

УДК 621.315.61

## Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии

© 2019 г. А. М. Кислюк<sup>1,§</sup>, Т. С. Ильина<sup>1</sup>, И. В. Кубасов<sup>1</sup>, Д. А. Киселев<sup>1</sup>, А. А. Темиров<sup>1</sup>,  
А. В. Турутин<sup>1</sup>, М. Д. Малинкович<sup>1</sup>, А. А. Полисан<sup>1</sup>, Ю. Н. Пархоменко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

<sup>2</sup> *АО «Гиредмет», Электродная ул., д. 2 стр. 1, Москва, 111524, Россия*

**Аннотация.** Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) с искусственно сформированной доменной структурой находят широкое применение в оптических системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, акустооптике, прецизионных актюаторах, датчиках вибрации и магнитного поля, в том числе предназначенных для применения при повышенных температурах, в перспективе — в запоминающих устройствах ЭВМ. Исследовано влияние заряженной междоменной границы на формирование индуцированных доменных структур в конгруэнтных кристаллах ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) неполярного  $x$ -среза. Методами диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри и инфракрасного отжига в бескислородной среде в образцах были сформированы би- и полидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие заряженные доменные границы типа «голова–к–голове» и «хвост–к–хвосту». В режиме Кельвин–моды атомно-силового микроскопа (АСМ) исследован поверхностный потенциал в окрестности заряженной междоменной границы. Исследованы приповерхностные клиновидные индуцированные микродомены, сформированные в области заряженной междоменной границы и вдали от нее путем приложения электрического потенциала на кантилевер АСМ, находящийся в контакте с поверхностью кристалла. Продемонстрирована зависимость морфологии индуцированной доменной структуры от электропроводности кристаллов. Показано экранирующее действие заряженной междоменной границы типа «голова–к–голове» на форму и размер домена, индуцированного в непосредственной близости к доменной стенке. Описано разбиение одиночных клиновидных доменов, образующихся при локальной переполяризации кристаллов восстановленного ниобата лития с помощью кантилевера АСМ, на семейства микродоменов, имеющих форму сонаправленных лучей, выходящих из общего центра зарождения. Обнаружено влияние заряженной междоменной границы на топографию образцов, заключающееся в возникновении при восстановительном отжиге протяженного углубления, совпадающего с линией заряженной границы.

**Ключевые слова:** ниобат лития, бидоменный кристалл, заряженная междоменная граница, диффузионный отжиг, силовая микроскопия пьезоотклика, поверхностный потенциал

### Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) с искусственно сформированной доменной структурой находят широкое применение в оптических системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, акустооптике, прецизионных актюаторах, датчиках вибрации и магнитного поля, в том числе предназначенных для применения при повышенных температурах, в перспективе — в запоминающих устройствах ЭВМ [1—12]. Несмотря на наличие ряда отработанных технологий создания кристаллов с заданной доменной сегнетоэлектрической структурой, а также устройств на их основе, не уменьшается интерес исследователей к фундаментальным свойствам доменных структур, методам их получения, кинетике образования,

способам описания на микро- и макроскопическом уровне [13—17].

В связи с тем, что ниобат лития относится к  $180^\circ$ -ным сегнетоэлектрикам, в этом материале

**Кислюк Александр Михайлович**<sup>§</sup> — инженер 1-й категории, e-mail: akislyuk94@gmail.com; **Ильина Татьяна Сергеевна** — инженер, e-mail: iltany94@mail.ru; **Кубасов Илья Викторович** — ассистент, e-mail: kubasov.ilya@gmail.com; **Киселев Дмитрий Александрович** — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: dm.kiselev@gmail.com; **Темиров Александр Анатольевич** — ассистент, e-mail: temirov.alex@yandex.ru; **Турутин Андрей Владимирович** — инженер 1-й категории, e-mail: aturutin92@gmail.com; **Малинкович Михаил Давыдович** — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: malinkovich@yandex.ru; **Полисан Андрей Андреевич** — профессор каф. МПид, e-mail: apolisan@mail.ru; **Пархоменко Юрий Николаевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой МПид, e-mail: parkh@rambler.ru

<sup>§</sup> Автор для переписки

возможно существование трех типов междоменных границ: «голова–к–хвосту», «голова–к–голове» и «хвост–к–хвосту» [18, 19]. В доменных границах, относящихся к первому из названных типов, линия, разделяющая два соседних домена, параллельна векторам спонтанной поляризации. Междоменные границы типа голова–к–хвосту обладают невысокой свободной энергией, так как являются либо незаряженными, либо слабозаряженными. Напротив, границы, относящиеся к типам голова–к–голове и хвост–к–хвосту, составляют с векторами спонтанной поляризации граничащих доменов угол, близкий к  $90^\circ$ , за счет чего обладают собственным связанным зарядом (положительным в случае границ голова–к–голове и отрицательным в случае границ хвост–к–хвосту). Такой заряд повышает свободную энергию кристалла и компенсируется подвижными носителями зарядов, что приводит к локальному изменению электрофизических свойства в области доменной стенки.

Возникновение в кристалле заряженной доменной границы является невыгодным с энергетической точки зрения процессом. Однако, в полидоменном кристалле сегнетоэлектрика, прошедшем достаточно медленное охлаждение при фазовом переходе параэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик, всегда можно обнаружить доменные границы типа голова–к–голове и хвост–к–хвосту или близкие к ним. Существуют методы, позволяющие увеличить концентрацию зараженных доменных границ. В частности, показана возможность поляризации кристаллов ниобата лития и танталата лития таким образом, чтобы во всем объеме кристалла существовала лишь одна протяженная междоменная граница, разделяющая два домена и являющаяся при макроскопическом рассмотрении перпендикулярной по отношению к направлению спонтанной поляризации. Методики получения таких «бидоменных» структур основаны на формировании в объеме кристалла некоторого внутреннего силового поля, связанного с градиентом температуры [20–24] или градиентом концентрации [25–31] при фазовом переходе параэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик. Так как указанные выше процессы поляризации проводят при высоких температурах ( $\sim 1100^\circ\text{C}$ ), значительное влияние на морфологию границы оказывают свободные носители заряда, способные экранировать электрическое поле заряженных междоменных границ и снижать их свободную энергию. Этим, по-видимому, объясняется более изрезанный вид границы в бидоменных кристаллах  $\text{LiTaO}_3$  по сравнению с кристаллами  $\text{LiNbO}_3$  при микроскопическом рассмотрении: более низкая температура Кюри характеризуется невысокой объемной электропроводностью при фазовом переходе и, следовательно, преобладанием границ типа голова–к–хвосту [23].

Иная ситуация должна наблюдаться в случае возникновения и роста доменов в би- и полидоменных кристаллах при низких температурах, например, при локальной переполаризации внешним электрическим полем. Чрезвычайно низкая концентрация собственных носителей заряда снижает эффективность объемного экранирования в обширных монодоменных областях. При этом в области заряженной междоменной границы наблюдается повышенная или пониженная концентрация собственных носителей заряда, что должно приводить к росту иных по сравнению с монодоменной областью новых доменов. Одновременно с этим дополнительное влияние может оказывать собственное электрическое поле соседних доменов. Так, ранее отмечалось необычное поведение доменов в области заряженной доменной стенки в кристаллах ниобата лития, заключающееся в изменении знака иглообразного микродомена, проходящего через такую границу [24].

Одним из экспериментальных методов, позволяющих не только получать данные о доменной структуре, но и направленно изменять ее строение *in situ*, является силовая микроскопия пьезоотклика (СМП), реализуемая в качестве одного из режимов работы атомно-силового микроскопа (АСМ). Прикладывая к кантилеверу электрический потенциал, можно осуществлять локальную поляризацию даже сегнетожестких материалов, к которым относится  $\text{LiNbO}_3$ . Ранее было неоднократно показано, что сегнетоэлектрические домены, возникающие при поляризации кристаллов ниобата лития, имеют достаточно сложную форму, зависящую от целого ряда факторов: кристаллографической ориентации образца, величины и времени приложения электрического напряжения к зонду, способа перемещения зонда относительно поверхности, электропроводности образца, приповерхностного слоя и условий окружающей среды [32–38]. Комплексный характер явления доменообразования связан с фундаментальной нестабильностью заряженной доменной границы, образующейся в результате приложения электрического потенциала к кантилеверу: электропроводность кристалла при комнатной температуре мала, и поле растущего домена не успевает полностью экранироваться объемными носителями заряда. Это приводит, с одной стороны, к возникновению относительно неглубоких доменов, а с другой — к увеличению свободной энергии кантилевера и междоменной границы. Результатом конкуренции этих двух процессов в условиях наличия дополнительных внешних факторов становится возникновение различных по форме доменных структур [32].

