

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 1. С. 39—51.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-1-39-51

УДК 621.318;537.226

Деградация электропроводности заряженной доменной стенки в кристаллах восстановленного ниобата лития

© 2022 г. А. М. Кислюк¹✉, Т. С. Ильина¹, И. В. Кубасов¹, Д. А. Киселев¹,
А. В. Турутин¹, А. А. Темиров¹, А. С. Шпортенко¹, М. Д. Малинкович¹,
Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия*

² *АО «Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»,
Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия*

✉ Автор для переписки: akislyuk94@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние длительной выдержки при комнатной температуре на электропроводность в области заряженной доменной стенки (ЗДС) в кристаллах ниобата лития (LiNbO_3 , LN) конгруэнтного состава неполярного x -среза. Методом диффузионного отжига на воздухе вблизи температуры Кюри в образцах сформированы бидоменные сегнетоэлектрические структуры, содержащие ЗДС типа «голова–к–голове». Проведены восстановительные отжики кристаллов в атмосфере азота для формирования центров окраски и сопутствующего увеличения проводимости. Обнаружен эффект уменьшения тока, регистрируемого при измерении вольт–амперных характеристик при помощи атомно–силового микроскопа, после выдержки кристаллов при комнатной температуре в течение 91 сут. Проведено исследование влияния условий хранения на значение электропроводности ЗДС. Установлено, что деградация электропроводности не связана с влиянием окружающей атмосферы на поверхность. Выдвинута гипотеза о перераспределении носителей заряда, экранирующих внутреннее электрическое поле в области ЗДС.

Ключевые слова: ниобат лития, бидоменный кристалл, заряженная доменная стенка, диффузионный отжиг, силовая микроскопия пьезоотклика, восстановительный отжиг

Благодарности:

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–32–90141 и на оборудовании Центра совместного использования материаловедения и металлургии НИТУ «МИСиС» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 075–15–2021–696).

Авторы благодарят Министерство образования и науки Российской Федерации за поддержку в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031

«Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: производство и свойства»).

Для цитирования: Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Турутин А.В., Темиров А.А., Шпортенко А.С., Малинкович М.Д., Пархоменко Ю.Н. Деградация электропроводности заряженной доменной стенки в кристаллах восстановленного ниобата лития. *Известия вузов. Материалы электрон. техники.* 2022; 25(1): 39—51. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-39-51>

Degradation of the electrical conductivity of the charged domain wall in reduced lithium niobate

A. M. Kislyuk¹✉, T. S. Ilina¹, I. V. Kubasov¹, D. A. Kiselev¹, A. A. Temirov¹, A. V. Turutin¹, A. S. Shportenko¹, M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

¹ *National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia*

² *Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC)
2 Elektrodnyaya Str., Moscow 111524, Russia*

✉ Corresponding author: akislyuk94@gmail.com

Abstract. In the present work, we investigated the effect of prolonged exposure on the electrical conductivity of crystals with a charged domain wall (CDW) in congruent lithium niobate crystals (LiNbO₃, LN) of a nonpolar *x*-cut. Bidomain ferroelectric structures containing charged head-to-head domain boundaries were formed in the samples using methods of diffusion annealing in the air near the Curie temperature and infrared annealing in an oxygen-free environment. Reduction annealing of crystals in a nitrogen atmosphere was carried out to form color centers and concomitant increase in conductivity. Using an atomic force microscope (AFM) we observed the effect of degradation of the current value recorded when measuring the I–V curve. The influence of storage conditions on the electrical conductivity of CDW was studied. It was found that this effect was not related to the influence of the surrounding atmosphere on the surface but was presumably related to the redistribution of charge carriers shielding the bound charge of the CDW.

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

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR, project number 20–32–90141 on equipment of Materials Science and Metallurgy Joint Use Center in the NUST MISiS with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (No. 075–15–2021–696). The Authors acknowledges the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for the support in the framework of the State Assignment (basic research, Project No. 0718–2020–0031).

For citation: Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.V., Shportenko A.S., Malinkovich M.D., Parkhomenko Yu.N. Degradation of the electrical conductivity of the charged domain wall in reduced lithium niobate. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering.* 2022; 25(1): 39—51. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-1-39-51>

Введение

Доменные стенки — топологические дефекты в ферроиках, разделяющие домены с различающимися направлениями спонтанной поляризации. Перспективным материалом для создания устройств, в основе работы которых лежит использование уникальных свойств доменных стенок, является ниобат лития (LiNbO_3 , LN). Ниобат лития — это одноосный сегнетоэлектрик со 180° -доменными стенками, обладающий высокой температурой Кюри, температурной и химической стабильностью. Отсутствие в составе свинца и наличие на рынке пластин различных диаметров и кристаллических срезов с воспроизводимыми свойствами делают этот материал одним из наиболее технологически важных сегнетоэлектриков. В зависимости от взаимной ориентации векторов спонтанной поляризации $\mathbf{P}_s$ в соседних доменах различают три типа доменных стенок в LN — «голова-к-хвосту», «голова-к-голове» (**H-H**) и «хвост-к-хвосту». Степень заряженности доменной стенки характеризуется углом θ между направлением вектора $\mathbf{P}_s$ и линией стенки ($0 < \theta < 90^\circ$). Плотность заряда на границе пропорциональна $\sin(\theta)$, поэтому заряженные доменные стенки (ЗДС) с $|\theta| \approx 90^\circ$ являются максимально заряженными [1—3]. Электрофизические свойства сегнетоэлектрических материалов вблизи ЗДС отличаются от аналогичных свойств в объеме, что делает их интересными как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Хотя сегнетоэлектрические материалы являются диэлектриками с широкой запрещенной зоной, ЗДС в этих материалах могут обладать повышенной электропроводностью. ЗДС 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 [4—6] или могут локально изменяться свойства контакта к материалу [7]. При этом в некоторых материалах поведение свободных носителей заряда в окрестности ЗДС может быть описано моделью квазидвумерного электронного газа, а тип электропроводности аналогичен электропроводности металлов [8, 9]. Методы атомно-силовой микроскопии позволяют локально исследовать электрофизические свойства ЗДС и морфологию доменов, индуцированных приложением электрического напряжения к зонду атомно-силового микроскопа (АСМ) [10—12]. Возможность формировать в сегнетоэлектриках ЗДС с высокой плотностью позволяет разрабатывать различные электронные устройства, включая новые типы компьютерной памяти [13—15] и мемристоры, перспективные для

нейроморфных вычислений [16—20]. Для создания коммерческих устройств на основе ЗДС необходимо обеспечить воспроизводимость и стабильность во времени электрофизических свойств междоменных границ в большом количестве изделий.

