

УДК 621.315.61

Бидоменные сегнетоэлектрические кристаллы: свойства и перспективы применения

© 2020 г. И. В. Кубасов^{1,§}, А. М. Кислюк¹, А. В. Турутин¹,
М. Д. Малинкович¹, Ю. Н. Пархоменко^{1,2}

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

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

Аннотация. Ниобат лития (LiNbO_3) и танталат лития (LiTaO_3) относятся к важнейшим и наиболее широко применяемым материалам когерентной и нелинейной оптики, а также акустики. Высокие требования, предъявляемые к однородности и воспроизводимости характеристик, стали основой для создания промышленной технологии выпуска высококачественных кристаллов, освоенной многими предприятиями мира. Однако использование LiNbO_3 и LiTaO_3 не ограничивается перечисленными выше областями техники благодаря выраженным пьезо- и сегнетоэлектрическим свойствам. Одним из перспективных направлений использования кристаллов является создание на их основе электромеханических преобразователей для прецизионных сенсоров и актюаторов. При этом высокая термическая стабильность пьезоэлектрических и механических свойств, отсутствие гистерезиса и крипа позволяют создавать электромеханические преобразователи, способные работать в широком диапазоне температур, недостижимом для обычно используемых для этих целей сегнетокерамических материалов. Главным преимуществом LiNbO_3 и LiTaO_3 перед другими монокристаллическими пьезоэлектриками является возможность направленного воздействия на характеристики устройств путем управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов. Одним из наиболее ярких примеров использования доменной инженерии для создания электромеханических преобразователей на основе кристаллов является формирование в них так называемой бидоменной структуры — двух доменов макроскопического размера, расположенных в одной кристаллической пластине, имеющих встречно направленные векторы спонтанной поляризации и разделенных заряженной доменной стенкой. Высокие коэрцитивные поля переключения делают инверсные домены стабильными вплоть до температуры Кюри (порядка 1140 °C у LiNbO_3 и 600 °C у LiTaO_3). В обзоре рассмотрены основные достижения в области формирования бидоменной структуры и приповерхностных инверсных доменов в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3 . Представлены методы визуализации доменной структуры в кристаллах и неразрушающие методы контроля положения междоменной границы. Проведен сравнительный анализ методов формирования инверсных доменов в кристаллах, обсуждены закономерности и технологические приемы управления доменной структурой. Приведены основные физические модели, предложенные в литературе для объяснения эффекта образования инверсных доменов, рассмотрены их сильные и слабые стороны. Кратко перечислены способы выбора кристаллографического среза для создания устройств, в которых используются бидоменные кристаллы. Приведены примеры реализации устройств на основе бидоменных кристаллов: актюаторов, сенсоров, акустических преобразователей, систем сбора бросовой энергии.

Ключевые слова: ниобат лития, танталат лития, бидоменный кристалл, диффузионный отжиг, кристаллографический срез, актюаторы, сенсоры, магнетоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, одноосный сегнетоэлектрик, инверсный домен

Кубасов Илья Викторович^{1,§} — ассистент, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: ilya.kubasov@misis.ru; Кислюк Александр Михайлович¹ — инженер 1-й категории, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: akislyuk94@gmail.com; Турутин Андрей Владимирович¹ — инженер 1-й категории, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: aturutin92@gmail.com; Малинкович Михаил Давыдович¹ — канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра Материаловедения полупроводников и диэлектриков, e-mail: malinkovich@yandex.ru; Пархоменко Юрий Николаевич^{1,2} — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой Материаловедения полупроводников и диэлектриков (1), e-mail: parkh@rambler.ru

§ Автор для переписки

Введение

Ниобат лития (LiNbO_3 , **LN**) и танталат лития (LiTaO_3 , **LT**) относятся к наиболее широко применяемым в оптике и акустике оксидным кристаллам. Уникальное сочетание высоких значений нелинейнооптических и пьезоэлектрических коэффициентов, оптической прозрачности в широком диапазоне длин волн, а также возможности направленной модификации сегнетоэлектрической доменной структуры определили важное место LN и LT в науке и технике [1, 2]. Ключевыми областями применения LN и LT являются электро- и акустооптика [3—5], голография [6, 7], генерация кратных гармоник лазерного излучения [8, 9], интегральная оптика [10, 11].