Цель работы — изучение процессов локальной переполаризации в кристаллах ниобата лития под действием зонда АСМ в области заряженной междоменной границы.

## Образцы и методы исследования

В исследовании использовали коммерческие пластины кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава кристаллографических срезов  $z$ - и  $y + 128^\circ$ . Из пластин вырезали прямоугольники размером  $10 \times 10 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, в которых затем методом диффузионного отжига на воздухе [25, 26, 29] формировали бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа голова-к-голове. Температура Кюри исследованных кристаллов, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, составляла  $1138 \pm 2$  °С. После формирования бидоменной структуры два образца  $z$ -среза были подвергнуты термообработке в бескислородной среде для увеличения электропроводности (так называемый «восстановительный отжиг»). Один образец был кратковременно отожжен выше точки Кюри при температуре 1150 °С для получения полидоменной сегнетоэлектрической структуры, второй — в течение 100 мин при температуре 1050 °С для увеличения электропроводности в бидоменном кристалле. Отжиги проводили в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC-P610 в атмосфере осушенного азота. Электропроводность

восстановленных кристаллов составляла не менее  $10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup> (согласно экспресс-оценке с помощью лабораторного мультиметра на контрольных образцах), что согласуется с литературными данными [39, 40]. Полагали, что электропроводность исходных (не прошедших восстановительный отжиг) кристаллов составляет  $10^{-18}$  Ом<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>.

Для проведения исследований на АСМ по методике, описанной в работах [22, 24], подготавливали тонкие поперечные срезы кристаллов так, чтобы полярная ось  $z$  находилась в плоскости образца, а перпендикулярная ей неполярная ось  $x$  была направлена перпендикулярно поверхности. Таким образом, все образцы являлись кристаллами  $x$ -среза. Схема подготовки образцов представлена на рис. 1. После утонения и полировки кристаллов их приклеивали на проводящую серебряную пасту к металлической подложке.

Сводная информация по исследованным кристаллам приведена в таблице.

Локальную поляризацию сегнетоэлектрических доменов, исследование сформированных доменных структур и измерение сигнала поверхностного потенциала производили с помощью сканирующего

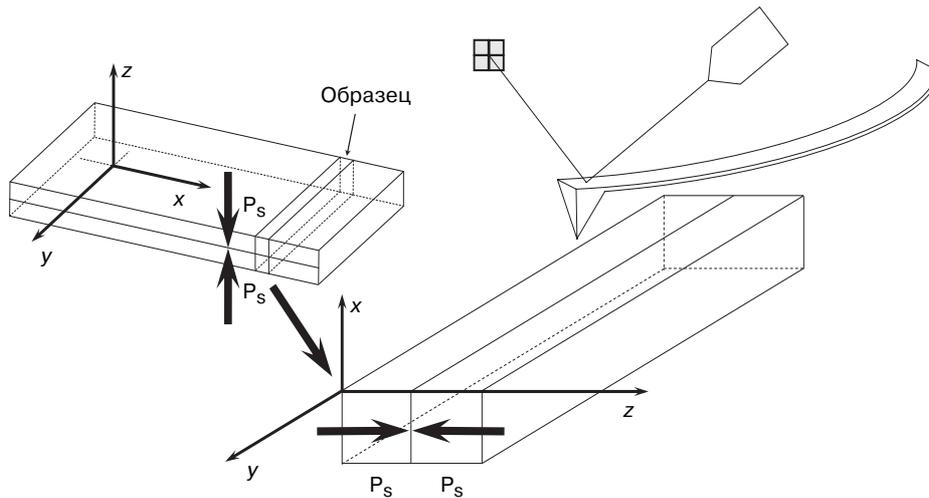


Рис. 1. Схема подготовки образцов для исследования  
Fig. 1. Scheme for the preparation of samples for research

зондового микроскопа (СЗМ) MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с применением кантилеверов марки Asytec-01 (Asylum Research, США) в режимах СМП и Кельвин-моды. В настоящей работе для поляризации доменов электрический потенциал прикладывали к кантилеверу относительно заземленной подложки с приклеенным образцом. Среди кристаллографических срезов ниобата лития с латеральным расположением полярной оси  $z$  наибольшее пороговое поле переключения

## Параметры исследованных образцов ниобата лития [The parameters of the studied samples of lithium niobate]

Образец	Формирование бидоменной структуры	Восстановительный отжиг	Доменная структура
#X_SD	—	—	Монодоменная
#Y128_HH	Отжиг на воздухе в течение 120 мин при 1140 °С	—	Бидоменная голова-к-голове
#Z_HH		—	
#Z_HH_B		Отжиг в атмосфере осушенного азота марки 6.0 в течение 100 мин при 1050 °С	
#X_PD_B	—	отжиг в атмосфере осушенного азота марки 6.0 в течение 5 мин при 1150 °С	Полидоменная

и, как следствие, рост домена наименьшей длины наблюдается в кристаллах  $x$ -среза [33, 34]. Поэтому в настоящем исследовании использовали достаточно высокие значения электрического потенциала, прикладываявшегося к кантилеверу (от 160 до 200 В).

Все эксперименты выполняли при комнатной температуре без принятия специальных мер по стабилизации влажности и освещенности в области сканирования. На всех приведенных в работе СМП-изображениях доменной структуры темный цвет соответствует направлению спонтанной поляризации влево, в светлый цвет — направлению спонтанной поляризации вправо в плоскости рисунка.

### Результаты и их обсуждение

С целью определения зарядового состояния поверхности кристалла в районе междоменной границы и оценки ширины области, в которой наличие заряженной доменной стенки может приводить к изменению электрофизических свойств, исследовали образцы в режиме Кельвин-моды (рис. 2). Анализ полученных данных показал, что как в кристалле #Z\_НН, не прошедшем восстановительный отжиг, так и в образце #Z\_НН\_В, наблюдается наличие неоднородного распределения поверхностного по-

тенциала в области междоменной границы. В обоих случаях потенциал, сосредоточенный на границе, по амплитуде выше фонового, что согласуется с экспериментальными данными работы [41]. На полученных в режиме Кельвин-моды сканах контраст, ассоциированный с заряженной междоменной границей, лучше в том из кристаллов, который не подвергался восстановительному отжигу (см. рис. 2, б), что может быть связано с меньшей электропроводностью этого образца. Ширина области с измененным поверхностным состоянием — ~20 мкм в неотожженном кристалле и ~2 мкм в кристалле, прошедшем восстановительный отжиг.

Исследование топографии поверхности образца #Z\_НН\_В показало, что отжиг кристалла  $x$ -среза в бескислородной среде привел к возникновению на поверхности образца протяженной «канавки», совпадающей с линией заряженной междоменной границы на СМП-скане (рис. 3). Глубина и ширина канавки составляют приблизительно 0,5 нм и 1 мкм соответственно. Возможные причины возникновения углубления на рельефе обсуждены ниже.