В литературе предложено множество методов формирования ЗДС в монокристаллах LN [1, 11, 21, 22]. Большинство из них основано на приложении внешнего электрического поля, локально переключающего доменную структуру. Таким образом создаются наклонные частично заряженные доменные стенки, которые образуют угол $0 < \theta < 90^\circ$ с полярной осью. К сожалению, приложение внешнего электрического поля от проводящих электродов не позволяет формировать ЗДС большой площади с углом наклона $\theta > 30^\circ$ из-за роста иглоподобных доменов с зубчатой междоменной границей [1, 11, 21, 22]. Кроме того, размеры и морфология доменов, сформированных в кристаллах LN путем приложения внешнего электрического поля, зависят от условий поляризации и отличаются в различных кристаллографических срезах [23—25].

Другой подход к формированию ЗДС в монокристаллах LN предполагает использование градиентов некоторых силовых полей в объеме. Примерами таких полей могут быть концентрация точечных дефектов или примесных атомов, а также объемное распределение температуры при охлаждении через точку Кюри [26]. В этом случае в кристаллической пластине формируются два макродомена, разделенных одной ЗДС с $\theta \approx 90^\circ$ (так называемый «бидоменный» кристалл). Явление доменной инверсии в LN при термообработке вблизи температуры Кюри с сопутствующей выходом (аут-диффузией) Li_2O было впервые представлено в работах [27, 28], а затем исследовано многочисленными авторами [29—34]. Помимо диффузионного отжига кристаллов LN вблизи точки Кюри, бидоменную сегнетоэлектрическую структуру можно сформировать отжигом кристаллов, прошедших протонное замещение [35—38], и термообработкой кристаллов в неоднородном тепловом поле [39—42]. Бидоменные кристаллы перспективны для использования в прецизионных актюаторах [39, 43—49], низкочастотных датчиках вибрации [50] и магнитного поля (в составе композитного магнитоэлектрика) [51], а также в устройствах сбора бросовой энергии [52, 53].

Поскольку LN является хорошим изолятором, в подавляющем большинстве случаев при исследовании ЗДС используют кристаллы, легированные Mg, который увеличивает электропроводность [3, 21, 54—56]. Токи в ЗДС, сформированных в LN : Mg, также могут быть увеличены за счет сверхзонного фотовозбуждения [3, 56] и доменной инженерии [54]. Кроме легирования, электропроводность кристалла также может быть повышена при помощи

отжига в восстановительной атмосфере: в вакууме, водородной, азотной или инертной атмосфере [57—62]. После химического восстановления кристаллы становятся почти непрозрачными с широкой полосой оптического поглощения и максимумом при 2,5 эВ, который ассоциируется рядом авторов со связанными биполяронами [58, 63]. В недавней работе [7] было установлено, что локальное переключение доменной структуры на ЗДС типа Н–Н в кристаллах LN, прошедших восстановительный отжиг, позволяет с высокой эффективностью изменять проводимость точечного контакта «зонд АСМ — ЗДС». Однако стабильность электрофизических свойств таких доменов не была детально изучена. Ниже рассмотрена стабильность электрофизических свойств ЗДС в восстановленных кристаллах LN.

Образцы и методы исследования

В качестве образцов в исследовании были использованы коммерчески доступные кристаллы LN конгруэнтного состава кристаллографического z -среза (The Roditi International Corporation Ltd). Из пластин вырезали прямоугольные заготовки размером $10 \times 10 \times 1$ мм³, в которых затем методом диффузионного отжига на воздухе [28, 33, 47] формировали бидоменную сегнетоэлектрическую структуру типа Н–Н. Таким образом была сформирована протяженная ЗДС, залегающая посередине толщины пластины во всем объеме кристалла. Для проведения исследований на АСМ по методике, описанной в работах [10, 29, 39], были вырезаны тонкие поперечные срезы из заготовок так, чтобы полярная ось z находилась в плоскости образца, а неполярная ось x была направлена перпендикулярно к поверхности (рис. 1). После одна из x -плоскостей полученных образцов была отполирована последовательно порошками алмаза марки АСМ 3/2 и оксида церия с размером основной

фракции 0,8 мкм. Для увеличения проводимости и рекристаллизации поверхности после механической обработки был проведен восстановительный отжиг кристаллов в течение 60 мин. при температуре 1030 °С в печи инфракрасного нагрева ULVAC VHC–P610 в атмосфере осушенного азота марки 6.0 (степень чистоты 99,9999 %). После восстановительного отжига на поверхность, противоположную полированной стороне, методом магнетронного распыления мишени напыляли хромовый электрод. Хромовый электрод формирует омический контакт с кристаллом LN [64, 65]. При помощи проводящей серебряной пасты Leitsilber 200 кристаллы приклеивали со стороны хромового электрода к металлической подложке. Схема подготовки образцов представлена на рис. 1.

Исследование ЗДС методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМП), проводящей сканирующей микроскопии (с–AFM) и съемку вольт–амперных характеристик (ВАХ) проводили с помощью зондового микроскопа Asylum Research MFP–3D Stand Alone. Были использованы высокоразрешающие кремниевые кантилеверы с платиновым покрытием NSG30/Pt. Напряжение на кантилевере при съемке с–AFM изображений в области ЗДС составляло +7 В. Для исследования временной стабильности электрофизических свойств ЗДС в бидоменных кристаллах LN были получены ВАХ в нескольких точках ЗДС, а также с–AFM изображения участка кристалла с ЗДС непосредственно после восстановительного отжига и после длительной выдержки в течение 91 сут.

На первом этапе исследования были определены пороговые напряжения переключения доменной структуры при помощи АСМ–зонда. Для этого в различных точках монодоменной области образца прикладывали единичные П–образные импульсы с напряжением от 0 до ± 200 В с шагом 10 В и длительностью 20 с. Полученную доменную структуру