В последние годы, однако, вырос интерес к применению LN и LT в механоэлектрических преобразователях. Монокристалличность в сочетании с высокими пьезоэлектрическими коэффициентами и температурной стабильностью позволяют осуществлять контролируемые механические перемещения или измерять малые деформации с очень высокой точностью и воспроизводимостью результата.

В настоящее время ведется поиск новых материалов для механоэлектрических пьезоэлектрических преобразователей. Он обусловлен тем, что широко используемые для этих целей материалы на основе перовскитных оксидных сегнетокерамик (например, титаната-цирконата свинца $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, **PZT**) с высокими значениями пьезоэлектрических модулей, обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение в высокоточных сенсорах и актюаторах. Всем перовскитным сегнетокерамикам присущи значительный электромеханический гистерезис (до 20%), ползучесть (так называемый крип), а также эффект старения [12—17]. В большинстве своем эти материалы демонстрируют существенную зависимость пьезоэлектрических свойств от температуры и невысокую точку Кюри

и, как следствие, узкий температурный интервал применимости в составе приборов [4]. Монокристаллические пьезоэлектрики, в отличие от сегнетокерамик, не имеют перечисленных выше недостатков, однако, до недавнего времени они практически не рассматривались для применения в механоэлектрических преобразователях из-за низких (иногда на порядки меньших по сравнению с PZT) значений пьезоэлектрических модулей.

Возможность управления сегнетоэлектрической доменной структурой кристаллов LN и LT позволяет обойти это ограничение и повысить коэффициент преобразования электрического поля в механическое перемещение за счет формирования в монокристаллической пластине так называемой бидоменной структуры — двух монодоменных областей одинакового объема, векторы спонтанной поляризации в которых направлены противоположно друг другу и перпендикулярны междоменной границе (рис. 1). При приложении электрического поля к бидоменному кристаллу (**БК**) за счет обратного пьезоэлектрического эффекта один из доменов удлиняется, а другой, инвертированный относительно первого, укорачивается, что приводит к изгибу кристаллической пластины в целом. Таким образом, БК работает аналогично биморфному актюатору, имеющему последовательное (встречнополяризованное) соединение пьезоэлектрических пластин. Обратное также справедливо: изгиб БК приводит к индуцированию зарядов на поверхности вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта. Поверхностные заряды могут быть зарегистрированы путем измерения тока, протекающего через внешнюю цепь при замыкании граней, или электрической разности потенциалов между гранями кристалла. Возможность формирования бидоменной структуры не является уникальной для LN и LT (например, диффузия рубидия или бария позволяет формировать инверсные домены в титанилфосфате калия — **КТР** [18]).

