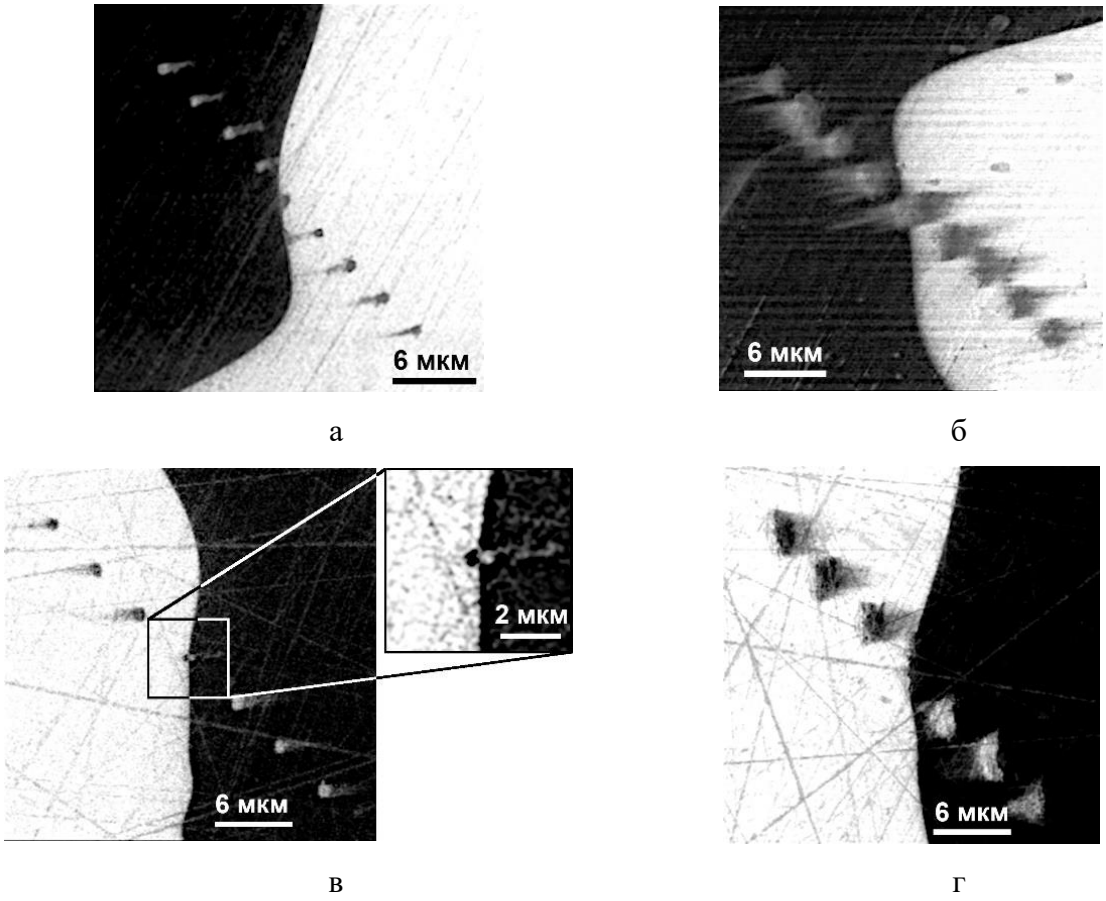


Рисунок 27 – Домены, сформированые в кристаллах LN x-среза в случае контакта кантилевера с поверхностью (а-в) и его отрыва (г-е) при перемещении от одной точки к другой: в образце с ЗДС типа Н-Н слева (а), в окрестности (б) и справа (в) от ЗДС; в монодоменном образце (г), в монодоменной области восстановленного LN (д) и восстановленного образца с ЗДС Н-Н (е), время приложения потенциала указано на сканах

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 28, 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 28, б. Иным образом

происходит рост индуцированного домена при приложении положительного потенциала на границе типа H-H. 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 28, г.

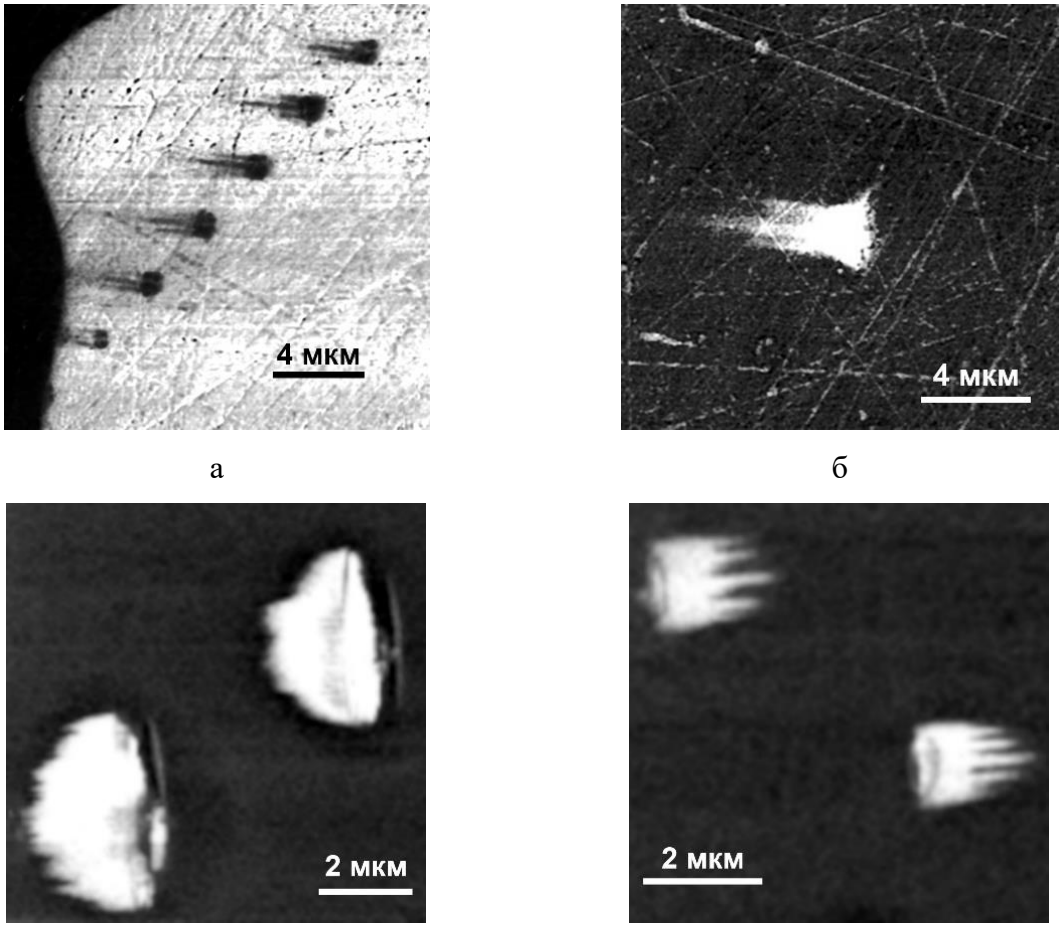


а б в г

Рисунок 28 – Матрицы индуцированных доменов, сформированных в восстановленном кристалле LN вблизи заряженной междоменной границы типа T-T (а, б) и H-H (в, г) при приложении положительного (а, в) и отрицательного (б, г) потенциала амплитудой 200 В в течение 60 секунд

Внимательное сравнение форм доменов, образующихся в кристаллах невосстановленного и восстановленного ниобата лития, показывает, что в определенных условиях возможно разбиение одного иглообразного домена на семейство соседствующих параллельных узких клиновидных доменов (лучей), исходящих из одного центра зарождения. Примеры такого роста доменов можно заметить на рисунке 27, д, а также на рисунке 29. Такой «многолучевой» рост наблюдался только в кристаллах восстановленного LN, причем лучей у домена обнаруживается

тем больше, чем длительнее была термообработка в бескислородной среде. Длина отдельных лучей, выходящих из домена, в общем случае больше в тех областях локальной переполяризации, где к кантилеверу прикладывали отрицательный потенциал. Можно предположить, что описываемое явление связано с объемным экранированием электрического поля в области контакта кантилевера с поверхностью кристалла.



а б

в г

Рисунок 29 – Многолучевые домены, индуцированные при приложении к кантилеверу электрического потенциала амплитудой 160 В положительной (а, в) и отрицательной (б, г) полярности в кристаллах LN, термически восстановленных в бескислородной среде в течение 5 минут при температуре 1150 °С (а, б) и в течение 100 минут при температуре 1050 °С (в, г)

Если в бидоменном кристалле рост домена происходит в направлении границы, то по достижении некоторого минимального расстояния от точки приложения электрического потенциала до заряженной доменной стенки (около 4 мкм) можно наблюдать рост симметричного полукруглого домена по направлению от границы навстречу поляризуемому

кантилевером клиновидному домену (рисунок 28, б, рисунок 29, г). Вектор спонтанной поляризации такого индуцируемого домена сонаправлен с электрическим полем кантилевера.

При локальной поляризации доменов в монодоменном образце или монодоменной области бидоменного образца даже небольшое количество свободных носителей заряда, содержащихся в материале при комнатной температуре, приводит к частичному экранированию поля кантилевера и появлению известной [226] в микроскопии 180°-ных сегнетоэлектриков доменов асимметричной формы. При этом индуцированный домен имеет характерную клиновидную форму и вытянут в направлении оптической оси. Указанный эффект не исчезает и в непосредственной близости от междоменной границы. Влияние роста электропроводности (вследствие восстановительного отжига) на индуцируемую доменную структуру выражается в изменении формы образующегося домена от вытянутой иглообразной до размытой, близкой к округлой, как это изображено на рисунке 27, г, е. Высокая концентрация носителей заряда приводит к более эффективному экранированию электрического поля кантилевера и исчезновению побочных доменов, возникающих в «изолирующем» (неотожженном) LN под действием вторичной поляризации медленно рассасывающимся приповерхностным зарядом. Следует отметить, что с увеличением электропроводности кристаллов домен в форме единичного луча, выходящего из точки приложения электрического поля, постепенно разбивается сначала на 3 – 4 отдельных более коротких луча, а затем, с дальнейшим ростом концентрации носителей заряда, на 5 и более лучей. Отдельные лучи визуализируются даже на краях полукруглых доменов, возникающих при локальной переполяризации образцов, прошедших длительную термообработку в бескислородной среде, и, по-видимому, позволяют эффективно минимизировать свободную энергию границы индуцируемого домена.

Размер и форма доменов, возникающих при установке кантилевера атомно-силового микроскопа непосредственно на заряженную междоменную границу, зависят от ее типа и знака приложенного электрического потенциала. При приложении электрического поля, совпадающего по направлению с векторами спонтанной поляризации соседствующих макродоменов, рост индуцированных доменов, предсказуемо, не происходит. В случае, когда электрическое поле кантилевера направлено противоположно векторам спонтанной поляризации соседствующих макродоменов, образующаяся доменная структура зависит от типа уже имеющейся междоменной границы. В структуре Т-Т прорастание индуцированного домена происходит по обе стороны от границы, что приводит к возникновению переполяризованной области большой площади. Напротив, на границе Н-Н рост доменов практически не идет (линейные размеры переполяризованной области не превышают 1 мкм при приложении потенциала 200 В в течение 60 с). Возможной причиной этого явления является значительно более активное экранирование электрического поля кантилевера междоменной границей Н-Н

вследствие повышенной концентрации электронов в ее окрестности. Доменная структура типа Т-Т, соответствующая двойному слою отрицательных зарядов в кристаллической структуре не аккумулирует вокруг себя повышенную концентрацию свободных носителей с отрицательным знаком и, как следствие, не экранирует электрическое поле кантилевера и не препятствует росту индуцированных доменов в имеющемся макродоменном окружении.

Влияние заряженной междоменной границы не исчерпывается электрофизическими свойствами кристалла. Так, обнаружено, что восстановительный отжиг в бескислородной среде при температуре, заведомо ниже точки Кюри, кроме изменения цвета и повышения электропроводности кристалла приводит к изменению морфологии поверхности. Необходимо проведение дальнейших детальных исследований для однозначного определения природы этого эффекта.

3.3 Исследование ЗДС методом c-AFM

Методом c-AFM были получены токовые изображения поверхности кристаллов LN подвергнутых восстановительному отжигу. Визуализировать ЗДС методом c-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 30.

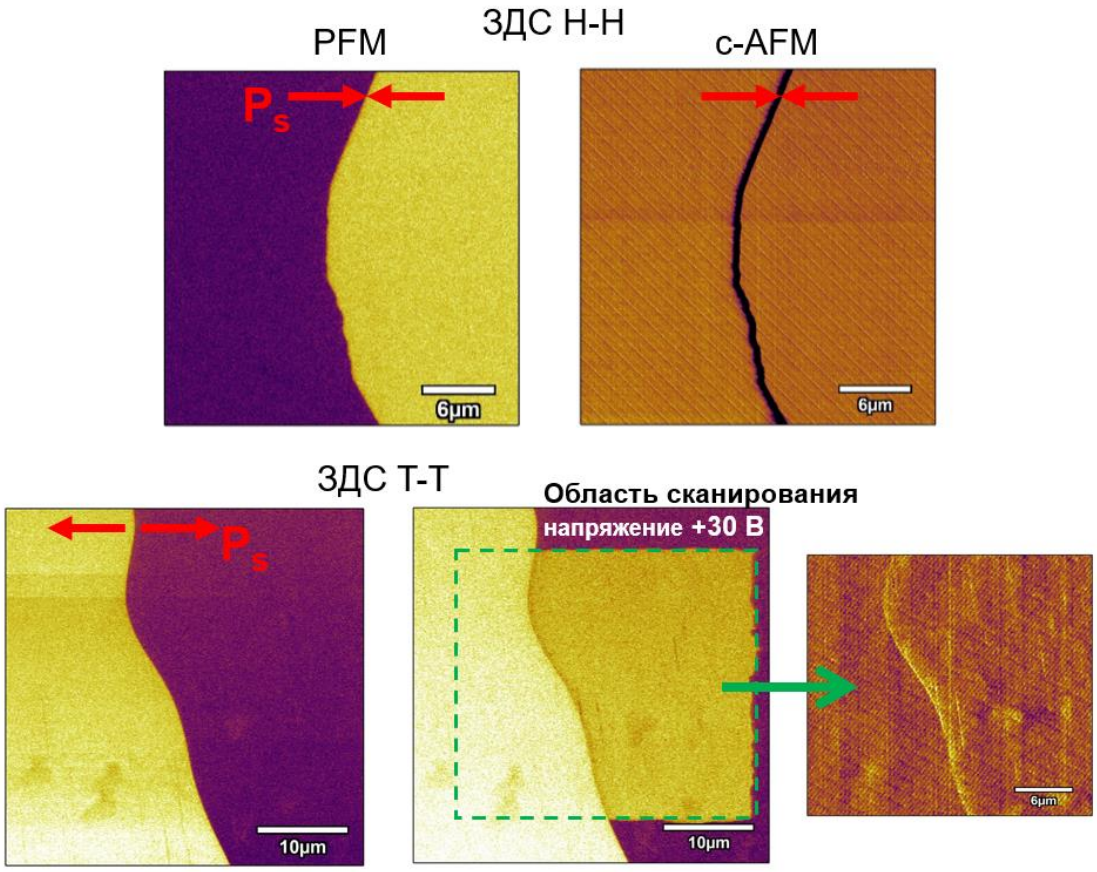


Рисунок 30 – PFM и c-AFM изображения ЗДС типа H-H и T-T в восстановленных кристаллах LN

Ток на ЗДС H-H достигает значений 117 пА при сканировании c-AFM с напряжением + 7 В. В то же время на сканах c-AFM обнаруживается затягивание тока в направлении движения зонда. На профиле тока по линии сканирования этот эффект выглядит как плавный спад тока. При движении зонда в обратную сторону по поверхности затягивание так же происходит с другой стороны от пика, рисунок 31. Предположительно этот эффект может быть связан с вытягиванием поляронов из области ЗДС высокой напряжённостью зонда.