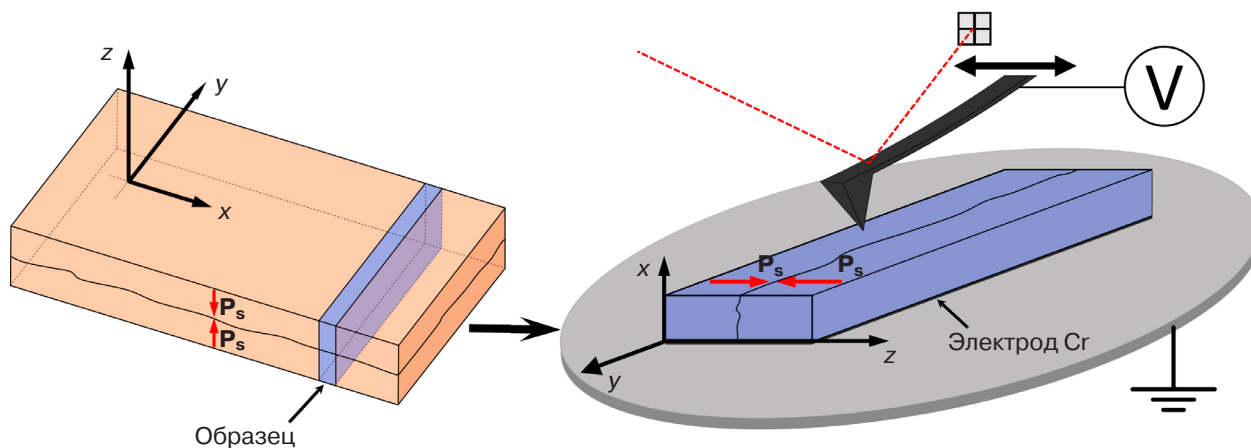


Рис. 1. Схема подготовки образцов для исследования

Fig. 1. Schematic of specimen preparation

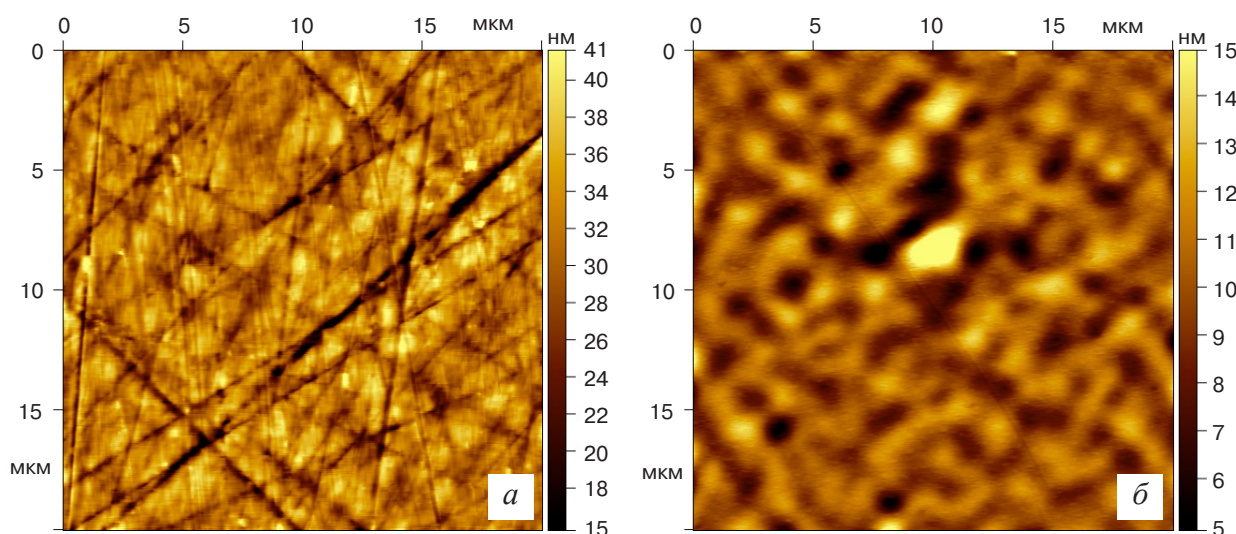


Рис. 2. Топография бидоменного кристалла LN x-среза после полировки (а) и восстановительного отжига (б)
 Fig. 2. Topography of bidomain LN crystal x-cut (a) as-polished and (b) after reduction annealing

визуализировали методом СМП. Было установлено, что переключение доменной структуры происходит при приложении к кантилеверу напряжений $\geq +30$ В и ≤ -50 В. Для того, чтобы при регистрации ВАХ избежать переполаризации, все последующие измерения проводили в диапазоне от -20 В до $+20$ В. Положительные и отрицательные ветви ВАХ были сняты отдельно друг от друга в нескольких различных точках ЗДС. Для регистрации ВАХ выбирали участки ЗДС с углом наклона, близким к 90° . Регистрацию ВАХ проводили пилообразным сигналом с периодом 10 с в течение 20 циклов, полученные данные усредняли по всем циклам.

Затем образец был разделен на две половины. Для определения влияния атмосферы на стабильность электрофизических свойств ЗДС одна половина образца была помещена в н-гексан, а другая оставлена на воздухе. Гексан является неполярным апротонным растворителем, изолирующим ЗДС восстановленного кристалла от окисления кислородом воздуха и предположительно не экранирующим поле ЗДС. Образцы были выдержаны в герметичных контейнерах в темном месте при комнатной температуре. Меры по стабилизации температуры и влажности в помещении не применялись. После выдержки были повторно проведены измерения ВАХ и с-AFM, аналогичные описанным выше.

Результаты и их обсуждение

Исследование топографии поверхности бидоменного кристалла LN x-среза с ЗДС типа Н-Н при помощи АСМ показало, что восстановительный отжиг приводит к сглаживанию поверхности и уменьшению количества царапин (рис. 2). Средне-квадратичная шероховатость поверхности уменьшилась с $5,59 \pm 1,56$ нм до $2,91 \pm 1,06$ нм. Подобные

изменения предположительно являются следствием рекристаллизации поверхности образцов.

Одновременно со сглаживанием рельефа на поверхности образца формируется протяженная канавка, совпадающая с линией ЗДС на с-AFM скане (рис. 3, а и б). Это явление было описано ранее [66]. Глубина канавки составляла приблизительно 0,3 нм, а ширина — 70 нм. Формирование протяженной канавки на поверхности кристалла может быть связано с более интенсивным испарением O_2 и Li_2O в процессе отжига [67].

Изображения с-AFM, снятые до выдержки с напряжением на зонде $+7$ В, позволяют визуализировать ЗДС (см. рис 3, б). Однако после выдержки значение тока, протекающего через ЗДС при приложении $+7$ В, ниже предела чувствительности АСМ. Визуализация ЗДС образцов, выдержанных на воздухе и в н-гексане происходит при увеличении напряжения сканирования до $+10$ В (см. рис 3, в). Измерения ВАХ до и после длительной выдержки демонстрируют эффект деградации электропроводности ЗДС (рис. 4). Значения тока, регистрируемого при измерении ВАХ при напряжении $+20$ 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.