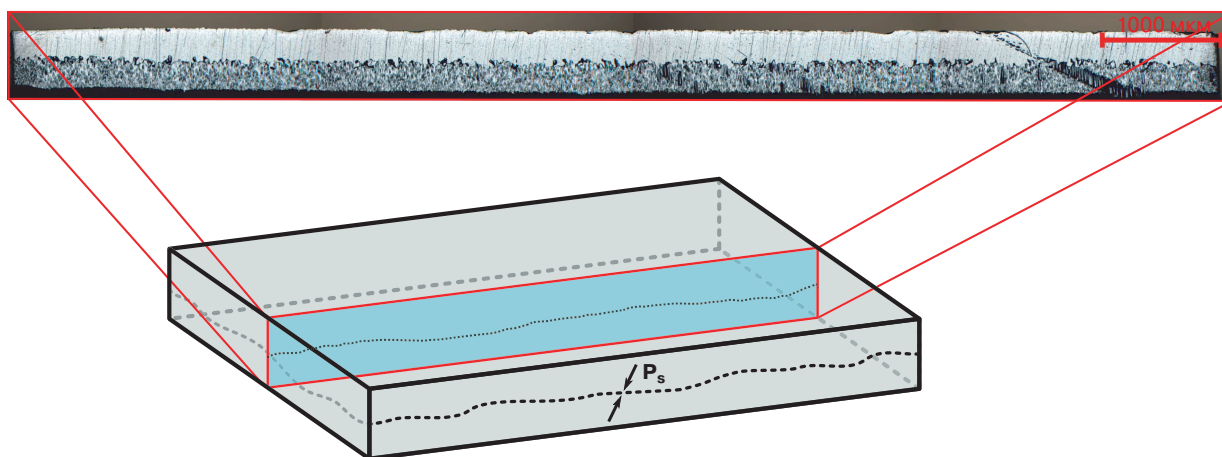


Рис. 1. Схематическое изображение бидоменной структуры
Изображение шлифа взято из работы [19] в соответствии с лицензией CC BY 4.0

Fig. 1. The schematic representation of a bidomain structure (The micrograph of the angle lap is reproduced from [19] according to CC BY 4.0 license)

Однако именно эти два материала вызывают наибольший интерес в связи с сочетанием высоких механоэлектрических свойств и температурной стабильности. Несмотря на то, что бидоменная структура не является термодинамически равновесной при нормальных условиях из-за наличия заряженной доменной стенки большой площади, высокие поля переключения доменов и внутреннее экранирование электрического поля заряженной доменной стенки делают БК метастабильными вплоть до температуры Кюри [19].

Одним из важнейших достоинств кристаллов LN и LT по сравнению со свинецсодержащими сегнетоэлектриками и пьезокерамиками является слабая и линейная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов от температуры. Так, пьезоэлектрический модуль d_{15} изменяется у LN в диапазоне от 50 до 470 К от 63 до 71 пКл/Н ($\approx 11\%$); изменение остальных коэффициентов также незначительно. В режиме механического резонанса устройства на основе LN могут применяться при температурах выше 550 °С, причем ограничения, накладываемые увеличением электропроводности при таких температурах, могут быть преодолены за счет использования резонансной частоты прибора, превышающей время релаксации зарядов [20].

Способность кристаллов LN и LT, в объеме которых сформирована сегнетоэлектрическая бидоменная структура, с высокой эффективностью осуществлять преобразование электрической разности потенциалов в механическое перемещение и наоборот при отсутствии механоэлектрического гистерезиса и нелинейностей может использоваться для создания высокоточных сенсоров и актуаторов [21]. Ранние краткие обзоры по этой тематике [18, 22—24] охватывали в основном достижения конкретных научных групп и достаточно скудно описывали возможности применения БК.

Целью работы является обобщение современных результатов и перспектив в области исследования и применения БК. Обзор посвящен основным достижениям в этом направлении:

- кратко обсуждены структура и свойства кристаллов LN и LT, определяющие возможность формирования в них бидоменной структуры;
- проведен анализ механоэлектрических свойств пьезоэлектрических биморфов и параметров материала, необходимых для создания эффективных биморфов на основе БК;
- рассмотрены прототипы приборов на основе БК, изготовленные и испытанные на текущий момент, а также перспективы дальнейшего развития направления по применению кристаллов с бидоменной структурой в приборах и устройствах.

В связи с тем, что LN и LT являются смешанными оксидами с широкой областью гомогенности, многие свойства кристаллов сильно зависят от со-

става. Ниже обсуждаются наиболее доступные кристаллы конгруэнтного состава, если специально не оговорено иное.

Структура кристаллов LiNbO_3 и LiTaO_3 и способы определения направления спонтанной поляризации

Кристаллические решетки LN и LT изоморфны друг другу, при комнатной температуре (ниже точки Кюри) имеют структуру псевдоильменита, относятся к пространственной группе симметрии $R\bar{3}c$ [1, 25, 26]. Кристаллохимическая структура LN и LT представлена чередованием эквидистантно расположенных вдоль оптической оси слоев атомов кислорода, образующих искаженную гексагональную упаковку, близкую к плотнейшей. Октаэдрические пустоты кислородной упаковки на $1/3$ заселены атомами Li, на $1/3$ атомами переходного металла (Nb или Ta) и на $1/3$ остаются свободными. В направлении, совпадающем с вектором спонтанной поляризации кристалла \mathbf{P}_s , слои атомов в кислородных октаэдрах чередуются следующим образом [26]:

$$\dots, \{\text{Nb (Ta), } \square, \text{Li}\}, \{\text{Nb (Ta), } \square, \text{Li}\}, \dots,$$

где символом « \square » обозначен пустой октаэдр (рис. 2, а).