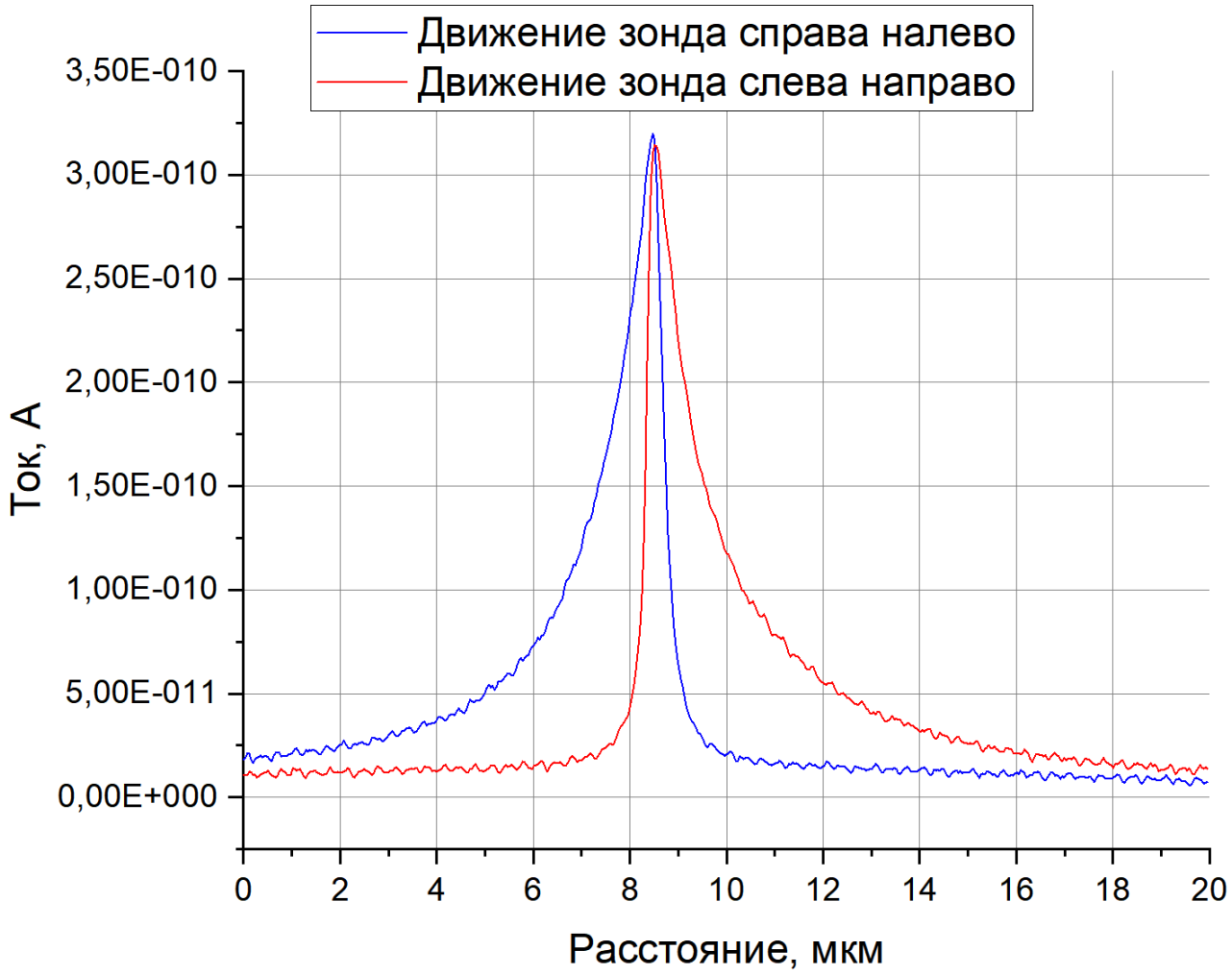
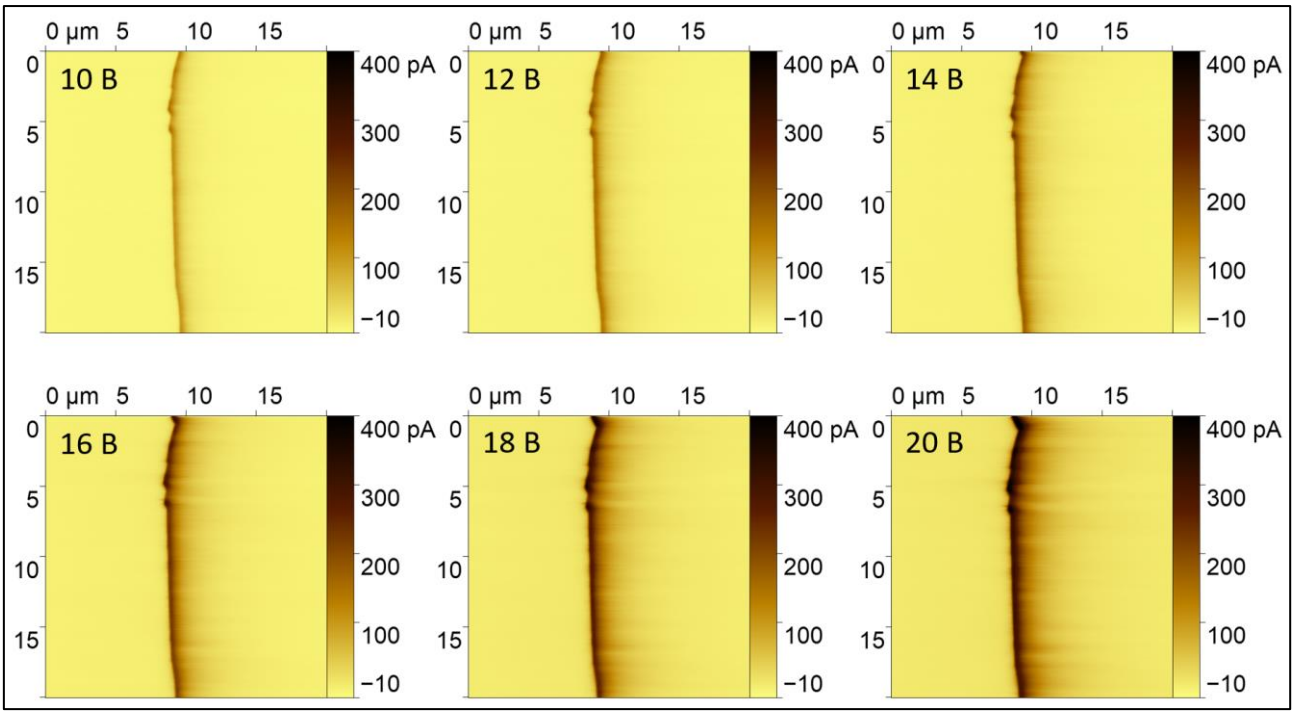
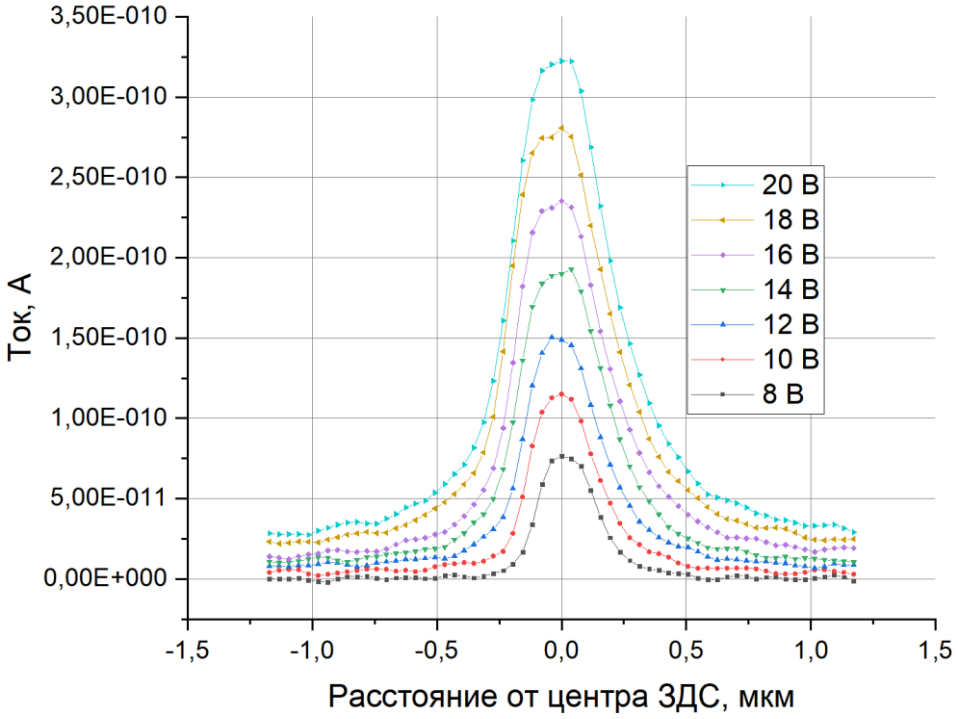


Рисунок 31 – профиль тока c-AFM изображений при сканировании постоянным напряжением + 20 В, красная линия – движение зонда слева направо, синяя – справа налево

Ширина проводящего канала и области затягивания увеличиваются с увеличением напряжения сканирования, рисунок 32, а, б. Наличие затягивания тока зондом при сканировании затрудняет определение длины экранирования поля ЗДС. Так как затягивание тока является следствием прохождения зонда с большой напряжённостью поля через границу, определить дебаевскую длину поляронов на этом участке затруднительно. Профили тока, регистрируемые при приближении к ЗДС с разных сторон практически идентичны по величине и положению максимума. Поэтому для дальнейшего анализа участки профиля с затягиванием были вырезаны, а участки без затягивания собраны в единое сечение. Таким образом построены профили токов ЗДС при сканировании с разными напряжениями, рисунок 32, б.



а



б

Рисунок 32 – c-AFM ЗДС типа H-H в восстановленном LN: а) сканы с напряжением от + 10 В до + 20 В; б) профили тока без затягивания, полученные в одном месте ЗДС при разных напряжениях сканирования

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.

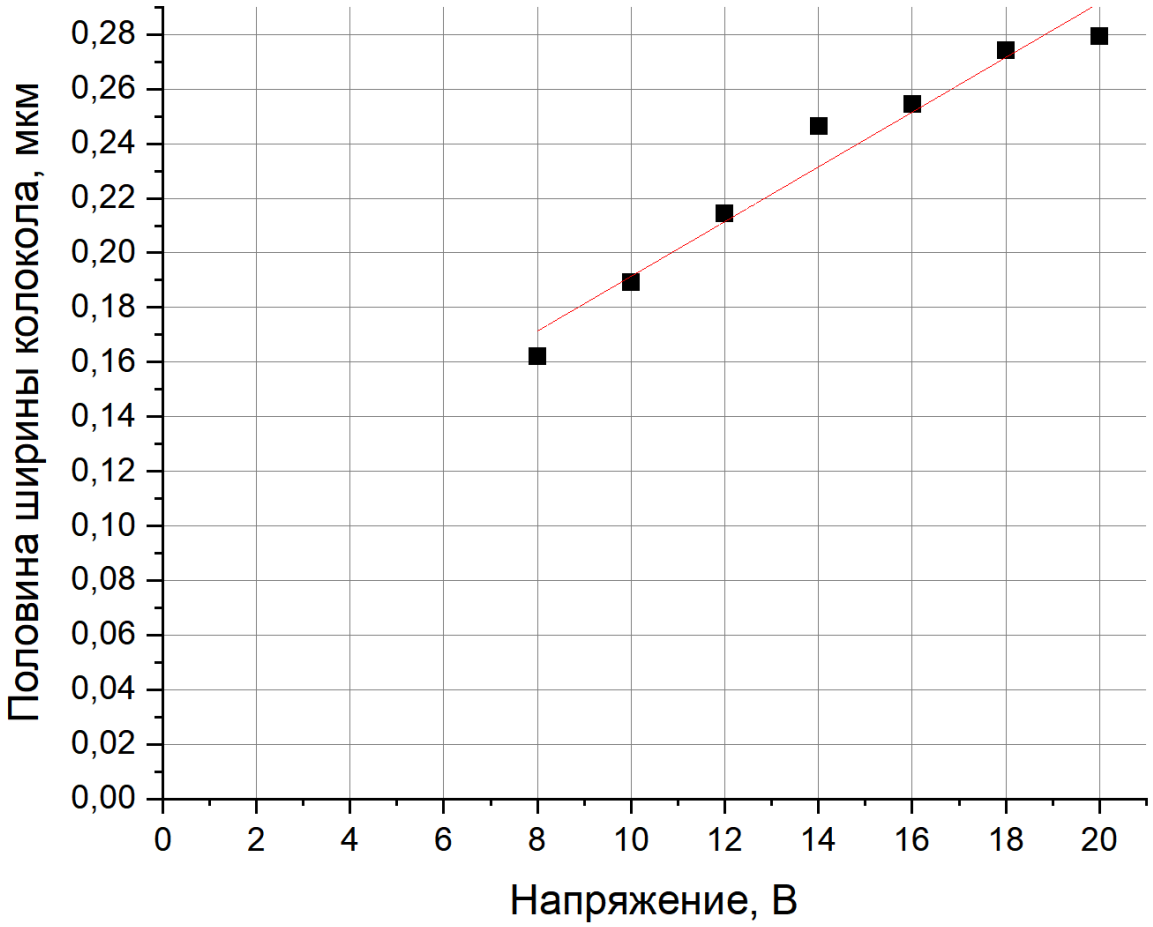


Рисунок 33 – Зависимость ширины области экранирования ЗДС от напряжения сканирования

Полученная зависимость линейно аппроксимируется в 0 В с пересечением оси ординат в 90 ± 10 нм, рисунок 33. Таким образом оценивается величина дебаевской длины L_D поляронов. Так как $L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 n_0}}$, концентрация свободных носителей в монодоменной области $n_0 \approx 1{,}1 \cdot 10^{16}$ 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 $n_0^{BP} = N_{Nb_{Li}} \approx 9{,}2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ концентрация диссоциированных биполяронов $\approx 2{,}6 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$. В то же время определение концентрации через

электропроводность восстановленных кристаллов ~ 10^{-9} $Ом^{-1}$ $см^{-1}$ [100, 113, 114] и подвижности ~ $5 \cdot 10^{-7}$ $см^2$ / (В · с) [143] даёт оценку в ~ $1{,}25 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$.

Пользуясь моделированием, приведённым в главе 2.5 возможно определить подвижность носителей заряда по спрямлению зависимости $I \sim V^2$. Согласно уравнению (2.50) из угла наклона зная коэффициент β может быть выражена подвижность носителей при удалении от ЗДС, эта зависимость приведённая на рисунке 34. Полученные значения подвижности совпадают с величиной дрейфовой подвижности поляронов полученной в [143].