Ранее рядом авторов отмечалось [32, 42, 43], что в зависимости от способа проведения процесса локальной переполаризации в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с помощью кантилевера СЗМ возможно образование

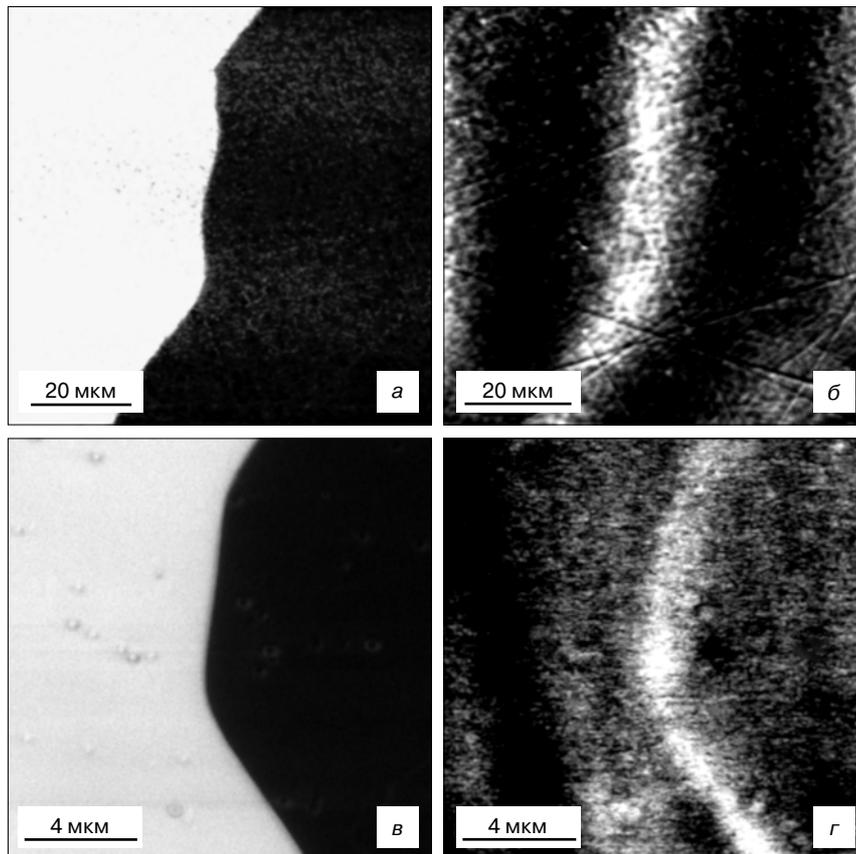


Рис. 2. Результаты визуализации заряженной доменной границы типа «голова-к-голове» в образцах #Z\_НН (а, б) и #Z\_НН\_В (в, г) с помощью СМП (а, в) и Кельвин-моды (б, г)

Fig. 2. Results of visualization of a charged head-to-head domain boundary in samples #Z\_НН (а, б) and #Z\_НН\_В (в, г) using the PFM (а, в) and Kelvin modes (б, г)

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 переполаризуемой точки к другой зонд оставался в контакте с поверхностью образца, формировались домены с вектором спонтанной поляризации, направленным против электрического поля кантилевера [32], а также побочные микро- и нанодомены в направлении перемещения кантилевера [42, 43]. 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.

Для определения влияния контакта кантилевера с поверхностью образца при перемещении его от одной позиции приложения

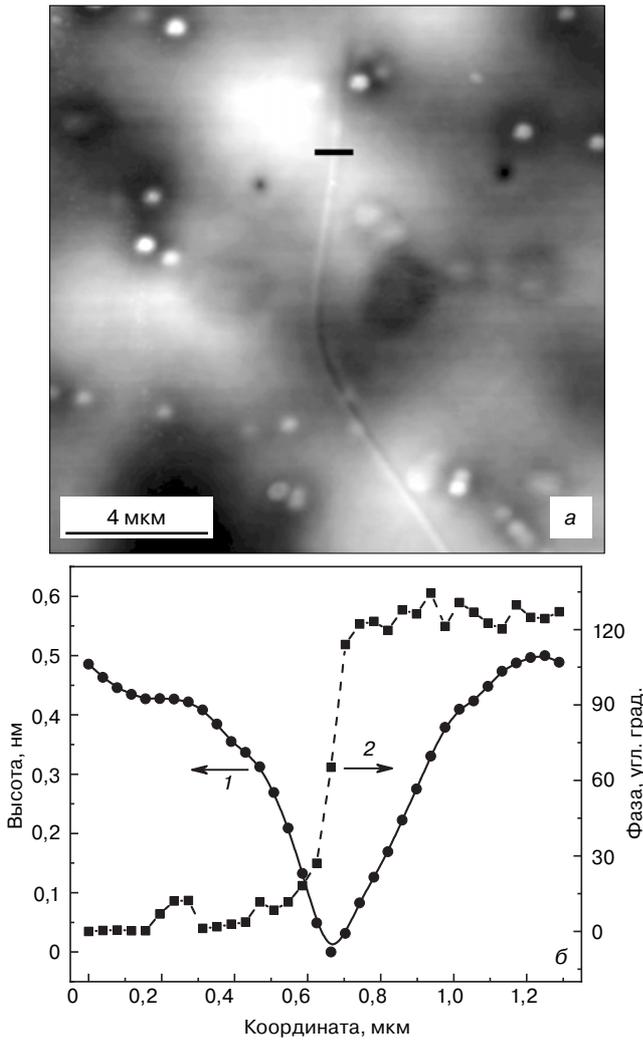


Рис. 3. Изменение рельефа поверхности в области заряженной междоменной границы в образце #Z\_NH\_V: а — топография; б — профиль рельефа (1) и график изменения фазы пьезоотклика (2) вдоль указанного на рисунке сечения

Fig. 3. The change in surface topography in the region of the charged interdomain boundary in sample #Z\_NH\_V: (a) topography; (b) profile of the relief (1) and the graph of the phase change of the piezoelectric response (2) along the section indicated in the figure

электрического потенциала к другой на морфологию поляризованных доменов были получены домены при различных условиях. В образце #Y128\_NH, 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 200 В в течение различных промежутков времени (рис. 4, а—в). При приложении положительного потенциала в течение 10 с и более происходит поляризация сложной доменной структуры. Такая структура содержит 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 (~10 с) возникает сложная доменная структура, близкая по своей морфологии к случаю 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 работе [32] 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 реполяризации. В этом случае направления роста иглообразных микродоменов совпадают с направлением электрического поля кантилевера как в случае приложения к нему положительного, так и отрицательного потенциалов (см. рис. 4, г—е). С увеличением электропроводности кристалла, определяемой временем и температурой восстановительного отжига, возрастает роль подвижных носителей заряда в экранировании электрического поля кантилевера. Это приводит к размытию границ поляризуемых кантилевером доменов и изменению их формы до почти круглой. 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 ниобатом лития, так и с различиями в подвижности и концентрации носителей заряда, обладающих эффективным положительным и отрицательным знаком.