Переход в параэлектрическую фазу LN (LT) сопровождается фазовым переходом второго рода типа «порядок–беспорядок» [27, 28]. Атомы ниобия (тантала) занимают положения в центрах кислородных октаэдров, а атомы лития приобретают способность свободно перемещаться между двумя соседними октаэдрическими пустотами, что в среднем можно рассматривать, как расположение Li в плоскости кислородного слоя, разделяющего эти пустоты. Это приводит к исчезновению спонтанной поляризации и появлению в структуре центра симметрии (пространственная группа симметрии кристалла выше температуры Кюри $R\bar{3}c$) (рис. 2, б).

Кристаллы, относящиеся к тригональной сингонии, могут быть описаны в представлении как ромбоэдрической элементарной ячейки, так и гексагональной ячейки. Поэтому в литературе можно встретить определенную неоднозначность при описании тех или иных свойств LN и LT [29]. Сложность добавляет также тот факт, что для описания тензорных свойств используется третья система координат — прямоугольная декартова, содержащая 12 формульных единиц и не совпадающая с названными выше.

С целью избежать неоднозначности в настоящей работе используется прямоугольная декартова система координат, в которой оси x , y и z выбраны следующим образом:

- ось z направлена вдоль оптической оси кристалла (направление $[0001]$ по Бравэ в гексаго-