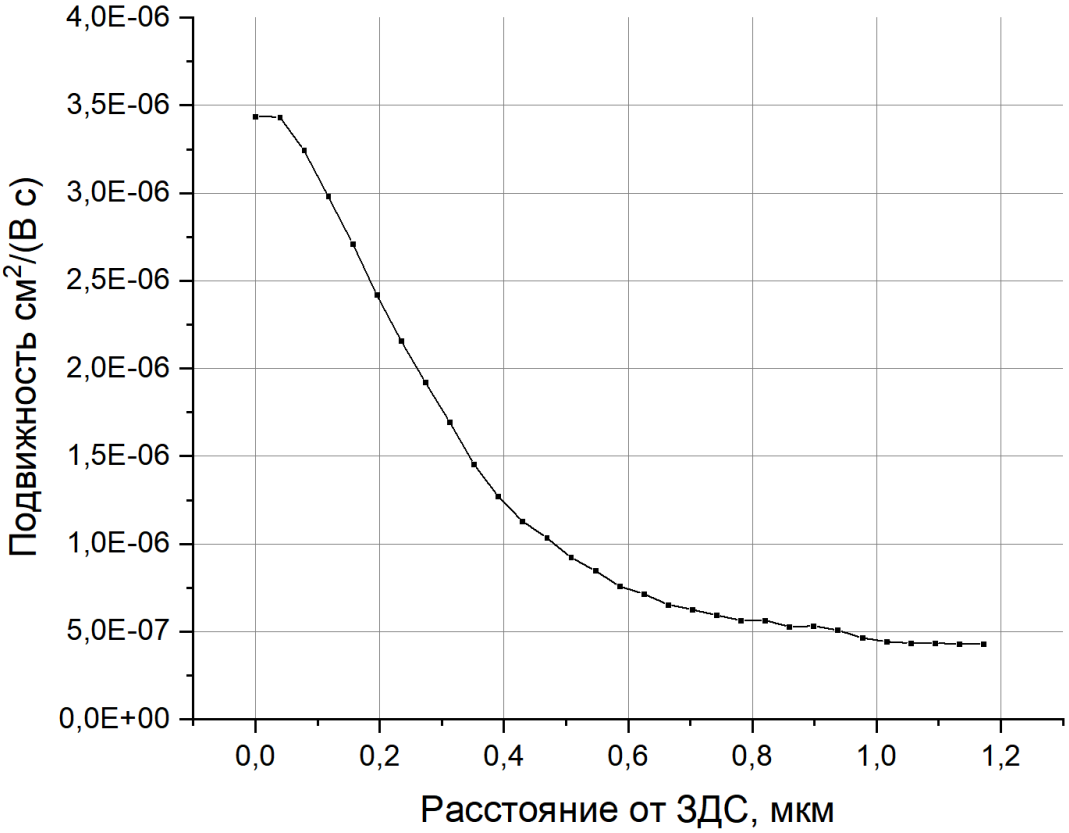


Рисунок 34 – Зависимость подвижности носителей заряда при удалении от ЗДС

Для определения зависимости концентрации носителей заряда при удалении от ЗДС необходимо найти концентрацию носителей заряда непосредственно на ЗДС. Из отношения подвижности на ЗДС к подвижности вдали от ЗДС $\frac{\mu_0}{\mu_s}$ и уравнения 2.33 и 2.50 возможно выразить отношение $\frac{n_0}{n_s}$, зная n_0 находим концентрацию носителей заряда экранирующих связанные заряды ЗДС $n_s \approx 3{,}8 \cdot 10^{17}$ $см^{-3}$. Таким образом согласно уравнению 2.33 выразим профиль концентрации носителей заряда, вблизи ЗДС, рисунок 35. Результирующий профиль концентрации складывается из концентрации носителей заряда, аккумулируемых ЗДС и концентрацией носителей заряда вдали от ЗДС.

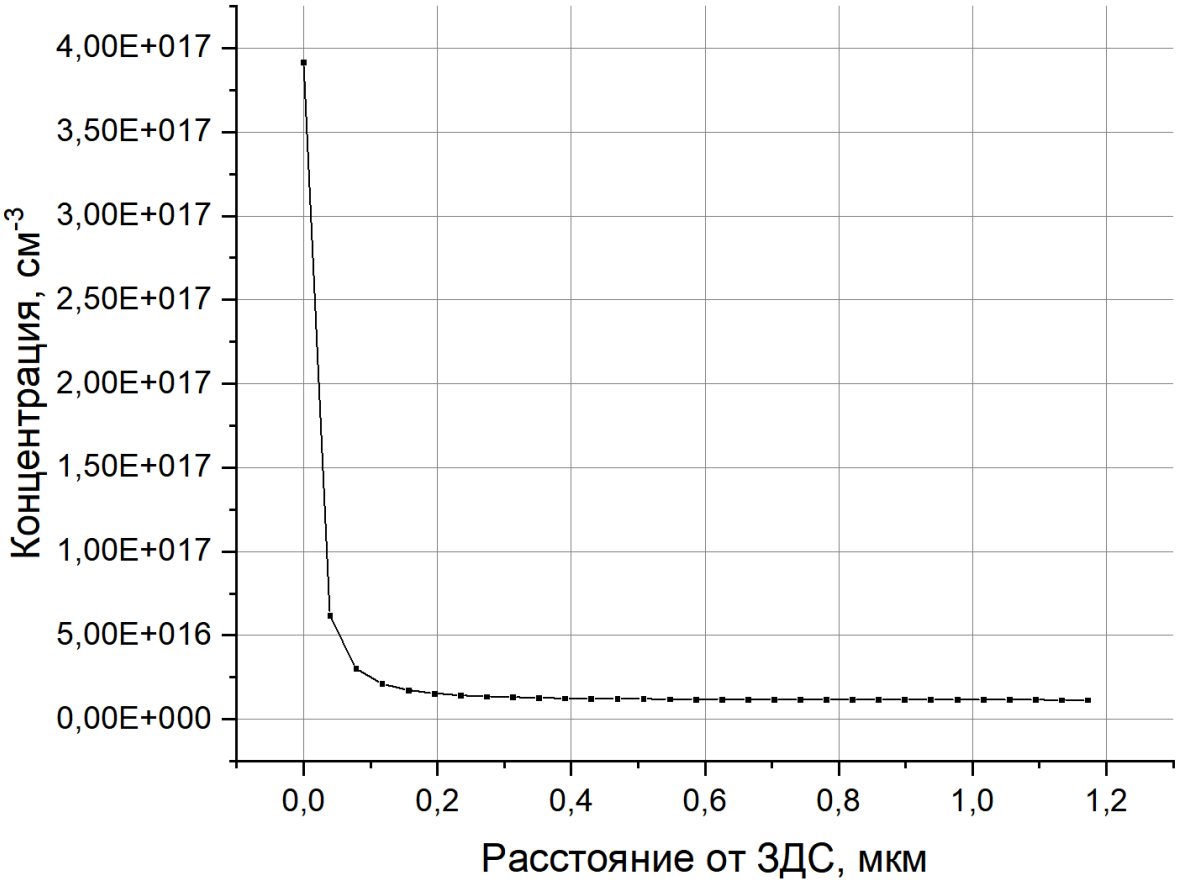
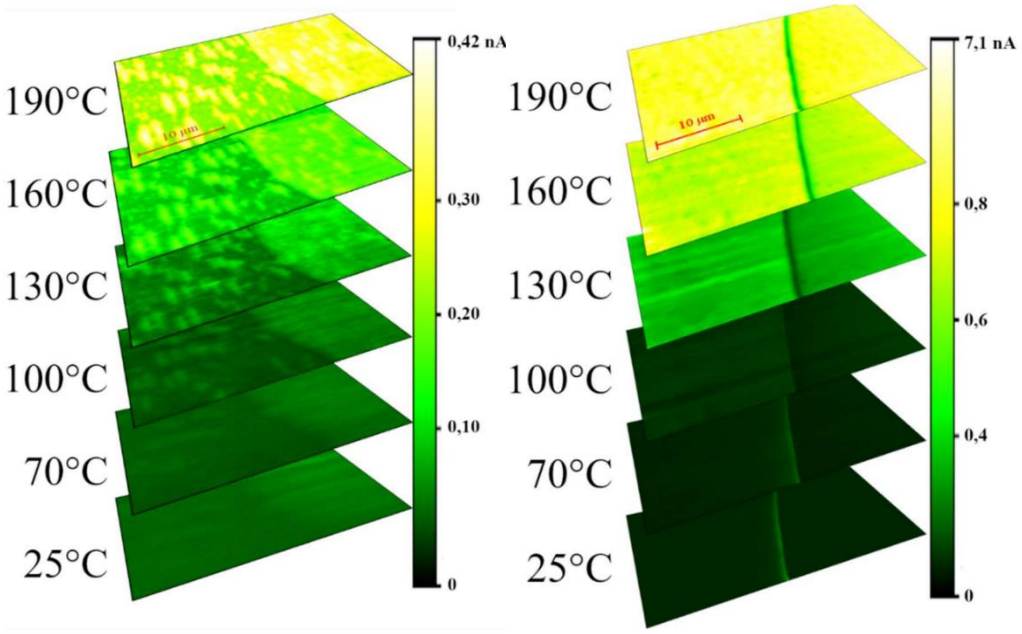


Рисунок 35 – Зависимость концентрации носителей заряда при удалении от ЗДС

3.4 Температурная зависимость электропроводности

Методом c-AFM были получены токовые изображения поверхности кристаллов LN, подвергнутых восстановительному отжигу. Построены температурные зависимости тока в ЗДС и в монодоменной области в кристаллах LN, модифицированных восстановительным отжигом, рисунок 36. Для оценки проводимости в точке контакта иглы АСМ с ЗДС типа Н-Н была использована модель, приведённая в главе 2.5. Вторым электродом являлся сплошной слой хрома, напылённый на нижнюю поверхность кристалла. Предположительно хром формирует омический контакт к ниобату лития [178, 262]. Кроме того, предполагается, что нигде в электрической цепи нет токов электрохимической природы.



а б

Рисунок 36 – 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 ± 0,06 эВ и 0,64 ± 0,04 эВ в монодоменной области, рисунок 37.

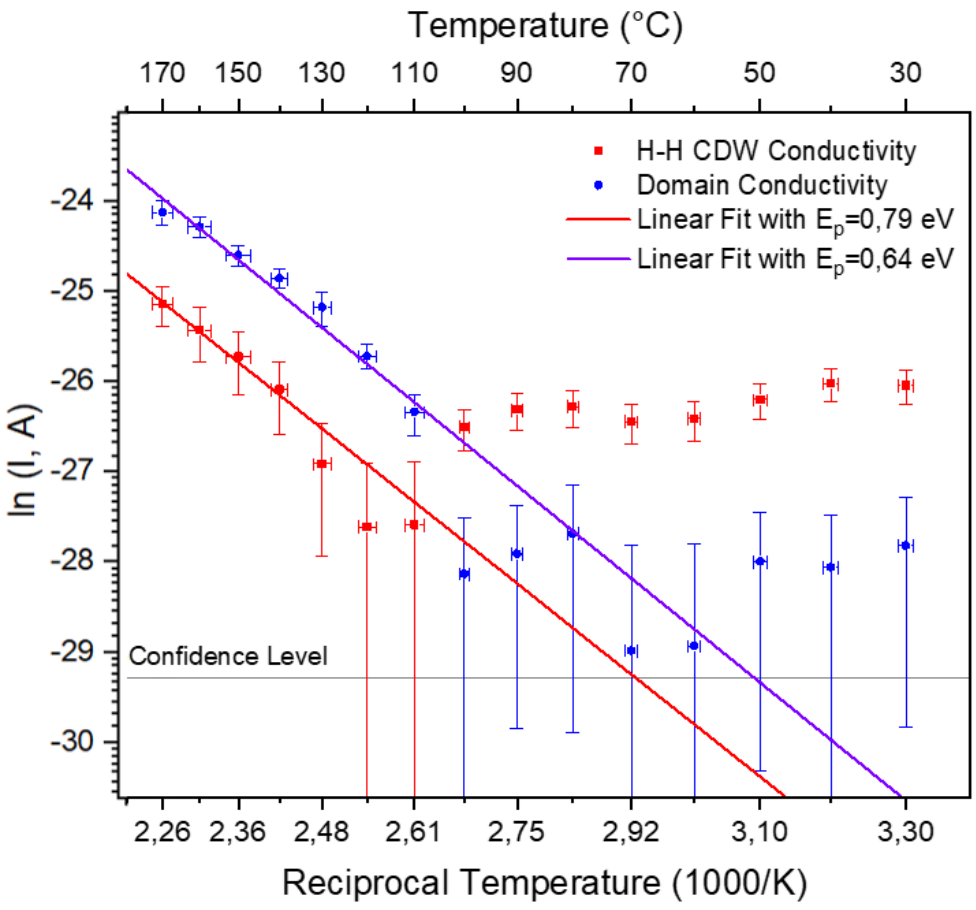


Рисунок 37 – Температурная зависимость тока в восстановленном кристалле LN с ЗДС H-H

3.5 Вольт-амперные характеристики

Были получены и проанализированы ВАХ непосредственно на ЗДС и в монодоменных областях при помощи СЗМ. Поскольку регистрация ВАХ, начиная с некоторого электрического напряжения на зонде, инициирует рост домена с появлением новых ЗДС, точки измерения были пространственно разделены. Точки с отрицательным и положительным напряжением были пронумерованы соответственно, как 1, 2, 3 и 4, 5, 6. Для регистрации ВАХ в каждой точке были использованы одиночные линейно возрастающие сигналы (от 0 В до – 180 В в точках 1, 2, 3 и от 0 В до + 180 В в точках 4, 5, 6) длительностью 3 с. Эта форма сигнала в дальнейшем именуется «пилообразной». Для сравнения был использован сигнал треугольной формы с симметричным уменьшением напряжения после возрастания, однако существенной разницы с пилообразным сигналом не было обнаружено. Расстояние между соседними точками составляло не менее 10 мкм, так как ранее сообщалось, что ЗДС в восстановленном LN изменяет электрические свойства на ширину ≈ 2 мкм [263]. Дополнительные измерения ВАХ в монодоменных областях вдали от ЗДС не показали существенной разницы по сравнению с точками в окрестностях ЗДС.

На рисунке 38 (а – г) показаны сканы PFM, полученные вблизи ЗДС в образцах Н-Н и Т-Т до и после измерения ВАХ пилообразным сигналом. Домены, расположенные в точках 4 – 6, имеют более симметричную и круглую форму, в то время как домены в точках 1 – 3 разделены на семейство смежных параллельных узких клиновидных доменов, выходящих из общей области, что соответствует вышеупомянутым наблюдениям за локальным переключением доменов.

ВАХ, соответствующие точкам 1 – 6 (рисунок 38, д, е), показывают, что в монодоменных областях (точки 1, 3, 4, 6) значения тока при одном и том же напряжении для образца с ЗДС Н-Н почти на один порядок выше, чем у образца Т-Т, что свидетельствует о более высокой объемной проводимости кристалла Н-Н. Частично такое поведение можно описать разницей в составе кристаллов после двух термообработок.

При отрицательном напряжении токи в ЗДС Н-Н и Т-Т (точки, обозначенные цифрой 2) практически не отличаются 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. Это отражено на графиках, поскольку ток Баркгаузена представляет собой скачки, по-видимому, вызванные движением сегнетоэлектрических доменов.