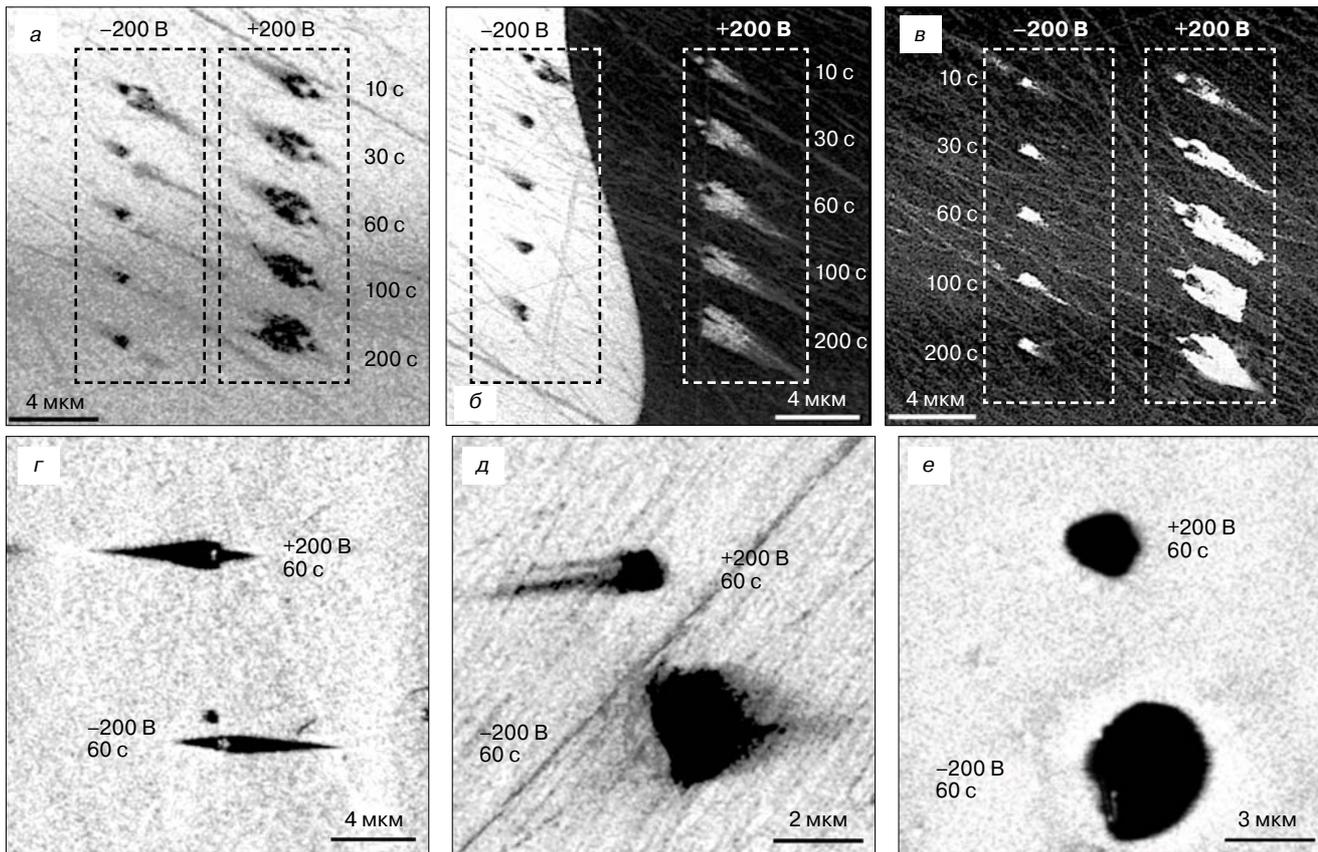


Рис. 4. Домены, сформированные в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  в случае контакта кантилевера с поверхностью (а–в) и его отрыва (г–е) при перемещении от одной точки к другой: а–в — в образце #Y128\_НН слева (а), в окрестности (б) и справа (в) от междоменной границы; в образце #X\_PD\_B (г), в монодоменной области образца #X\_PD\_B (д) и образца #Z\_НН\_B (е). Время приложения потенциала указано на сканах

Fig. 4. Domains formed in  $\text{LiNbO}_3$  crystals in the case of cantilever contact with the surface (a–v) and its detachment (g–e) when moving from one point to another: (a–v) — sample #Y128\_НН to the left (a), in the vicinity (b) and to the right (v) of the interdomain boundary; sample #X\_PD\_B (g), in the single domain region of sample #X\_PD\_B (d) and sample #Z\_НН\_B (e). Potential application time indicated on scans

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. Это приводит к смещению точек относительно друг друга и междоменной границы вследствие несовершенства системы позиционирования СЗМ.

Индукцированные доменные структуры являются стабильными во времени и обнаруживаются неизменными через несколько дней после поляризации как при контакте кантилевера с поверхностью, так и в случае отрыва от нее при перемещении от одной точки приложения потенциала к другой.

Исследование процесса доменообразования под действием электрического поля кантилевера в полидоменном кристалле #X\_PD\_B позволило установить, что в зависимости от типа доменной границы (голова–к–голове или хвост–к–хвосту) по-разному происходит рост домена при приложении потенциала непосредственно на междоменной границе. В слу-

чае поляризации в непосредственной близости границы хвост–к–хвосту положительным потенциалом и границы голова–к–голове отрицательным потенциалом наблюдается практически полное отсутствие роста нового домена (рис. 5, а и г). Это явление можно объяснить сонаправленностью электрического поля кантилевера с вектором спонтанной поляризации в каждом из соседних доменов. По аналогичному механизму происходит рост индуцированного домена вблизи междоменной границы типа хвост–к–хвосту при приложении к кантилеверу отрицательного 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 реполяризованной области удваивается (рис. 5, б).

Иным образом происходит рост индуцированного домена при приложении положительного потенциала на границе типа голова–к–голове. В этом случае образуются два встречноориентированных домена субмикрометровых размеров, а поляризация области, вдвое большей площади индуцированного домена в монодоменной области образца, не

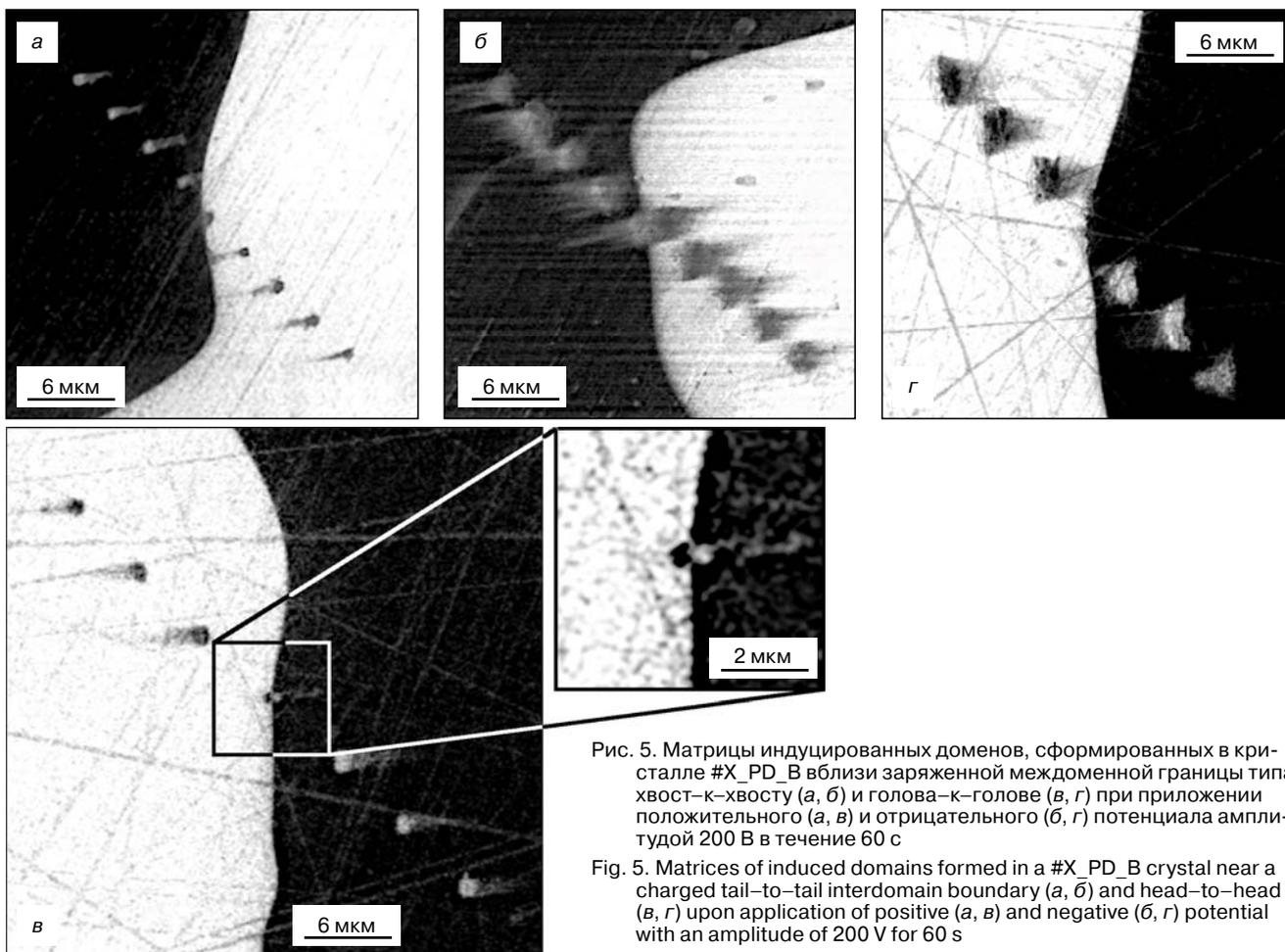


Рис. 5. Матрицы индуцированных доменов, сформированных в кристалле #X\_PD\_B вблизи заряженной междоменной границы типа хвост–к–хвосту (а, б) и голова–к–голове (в, г) при приложении положительного (а, в) и отрицательного (б, г) потенциала амплитудой 200 В в течение 60 с

Fig. 5. Matrices of induced domains formed in a #X\_PD\_B crystal near a charged tail-to-tail interdomain boundary (a, б) and head-to-head (в, г) upon application of positive (a, в) and negative (б, г) potential with an amplitude of 200 V for 60 s

происходит. Граница при этом является барьером для прорастания иглообразного домена в соседние макродомены (рис. 5, в). Размеры индуцированных доменов не превышают 1 мкм. Следует отметить, что признаков образования домена удвоенной площади не обнаруживается также ни на фазовом, ни на амплитудном сигнале латерального пьезоотклика.