После выдержки и на воздухе, и в н-гексане на поверхности образцов сохранялась канавка. Следовательно, уменьшение проводимости не связано с адгезией загрязнений. Были предприняты попытки восстановить электропроводность, однако, чистка поверхности кристалла в различных растворителях, кратковременное травление в смеси плавиковой и азотной кислот и травление в ионизованном аргоне не дали результатов. Следует отметить, что повторная полировка поверхности и проведение

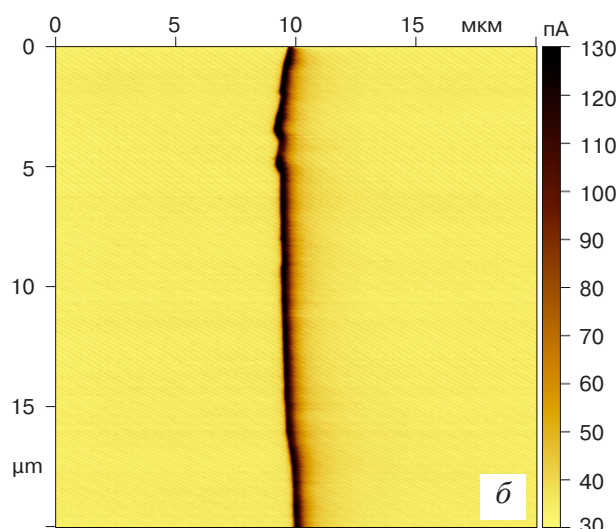
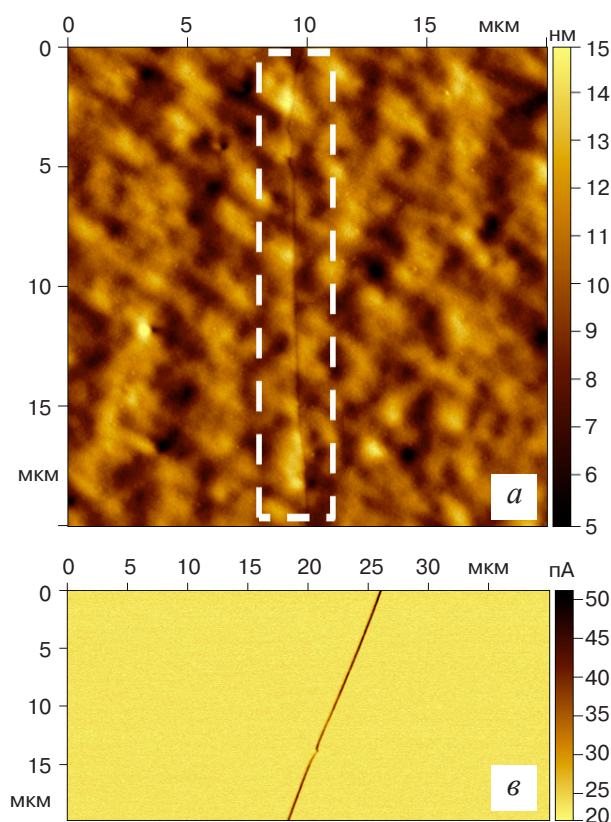


Рис. 3. Поверхность бидоменного кристалла LN после восстановительного отжига: а — топография с протяженной канавкой, повторяющей ЗДС; б — визуализация ЗДС после отжига методом с-AFM с напряжением на зонде +7 В; в — визуализация ЗДС после выдержки методом с-AFM с напряжением на зонде +10 В

Fig. 3. Bidomain LN crystal surface after reduction annealing: (a) topography of elongated trench replicating the CDW, (б) c-AFM visualization of as-annealed CDW, probe bias +7 V and (в) c-AFM visualization of as-exposed CDW, probe bias +10 V

восстановительного отжига способствуют полному возврату высокой электропроводности.

Для того, чтобы определить, является эффект деградации электропроводности поверхностным или объемным, кристаллы после выдержки были сколоты. Хотя характер поверхности кристаллов после скола сильно отличается от поверхности после отжига, с-AFM сканы при приложении +10 В демонстрируют значения тока, схожие со значениями на поверхности до скалывания (рис 5, а). Вместе с тем кристаллы, сколотые непосредственно после восстановительного отжига, обладают высокой электропроводностью ЗДС (рис 5, б), т. е. деградация проводимости происходит во всем объеме кристалла.

Был подготовлен эксперимент, в котором эффект деградации электропроводности стимулирован за счет поглощения излучения вблизи края собственного поглощения кристалла. Бидоменный кристалл LN, прошедший восстановительный отжиг был облучен твердотельным УФ-лазером с длиной волны 320 нм и мощностью 5 мВт. Ультрафиолетовое излучение поглощается в приповерхностных слоях материала, вызывая локальный нагрев и генерацию дырочных поляронов [68]. Исследование ЗДС методом с-AFM до и после облучения показывает резкую деградацию электропроводности, вплоть до предела чувствительности СЗМ после 1 мин. облучения. Для облученного кристалла LN с-AFM изображения не визуализируют ЗДС в диапазоне сканирования до +20 В.

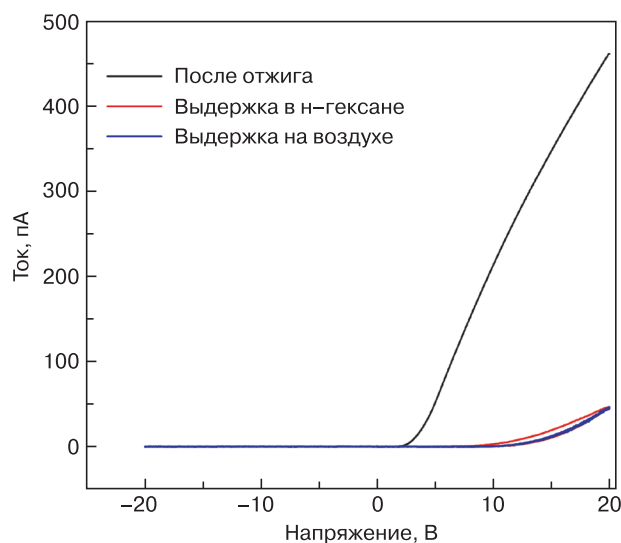


Рис. 4. Сравнение ВАХ бидоменных восстановленных кристаллов LN сразу после восстановления и после выдержки на воздухе и в н-гексане

Fig. 4. Comparison between I-V curves of reduced bidomain LN crystals as-reduced and after exposure in air and in n-hexane

Химическое восстановление кристаллов ниобата лития может быть описано следующим выражением [69]:



Свободные электроны зоны проводимости захватываются дефектом Nb_{Li} и Nb_{Nb} , каждый