Ток в ЗДС Н-Н при положительной полярности напряжения (точка 4 на рисунке 38, б, в) почти на порядок выше, чем в соседних доменах, что подтверждает проводящее состояние границы. Ток на доменной стенке типа Т-Т (точка 4 на рисунке 38, г, е) предсказуемо не демонстрирует значительного отличия от тока в монодоменной области.

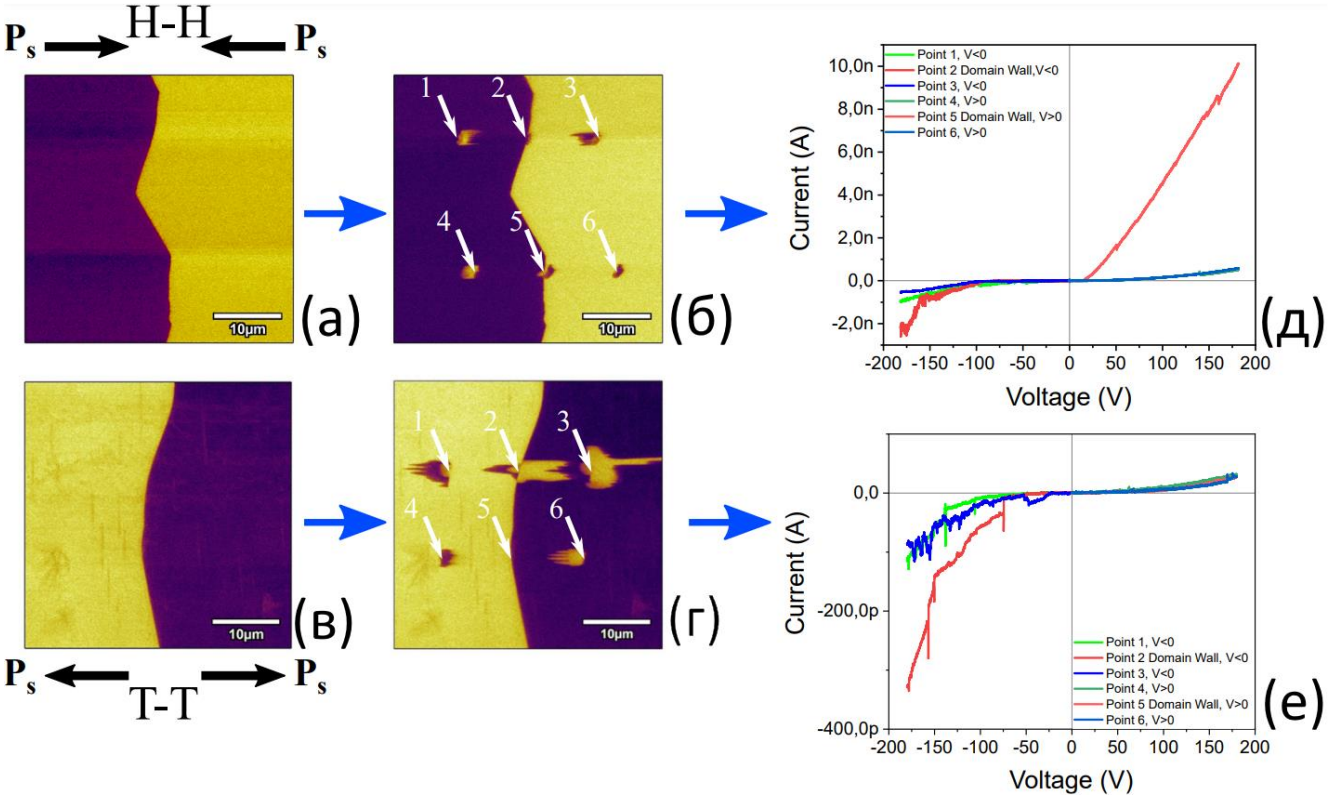


Рисунок 38 – PFM сканы (а) – (г) восстановленного LN с ЗДС типа H-H (а), (б) и T-T (в), (г) ЗДС до (а), (в) и после (б), (г) регистрации ВАХ с пилообразной формой сигнала. ВАХ, измеренные вблизи ЗДС H-H и T-T соответственно (д) и (е). Стрелками указаны точки приложения напряжения, отрицательный сигнал 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 [254].

Наклон графика ВАХ в логарифмических координатах соответствует степени n и равен 2 и выше в случае SCLC, исходя из модели приведённой в главе 2.5, рисунок 39.

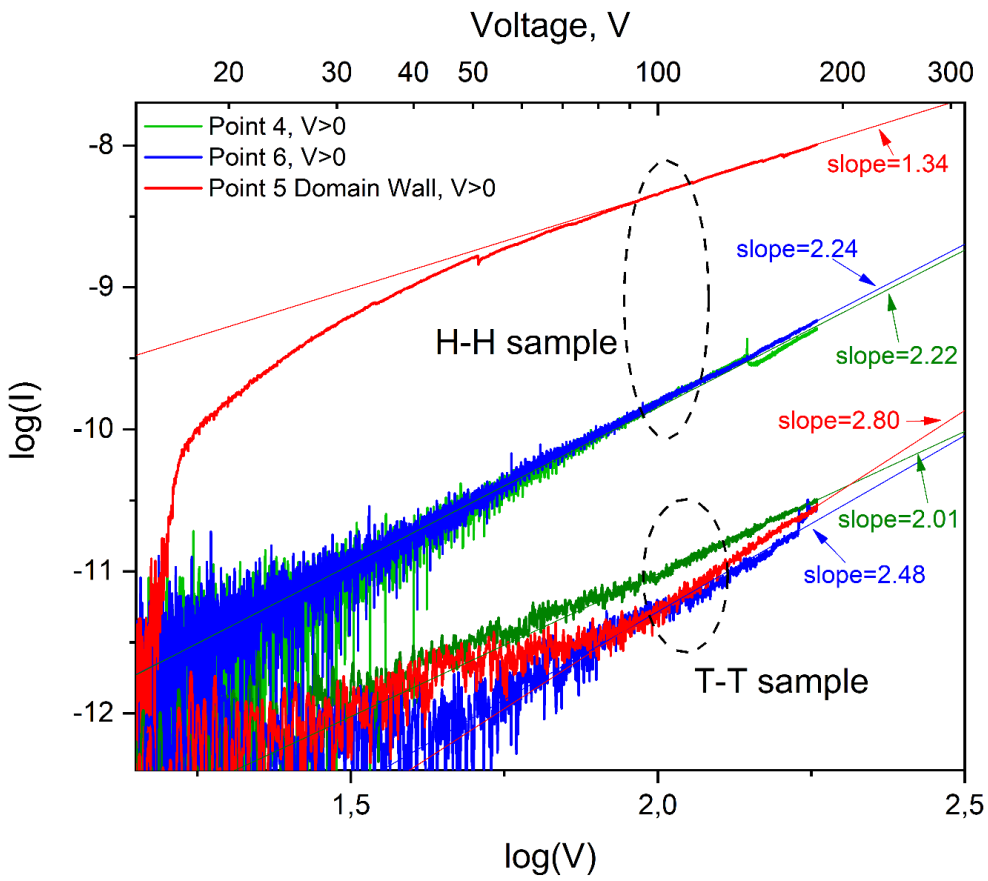


Рисунок 39 – Зависимости log(I) от log(V) для образцов с ЗДС H–H и T–T, измеренные в точках положительного напряжения 4–6. Массивы точек для линий линейной регрессии выбирались из экспериментальных данных таким образом, чтобы аппроксимировать графики с критерием $R^2 = 0{,}98$

Установлено, что кривые, измеренные в точках 4 и 6, линеаризуются, начиная с ≈ 30 В для образца H-H и от ≈ 50 В для образца T-T, наклон графиков соответствует механизму проводимости SCLC, что объясняется предложенной в работе моделью. Данные, полученные в ЗДС H-H (точка 5), демонстрируют, что электропроводность при напряжениях выше 30 В явно не соответствует механизму SCLC. Кривая линеаризуются от ≈ 80 В с наклоном 1,34. По спрямлению графика ln(σ)=f(1/V) в полулогарифмических координатах было установлено, что при напряжении более 27 В наблюдается изменение механизма проводимости ЗДС типа H-H, рисунок 40. Изменение механизма проводимости объясняется уменьшением высоты потенциального барьера E_{FF} перемещения свободных поляронов вблизи ЗДС. Изменение механизма электропроводности боле подробно описывает модель, предложенная в диссертационной работе в главе 2.6.

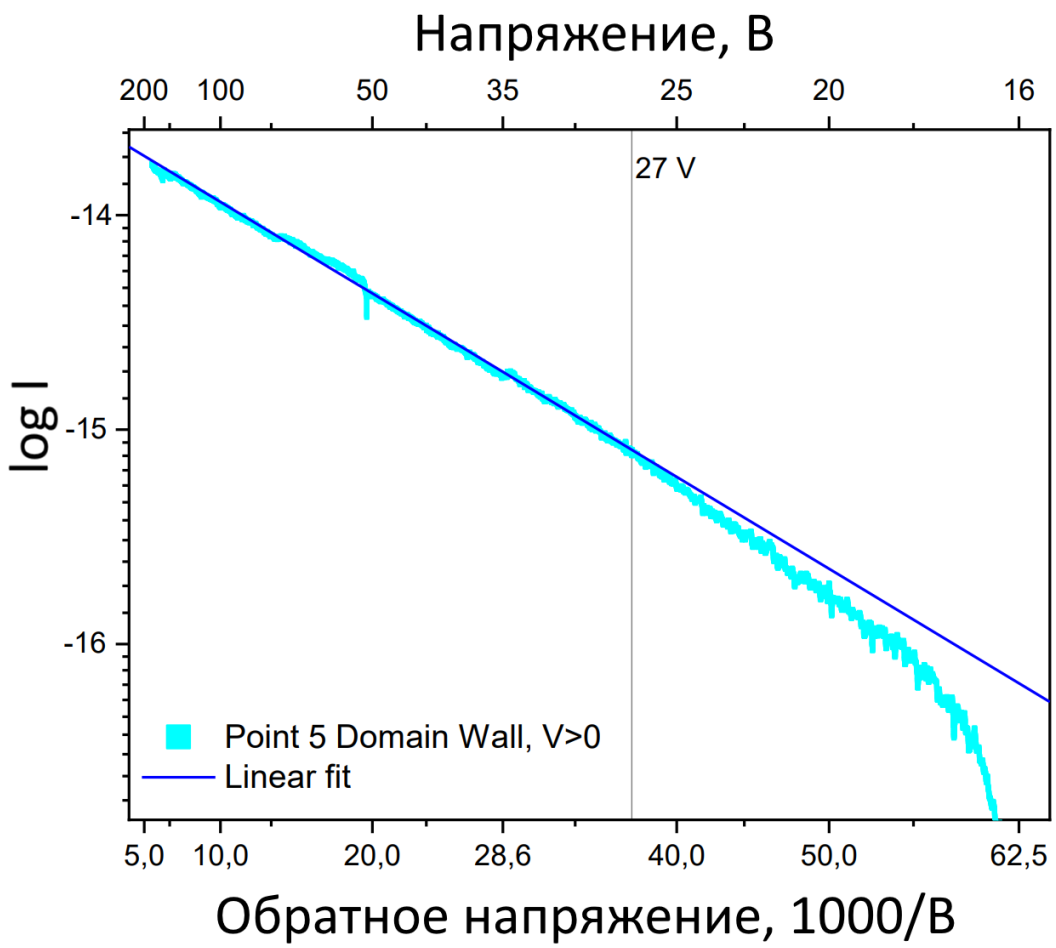


Рисунок 40 – Полулогарифмический график зависимости проводимости от обратного положительного напряжения для образцов с ЗДС Н-Н

3.6 Резистивное переключение

Было обнаружено, что электропроводность ЗДС Н-Н в восстановленном ниобате лития может быть изменена внешним напряжением (резистивное переключение). Для исследования 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. Приложение этого напряжения к кантилеверу СЗМ достаточно для локального переключения доменной структуры под зондом. Принцип влияния локального переключения структуры на электропроводность ЗДС показан на рисунке 41.

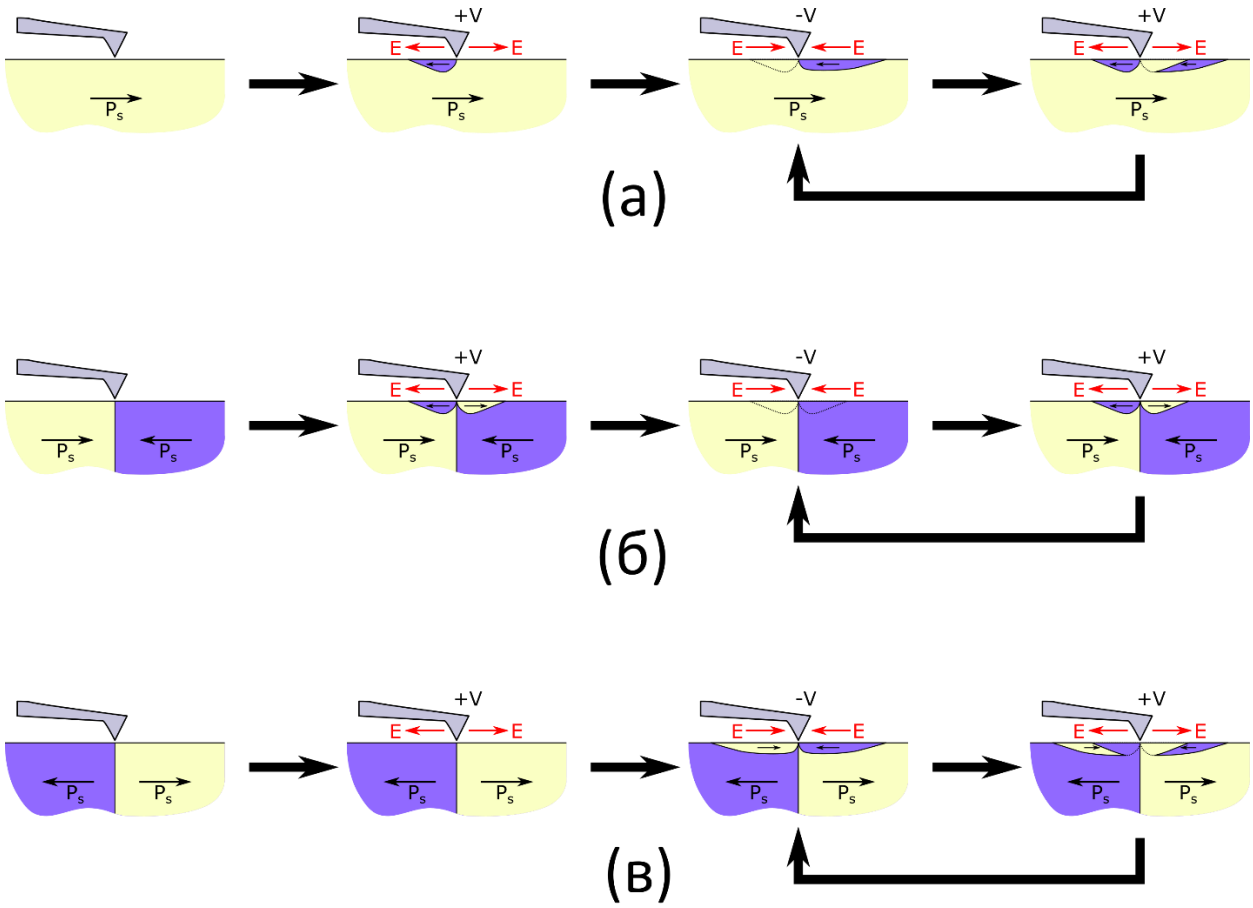


Рисунок 41 – Ожидаемые конфигурации локальной доменной структуры, сформированные высоковольтными импульсами различной полярности, подаваемыми на наконечник СЗМ: а) в однодоменной области кристаллов LN; б) вблизи доменных стенок Н-Н; в) и Т-Т

Импульс отрицательного относительно образца напряжения, приложенного к зонду, приводит к росту более крупных инвертированных доменов, чем положительное напряжение той же величины [26, 226]. Приложение такого же импульса в монодоменной области вызывает локальное переключение только в направлении, обратном относительно спонтанной поляризации P_s монодоменной области. Если последующий импульс имеет ту же полярность, то доменная структура остается неизменной. В противном случае следующий импульс частично (в случае последовательности импульсов “– → +”) или полностью (в случае последовательности импульсов “+ → –”) “стирает” ранее инвертированный домен. Когда импульс прикладывается к ЗДС, рисунок 41, б, в, переключение доменов происходит только в том случае, если электрическое поле зонда направлено противоположно векторам спонтанной поляризации соседних доменов. Таким образом, ЗДС Н-Н может быть локально переключена в состояние Т-Т импульсом “+”, а затем восстановлена обратно импульсом “–”, приложенным в той же точке. Стоит отметить, что локальные домены, поляризованные на ЗДС Н-Н положительным импульсом напряжения, должны быть меньше, чем домены, поляризованные на ЗДС Т-Т

отрицательным импульсом. Поскольку ЗДС Т-Т является изолирующей, положительный импульс должен переводить ЗДС типа Н-Н в непроводящее состояние.