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 рис. 4, д, а также на рис. 6. Такой «многолучевой» рост наблюдался только в кристаллах восстановленного ниобата лития, 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.

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 (~4 мкм) можно наблюдать рост симметричного полукруглого домена по направлению от границы навстречу поляризуемому кантилевером клиновидному домену (см. рис. 5, б и 6, г). Вектор спонтанной поляризации такого индуцируемого домена сонаправлен с электрическим полем кантилевера.

Морфология индуцированной доменной структуры, полученной в результате локальной поляризации сегнетоэлектрических доменов на поверхности кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  неполярного  $x$ -среза при помощи кантилевера АСМ, 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 — 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 голова–к–голове и хвост–к–хвосту.

Заряженная доменная граница в би– или полидоменном кристалле окружена областью с измененным поверхностным потенциалом. Ширина этой области варьируется от 20 мкм в «изолирующих» кристаллах (не подвергавшихся отжигу в бескислородной среде) до 2 мкм в образцах с высокой электропроводностью. Наибольшее отличие электрофизических свойств наблюдается между объемом и междоменной границей, где, согласно литературным данным [41], поверхностный потенциал имеет максимум в случае границы голова–к–голове и минимум в случае границы хвост–к–хвосту.

Электропроводность нелегированных кристаллов ниобата лития при комнатной температуре оценивается как  $10^{-15}$ – $10^{-18}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ . Восстановительный отжиг повышает электропроводность до значений порядка  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  [39, 40, 44]. Заряженная междоменная граница обладает электропроводностью, отличной от электропроводности монодоменной области, и может достигать  $10^{-2}$  Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$  в легированных магнием кристаллах, что на ~13 порядков больше темновой электропроводности конгруэнтного ниобата лития *as-grown* [45]. Следует отметить, что литературные данные по электропроводности междоменной границы в термически восстановленных кристаллах ниобата лития чрезвычайно скудны. Широкий диапазон возможных значений электропроводности, анизотропия электрофизических свойств, а также наличие отличной от объемной приповерхностной проводимости приводят к возможности поляризации в кристаллах доменов различной формы и размера.

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 доменов асимметричной формы, известных [32] в микроскопии 180°-ных сегнетоэлектриков. При этом индуцированный домен имеет характерную клиновидную форму и вытянут в направлении оптической оси. Этот эффект не исчезает и в непосредственной близости от междоменной границы.

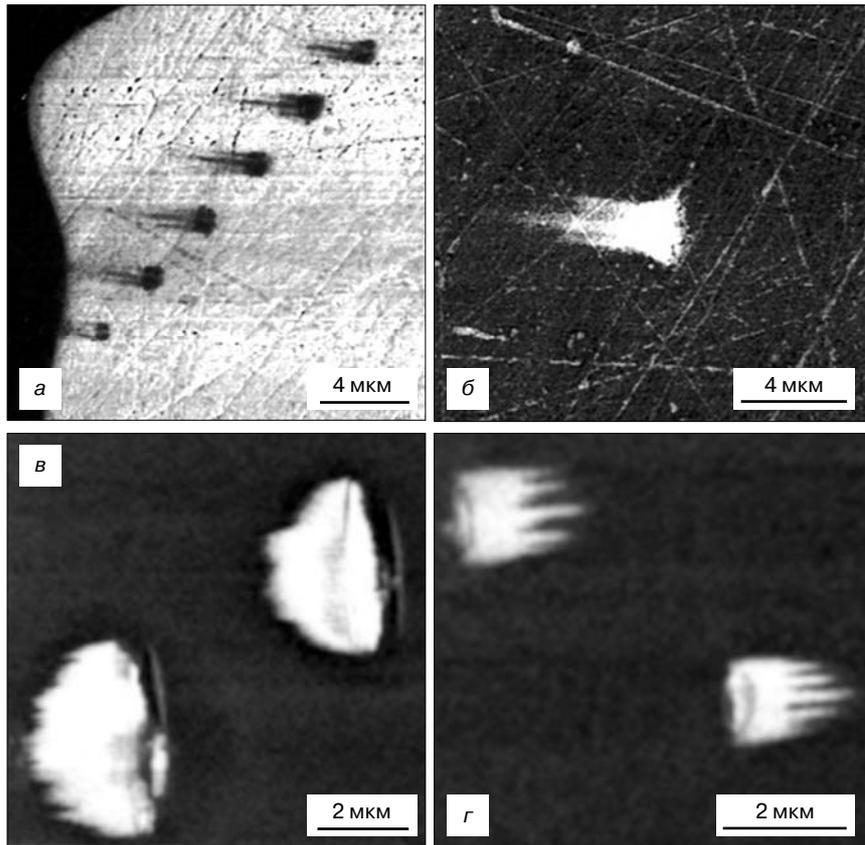


Рис. 6. Многолучевые домены, индуцированные при приложении к кантилеверу электрического потенциала амплитудой 160 В положительной (а, в) и отрицательной (б, г) полярности в кристаллах LiNbO $_3$ , термически восстановленных в бескислородной среде в течение 5 мин при температуре 1150 °C (а, б) и в течение 100 мин при температуре 1050 °C (в, г)

Fig. 6. Multipath domains induced upon application of an electric potential to the cantilever with an amplitude of 160 V of positive (a, в) and negative (б, г) polarity in LiNbO $_3$  crystals thermally reduced in an oxygen-free medium for 5 min at a temperature of 1150 °C (a, б) and for 100 min at a temperature of 1050 °C (в, г)

Влияние роста электропроводности (вследствие восстановительного отжига) на индуцируемую доменную структуру выражается в изменении формы образующегося домена: от вытянутой иглообразной до размытой, близкой к округлой (см. рис. 4). Высокая концентрация носителей заряда (в термически восстановленных кристаллах LiNbO $_3$  — это поляроны [40, 46–50]) приводит к более эффективному экранированию электрического поля кантилевера и исчезновению побочных доменов. Последние возникают в «изолирующем» (неотожженном) LiNbO $_3$  под действием вторичной поляризации медленно рассасывающимся приповерхностным зарядом. 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, формирующихся при локальной переполаризации образцов, прошедших длительную термообработку в бескислородной среде, и, по-видимому,

позволяют эффективно минимизировать свободную энергию границы индуцируемого домена.

Размер и форма доменов, образующихся при установке кантилевера АСМ 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 хвост–к–хвосту прорастание индуцированного домена происходит по обе стороны от границы, что приводит к возникновению переполаризованной области большой площади. Напротив, на границе голова–к–голове рост доменов практически не идет (линейные размеры переполаризованной области не превышают 1 мкм при приложении потенциала 200 В в течение 60 с). Возможная причина этого явления — значительно более активное экранирование электрического поля кантилевера междоменной границей голова–к–голове вследствие повышенной концентрации электронов в ее окрестности. Такое повышение концентрации носителей заряда легко объясняется тем фактом, что в доменной структуре типа голова–к–голове на границе встречаются концы векторов спонтанной поляризации соседних доменов, ассоциируемые с катионами  $\text{Li}^+$  в кислородных октаэдрах элементарной ячейки. Компенсация двойного слоя положительных зарядов объемными электронами приводит к повышению электропроводности междоменной границы типа голова–к–голове. Ранее это было подтверждено экспериментально авторами работы [41] с помощью проводящей атомно–силовой микроскопии. Оценка подвижности носителей заряда в кристалле восстановленного  $\text{LiNbO}_3$  с дебаевской длиной 1 мкм и электропроводностью  $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  в предположении электронной или поляронной проводимости дает значение  $\mu \sim 10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при концентрации свободных носителей заряда  $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Это хорошо согласуется с полученными ранее значениями холловской подвижности в схожих образцах при комнатной температуре [44]. Доменная структура типа хвост–к–хвосту, соответствует двойному слою отрицательных зарядов в кристаллической структуре и не визуализируется проводящей атомно–силовой микроскопией [41]. Такая структура, по–видимому, 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 за счет возникновения в нем центров окраски, приводит к изменению морфологии поверхности. Наряду с ожидаемым сглаживанием топографии [51, 52], 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  $\sim 0,5$  нм, ширину  $\sim 1$  мкм и совпадающей с линией заряженной междоменной границы типа голова–к–голове. Причиной возникновения такого углубления могут быть изменение энергии активации рекристаллизационного процесса с сопутствующим замедлением латерального роста материала и усиленная возгонка вещества в непосредственной близости от междоменной границы. Необходимо проведение дальнейших детальных исследований для однозначного определения природы этого эффекта.