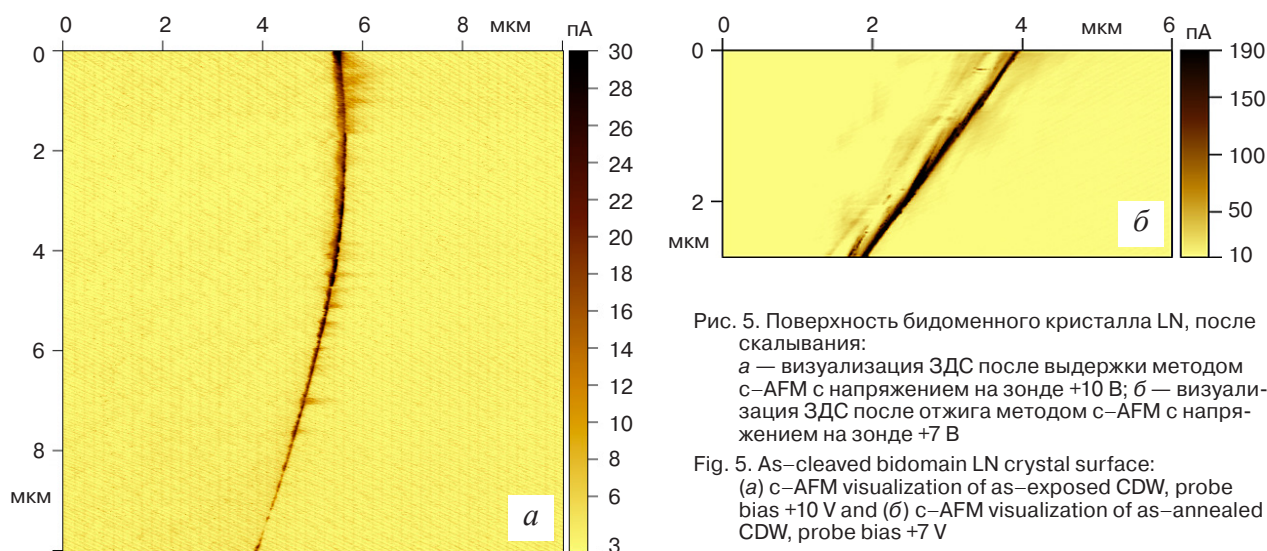


Рис. 5. Поверхность бидоменного кристалла LN, после скалывания:
а — визуализация ЗДС после выдержки методом с-AFM с напряжением на зонде +10 В; б — визуализация ЗДС после отжига методом с-AFM с напряжением на зонде +7 В

Fig. 5. As-cleaved bidomain LN crystal surface:
(a) c-AFM visualization of as-exposed CDW, probe bias +10 V and (б) c-AFM visualization of as-annealed CDW, probe bias +7 V

из которых образует полярон малого радиуса. Со временем локализованные на соседних узлах решетки (вдоль полярной оси) поляроны $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ и $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ формируют устойчивую связанную пару — биполярон малого радиуса ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$)²⁻ [59, 60, 69—71]. Предположительно условия формирования связанных биполяронов отличаются на ЗДС и в монодоменной области.

Заключение

Исследован эффект деградации значения тока, фиксируемого при измерении ВАХ при помощи АСМ. Обнаружено, что электрофизические свойства бидоменных кристаллов LN, прошедших восстановительный отжиг не стабильны во времени и значение электропроводности на порядок деградирует после длительной выдержки. Установлено, что этот эффект не связан с влиянием окружающей атмосферы на поверхность, а предположительно обусловлен перераспределением носителей заряда, экранирующих связанный заряд ЗДС.

Библиографический список

1. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Svechnikov G.S., Gopalan V., Shur V.Y. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(23): 235313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235313>
2. 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; 4(1): 1700242. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700242>
3. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*. 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>
4. 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; 7(1): 9862. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09703-2>

5. Vasudevan R.K., Wu W., Guest J.R., Baddorf A.P., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Balke N., Nagarajan V., Maksymovych P., Kalinin S.V. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(20): 2592—2616. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300085>

6. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(18): 184104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>

7. 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; 9(43): 15591—15607. <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>

8. Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P., Setter N. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO_3 . *Nature Communications*. 2013; 4(1): 1808. <https://doi.org/10.1038/ncomms2839>

9. Vul B.M., Guro G.M., Ivanchik I.I. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1973; 6(1): 29—31. <https://doi.org/10.1080/00150197308237691>

10. Кислюк А.М., Ильина Т.С., Кубасов И.В., Киселев Д.А., Темиров А.А., Турутин А.В., Малинкович М.Д., Полисан А.А., Пархоменко Ю.Н. Формирование стабильных индуцированных доменов в области заряженной междоменной границы в ниобате лития с помощью зондовой микроскопии. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2019; 22(1): 5—17. <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>

11. 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. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(18): 182902. <https://doi.org/10.1063/1.4919872>

12. Schultheiß J., Rojac T., Meier D. Unveiling alternating current electronic properties at ferroelectric domain walls. *Advanced Electronic Materials*. 2022; 8(6): 2100996. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100996>

13. Jiang A.-Q., Geng W.P., Lv P., Hong J., Jiang J., Wang C., Chai X.J., Lian J.W., Zhang Y., Huang R.,

- Zhang D.W., Scott J.F., Hwang C.S. Ferroelectric domain wall memory with embedded selector realized in LiNbO_3 single crystals integrated on Si wafers. *Nature Materials*. 2020; 19(11): 1188—1194. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0702-z>
14. Wang C., Jiang J., Chai X., Lian J., Hu X., Jiang A.Q. Energy-efficient ferroelectric domain wall memory with controlled domain switching dynamics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(40): 44998—45004. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13534>
 15. Qian Y., Zhang Z., Liu Y., Xu J., Zhang G. Graphical direct writing of macroscale domain structures with nanoscale spatial resolution in nonpolar-cut lithium niobate on insulators. *Journal of Applied Physics*. 2022; 17: 054049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.17.054049>
 16. Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive circuits for edge computing: A review. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*. 2020; 31(1): 4—23. <https://doi.org/10.1109/tnnls.2019.2899262>
 17. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., Ahmadi Z., McConville J.P.V., Sokolov A., Shield J.E., Sinitiskii A., Gregg J.M., Gruverman A. Low-voltage domain-wall LiNbO_3 memristors. *Nano Letters*. 2020; 20(8): 5873—5878. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>
 18. McConville J.P.V., Lu H., Wang B., Tan Y., Cochard C., Conroy M., Moore K., Harvey A., Bangert U., Chen L., Gruverman A., Gregg J.M. Ferroelectric domain wall memristor. *Advanced Functional Materials*. 2020; 30(28): 2000109. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000109>
 19. Jiang J., Wang C., Chai X., Zhang Q., Hou X., Meng F., Gu L., Wang J., Jiang A.Q. Surface-bound domain penetration and large wall current. *Advanced Electronic Materials*. 2021; 7(3): 2000720. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000720>
 20. Maksymovych P., Seidel J., Chu Y.H., Wu P., Badorf A.P., Chen L.-Q.Q., Kalinin S.V., Ramesh R. Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in BiFeO_3 . *Nano Letters*. 2011; 11(5): 1906—1912. <https://doi.org/10.1021/nl104363x>
 21. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., Ahmadi Z., Wang B., Conroy M., Moore K., Bangert U., Shield J.E., Chen L.Q., Gregg J.M., Gruverman A. Electrical tunability of domain wall conductivity in LiNbO_3 thin films. *Advanced Materials*. 2019; 31(48): 1902890. <https://doi.org/10.1002/adma.201902890>
 22. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 2000; 77(22): 3636—3638. <https://doi.org/10.1063/1.1329327>
 23. Ievlev A.V., Alikin D.O., Morozovska A.N., Varenyk 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; 9(1): 769—777. <https://doi.org/10.1021/nn506268g>
 24. 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; 10(42): 36211—36217. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>
 25. Ievlev A.V., Morozovska A.N., Shur V.Y., Kalinin S.V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2015; 91(21): 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>
 26. 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; 50(8): 571—616. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>
 27. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Soviet Physics, Solid State*. 1974; 16: 354.
 28. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977; 16(6): 1069—1070. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.1069>
 29. 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; 60(5): 700—705. <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>
 30. 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; 61(2): 258—262. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>
 31. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO_3 crystals. *Applied Physics Letters*. 1993; 62(23): 2902—2904. <https://doi.org/10.1063/1.109191>
 32. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1995; 172(1): 7—18. <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>
 33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO_3 plates and its applications to piezoelectric devices. In: *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*. Williamsburg, VA, USA. 17–19 November 1986. USA: IEEE; 2005:719—722. <https://doi.org/10.1109/ultsym.1986.198828>
 34. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1987; 50(20): 1413—1414. <https://doi.org/10.1063/1.97838>
 35. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO_3 . *Applied Physics Letters*. 1990; 56(16): 1535—1536. <https://doi.org/10.1063/1.103213>
 36. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., Ming N. Ben domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and quick heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1994; 65(5): 558—560. <https://doi.org/10.1063/1.112295>
 37. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., Ming N. Ben domain inversion by Li_2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1996; 153(1): 275—279. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128>
 38. Åhlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1991; 3(7): 638—639. <https://doi.org/10.1109/68.87938>
 39. 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; 43(8): 536—542. <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>