Для регистрации ВАХ использовался биполярный периодический сигнал, имеющий форму треугольника величиной ± 20 В. Выбор частоты сигнала считывания был компромиссом между необходимостью получения стабильного во времени тока через слабопроводящий образец (минимизация емкостных эффектов) и тепловым дрейфом АСМ. В нашем случае частота сигнала считывания составляла 0,1 Гц, каждая кривая ВАХ регистрировалась по усреднению 20 циклов регистрирующего сигнала. Обзор последовательностей сигналов, использованных в работе, приведен на рисунке 42.

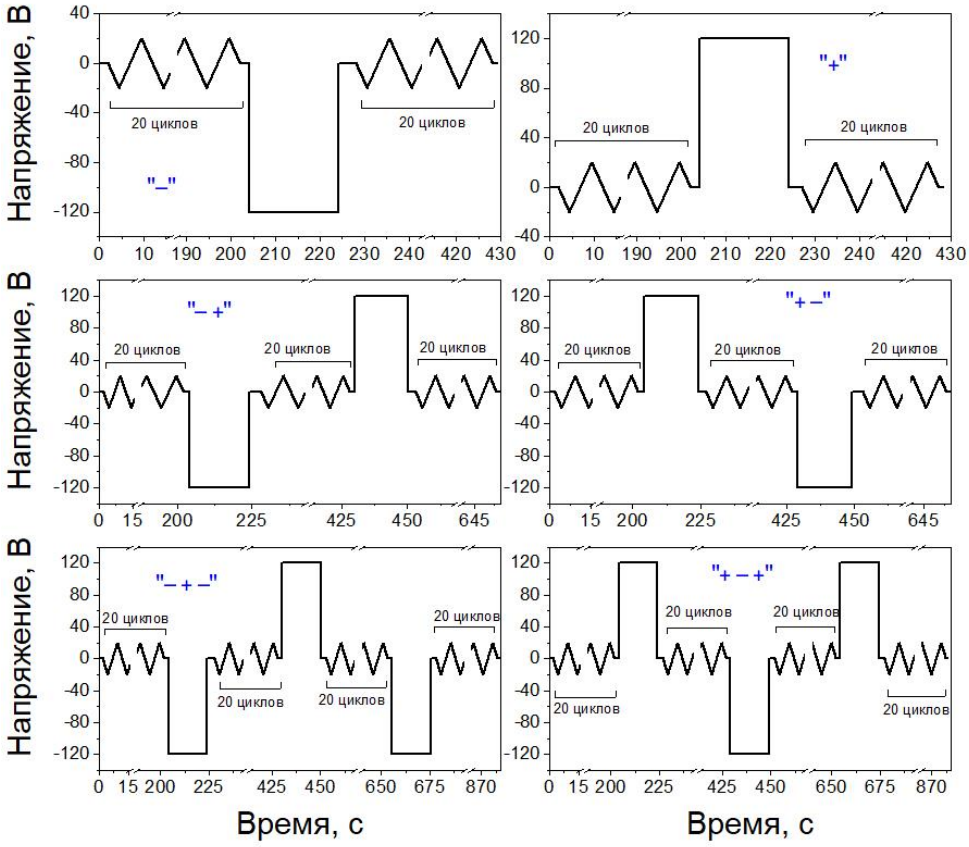


Рисунок 42 – Последовательности сигналов, использованные для изучения процессов резистивного переключения проводимости

После регистрации ВАХ измеренные данные были усреднены, чтобы исключить влияние дрейфа кантилевера по поверхности. На рисунке 43 представлены сканы PFM и c-AFM областей поверхности образца, а также ВАХ, измеренные после приложения последовательностей положительных и отрицательных переключающих импульсов напряжения.

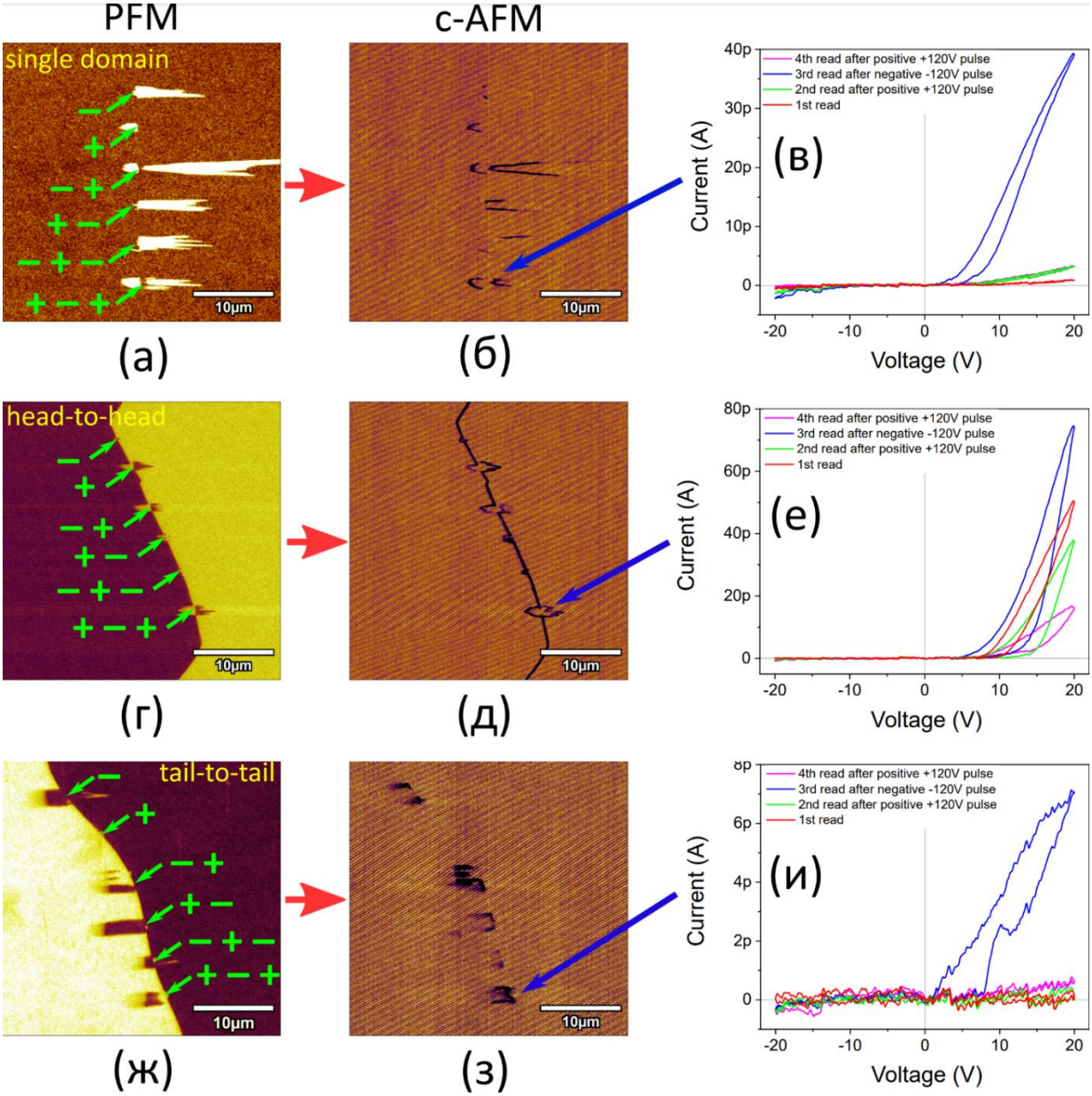


Рисунок 43 – Корреляция между доменной структурой и электрофизическими свойствами ЗДС, сформированных в монодоменной области образца (а) – (в), на ЗДС типа Н-Н (г) – (е) и Т-Т (ж) – (з). Зеленым цветом обозначены последовательности переключающих импульсов. ВАХ (б), (е) и (и) были зарегистрированы до, между и после приложения переключающих импульсов «+ - +» в точках, обозначенных синими стрелками

Результаты, полученные путем переключения локальных доменов в монодоменной области (рисунок 43 (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 ($\alpha \approx 0°$). 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 43 (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 приводит к формировании области типа Т-Т, 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 43 (ж – з).

3.7 Деградация электропроводности

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 c-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 c-AFM.

Изображения c-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 44. 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.

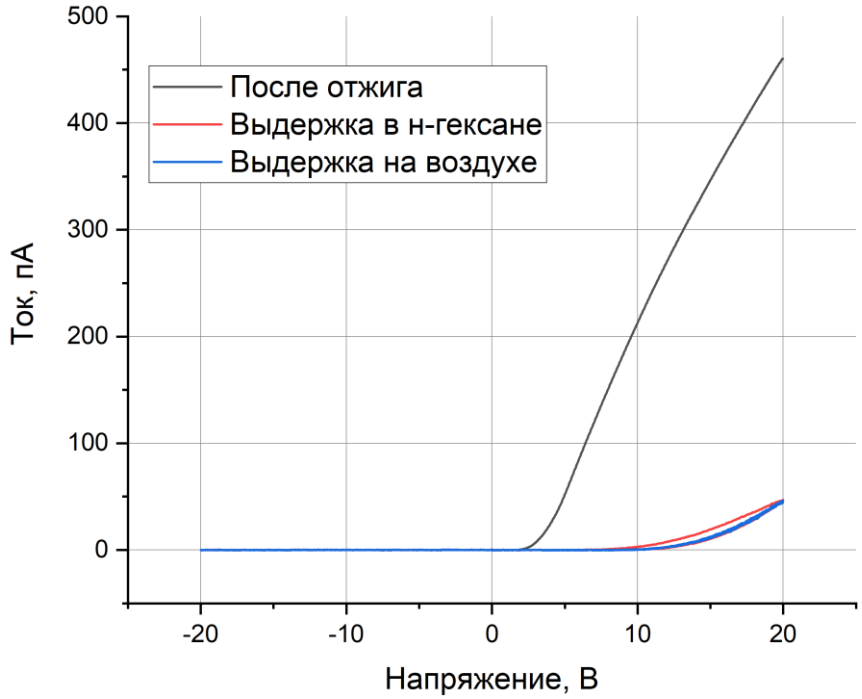


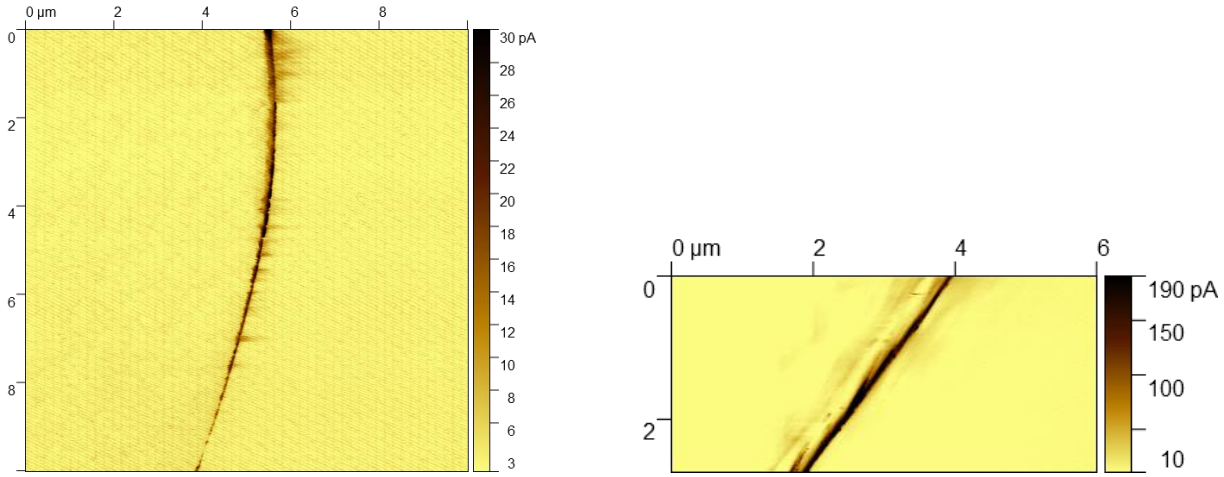
Рисунок 44 – Сравнение ВАХ бидоменных восстановленных кристаллов LN сразу после восстановления и после выдержки на воздухе и в н-гексане

После выдержки и на воздухе, и в н-гексане на сканах топографии поверхности образцов визуализируется канавка, описанная в главе 3.1. Следовательно, можно сделать вывод, что уменьшение проводимости не связано с адгезией загрязнений. Были предприняты попытки восстановить электропроводность, однако, переполировка со снятием слоя поверхности, чистка поверхности кристалла в различных растворителях, кратковременное травление в смеси плавиковой и азотной кислот и травление в плазме аргона не дали результатов. Следует отметить, что повторное проведение восстановительного отжига способствует полному возврату электропроводности до исходного значения.

Для того чтобы определить, является эффект деградации электропроводности поверхностным или объёмным, кристаллы после выдержки были сколоты. Хотя характер поверхности кристаллов после скола сильно отличается от поверхности после полировки и отжига, с-AFM сканы при приложении + 10 В демонстрируют значения тока, схожие со значениями на поверхности до скалывания для кристаллов с деградировавшей

электропроводностью, рисунок 45, а. Вместе с тем кристаллы, сколотые непосредственно после восстановительного отжига, обладают высокой электропроводностью ЗДС, рисунок 45, б, т. е. деградация проводимости происходит во всем объеме кристалла.

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 биполяроны полностью диссоциируют на свободные и связанные поляроны.