### Заключение

Проведено исследование эффекта локальной переполаризации сегнетоэлектрических доменов с помощью приложения электрического потенциала к кантилеверу АСМ в бидоменных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  с заряженными границами типа голова–к–голове и хвост–к–хвосту. Установлены закономерности процесса переполаризации, зависимости размеров доменов от полярности приложенного электрического потенциала, времени и области его приложения. Показано экранирующее действие междоменной границы типа голова–к–голове на рост индуцированных доменов. Описан многолучевой рост доменов в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , прошедших восстановительный отжиг в бескислородной среде.

### Библиографический список

1. Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Zs., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, N 4. P. 040601. DOI: 10.1063/1.4929917
2. Bazzan M., Fontana M. Preface to special topic: Lithium niobate properties and applications: reviews of emerging trends // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, N 4. P. 040501. DOI: 10.1063/1.4928590
3. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, N 4. P. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601
4. Boes A., Corcoran B., Chang L., Bowers J., Mitchell A. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits // *Laser & Photonics Rev.* 2018. V. 12, N 4. P. 1700256. DOI: 10.1002/lpor.201700256
5. Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low–frequency magnetic sensing by magnetoelectric

- metglas/bidomain LiNbO<sub>3</sub> long bars // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51, N 21. P. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aaabda
6. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A Novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal // *Acta Phys. Polonica A.* 2018. V. 134, N 1. P. 106—108. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.106
7. Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Timushkin N. G., Temirov A. A., Kiselev D. A., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Vygovskaya E. A., Toporova O. V. Studying local conductivity in LiNbO<sub>3</sub> films via electrostatic force microscopy // *Bull. Russian Academy of Sciences: Physics.* 2014. V. 78, N 11. P. 1223—1226. DOI: 10.3103/S106287381411029X
8. Kubasov I. V., Kislyuk A., Turutin A., Bykov A., Kiselev D., Temirov A., Zhukov R., Sobolev N., Malinkovich M., Parkhomenko Y. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal // *Sensors.* 2019. V. 19, N 3. P. 614. DOI: 10.3390/s19030614
9. Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetolectric metglas/bidomain  $\gamma + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing  $fT$  magnetic fields // *Appl. Phys. Lett.* 2018. V. 112, N 26. P. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014
10. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Equivalent magnetic noise in magnetolectric laminates comprising bidomain LiNbO<sub>3</sub> crystals // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control.* 2017. V. 64, N 7. P. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342
11. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational power harvester based on lithium niobate bidomain plate // *Acta Phys. Polonica A.* 2018. V. 134, N 1. P. 90—92. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.90
12. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO<sub>3</sub> crystal for potential high temperature piezoelectric applications // *J. Materials.* 2019. V. 5, N 1. P. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001
13. Esin A. A., Akhmatkhanov A. R., Shur V. Y. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114, N 9. P. 092901. DOI: 10.1063/1.5079478
14. Neradovskaia E. A., Neradovskiy M. M., Esin A. A., Chuvakova M. A., Baldil P., De Micheli M. P., Akhmatkhanov A. R., Forget N., Shur V. Y. Domain kinetics during polarization reversal in  $36^\circ Y$ -cut congruent lithium niobate // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2018. V. 443. P. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012024
15. Campbell M. P., McConville J. P. V., McQuaid R. G. P., Prabhakaran D., Kumar A., Gregg J. M. Hall effect in charged conducting ferroelectric domain walls // *Nature Communications.* 2016. V. 7, N 1. P. 13764. DOI: 10.1038/ncomms13764
16. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO : LiNbO<sub>3</sub> by applying electric fields // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69, N 11. P. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
17. Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Haußmann A., Eng L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate // *Advanced Electronic Materials.* 2018. V. 4, N 1. P. 1700242. DOI: 10.1002/aeml.201700242
18. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail  $180^\circ$  domain walls in an isolated ferroelectric // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83, N 18. P. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
19. Strukov B. A., Levanyuk A. P. Ferroelectric phenomena in crystals. Berlin; Heidelberg: Springer, 1998. DOI: 10.1007/978-3-642-60293-1
20. Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie // *Phys. Status Solidi (a).* 1975. V. 31, N 2. P. 729—737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246
21. Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point // *Ferroelectrics.* 1976. V. 13, N 1. P. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646
22. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method // *Russian Microelectronics.* 2014. V. 43, N 8. P. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034
23. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing // *Crystallography Reports.* 2016. V. 61, N 2. P. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
24. Nakamura K., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing // *Crystallography Reports.* 2015. V. 60, N 5. P. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
25. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO<sub>3</sub> // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1977. V. 16, N 6. P. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
26. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO<sub>3</sub> plates and its applications to piezoelectric devices // *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium.* 1986. P. 719—722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
27. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50, N 20. P. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
28. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO<sub>3</sub> plate with a ferroelectric inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26, N S2. P. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
29. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO<sub>3</sub> plates with a ferroelectric inversion layer // *Ferroelectrics.* 1989. V. 93, N 1. P. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
30. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO<sub>3</sub> plates with an inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32, Pt 1. N 5B. P. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
31. Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics // *Ferroelectrics.* 1995. V. 172, N 1. P. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452
32. Ievlev A. V., Alikin D. O., Morozovska A. N., Varenik O. V., Eliseev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Y., Kalinin S. V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystals // *ACS Nano.* 2015. V. 9, N 1. P. 769—777. DOI: 10.1021/nn506268g
33. Alikin D. O., Ievlev A. V., Turygin A. P., Lobov A. I., Kalinin S. V., Shur V. Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 106, N 18. P. 182902. DOI: 10.1063/1.4919872
34. Morozovska A. N., Ievlev A. V., Obukhovskii V. V., Fomichev V., Varenik O. V., Shur V. Y., Kalinin S. V., Eliseev E. A. Self-consistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93, N 16. P. 165439. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165439
35. Starkov A. S., Starkov I. A. Dependence of the ferroelectric domain shape on the electric field of the microscope tip // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118, N 7. P. 072010. DOI: 10.1063/1.4927800
36. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Kalinin S. V. Domain nucleation and hysteresis loop shape in piezoresponse force spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89, N 19. P. 192901. DOI: 10.1063/1.2378526
37. Turygin A., Alikin D., Alikin Y., Shur V. The formation of self-organized domain structures at non-polar cuts of lithium niobate as a result of local switching by an SPM tip // *Materials.* 2017. V. 10, N 10. P. 1143. DOI: 10.3390/ma10101143
38. Strelcov E., Ievlev A. V., Jesse S., Kravchenko I. I., Shur V. Y., Kalinin S. V. Direct probing of charge injection and polarization-controlled ionic mobility on ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> surfaces // *Advanced Materials.* 2014. V. 26, N 6. P. 958—963. DOI: 10.1002/adma.201304002
39. Bordui P. F., Jundt D. H., Standifer E. M., Norwood R. G., Sawin R. L., Galipeau J. D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 85, N 7. P. 3766—3769. DOI: 10.1063/1.369775
40. Dhar A., Singh N., Singh R. R. K., Singh R. R. K. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 2013. V. 74, N 1. P. 146—151. DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.08.011
41. Pawlik A.-S., Kämpfe T., Haußmann A., Woike T., Treske U., Knupfer M., Büchner B., Soergel E., Streubel R., Koitzsch A., Eng L. M. Polarization driven conductance variations

at charged ferroelectric domain walls // *Nanoscale*. 2017. V. 9, N 30. P. 10933—10939. DOI: 10.1039/C7NR00217C

42. Ievlev A. V., Morozovska A. N., Shur V. Y., Kalinin S. V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91, N 21. P. 214109. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.214109