40. 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. *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1975; 31(2): 729—737. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>
41. 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; 13(1): 479—481. <https://doi.org/10.1080/00150197608236646>
42. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., Byer R.L. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers. *Journal of Crystal Growth*. 1986; 78(1): 135—143. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5)
43. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Pisarevskii Y.V., Targonskii A.V., Eliovich I.A., Kovalchuk M.V. An electromechanical X-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016; 59(5): 728—732. <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>
44. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 293(10): 48—55. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>
45. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 291(6): 68—74. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>
46. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987; 26(S2): 198. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>
47. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*. 1989; 93(1): 211—216. <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>
48. Nakamura K. Antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1992; 31(S1): 9—13. <https://doi.org/10.7567/jjaps.31s1.9>
49. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993; 32(5S): 2415—2417. <https://doi.org/10.1143/jjap.32.2415>
50. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Switzerland)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
51. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 486. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>
52. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO₃ single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2019; 66(9): 1480—1487. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2019.2908396>
53. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO₃-based composite. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2020; 67(6): 1219—1229. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2020.2967842>
54. Godau C., Kämpfe T., Thiessen A., Eng L.M., Haubmann A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2017; 11(5): 4816—4824. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01199>
55. Volk T.R., Gainutdinov R.V., Zhang H.H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO₃ films. *Applied Physics Letters*. 2017; 110(13): 1—6. <https://doi.org/10.1063/1.4978857>
56. Schröder M., Chen X., Haubmann A., Thiessen A., Poppe J., Bonnell D.A., Eng L.M. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals. *Materials Research Express*. 2014; 1(3): 035012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012>
57. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969; 30(12): 2639—2648. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7)
58. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and electrical properties in LiNbO₃. *Ferroelectrics*. 1981; 38(1): 813—816. <https://doi.org/10.1080/00150198108209546>
59. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO₃-I. Experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991; 52(1): 185—200. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7)
60. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO₃: thermal and optical excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989; 1(36): 6453—6462. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/36/013>
61. 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. *Journal of Applied Physics*. 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>
62. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO₃ by irradiation and thermal reduction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984; 17(3): 515—529. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021>
63. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., Swanson C., Fielitz P., Borchardt G., Becker K.-D. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures. *Solid State Ionics*. 2014; 262: 904—907. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025>
64. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>
65. Shportenkov 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 re-

duced lithium niobate. *Modern Electronic Materials*. 2021; 7(4): 167—175. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.4.78569>

66. 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; 5(2): 51—60. <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>

67. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., Shnyukov V.F., Naumovets A.G. The impact of annealing and evaporation of crystals on their surface composition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999; 32(1): 9—15. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/1/003>

68. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃. *Journal*

of Physics: Condensed Matter. 2009; 21(12): 123201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>

69. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1990; 51(5): 407—415. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90175-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90175-F)

70. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO₃. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(19): 3649—3658. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019>

71. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Applied Physics Reviews*. 2015; 2(4): 040606. <https://doi.org/10.1063/1.4931396>

References

1. Eliseev E.A., Morozovska A.N., Svechnikov G.S., Gopalan V., Shur V.Y. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(23): 235313. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.235313>

2. 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; 4(1): 1700242. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700242>

3. Schröder M., Haußmann A., Thiessen A., Soergel E., Woike T., Eng L.M. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals. *Advanced Functional Materials*. 2012; 22(18): 3936—3944. <https://doi.org/10.1002/adfm.201201174>

4. 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; 7(1): 9862. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09703-2>

5. Vasudevan R.K., Wu W., Guest J.R., Baddorf A.P., Morozovska A.N., Eliseev E.A., Balke N., Nagarajan V., Maksymovych P., Kalinin S.V. Domain wall conduction and polarization-mediated transport in ferroelectrics. *Advanced Functional Materials*. 2013; 23(20): 2592—2616. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300085>

6. Gureev M.Y., Tagantsev A.K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011; 83(18): 184104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.184104>

7. 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; 9(43): 15591—15607. <https://doi.org/10.1039/d1tc04170c>

8. Sluka T., Tagantsev A.K., Bednyakov P., Setter N. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃. *Nature Communications*. 2013; 4(1): 1808. <https://doi.org/10.1038/ncomms2839>

9. Vul B.M., Guro G.M., Ivanchik I.I. Encountering domains in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1973; 6(1): 29—31. <https://doi.org/10.1080/00150197308237691>

10. Kislyuk A.M., Ilina T.S., Kubasov I.V., Kiselev D.A., Temirov A.A., Turutin A.A., Malinkovich M.D., Polisan A.A., Parkhomenko Yu.N. Formation of stable induced domains at charged domain boundary in lithium niobate using scanning probe microscopy. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2019; 22(1): 5—17. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-1-5-17>

11. 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. *Applied Physics Letters*. 2015; 106(18): 182902. <https://doi.org/10.1063/1.4919872>

12. Schultheiß J., Rojac T., Meier D. Unveiling alternating current electronic properties at ferroelectric domain walls. *Advanced Electronic Materials*. 2022; 8(6): 2100996. <https://doi.org/10.1002/aelm.202100996>

13. Jiang A.-Q., Geng W.P., Lv P., Hong J., Jiang J., Wang C., Chai X.J., Lian J.W., Zhang Y., Huang R., Zhang D.W., Scott J.F., Hwang C.S. Ferroelectric domain wall memory with embedded selector realized in LiNbO₃ single crystals integrated on Si wafers. *Nature Materials*. 2020; 19(11): 1188—1194. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0702-z>