а б

Рисунок 45 – Поверхность бидоменного кристалла LN в окрестности ЗДС типа Н-Н после скалывания: визуализация ЗДС после выдержки методом c-AFM с напряжением на зонде + 10 В (а), визуализация ЗДС после отжига методом c-AFM с напряжением на зонде + 7 В (б)

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, более подробно этот процесс описан в главе 1.4.1. 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 $\left[Nb_{Li}^{4\bullet} - Nb_{Nb}\right]^{2\prime}$ [99, 110, 117, 264, 265]. 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° относительно оптической оси, в химически восстановленных бидоменных кристаллах LN.

Изучен эффект локальной переполяризации 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 переполяризацию, 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 $\approx 3{,}8 \cdot 10^{17}$ 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 ~ 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.

Список сокращений и условных обозначений

c-AFM	Conductive atomic force microscopy,
H-H	head-to-head, доменная стенка типа «голова-к-голове»
ITC	international tables for crystallography, международные кристаллографические таблицы
LN	ниобат лития, $LiNbO_3$
PFM	piezoresponse force microscopy, силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика
SCLC	space charge limited current, проводимость током, ограниченном пространственным зарядом,
T-T	tail-to-tail, доменная стенка типа «хвост-к-хвосту»
АСМ	Атомно-силовой микроскоп
англ.	английский язык
ВАХ	Вольт-амперная характеристика
ЗДС	заряженная доменная стенка
ИК	инфракрасный
мол.	молярные доли или проценты
т. н.	так называемый
т. е.	то есть
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

Список использованных источников

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. LiNbO3-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 3 -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 linbo3 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 linbo3 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 LiNbO3 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 3 -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 LiNbO3 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 3 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 3 // 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 LiNbO3 // 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 LiNbO3 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., Ilina 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. Boyd G.D., Miller R.C., Nassau K., et al. LiNbO3: An efficient phase matchable nonlinear optical material // Appl. Phys. Lett. – 1964. – Vol. 5. – № 11. – P. 234–236. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1723604.
30. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 983–988. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90070-9.
31. Weis R.S., Gaylord T.K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // Appl. Phys. A Solids Surfaces. – 1985. – Vol. 37. – № 4. – P. 191–203. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00614817.
32. Abrahams S.C., Marsh P. Defect structure dependence on composition in lithium niobate // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. – 1986. – Vol. 42. – № 1. – P. 61–68. DOI: https://doi.org/10.1107/S0108768186098567.
33. Kuz'minov Y.S. Lithium Niobate Crystals. _Cambridge: Cambridge International Science, – 1999. 125 p.
34. Wang K.K. Properties of Lithium Niobate // emis Datareviews Series / ed. Wong K.K. London, England: The Institution of Electrical Engineers, – 2002. 429 p.

35. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, – 2008. – Vol. 115. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0.
36. Sanna S., Schmidt W.G. Lithium niobate X -cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 81. – № 21. – P. 214116. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.214116.
37. Abrahams S.C., Buehler E., Hamilton W.C., et al. Ferroelectric lithium tantalate-III. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940°K // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – Vol. 34. – № 3. – P. 521–532. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90047-4.
38. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 989–996. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90071-0.
39. Lengyel K., Péter, Kovács L., et al. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // Appl. Phys. Rev. AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040601. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4929917.
40. Abrahams S.C., Levinstein H.J., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 1019–1026. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90074-6.
41. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Reddy J.M. Ferroelectric lithium niobate. 4. Single crystal neutron diffraction study at 24°C // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 1013–1018. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90073-4.
42. Abrahams S.C., Reddy J.M., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C // J. Phys. Chem. Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 6–7. – P. 997–1012. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90072-2.
43. Abrahams S.C., Hamilton W.C., Sequeira A. Ferroelectric lithium tantalate—2. Single crystal neutron diffraction study at 24°C // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – Vol. 28. – № 9. – P. 1693–1698. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90143-6.
44. Abrahams S.C., Bernstein J.L. Ferroelectric lithium tantalate—1. single crystal X-ray diffraction study at 24°C // J. Phys. Chem. Solids. – 1967. – Vol. 28. – № 9. – P. 1685–1692. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(67)90142-4.
45. Кузьминов Ю.С. Ниобат и танталат лития: материалы для нелинейной оптики. Москва: Наука, – 1975. 223 p.
46. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate // Current Topics in Materials Science / ed. Kaldis E. North-Holland Publishing Company, – 1978. – P. 481–601.
47. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития.

Москва, – 1987. 264 p.

48. International Tables for Crystallography / ed. Aroyo M.I. Chester, England: International Union of Crystallography, – 2016. – Vol. A. 911 p. DOI: https://doi.org/10.1107/97809553602060000114.
49. IEEE 176-1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, – 1988. 66 p. DOI: https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1988.79638.
50. Ahrens L.H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1952. – Vol. 2. – № 3. – P. 155–169. DOI: https://doi.org/10.1016/0016-7037(52)90004-5.
51. Svaasand L.O., Eriksrud M., Nakken G., et al. Solid-solution range of LiNbO3 // J. Cryst. Growth. – 1974. – Vol. 22. – № 3. – P. 230–232. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90099-2.
52. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO3 – 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.
53. O'bryan H.M., gallagher P.K., brandle C.D. Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO3 // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68. – № 9. – P. 493–496. DOI: https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15816.x.
54. Grisard A., Lallier E., Polgár K., et al. Low electric field periodic poling of thick stoichiometric lithium niobate // Electron. Lett. – 2000. – Vol. 36. – № 12. – P. 1043. DOI: https://doi.org/10.1049/el:20000741.
55. Bermúdez V., Huang L., Hui D., et al. Role of stoichiometric point defect in electric-field-poling lithium niobate // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. – 2000. – Vol. 70. – № 5. – P. 591–594. DOI: https://doi.org/10.1007/s003390000445.
56. Kitamura K., Furukawa Y., Takekawa S., et al. Non-stoichiometric control of LiNbO3 and LiTaO3 in ferroelectric domain engineering for optical devices // Ferroelectrics. Taylor & Francis Group, – 2001. – Vol. 257. – № 1. – P. 235–243. DOI: https://doi.org/10.1080/00150190108016305.
57. Furukawa Y., Sato M., Kitamura K., et al. Optical damage resistance and crystal quality of LiNbO3 single crystals with various [Li]/[Nb] ratios // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 72. – № 8. – P. 3250–3254. DOI: https://doi.org/10.1063/1.351444.
58. Chen Y., Xu J., Kong Y., et al. Effect of Li diffusion on the domain inversion of LiNbO3 prepared by vapor transport equilibration // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 81. – № 4. – P. 700–702. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1494852.
59. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate // Appl. Phys. Rev. AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 2. – № 4. – P. 040606. DOI:

https://doi.org/10.1063/1.4931396.

60. Lerner P., Legras C., Dumas J.P. Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium // J. Cryst. Growth. – 1968. – Vol. 3–4. – P. 231–235. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-0248(68)90139-5.
61. Li Q., Wang B., Woo C.H., et al. First-principles study on the formation energies of intrinsic defects in LiNbO3 // J. Phys. Chem. Solids. – 2007. – Vol. 68. – № 7. – P. 1336–1340. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.02.035.
62. Donnerberg H., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A., et al. Computer-simulation studies of intrinsic defects in LiNbO3 crystals // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 40. – № 17. – P. 11909–11916. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11909.
63. Donnerberg H.J., Tomlinson S.M., Catlow C.R.A. Defects in LiNbO3 – II. Computer simulation // J. Phys. Chem. Solids. – 1991. – Vol. 52. – № 1. – P. 201–210. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90065-8.
64. Xu H., Lee D., He J., et al. Stability of intrinsic defects and defect clusters in LiNbO3 from density functional theory calculations // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78. – № 17. – P. 174103. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174103.
65. Leroux C., Nihoul G., Malovichko G., et al. Investigation of correlated defects in non-stoichiometric lithium niobate by high resolution electron microscopy // J. Phys. Chem. Solids. – 1998. – Vol. 59. – № 3. – P. 311–319. DOI: https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00221-7.
66. Peterson G.E., Carnevale A. 93 Nb NMR Linewidths in Nonstoichiometric Lithium Niobate // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56. – № 10. – P. 4848–4851. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1676960.
67. Metzger R.M. The Physical Chemist's Toolbox. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., – 2012. DOI: https://doi.org/10.1002/9781118195598.
68. Kröger F.A., Vink H.J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids // Solid State Phys. - Adv. Res. Appl. Academic Press, – 1956. – Vol. 3. – № C. – P. 307–435. DOI: https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60135-6.
69. Yatsenko A.V., Ivanova E.N., Sergeev N.A. NMR study of intrinsic defects in congruent LiNbO3. 1. "Unoverlapping" defects // Phys. B Condens. Matter. – 1997. – Vol. 240. – № 3. – P. 254–262. DOI: https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00415-8.
70. Yatsenko A.V., Ivanova-Maksimova H.M., Sergeev N.A. NMR study of intrinsic defects in congruent LiNbO3. 2. "Overlapping" defects // Phys. B Condens. Matter. Elsevier, – 1998. – Vol. 254. – № 3–4. – P. 256–259. DOI: https://doi.org/10.1016/S0921-4526(98)00438-4.
71. Blümel J., Born E., Metzger T. Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – Vol. 55. – № 7. – P. 589–593. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90057-4.

72. Iyi N., Kitamura K., Izumi F., et al. Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions // J. Solid State Chem. – 1992. – Vol. 101. – № 2. – P. 340–352. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90189-3.
73. Wilkinson A.P., Cheetham A.K., Jarman R.H. The defect structure of congruently melting lithium niobate // J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74. – № 5. – P. 3080–3083. DOI: https://doi.org/10.1063/1.354572.
74. Zotov N., Boysen H., Frey F., et al. Cation substitution models of congruent LiNbO3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction // J. Phys. Chem. Solids. – 1994. – Vol. 55. – № 2. – P. 145–152. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90071-X.
75. Abdi F., Fontana M.D., Aillerie M., et al. Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO3 and its relationship to optical properties // Appl. Phys. A. – 2006. – Vol. 83. – № 3. – P. 427–434. DOI: https://doi.org/10.1007/s00339-006-3565-5.
76. Masaif N., Lagrat I., Hboub H. Curie temperature of nonstoichiometric lithium tantalate and lithium niobate by a mixed vacancy model // Indian J. Phys. – 2022. – Vol. 96. – № 2. – P. 411–417. DOI: https://doi.org/10.1007/s12648-020-01982-2.
77. Li Y., Schmidt W.G., Sanna S. Intrinsic LiNbO3 point defects from hybrid density functional calculations // Phys. Rev. B. – 2014. – Vol. 89. – № 9. – P. 094111. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.094111.
78. Riefer A., Sanna S., Schindlmayr A., et al. Optical response of stoichiometric and congruent lithium niobate from first-principles calculations // Phys. Rev. B. – 2013. – Vol. 87. – № 19. – P. 195208. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195208.
79. Кубасов И. Закономерности формирования доменной структуры в монокристаллических пластинах ниобата лития при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», – 2022. 231 p.
80. Palatnikov M.N., Sidorov N. V., Skiba V.I., et al. Effects of nonstoichiometry and doping on the curie temperature and defect structure of lithium niobate // Inorg. Mater. – 2000. – Vol. 36. – № 5. – P. 489–493. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02758054.
81. Xue D., Kitamura K. Crystallographic modifications of physical properties of lithium niobate crystals by the cation location // J. Cryst. Growth. – 2003. – Vol. 249. – № 3–4. – P. 507–513. DOI: https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02269-8.
82. Safaryan F.P. On the theory of ferroelectric transition in the crystal LiNbO3 // Phys. Lett. A. – 1999. – Vol. 255. – № 3. – P. 191–200. DOI: https://doi.org/10.1016/S0375-9601(99)00090-0.
83. Zhang X., Xue D. Bond Energy Prediction of Curie Temperature of Lithium Niobate Crystals // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – № 10. – P. 2587–2590. DOI: https://doi.org/10.1021/jp067902s.

84. Turner E.H., Nash F.R., Bridenbaugh P.M. Dependence of Linear Electro-Optic Effect and Dielectric Constant on Melt Composition in Lithium Niobate // J. Appl. Phys. – 1970. – Vol. 41. – № 13. – P. 5278–5281. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1658662.

85. Bergman J.G., Ashkin A., Ballman A.A., et al. CURIE TEMPERATURE, BIREFRINGENCE, AND PHASE-MATCHING TEMPERATURE VARIATIONS IN LiNbO 3 AS A FUNCTION OF MELT STOICHIOMETRY // Appl. Phys. Lett. – 1968. – Vol. 12. – № 3. – P. 92–94. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1651912.

86. Volk T., Wöhlecke M. Lithium niobate: Defects, photorefraction and ferroelectric switching // Springer Series in Materials Science. – 2009. – Vol. 115. 1-249 p. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0_1.

87. Bordui P.F., Norwood R.G., Jundt D.H., et al. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71. – № 2. – P. 875–879. DOI: https://doi.org/10.1063/1.351308.

88. Gopalan V., Dierolf V., Scrymgeour D.A. Defect–Domain Wall Interactions in Trigonal Ferroelectrics // Annu. Rev. Mater. Res. – 2007. – Vol. 37. – № 1. – P. 449–489. DOI: https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084247.

89. Xue D., Wu S., Jayavel R., et al. Temperature dependant domain structures of lithium niobate single crystals // Proceedings of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2002. ISAF 2002. IEEE. – P. 37–40. DOI: https://doi.org/10.1109/ISAF.2002.1195864.

90. Inbar I., Cohen R.E. Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO3 and LiTaO3 // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – № 3. – P. 1193–1204. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.1193.

91. Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., et al. Study of materials structure physics of isomorphic LiNbO3 and LiTaO3 ferroelectrics by synchrotron radiation X-ray diffraction // Jpn. J. Appl. Phys. – 2018. – Vol. 57. – № 11S. – P. 11UB04. DOI: https://doi.org/10.7567/JJAP.57.11UB04.

92. Wemple S.H., DiDomenico M., Camlibel I. Relationship Between Linear and Quadratic Electro-Optic Coefficients in LiNbO3, LiTaO3, and Other Oxygen-Octahedra Ferroelectrics Based on Direct Measurement of Spontaneous Polarization // Appl. Phys. Lett. – 1968. – Vol. 12. – № 6. – P. 209–211. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1651955.

93. Gopalan V., Mitchell T.E., Furukawa Y., et al. The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO3 crystals // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72. – № 16. – P. 1981–1983. DOI: https://doi.org/10.1063/1.121491.

94. Lines M.E. Comparison of Ferroelectricity in Isomorphic Lithium Niobate and Lithium Tantalate // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 2. – № 3. – P. 698–705. DOI:

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.2.698.