43. Turygin A. P., Alikin D. O., Kosobokov M. S., Ievlev A. V., Shur V. Y. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10, N 42. P. 36211—36217. DOI: 10.1021/acsami.8b10220

44. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The photovoltaic effect and the charge transport in  $\text{LiNbO}_3$  // *Ferroelectrics*. 1978. V. 21, N 1. P. 623—625. DOI: 10.1080/00150197808237347

45. Werner C. S., Herr S. J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate // *Scientific Reports*. 2017. V. 7, N 1. P. 9862. DOI: 10.1038/s41598-017-09703-2

46. Volk T., Wöhlecke M. *Lithium Niobate*. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0

47. Chien C. L., Westgate C. R. (Eds.) *The Hall effect and its applications*. Boston (MA) Springer, 1980. DOI: 10.1007/978-1-4757-1367-1

48. Dhar A., Mansingh A. On the correlation between optical and electrical properties in reduced lithium niobate crystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1991. V. 24, N 9. P. 1644—1648. DOI: 10.1088/0022-3727/24/9/019

49. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate // *Appl. Phys. Rev.* 2015. V. 2, N 4. P. 040606. DOI: 10.1063/1.4931396

50. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A. S., Sugak D. Y., Solskii I. M. Electrical properties of  $\text{LiNbO}_3$  crystals reduced in a hydrogen atmosphere // *Phys. Solid State*. 2012. V. 54, N 11. P. 2231—2235. DOI: 10.1134/S1063783412110339

51. Saito A., Matsumoto H., Ohnishi S., Akai-Kasaya M., Kuwahara Y., Aono M. Structure of atomically smoothed  $\text{LiNbO}_3$  (0001) surface // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. V. 43, N 4B. P. 2057—2060. DOI: 10.1143/JJAP.43.2057

52. Sanna S., Schmidt W. G.  $\text{LiNbO}_3$  surfaces from a microscopic perspective // *J. Physics: Condensed Matter*. 2017. V. 29, N 41. P. 413001. DOI: 10.1088/1361-648X/aa818d

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00941.*

*Исследования методами атомно-силовой микроскопии выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ «МИСиС» в рамках Государственного задания (проект 11.9706.2017/7.8).*

*Статья поступила в редакцию 26 декабря 2018 г.*

*Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 1, pp. 5—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17

## Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy

A. M. Kislyuk<sup>1,§</sup>, T. S. Ilina<sup>1</sup>, I. V. Kubasov<sup>1</sup>, D. A. Kiselev<sup>1</sup>, A. A. Temirov<sup>1</sup>,  
A. V. Turutin<sup>1</sup>, M. D. Malinkovich<sup>1</sup>, A. A. Polisan<sup>1</sup>, Yu. N. Parkhomenko<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *National University of Science and Technology MISiS,  
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

<sup>2</sup> *JSC «Giredmet», 2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia*

**Abstract.** The influence of a charged domain wall on the formation of the induced domain structures in congruent x-cut lithium niobate crystals ( $\text{LiNbO}_3$ ) is studied. By diffusion annealing in air ambient near Curie temperature, as well as infrared annealing in oxygen-free ambient bi- and multidomain ferroelectric structures containing charged domain walls «head-to-head» and «tail-to-tail» were formed. By Kelvin probe mode of atomic force microscopy (AFM) surface potential near the charged domain walls was investigated. We studied surface needle-shaped induced microdomains which were formed in a vicinity of the domain boundary and far from it by applying of voltage to the cantilever being in a contact with the surface of the sample. Dependence of morphology of the induced domain structure on the crystal's electric conductivity was demonstrated. Screening effect of charged «head-to-head» domain wall on a shape and size of the domain, that was induced near the boundary is shown. We described partition of the single needle-shaped domains formed by AFM cantilever to several microdomains having a shape of several beams based in a common nucleation point. We found an influence of the charged domain wall on the topography of the samples, which consisted in the appearance of a long groove corresponding to the domain boundary after the reducing annealing.

### Information about authors:

**Alexander M. Kislyuk**<sup>1,§</sup>: 1<sup>st</sup> Category Engineer (akislyuk94@gmail.com); **Tatiana S. Ilina**<sup>1</sup>: Engineer (iltany94@mail.ru); **Ilya V. Kubasov**<sup>1</sup>: Assistant (kubasov.ilya@gmail.com, ilya.kubasov@misis.ru); **Dmitrii A. Kiselev**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, (dm.kiselev@gmail.com); **Alexander A. Temirov**<sup>1</sup>: Assistant (temirov.alex@yandex.ru); **Andrey V. Turutin**<sup>1</sup>: 1<sup>st</sup> Category Engineer (aturutin92@gmail.com); **Mikhail D. Malinkovich**<sup>1</sup>: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Andrey A. Polisan**<sup>1</sup>: Professor (apolisan@mail.ru); **Yuri N. Parkhomenko**<sup>1,2</sup>: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Department (parkh@rambler.ru)

§ Corresponding author

**Keywords:** lithium niobate, bidomain crystal, charged domain wall, diffusion annealing, piezoresponse force microscopy, surface potential