14. Wang C., Jiang J., Chai X., Lian J., Hu X., Jiang A.Q. Energy-efficient ferroelectric domain wall memory with controlled domain switching dynamics. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020; 12(40): 44998—45004. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c13534>

15. Qian Y., Zhang Z., Liu Y., Xu J., Zhang G. Graphical direct writing of macroscale domain structures with nanoscale spatial resolution in nonpolar-cut lithium niobate on insulators. *Journal of Applied Physics*. 2022; 17: 054049. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.17.054049>

16. Krestinskaya O., James A.P., Chua L.O. Neuromemristive circuits for edge computing: A review. *IEEE Transactions on Neural Networks and Learning Systems*. 2020; 31(1): 4—23. <https://doi.org/10.1109/TNNLS.2019.2899262>

17. Chaudhary P., Lu H., Lipatov A., Ahmadi Z., McConville J.P.V., Sokolov A., Shield J.E., Sinitskii A., Gregg J.M., Gruverman A. Low-voltage domain-wall LiNbO₃ memristors. *Nano Letters*. 2020; 20(8): 5873—5878. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01836>

18. McConville J.P.V., Lu H., Wang B., Tan Y., Cochard C., Conroy M., Moore K., Harvey A., Bangert U., Chen L., Gruverman A., Gregg J.M. Ferroelectric domain wall memristor. *Advanced Functional Materials*. 2020; 30(28): 2000109. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000109>

19. Jiang J., Wang C., Chai X., Zhang Q., Hou X., Meng F., Gu L., Wang J., Jiang A.Q. Surface-bound domain penetration and large wall current. *Advanced Elec-*

tronic Materials. 2021; 7(3): 2000720. <https://doi.org/10.1002/aelm.202000720>

20. Maksymovych P., Seidel J., Chu Y.H., Wu P., Bad-dorf A.P., Chen L.-Q.Q., Kalinin S.V., Ramesh R. Dynamic conductivity of ferroelectric domain walls in BiFeO₃. *Nano Letters*. 2011; 11(5): 1906—1912. <https://doi.org/10.1021/nl104363x>

21. Lu H., Tan Y., McConville J.P.V., Ahmadi Z., Wang B., Conroy M., Moore K., Bangert U., Shield J.E., Chen L.Q., Gregg J.M., Gruverman A. Electrical tunability of domain wall conductivity in LiNbO₃ thin films. *Advanced Materials*. 2019; 31(48): 1902890. <https://doi.org/10.1002/adma.201902890>

22. Shur V.Y., Rumyantsev E.L., Nikolaeva E.V., Shishkin E.I. Formation and evolution of charged domain walls in congruent lithium niobate. *Applied Physics Letters*. 2000; 77(22): 3636—3638. <https://doi.org/10.1063/1.1329327>

23. Ievlev A.V., Alikin D.O., Morozovska A.N., Varen-yuk 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; 9(1): 769—777. <https://doi.org/10.1021/nn506268g>

24. 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; 10(42): 36211—36217. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10220>

25. Ievlev A.V., Morozovska A.N., Shur V.Y., Kalinin S.V. Ferroelectric switching by the grounded scanning probe microscopy tip. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2015; 91(21): 214109. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.214109>

26. 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; 50(8): 571—616. <https://doi.org/10.1134/S1063739721080035>

27. Evlanova N.L., Rashkovich L.N. Annealing effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Soviet Physics, Solid State*. 1974; 16: 354.

28. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO₃. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1977; 16(6): 1069—1070. <https://doi.org/10.1143/jjap.16.1069>

29. 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; 60(5): 700—705. <https://doi.org/10.1134/S1063774515040136>

30. 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. Bi-domain structures formed in lithium niobate and lithium tantalate single crystals by light annealing. *Crystallography Reports*. 2016; 61(2): 258—262. <https://doi.org/10.1134/S1063774516020115>

31. Kugel V.D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals. *Applied Physics Letters*. 1993; 62(23): 2902—2904. <https://doi.org/10.1063/1.109191>

32. Rosenman G., Kugel V.D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 1995; 172(1): 7—18. <https://doi.org/10.1080/00150199508018452>

33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices. In: *IEEE 1986 Ultrasonics Symposium*. Williamsburg, VA, USA. 17—19 November 1986. USA: IEEE; 2005: 719—722. <https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1986.198828>

34. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO₃ plates by heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1987; 50(20): 1413—1414. <https://doi.org/10.1063/1.97838>

35. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO₃. *Applied Physics Letters*. 1990; 56(16): 1535—1536. <https://doi.org/10.1063/1.103213>

36. Zhu Y.Y., Zhu S.N., Hong J.F., Ming N. Ben domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and quick heat treatment. *Applied Physics Letters*. 1994; 65(5): 558—560. <https://doi.org/10.1063/1.112295>

37. Zhang Z.Y., Zhu Y.Y., Zhu S.N., Ming N. Ben domain inversion by Li₂O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO₃ and LiNbO₃. *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1996; 153(1): 275—279. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211530128>

38. Ählfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*. 1991; 3(7): 638—639. <https://doi.org/10.1109/68.87938>

39. 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; 43(8): 536—542. <https://doi.org/10.1134/S1063739714080034>

40. 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. *Physica Status Solidi A: Applied Research*. 1975; 31(2): 729—737. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210310246>

41. 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; 13(1): 479—481. <https://doi.org/10.1080/00150197608236646>

42. Luh Y.S., Feigelson R.S., Fejer M.M., Byer R.L. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers. *Journal of Crystal Growth*. 1986; 78(1): 135—143. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90510-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90510-5)

43. Blagov A.E., Bykov A.S., Kubasov I.V., Malinkovich M.D., Pisarevskii Y.V., Targonskii A.V., Eliovich I.A., Kovalchuk M.V. An electromechanical X-ray optical element based on a hysteresis-free monolithic bimorph crystal. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016; 59(5): 728—732. <https://doi.org/10.1134/S0020441216050043>

44. Marchenkov N., Kulikov A., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Seregin A., Blagov A., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Resonant mode. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 293(10): 48—55. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.04.028>

45. Kulikov A., Blagov A., Marchenkov N., Targonsky A., Eliovich Y., Pisarevsky Y., Kovalchuk M. LiNbO₃-based bimorph piezoactuator for fast X-ray experiments: Static and quasistatic modes. *Sensors and Actuators A: Physical*. 2019; 291(6): 68—74. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.03.041>

46. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending Vibrator consisting of a LiNbO_3 plate with a ferroelectric inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1987; 26(S2): 198. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.26S2.198>
47. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO_3 plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*. 1989; 93(1): 211—216. <https://doi.org/10.1080/00150198908017348>
48. Nakamura K. Antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1992; 31(S1): 9—13. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.31S1.9>
49. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO_3 plates with an inversion layer. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1993; 32(5S): 2415—2417. <https://doi.org/10.1143/JJAP.32.2415>
50. Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Turutin A.V., Bykov A.S., Kiselev D.A., Temirov A., Zhukov R.N., Sobolev N.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N. Low-frequency vibration sensor with a sub-nm sensitivity using a bidomain lithium niobate crystal. *Sensors (Switzerland)*. 2019; 19(3): 614. <https://doi.org/10.3390/s19030614>
51. Turutin A.V., Vidal J.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Kholkin A.L., Sobolev N.A. Highly sensitive magnetic field sensor based on a metglas/bidomain lithium niobate composite shaped in form of a tuning fork. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019; 486. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.061>
52. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Parkhomov O.V., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO_3 single crystals. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2019; 66(9): 1480—1487. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2019.2908396>
53. Vidal J.V., Turutin A.V., Kubasov I.V., Kislyuk A.M., Kiselev D.A., Malinkovich M.D., Parkhomenko Y.N., Kobeleva S.P., Sobolev N.A., Kholkin A.L. Dual vibration and magnetic energy harvesting with bidomain LiNbO_3 -based composite. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. 2020; 67(6): 1219—1229. <https://doi.org/10.1109/tuffc.2020.2967842>
54. Godau C., Kämpfe T., Thiessen A., Eng L.M., Haubmann A. Enhancing the domain wall conductivity in lithium niobate single crystals. *ACS Nano*. 2017; 11(5): 4816—4824. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01199>
55. Volk T.R., Gainutdinov R.V., Zhang H.H. Domain-wall conduction in AFM-written domain patterns in ion-sliced LiNbO_3 films. *Applied Physics Letters*. 2017; 110(13): 1—6. <https://doi.org/10.1063/1.4978857>
56. Schröder M., Chen X., Haubmann A., Thiessen A., Poppe J., Bonnell D.A., Eng L.M. Nanoscale and macroscopic electrical ac transport along conductive domain walls in lithium niobate single crystals. *Materials Research Express* 2014; 1(3): 035012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035012>
57. Jorgensen P.J., Bartlett R.W. High temperature transport processes in lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1969; 30(12): 2639—2648. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90037-7)
58. Limb Y., Cheng K.W., Smyth D.M. Composition and electrical properties in LiNbO_3 . *Ferroelectrics*. 1981; 38(1): 813—816. <https://doi.org/10.1080/00150198108209546>
59. Schirmer O.F., Thiemann O., Wöhlecke M. Defects in LiNbO_3 —I. Experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1991; 52(1): 185—200. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(91\)90064-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(91)90064-7)
60. Garcia-Cabanes A., Dieguez E., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Contributing bands to the optical absorption of reduced LiNbO_3 : thermal and optical excitation. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1989; 1(36): 6453—6462. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/36/013>
61. 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. *Journal of Applied Physics*. 1999; 85(7): 3766—3769. <https://doi.org/10.1063/1.369775>
62. Arizmendi L., Cabrera J.M., Agullo-Lopez F. Defects induced in pure and doped LiNbO_3 by irradiation and thermal reduction. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984; 17(3): 515—529. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/3/021>
63. Shi J., Fritze H., Weidenfelder A., Swanson C., Fielitz P., Borchardt G., Becker K.-D. Optical absorption of electronic defects and chemical diffusion in vapor transport equilibrated lithium niobate at high temperatures. *Solid State Ionics*. 2014; 262: 904—907. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.11.025>
64. Esin A.A., Akhmatkhanov A.R., Shur V.Y. The electronic conductivity in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family. *Ferroelectrics*. 2016; 496(1): 102—109. <https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157438>
65. Shportenkov 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; 7(4): 167—175. <https://doi.org/10.3897/j.moem.7.4.78569>
66. 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; 5(2): 51—60. <https://doi.org/10.3897/j.moem.5.2.51314>
67. Lushkin A.Y., Nazarenko V.B., Pilipchak K.N., Shnyukov V.F., Naumovets A.G. The impact of annealing and evaporation of crystals on their surface composition. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1999; 32(1): 9—15. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/32/1/003>
68. Schirmer O.F., Imlau M., Merschjann C., Schoke B. Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 . *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009; 21(12): 123201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/12/123201>
69. Dutt D.A., Feigl F.J., DeLeo G.G. Optical absorption and electron paramagnetic resonance studies of chemically reduced congruent lithium niobate. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1990; 51(5): 407—415. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90175-F](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90175-F)
70. Jhans H., Honig J.M., Rao C.N.R. Optical properties of reduced LiNbO_3 . *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1986; 19(19): 3649—3658. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/19/19/019>
71. Imlau M., Badorreck H., Merschjann C. Optical nonlinearities of small polarons in lithium niobate. *Applied Physics Reviews*. 2015; 2(4): 040606. <https://doi.org/10.1063/1.4931396>

Информация об авторах / Information about the authors

Кислюк Александр Михайлович — научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Ильина Татьяна Сергеевна — студент магистратуры; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1641-1731>; e-mail: iltany94@mail.ru

Кубасов Илья Викторович — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Киселев Дмитрий Александрович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Темиров Александр Анатольевич — ассистент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Турутин Андрей Владимирович — канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Шпортенко Андрей Сергеевич — младший научный сотрудник; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>; e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru

Малинкович Михаил Давыдович — канд. физ.-мат. наук, доцент; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Пархоменко Юрий Николаевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, научный консультант; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Россия; научный консультант; АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Электродная ул., д. 2, Москва, 111524, Россия; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

Alexander M. Kislyuk — 1st Category Engineer, Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7185-8715>; e-mail: akislyuk94@gmail.com

Tatiana S. Ilina — Master's Student, National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1641-1731>; e-mail: iltany94@mail.ru

Ilya V. Kubasov — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6569-466X>; e-mail: kubasov.ilya@gmail.com

Dmitry A. Kiselev — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1047-3007>; e-mail: dm.kiselev@gmail.com

Alexander A. Temirov — Assistant; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9965-1046>; e-mail: temirov.alex@yandex.ru

Andrey V. Turutin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1090-3441>; e-mail: aturutin92@gmail.com

Andrey S. Shportenko — Junior Researcher; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7658-2620>; e-mail: Andrei.shportenko@yandex.ru

Mikhail D. Malinkovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9531-6072>; e-mail: malinkovich@yandex.ru

Yuri N. Parkhomenko — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Scientific Consultant, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russia; Scientific Consultant; Federal State Research and Development Institute of Rare Metal Industry (Giredmet JSC), 2 Elektrodная Str., Moscow 111524, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1970-9867>; e-mail: parkh@rambler.ru

*Поступила в редакцию 01.10.2021; поступила после доработки 01.11.2021; принята к публикации 23.12.2021
Received 1 October 2022; Revised 1 November 2021; Accepted 23 December 2021*