95. Birnie D.P. The spontaneous polarization as evidence for lithium disordering in LiNbO3 // J. Mater. Res. – 1990. – Vol. 5. – № 9. – P. 1933–1939. DOI: https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1933.
96. Sanna S., Schmidt W.G. Ferroelectric phase transition in LiNbO3: Insights from molecular dynamics // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1925–1928. DOI: https://doi.org/10.1109/TUFFC.2012.2408.
97. Phillpot S.R., Gopalan V. Coupled displacive and order–disorder dynamics in LiNbO3 by molecular-dynamics simulation // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 84. – № 11. – P. 1916–1918. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1669063.
98. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., et al. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate // J. Appl. Phys. AIP Publishing LLC, – 2015. – Vol. 118. – № 6. – P. 064103. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4928461.
99. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., et al. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO 3 : 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.
100. 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.
101. Brickeen B.K. Reducing the pyroelectric effect in lithium niobate Q-switch crystals // Opt. Eng. – 2010. – Vol. 49. – № 12. – P. 124201. DOI: https://doi.org/10.1117/1.3520053.
102. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO3 by irradiation and thermal reduction // J. Phys. C Solid State Phys. – 1984. – Vol. 17. – № 3. – P. 515–529. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021.
103. Yatsenko A. V., Pritulenko A.S., Yevdokimov S.V., et al. The Peculiarities of the Electrical Conductivity of LiNbO3 Crystals, Reduced in Hydrogen // Solid State Phenom. – 2013. – Vol. 200. – P. 193–198. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.200.193.
104. García-Cabaes A., Sanz-García J.A., Cabrera J.M., et al. Influence of stoichiometry on defect-related phenomena in LiNbO3 // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – № 11. – P. 6085–6091. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6085.
105. Courths R., Steiner P., Höchst H., et al. Photoelectron-spectroscopy investigation and electronic properties of LiNbO3 crystal surfaces // Appl. Phys. – 1980. – Vol. 21. – № 4. – P. 345–352. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00895926.
106. Bollmann W., Gernand M. On the disorder of LiNbO3 crystals // Phys. Status Solidi. – 1972. –

Vol. 9. – № 1. – P. 301–308. DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.2210090136.

107. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate // J. Phys. Chem. Solids. – 1969. – Vol. 30. – № 12. – P. 2639–2648. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7.
108. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., et al. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures // Solid State Ionics. – 2014. – Vol. 262. – P. 904–907. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025.
109. Dhar A., Mansingh A. On the correlation between optical and electrical properties in reduced lithium niobate crystals // J. Phys. D. Appl. Phys. – 1991. – Vol. 24. – № 9. – P. 1644–1648. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/9/019.
110. 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.
111. Staebler D.L., Amodei J.J. Thermally fixed holograms in LiNbO3 // Ferroelectrics. – 1972. – Vol. 3. – № 1. – P. 107–113. DOI: https://doi.org/10.1080/00150197208235297.
112. Yatsenko A. V., Palatnikov M.N., Sidorov N. V., et al. Specific features of electrical conductivity of LiTaO3 and LiNbO3 crystals in the temperature range of 290–450 K // Phys. Solid State. – 2015. – Vol. 57. – № 8. – P. 1547–1550. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063783415050339.
113. 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.
114. 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.
115. Carruthers J.R., Kaminow I.P., Stulz L.W. Diffusion Kinetics and Optical Waveguiding Properties of Outdiffused Layers in Lithium Niobate and Lithium Tantalate // Appl. Opt. – 1974. – Vol. 13. – № 10. – P. 2333. DOI: https://doi.org/10.1364/ao.13.002333.
116. Akhmadullin I.S., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A., et al. Low-temperature electrical conductivity of congruent lithium niobate crystals // Phys. Solid State. – 1998. – Vol. 40. – № 7. – P. 1190–1192. DOI: https://doi.org/10.1134/1.1130517.
117. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., et al. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO 3 // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – № 12. – P. 123201. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201.
118. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., et al. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO3 // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – № 12. – P. 123201. DOI:

https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201.

119. Sweeney K.L., Halliburton L.E., Bryan D.A., et al. Point defects in Mg-doped lithium niobate // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 57. – № 4. – P. 1036–1044. DOI: https://doi.org/10.1063/1.334544.
120. Jia C.-L., Mi S.-B., Urban K., et al. Atomic-scale study of electric dipoles near charged and uncharged domain walls in ferroelectric films // Nat. Mater. – 2008. – Vol. 7. – № 1. – P. 57–61. DOI: https://doi.org/10.1038/nmat2080.
121. Gonnissen J., Batuk D., Nataf G.F., et al. Direct Observation of Ferroelectric Domain Walls in LiNbO3: Wall-Meanders, Kinks, and Local Electric Charges // Adv. Funct. Mater. – 2016. – Vol. 26. – № 42. – P. 7599–7604. DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.201603489.
122. Aristov V. V., Kokhanchik L.S., Voronovskii Y.I. Voltage contrast of ferroelectric domains of lithium niobate in SEM // Phys. Status Solidi. – 1984. – Vol. 86. – № 1. – P. 133–141. DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.2210860113.
123. Seidel J., Fu D., Yang S.-Y., et al. Efficient Photovoltaic Current Generation at Ferroelectric Domain Walls // Phys. Rev. Lett. – 2011. – Vol. 107. – № 12. – P. 126805. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.126805.
124. 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.
125. Schröder M., Chen X., Haußmann A., et al. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals // Mater. Res. Express. – 2014. – Vol. 1. – № 3. – P. 035012. DOI: https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012.
126. Nataf G.F., Aktas O., Granzow T., et al. Influence of defects and domain walls on dielectric and mechanical resonances in LiNbO3 // J. Phys. Condens. Matter. – 2016. – Vol. 28. – № 1. – P. 015901. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/1/015901.
127. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., et al. Low-Voltage Domain-Wall LiNbO3 Memristors // Nano Lett. – 2020. – Vol. 20. – № 8. – P. 5873–5878. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836.
128. Kim S., Gopalan V. Optical index profile at an antiparallel ferroelectric domain wall in lithium niobate // Mater. Sci. Eng. B. – 2005. – Vol. 120. – № 1–3. – P. 91–94. DOI: https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.029.
129. Kim S., Gopalan V., Steiner B. Direct x-ray synchrotron imaging of strains at 180° domain walls in congruent LiNbO3 and LiTaO3 crystals // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 2000. – Vol. 77. – № 13. – P. 2051–2053. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1312854.
130. Stone G., Dierolf V. Influence of ferroelectric domain walls on the Raman scattering process in lithium tantalate and niobate // Opt. Lett. – 2012. – Vol. 37. – № 6. – P. 1032. DOI:

https://doi.org/10.1364/OL.37.001032.

131. Taniguchi H., Fujii Y., Itoh M. Confocal micro-Raman imaging on 180°-domain structure in periodically poled stoichiometric LiNbO3 // J. Ceram. Soc. Japan. – 2013. – Vol. 121. – № 1416. – P. 579–582. DOI: https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.579.
132. Zelenovskiy P.S., Shur V.Y., Bourson P., et al. Raman Study of Neutral and Charged Domain Walls in Lithium Niobate // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 34–41. DOI: https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489810.
133. Rix J., Rüsing M., Galli R., et al. Brillouin and Raman imaging of domain walls in periodically-poled 5%-MgO:LiNbO3 // Opt. Express. – 2022. – Vol. 30. – № 4. – P. 5051. DOI: https://doi.org/10.1364/OE.447554.
134. 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.
135. 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.
136. 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.
137. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail domain walls in an isolated ferroelectric // Phys. Rev. B. – 2011. – Vol. 83. – № 18. – P. 184104. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104.
138. Bursill L.A., Lin P.J. Electron microscopic studies of ferroelectric crystals // Ferroelectrics. – 1986. – Vol. 70. – № 1. – P. 191–203. DOI: https://doi.org/10.1080/00150198608221431.
139. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Kalinin S. V., et al. Surface effect on domain wall width in ferroelectrics // J. Appl. Phys. – 2009. – Vol. 106. – № 8. – P. 084102. DOI: https://doi.org/10.1063/1.3236644.
140. Lee D., Behera R.K., Wu P., et al. Mixed Bloch-Néel-Ising character of ferroelectric domain walls // Phys. Rev. B. – 2009. – Vol. 80. – № 6. – P. 060102. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.060102.
141. Irzhak D. V., Kokhanchik L.S., Punegov D. V., et al. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls // Phys. Solid State. – 2009. – Vol. 51. – № 7. – P. 1500–1502. DOI: https://doi.org/10.1134/s1063783409070452.
142. Redfield D., Burke W.J. Optical absorption edge of LiNbO3 // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, – 1974. – Vol. 45. – № 10. – P. 4566–4571. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1663089.
143. 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.

144. Clark M.G., DiSalvo F.J., Glass A.M., et al. Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate // J. Chem. Phys. – 1973. – Vol. 59. – № 12. – P. 6209–6219. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1680000.
145. Bhatt R., Ganesamoorthy S., Bhaumik I., et al. Optical bandgap and electrical conductivity studies on near stoichiometric LiNbO3 crystals prepared by VTE process // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon, – 2012. – Vol. 73. – № 2. – P. 257–261. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.10.033.
146. Wöhlecke M., Corradi G., Betzler K. Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals // Appl. Phys. B Laser Opt. – 1996. – Vol. 63. – № 4. – P. 323–330. DOI: https://doi.org/10.1007/BF01828734.
147. Kovács L., Ruschhaupt G., Polgár K., et al. Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate // Appl. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 70. – № 21. – P. 2801–2803. DOI: https://doi.org/10.1063/1.119056.
148. Shi J., Fritze H., Borchardt G., et al. Defect chemistry, redox kinetics, and chemical diffusion of lithium deficient lithium niobate // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 13. – № 15. – P. 6925. DOI: https://doi.org/10.1039/c0cp02703k.
149. Cardona M. Renormalization of the Optical Response of Semiconductors by Electron-Phonon Interaction // Phys. status solidi. – 2001. – Vol. 188. – № 4. – P. 1209–1232. DOI: https://doi.org/10.1002/1521-396X(200112)188:4<1209::AID-PSSA1209>3.0.CO;2-2.
150. Friedrich M., Riefer A., Sanna S., et al. Phonon dispersion and zero-point renormalization of LiNbO 3 from density-functional perturbation theory // J. Phys. Condens. Matter. – 2015. – Vol. 27. – № 38. – P. 385402. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/38/385402.
151. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A.S., et al. Electrical properties of LiNbO3 crystals reduced in a hydrogen atmosphere // Phys. Solid State. – 2012. – Vol. 54. – № 11. – P. 2231–2235. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063783412110339.
152. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Yatsenko A.A. Analysis of the ionic contribution to the electrical conductivity of LiNbO3 crystals // Ferroelectrics. – 2021. – Vol. 576. – № 1. – P. 157–162. DOI: https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888274.
153. Brands K., Falk M., Haertle D., et al. Impedance spectroscopy of iron-doped lithium niobate crystals // Appl. Phys. B. – 2008. – Vol. 91. – № 2. – P. 279–281. DOI: https://doi.org/10.1007/s00340-008-2989-3.
154. Holstein T. Studies of polaron motion // Ann. Phys. (N. Y). – 1959. – Vol. 8. – № 3. – P. 343–389. DOI: https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90003-X.

155. Emin D. Small polarons // Phys. Today. – 1982. – Vol. 35. – № 6. – P. 34–40. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2938044.

156. Guilbert L., Vittadello L., Bazzan M., et al. The elusive role of Nb Li bound polaron energy in hopping charge transport in Fe: LiNbO 3 // J. Phys. Condens. Matter. – 2018. – Vol. 30. – № 12. – P. 125701. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-648X/aaad34.

157. Austin I.G., Mott N.F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials // Adv. Phys. – 1969. – Vol. 18. – № 71. – P. 41–102. DOI: https://doi.org/10.1080/00018736900101267.

158. Schirmer O.F. O − bound small polarons in oxide materials // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. – Vol. 18. – № 43. – P. R667–R704. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/43/R01.

159. Li Y., Schmidt W.G., Sanna S. Defect complexes in congruent LiNbO3 and their optical signatures // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 91. – № 17. – P. 174106. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174106.

160. Faust B., Muller H., Schirmer O.F. Free small polarons in LiNbO3 // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 153. – № 1. – P. 297–302. DOI: https://doi.org/10.1080/00150199408016583.

161. Kämpfe T., Wang B., Haußmann A., et al. Tunable Non-Volatile Memory by Conductive Ferroelectric Domain Walls in Lithium Niobate Thin Films // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 804. DOI: https://doi.org/10.3390/cryst10090804.

162. Chauvet O., Emin D., Forro L., et al. Spin susceptibility of boron carbides: Dissociation of singlet small bipolarons // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – № 21. – P. 14450–14457. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.14450.

163. Koppitz J., Schirmer O.F., Kuznetsov A.I. Thermal Dissociation of Bipolarons in Reduced Undoped LiNbO3 // Europhys. Lett. – 1987. – Vol. 4. – № 9. – P. 1055–1059. DOI: https://doi.org/10.1209/0295-5075/4/9/017.

164. Herth P., Schaniel D., Woike T., et al. Polarons generated by laser pulses in doped LiNbO3 // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – № 12. – P. 125128. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125128.

165. Schirmer O.F., von der Linde D. Two-photon- and x-ray-induced Nb 4+ and O − small polarons in LiNbO 3 // Appl. Phys. Lett. – 1978. – Vol. 33. – № 1. – P. 35–38. DOI: https://doi.org/10.1063/1.90181.

166. Berben D., Buse K., Wevering S., et al. Lifetime of small polarons in iron-doped lithium–niobate crystals // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – № 3. – P. 1034–1041. DOI: https://doi.org/10.1063/1.371976.

167. Jermann F., Simon M., Bower R., et al. Light-induced absorption changes in reduced lithium niobate // Ferroelectrics. – 1995. – Vol. 165. – № 1. – P. 319–327. DOI: https://doi.org/10.1080/00150199508228312.

168. Alexandrov A., Ranninger J. Theory of bipolarons and bipolaronic bands // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – № 4. – P. 1796–1801. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.1796.
169. Halliburton L.E., Sweeney K.L., Chen C.Y. Electron spin resonance and optical studies of point defects in lithium niobate // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 1984. – Vol. 1. – № 2–3. – P. 344–347. DOI: https://doi.org/10.1016/0168-583X(84)90090-9.
170. Xin F., Zhai Z., Wang X., et al. Threshold behavior of the Einstein oscillator, electron-phonon interaction, band-edge absorption, and small hole polarons in LiNbO3 :Mg crystals // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – № 16. – P. 165132. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.165132.
171. Mhaouech I., Guilbert L. Temperature dependence of small polaron population decays in iron-doped lithium niobate by Monte Carlo simulations // Solid State Sci. – 2016. – Vol. 60. – P. 28–36. DOI: https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.002.
172. Merschjann C., Schoke B., Conradi D., et al. Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO 3 // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – № 1. – P. 015906. DOI: https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/1/015906.
173. Merschjann C., Berben D., Imlau M., et al. Evidence for Two-Path Recombination of Photoinduced Small Polarons in Reduced LiNbO3 // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – № 18. – P. 186404. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.186404.
174. Nuernberg R.B. Numerical comparison of usual Arrhenius-type equations for modeling ionic transport in solids // Ionics (Kiel). – 2020. – Vol. 26. – № 5. – P. 2405–2412. DOI: https://doi.org/10.1007/s11581-019-03243-7.
175. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., et al. High-temperature electrical conductivity and electro-mechanical properties of stoichiometric lithium niobate // Diffus. Fundam. – 2008. – Vol. 8. – P. 4–10.
176. Arora S.K., Rao G.S.T., Uyukin E.M. Influence of magnetic field on the photorefractive effect in LiNbO3 crystals // Pramana. – 1985. – Vol. 24. – № 3. – P. 521–525. DOI: https://doi.org/10.1007/BF02894853.
177. STAEBLER D.L., AMODEI J.J. THERMALLY FIXED HOLOGRAMS IN LiNb0 3 // Landmark Papers on Photorefractive Nonlinear Optics. WORLD SCIENTIFIC, – 1995. – P. 181–187. DOI: https://doi.org/10.1142/9789812832047_0018.
178. 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.
179. Pritulenko A.S., Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V. Analysis of the nature of electrical conductivity in nominally undoped LiNbO3 crystals // Crystallogr. Reports. – 2015. – Vol. 60. –

№ 2. – P. 267–272. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063774515020224.