### References

- Lengyel K., Péter Á., Kovács L., Corradi G., Pálfalvi L., Hebling J., Unferdorben M., Dravec G., Hajdara I., Szaller Z., Polgár K. Growth, defect structure, and THz application of stoichiometric lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040601. DOI: 10.1063/1.4929917
- Bazzan M., Fontana M. Preface to special topic: Lithium niobate properties and applications: reviews of emerging trends. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040501. DOI: 10.1063/1.4928590
- Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601
- Boes A., Corcoran B., Chang L., Bowers J., Mitchell A. Status and potential of lithium niobate on insulator (LNOI) for photonic integrated circuits. *Laser & Photonics Reviews*, 2018, vol. 12, no. 4, pp. 1700256. DOI: 10.1002/lpor.201700256
- Turutin A. V., Vidal J. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Low-frequency magnetic sensing by magnetoelectric metglas/bidomain LiNbO<sub>3</sub> long bars. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, vol. 51, no. 21, pp. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4
- Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. A novel vibration sensor based on bidomain lithium niobate crystal. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 106—108. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.106
- Zhukov R. N., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Timushkin N. G., Temirov A. A., Kiselev D. A., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Vygovskaya E. A., Toporova O. V. Studying local conductivity in LiNbO<sub>3</sub> films via electrostatic force microscopy. *Bull. Russian Academy of Sciences: Phys.*, 2014, vol. 78, no. 11, pp. 1223—1226. DOI: 10.3103/S106287381411029X
- Kubasov I. V., Kislyuk A., Turutin A., Bykov A., Kiselev D., Temirov A., Zhukov R., Sobolev N., Malinkovich M., Parkhomenko Y. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 614. DOI: 10.3390/s19030614
- Parkhomenko Y. N., Sobolev N. A., Kislyuk A. M., Kholkin A. L., Malinkovich M. D., Turutin A. V., Kobeleva S. P., Vidal J. V., Pakhomov O. V., Kubasov I. V. Magnetoelectric metglas/bidomain  $y + 140^\circ$ -cut lithium niobate composite for sensing  $fT$  magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, no. 26, pp. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014
- Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Equivalent magnetic noise in magnetoelectric laminates comprising bidomain LiNbO<sub>3</sub> crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2017, vol. 64, no. 7, pp. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342
- Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Temirov A. A., Ksenich S. V., Kiselev D. A., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Vibrational Power Harvester Based on lithium niobate bidomain plate. *Acta Phys. Polonica A*, 2018, vol. 134, no. 1, pp. 90—92. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.90
- Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO<sub>3</sub> crystal for potential high temperature piezoelectric applications. *J. Materomics*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001
- Esin A. A., Akhmatkhanov A. R., Shur V. Y. Tilt control of the charged domain walls in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 2019, vol. 114, no. 9, pp. 092901. DOI: 10.1063/1.5079478
- Neradovskaia E. A., Neradovskiy M. M., Esin A. A., Chuvakova M. A., Baldil P., De Micheli M. P., Akhmatkhanov A. R., Forget N., Shur V. Y. Domain kinetics during polarization reversal in  $36^\circ Y$ -cut congruent lithium niobate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 443, pp. 012024. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012024
- Campbell M. P., McConville J. P. V., McQuaid R. G. P., Prabhakaran D., Kumar A., Gregg J. M. Hall effect in charged conducting ferroelectric domain walls. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 13764. DOI: 10.1038/ncomms13764
- Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO<sub>3</sub> by applying electric fields. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 11, pp. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
- Wolba B., Seidel J., Cazorla C., Godau C., Hauffmann A., Eng L. M. Resistor network modeling of conductive domain walls in lithium niobate. *Advanced Electronic Materials*, 2018, vol. 4, no. 1, pp. 1700242. DOI: 10.1002/aelm.201700242
- Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail  $180^\circ$  domain walls in an isolated ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 18, pp. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
- Strukov B. A., Levanyuk A. P. *Ferroelectric Phenomena in Crystals*. Berlin; Heidelberg: Springer, 1998. DOI: 10.1007/978-3-642-60293-1
- Tasson M., Legal H., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Mécanismes d'orientation de la polarisation spontanée dans le niobate de lithium au voisinage du point de Curie. *Phys. Status Solidi (a)*, 1975, vol. 31, no. 2, pp. 729—737. DOI: 10.1002/pssa.2210310246
- Tasson M., Legal H., Gay J. C., Peuzin J. C., Lissalde F. C. Piezoelectric study of poling mechanism in lithium niobate crystals at temperature close to the curie point. *Ferroelectrics*, 1976, vol. 13, no. 1, pp. 479—481. DOI: 10.1080/00150197608236646
- Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate plates by the stationary external heating method. *Russian Microelectronics*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 536—542. DOI: 10.1134/S1066373914080034
- Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Bidomain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
- Kubasov I. V., Timshina M. S., Kiselev D. A., Malinkovich M. D., Bykov A. S., Parkhomenko Y. N. Interdomain region in single-crystal lithium niobate bimorph actuators produced by light annealing. *Crystallography Reports*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
- Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO<sub>3</sub>. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 16, no. 6, pp. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
- Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO<sub>3</sub> plates and its applications to piezoelectric devices. *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*, 1986, pp. 719—722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
- Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO<sub>3</sub> plates by heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 50, no. 20, pp. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
- Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO<sub>3</sub> plate with a ferroelectric inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 26, no. S2, pp. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
- Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO<sub>3</sub> plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 93, no. 1, pp. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
- Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO<sub>3</sub> plates with an inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, pt 1, no. 5B, pp. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
- Rosenman G., Kugel V. D., Shur V. D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 172, no. 1, pp. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452
- Ievlev A. V., Alikin D. O., Morozovska A. N., Varenk O. V., Eliseev E. A., Kholkin A. L., Shur V. Y., Kalinin S. V. Symmetry breaking and electrical frustration during tip-induced polarization switching in the nonpolar cut of lithium niobate single crystal. *ACS Nano*, 2015, vol. 9, no. 1, pp. 769—777. DOI: 10.1021/nn506268g
- Alikin D. O., Ievlev A. V., Turygin A. P., Lobov A. I., Kalinin S. V., Shur V. Y. Tip-induced domain growth on the non-polar cuts of lithium niobate single-crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, vol. 106, no. 18, pp. 182902. DOI: 10.1063/1.4919872
- Morozovska A. N., Ievlev A. V., Obukhovskii V. V., Fomichov Y., Varenk O. V., Shur V. Y., Kalinin S. V., Eliseev E. A. Self-consistent theory of nanodomain formation on nonpolar surfaces of ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 2016, vol. 93, no. 16, pp. 165439. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.165439

35. Starkov A. S., Starkov I. A. Dependence of the ferroelectric domain shape on the electric field of the microscope tip. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, no. 7, pp. 072010. DOI: 10.1063/1.4927800
36. Morozovska A. N., Eliseev E. A., Kalinin S. V. Domain nucleation and hysteresis loop shape in piezoresponse force spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, no. 19, pp. 192901. DOI: 10.1063/1.2378526
37. Turygin A., Alikin D., Alikin Y., Shur V. The formation of self-organized domain structures at non-polar cuts of lithium niobate as a result of local switching by an SPM tip. *Materials*, 2017, vol. 10, no. 10, pp. 1143. DOI: 10.3390/ma10101143
38. Strelcov E., Ievlev A. V., Jesse S., Kravchenko I. I., Shur V. Y., Kalinin S. V. Direct probing of charge injection and polarization-controlled ionic mobility on ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> surfaces. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, no. 6, pp. 958–963. DOI: 10.1002/adma.201304002
39. Bordui P. F., Jundt D. H., Standifer E. M., Norwood R. G., Sawin R. L., Galipeau J. D. Chemically reduced lithium niobate single crystals: Processing, properties and improved surface acoustic wave device fabrication and performance. *J. Appl. Phys.*, 1999, vol. 85, no. 7, pp. 3766–3769. DOI: 10.1063/1.369775
40. Dhar A., Singh N., Singh R. R. K., Singh R. R. K. Low temperature dc electrical conduction in reduced lithium niobate single crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 2013, vol. 74, no. 1, pp. 146–151. DOI: 10.1016/j.jpcs.2012.08.011
41. Pawlik A.-S., Kämpfe T., Haußmann A., Woike T., Treske U., Knupfer M., Büchner B., Soergel E., Streubel R., Koitzsch A., Eng L. M. Polarization driven conductance variations at charged ferroelectric domain walls. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, no. 30, pp. 10933–10939. DOI: 10.1039/C7NR00217C
42. Ievlev A. V., Morozovska A. N., Shur V. Y., Kalinin S. V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Phys. Rev. B*, 2015, vol. 91, no. 21, pp. 214109. DOI: 10.1103/PhysRevB.91.214109
43. Turygin A. P., Alikin D. O., Kosobokov M. S., Ievlev A. V., Shur V. Y. Self-organized formation of quasi-regular ferroelectric nanodomain structure on the nonpolar cuts by grounded SPM tip. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, no. 42, pp. 36211–36217. DOI: 10.1021/acsami.8b10220
44. Jösch W., Munser R., Ruppel W., Würfel P. The photovoltaic effect and the charge transport in LiNbO<sub>3</sub>. *Ferroelectrics*, 1978, vol. 21, no. 1, pp. 623–625. DOI: 10.1080/00150197808237347
45. Werner C. S., Herr S. J., Buse K., Sturman B., Soergel E., Razzaghi C., Breunig I. Large and accessible conductivity of charged domain walls in lithium niobate. *Scientific Reports*, 2017, vol. 7, no. 1, pp. 9862. DOI: 10.1038/s41598-017-09703-2
46. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate, Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
47. Chien C. L., Westgate C. R. Eds. The Hall Effect and Its Applications. Boston (MA): Springer, 1980. DOI: 10.1007/978-1-4757-1367-1
48. 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, no. 9, pp. 1644–1648. DOI: 10.1088/0022-3727/24/9/019
49. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, pp. 040606. DOI: 10.1063/1.4931396
50. Yatsenko A. V., Yevdokimov S. V., Pritulenko A. S., Sugak D. Y., Solskii I. M. Electrical properties of LiNbO<sub>3</sub> crystals reduced in a hydrogen atmosphere. *Phys. Solid State*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 2231–2235. DOI: 10.1134/S1063783412110339
51. Saito A., Matsumoto H., Ohnisi S., Akai-Kasaya M., Kuwahara Y., Aono M. Structure of atomically smoothed LiNbO<sub>3</sub> (0001) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, vol. 43, no. 4B, pp. 2057–2060. DOI: 10.1143/JJAP.43.2057
52. Sanna S., Schmidt W. G. LiNbO<sub>3</sub> surfaces from a microscopic perspective. *J. Phys.: Condensed Matter*, 2017, vol. 29, no. 41, pp. 413001. DOI: 10.1088/1361-648X/aa818d

#### Acknowledgments.

The study was performed with financial support from the Russian Foundation for Basic Research, Project No. 18-32-00941.

Atomic force microscopy studies were carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation on premises of the Joint Use Center for Materials Science and Metallurgy of NUST MISiS within State Assignment (basic research, project No. 0718-2020-0031 «New magnetoelectric composite materials based on oxide ferroelectrics having an ordered domain structure: production and properties»).

Received December 26, 2018

\* \* \*