180. Kovács L., Polgár K., Capelletti R., et al. Diffusion of Hydrogen Isotopes in Pure and Mg-Doped LiNbO3 Crystals // Phys. status solidi. – 1990. – Vol. 120. – № 1. – P. 97–104. DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.2211200107.
181. Yamamoto K., Taniuchi T. Characteristics of pyrophosphoric acid proton-exchanged waveguides in LiNbO3 // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, – 1991. – Vol. 70. – № 11. – P. 6663–6668. DOI: https://doi.org/10.1063/1.349838.
182. Clark D.F., Nutt A.C.G., Wong K.K., et al. Characterization of proton-exchange slab optical waveguides in z -cut LiNbO3 // J. Appl. Phys. – 1983. – Vol. 54. – № 11. – P. 6218–6220. DOI: https://doi.org/10.1063/1.331937.
183. Schmidt N., Betzler K., Grabs M., et al. Spatially resolved second-harmonic-generation investigations of proton-induced refractive-index changes in LiNbO3 // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 65. – № 3. – P. 1253–1256. DOI: https://doi.org/10.1063/1.343018.
184. de Miguel-Sanz E.M., Carrascosa M., Arizmendi L. Effect of the oxidation state and hydrogen concentration on the lifetime of thermally fixed holograms in LiNbO3 // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – № 16. – P. 165101. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165101.
185. Birnie D.P. Analysis of diffusion in lithium niobate // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28. – № 2. – P. 302–315. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00357800.
186. Uhlendorf J., Ruprecht B., Witt E., et al. Slow Lithium Transport in Metal Oxides on the Nanoscale // Zeitschrift für Phys. Chemie. – 2017. – Vol. 231. – № 7–8. – P. 1423–1442. DOI: https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0939.
187. Ruprecht B., Rahn J., Schmidt H., et al. Low-Temperature DC Conductivity of LiNbO3 Single Crystals // Zeitschrift für Phys. Chemie. – 2012. – Vol. 226. – № 5–6. – P. 431–437. DOI: https://doi.org/10.1524/zpch.2012.0226.
188. Hüger E., Rahn J., Stahn J., et al. Lithium diffusion in congruent LiNbO3 single crystals at low temperatures probed by neutron reflectometry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – № 8. – P. 3670. DOI: https://doi.org/10.1039/c3cp54939a.
189. Rahn J., Hüger E., Dörrer L., et al. Li self-diffusion in lithium niobate single crystals at low temperatures // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 2427. DOI: https://doi.org/10.1039/c2cp23548j.
190. Rahn J., Heitjans P., Schmidt H. Li Self-Diffusivities in Lithium Niobate Single Crystals as a Function of Li2O Content // J. Phys. Chem. C. – 2015. – Vol. 119. – № 27. – P. 15557–15561. DOI: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04391.
191. Yatsenko A.V., Evdokimov S.V., Palatnikov M.N., et al. Analysis of the conductivity and current-voltage characteristics nonlinearity in LiNbO3 crystals of various compositions at temperatures

300–450 K // Solid State Ionics. – 2021. – Vol. 365. – P. 115651. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115651.

192. Akhmadullin I.S., Golenishchev-Kutuzov V.A., Migachev S.A. Electronic structure of deep centers in LiNbO3 // Phys. Solid State. – 1998. – Vol. 40. – № 6. – P. 1012–1018. DOI: https://doi.org/10.1134/1.1130478.
193. Palatnikov M.N., Yatsenko A.V., Sandler V.A., et al. Dielectric properties and electrical conductivity of LiNbO3:Zn crystals in the temperature range 310–900 K // Solid State Ionics. – 2020. – Vol. 345. – P. 115178. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115178.
194. Kurz H., Krätzia E., Keune W., et al. Photorefractive centers in LiNbO3, studied by optical-, Mössbauer- and EPR-methods // Appl. Phys. – 1977. – Vol. 12. – № 4. – P. 355–368. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00886038.
195. Zylbersztejn A. Thermally activated trapping in Fe-doped LiNbO 3 // Appl. Phys. Lett. – 1976. – Vol. 29. – № 12. – P. 778–780. DOI: https://doi.org/10.1063/1.88946.
196. Yatsenko A. V., Evdokimov S. V. Effect of an Iron Impurity on the Electrical Conductivity of LiNbO3 Crystals // Phys. Solid State. – 2020. – Vol. 62. – № 3. – P. 485–491. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063783420030269.
197. Bredikhin S., Scharner S., Klingler M., et al. Nonstoichiometry and electrocoloration due to injection of Li+ and O2− ions into lithium niobate crystals // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 88. – № 10. – P. 5687–5694. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1318367.
198. Bergmann G. The electrical conductivity of LiNbO3 // Solid State Commun. – 1968. – Vol. 6. – № 2. – P. 77–79. DOI: https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90004-5.
199. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and Electrical Properties in Linbo3 // Ferroelectrics. – 1981. – Vol. 38. – № 1. – P. 813–816. DOI: https://doi.org/10.1080/00150198108209546.
200. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A.S., et al. Electrical properties of LiNbO 3 crystals reduced in a hydrogen atmosphere // Phys. Solid State. – 2012. – Vol. 54. – № 11. – P. 2231–2235. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063783412110339.
201. Landheer D., Mitchell D.F., Sproule G.I. Secondary ion mass spectrometry and Auger study of lithium niobate processing for integrated optics // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. – 1986. – Vol. 4. – № 4. – P. 1897–1900. DOI: https://doi.org/10.1116/1.573743.
202. Lucas K., Bouchy S., Bélanger P., et al. High-temperature electrical conductivity in piezoelectric lithium niobate // J. Appl. Phys. – 2022. – Vol. 131. – № 19. – P. 194102. DOI: https://doi.org/10.1063/5.0089099.
203. Sturman B., Podivilov E., Stepanov M., et al. Quantum properties of charged ferroelectric domain walls // Phys. Rev. B. – 2015. – Vol. 92. – № 21. – P. 214112. DOI:

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.214112.

204. Nataf G.F., Guennou M., Gregg J.M., et al. Domain-wall engineering and topological defects in ferroelectric and ferroelastic materials // Nat. Rev. Phys. – 2020. – Vol. 2. – № 11. – P. 634–648. DOI: https://doi.org/10.1038/s42254-020-0235-z.
205. Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P., et al. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO3 // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – № 1. – P. 1808. DOI: https://doi.org/10.1038/ncomms2839.
206. Vul B.M., Guro G.M., Ivanchik I.I. Encountering domains in ferroelectrics // Ferroelectrics. – 1973. – Vol. 6. – № 1. – P. 29–31. DOI: https://doi.org/10.1080/00150197308237691.
207. Liu S., Cohen R.E. Stable charged antiparallel domain walls in hyperferroelectrics // J. Phys. Condens. Matter. – 2017. – Vol. 29. – № 24. – P. 244003. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6f95.
208. Seidel J., Martin L.W., He Q., et al. Conduction at domain walls in oxide multiferroics // Nat. Mater. – 2009. – Vol. 8. – № 3. – P. 229–234. DOI: https://doi.org/10.1038/nmat2373.
209. Evans D.M., Garcia V., Meier D., et al. Domains and domain walls in multiferroics // Phys. Sci. Rev. – 2020. – Vol. 5. – № 9. DOI: https://doi.org/10.1515/psr-2019-0067.
210. Godau C., Kämpfe T., Thiessen A., et al. Enhancing the Domain Wall Conductivity in Lithium Niobate Single Crystals // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – № 5. – P. 4816–4824. DOI: https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01199.
211. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., et al. Electrical Tunability of Domain Wall Conductivity in LiNbO3 Thin Films // Adv. Mater. – 2019. – Vol. 31. – № 48. – P. 1902890. DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201902890.
212. Kirbus B., Godau C., Wehmeier L., et al. Real-Time 3D Imaging of Nanoscale Ferroelectric Domain Wall Dynamics in Lithium Niobate Single Crystals under Electric Stimuli: Implications for Domain-Wall-Based Nanoelectronic Devices // ACS Appl. Nano Mater. – 2019. – Vol. 2. – № 9. – P. 5787–5794. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01240.
213. Baturin I.S., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y., et al. Characterization of Bulk Screening in Single Crystals of Lithium Niobate and Lithium Tantalate Family // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 1–13. DOI: https://doi.org/10.1080/00150190802418860.
214. Shur V.Y., Akhmatkhanov A.R. Domain shape instabilities and dendrite domain growth in uniaxial ferroelectrics // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. – 2018. – Vol. 376. – № 2113. – P. 20170204. DOI: https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0204.
215. Dolbilov M.A., Shishkin E.I., Shur V.Y., et al. Abnormal Domain Growth in Lithium Niobate with Surface Layer Modified by Proton Exchange // Ferroelectrics. – 2010. – Vol. 398. – № 1. – P. 108–114. DOI: https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489840.

216. Shur V.Y., Alikin D.O., Ievlev A. V., et al. Formation of nanodomain structures during polarization reversal in congruent lithium niobate implanted with ar ions // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. – 2012. – Vol. 59. – № 9. – P. 1934–1941. DOI: https://doi.org/10.1109/TUFFC.2012.2410.

217. Chai X., Lian J., Wang C., et al. Conductions through head-to-head and tail-to-tail domain walls in LiNbO3 nanodevices // J. Alloys Compd. – 2021. – Vol. 873. – P. 159837. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159837.

218. Sun J., Li Y., Zhang B., et al. High-Power LiNbO 3 Domain-Wall Nanodevices // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – № 6. – P. 8691–8698. DOI: https://doi.org/10.1021/acsami.2c20579.

219. Niu L., Qiao X., Lu H., et al. Diode-Like Behavior Based on Conductive Domain Wall in LiNbO Ferroelectric Single-Crystal Thin Film // IEEE Electron Device Lett. – 2023. – Vol. 44. – № 1. – P. 52–55. DOI: https://doi.org/10.1109/LED.2022.3224915.

220. Chai X., Jiang J., Zhang Q., et al. Nonvolatile ferroelectric field-effect transistors // Nat. Commun. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 2811. DOI: https://doi.org/10.1038/s41467-020-16623-9.

221. 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. – Vol. 110. – № 13. – P. 1–6. DOI: https://doi.org/10.1063/1.4978857.

222. Boes A., Corcoran B., Chang L., et al. Status and Potential of Lithium Niobate on Insulator (LNOI) for Photonic Integrated Circuits // Laser Photonics Rev. John Wiley & Sons, Ltd, – 2018. – Vol. 12. – № 4. – P. 1700256. DOI: https://doi.org/10.1002/lpor.201700256.

223. Rabiei P., Gunter P. Optical and electro-optical properties of submicrometer lithium niobate slab waveguides prepared by crystal ion slicing and wafer bonding // Appl. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 85. – № 20. – P. 4603–4605. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1819527.

224. 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.

225. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E. V., et al. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate // Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – № 22. – P. 3636–3638. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1329327.

226. 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/nn506268g.

227. 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.

228. 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.
229. 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.
230. 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.
231. 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.
232. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO3 crystals // Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 62. – № 23. – P. 2902–2904. DOI: https://doi.org/10.1063/1.109191.
233. 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.
234. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO3 plates by heat treatment // Appl. Phys. Lett. – 1987. – Vol. 50. – № 20. – P. 1413–1414. DOI: https://doi.org/10.1063/1.97838.
235. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO3 optical waveguide // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, – 1979. – Vol. 50. – № 7. – P. 4599–4603. DOI: https://doi.org/10.1063/1.326568.
236. Chen J., Zhou Q., Hong J.F., et al. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO3 and LiTaO3 // J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 66. – № 1. – P. 336–341. DOI: https://doi.org/10.1063/1.343879.
237. Makio S., Nitanda F., Ito K., et al. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO3 and LiNbO3 using proton exchange // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1992. – Vol. 61. – № 26. – P. 3077–3079. DOI: https://doi.org/10.1063/1.107990.
238. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., et al. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO3 // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, – 1995. – Vol. 77. – № 8. – P. 4136–4138. DOI: https://doi.org/10.1063/1.359502.

239. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO3 // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1990. – Vol. 56. – № 16. – P. 1535–1536. DOI: https://doi.org/10.1063/1.103213.

240. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., et al. Domain inversion in LiNbO3 by proton exchange and quick heat treatment // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, – 1994. – Vol. 65. – № 5. – P. 558–560. DOI: https://doi.org/10.1063/1.112295.

241. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., et al. Domain inversion by Li2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO3 and LiNbO3 // Phys. Status Solidi Appl. Res. – 1996. – Vol. 153. – № 1. – P. 275–279. DOI: https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128.

242. Åhlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic Domain Inversion and Generation of Blue Light in Lithium Tantalate Waveguides // IEEE Photonics Technol. Lett. – 1991. – Vol. 3. – № 7. – P. 638–639. DOI: https://doi.org/10.1109/68.87938.

243. 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.

244. Tasson M., Legal H., Gay J.C., et al. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point // Ferroelectrics. – 1976. – Vol. 13. – № 1. – P. 479–481. DOI: https://doi.org/10.1080/00150197608236646.

245. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., et al. Ferroelectric domain structures in LiNbO3 single-crystal fibers // J. Cryst. Growth. – 1986. – Vol. 78. – № 1. – P. 135–143. DOI: https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5.

246. Nassau K., Levinstein H.J., Loiacono G.M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate // Appl. Phys. Lett. – 1965. – Vol. 6. – № 11. – P. 228–229. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1754147.

247. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending Vibrator Consisting of a LiNbO3 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.

248. 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.

249. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – № 46. – P. 464003. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/46/464003.

250. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // Appl. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 58. – № 25. – P. 2921–2923. DOI: https://doi.org/10.1063/1.105227.

251. 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.

252. Warner A.W., Onoe M., Coquin G.A. Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3 m) // J. Acoust. Soc. Am. – 1967. – Vol. 42. – № 6. – P. 1223–1231. DOI: https://doi.org/10.1121/1.1910709.
253. Wortman J.J., Evans R.A. Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium // J. Appl. Phys. – 1965. – Vol. 36. – № 1. – P. 153–156. DOI: https://doi.org/10.1063/1.1713863.
254. 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.
255. Simmons J.G. Richardson-Schottky Effect in Solids // Phys. Rev. Lett. – 1965. – Vol. 15. – № 25. – P. 967–968. DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.15.967.
256. 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.
257. 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.
258. Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., et al. Structure of atomically smoothed LiNbO3 (0001) surface // Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. – 2004. – Vol. 43. – № 4 B. – P. 2057–2060. DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.43.2057.
259. Sanna S., Schmidt W.G. LiNbO3 surfaces from a microscopic perspective // J. Phys. Condens. Matter. – 2017. – Vol. 29. – № 41. – P. 413001. DOI: https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa818d.
260. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., et al. Impact of annealing and evaporation of LiNbO3 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.
261. 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.
262. 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.
263. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I. V., et al. Tailoring of stable induced domains near a charged domain wall in lithium niobate by probe microscopy // Mod. Electron. Mater. – 2019. – Vol. 5. – № 2. – P. 51–60. DOI: https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314.

264. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO3—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.

265. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO 3 // J. Phys. C Solid State Phys. – 1986. – Vol. 19. – № 19. – P. 3649–3658. DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019.