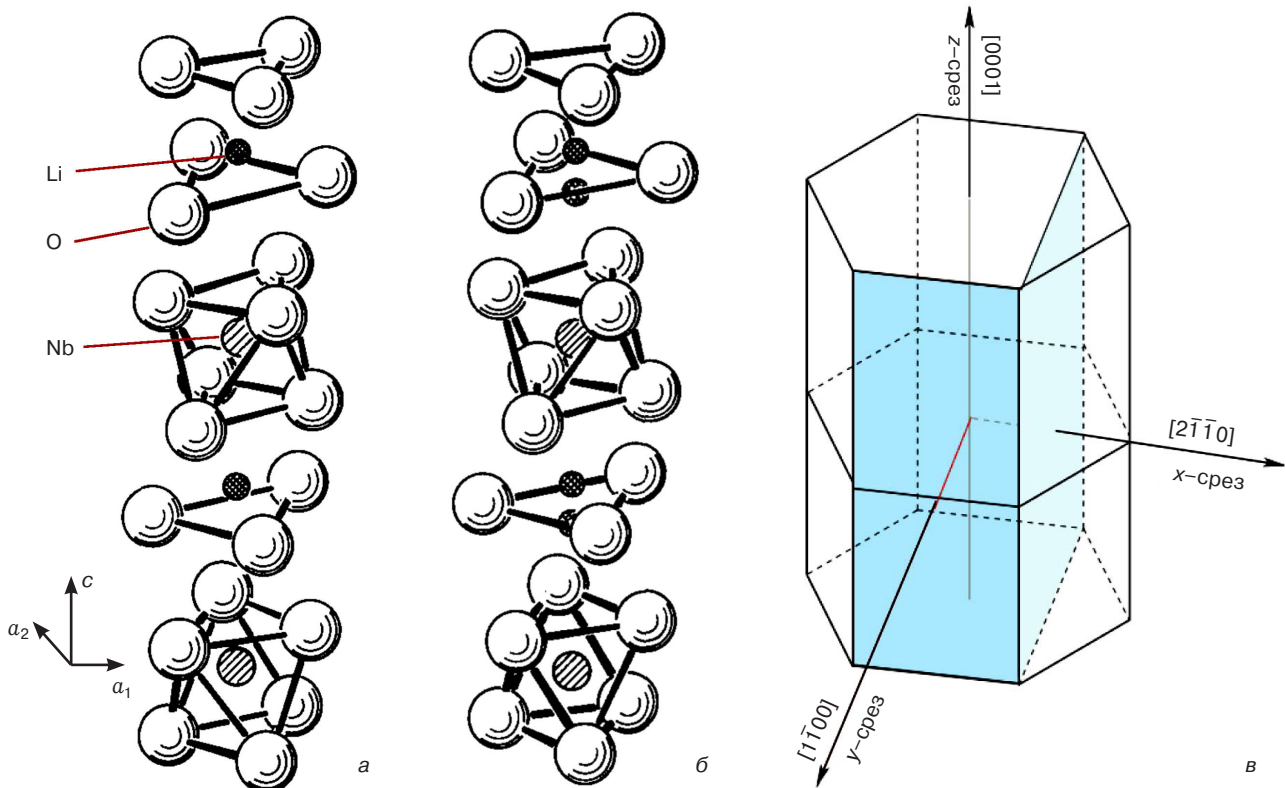


Рис. 2. Схематическое изображение структуры LN и LT в сегнетоэлектрической (а) и параэлектрической (б) фазах и определение осей, используемых для описания кристаллофизических свойств (в).

Изображения (а, б) скопированы из работы [31] с разрешения Elsevier © 1973. Изображение (в) скопировано из работы [29] с разрешения American Physical Society © 2010

Fig. 2. The schematic representation of the structure of LN and LT in the ferroelectric (a) and paraelectric (b) phases [31] and determination of the axes used to describe the crystallophysical properties (v) [29] (The images (a) and (b) are reprinted from [31] with permission from Elsevier © 1973; the image (v) is reprinted from [29] with permission from American Physical Society © 2010)

нальном представлении и $[111]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении), положительное направление оси совпадает с направлением вектора спонтанной поляризации кристалла;

- ось x совпадает с направлением $[2\bar{1}\bar{1}0]$ по Бравэ в гексагональном представлении и $[1\bar{1}0]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении;

- ось y совпадает с направлением $[1\bar{1}00]$ по Бравэ в гексагональном представлении и $[\bar{2}1\bar{2}]$ по Миллеру в ромбоэдрическом представлении.

При рассмотрении анизотропных физических свойств кристаллов, описываемых тензорными величинами, используется та же система координат. В этом случае все оси обозначаются x_i , причем оси x соответствует индекс «1», оси y — индекс «2», оси z — индекс «3» во всех кристаллофизических уравнениях. Такой выбор осей соответствует стандарту IEEE 176–1987 [30]¹ и позволяет однозначно определить кристаллографические срезы x , y и z (рис. 2, в).

Остальные широко используемые кристаллографические срезы LN и LT в подавляющем большинстве случаев образуются поворотом введенной

системы координат вокруг оси x против часовой стрелки на угол α и обозначаются $y + \alpha$, а индексы Бравэ плоскости, соответствующей срезу, могут

быть вычислены, как $\begin{pmatrix} 01\bar{1} & -2c_{\text{hex}} \text{tg}(\alpha) \\ & \sqrt{3}a_{\text{hex}} \end{pmatrix}$, где a_{hex}

и c_{hex} — параметры ячейки в гексагональном представлении. Так, например, широко используемый срез $y + 128^\circ$ ниобата лития близок к кристаллографической плоскости с индексами $(01\bar{1}4)$. При этом z -срезу кристалла в данной терминологии должен соответствовать $y + 90^\circ$ -срез (такое наименование z -среза, однако, не используется на практике по очевидным причинам) [31].

Для описания методов формирования бидоменной сегнетоэлектрической структуры в кристаллах LN и LT также необходимо ввести понятия «положительной» и «отрицательной» граней (положительного и отрицательного доменов в случае не монодоменного кристалла). Условимся в настоящей работе называть положительной ту грань кристалла, для которой направление проекции вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s на нормаль к этой грани совпадает с направлением самой нормали; отрицательной будем считать грань, для которой эти направления антипараллельны.

¹ Стандарт IEEE 176–1987 [30] устанавливает, что у кристаллов симметрии $3m$ оси должны выбираться таким образом, чтобы пьезоэлектрические модули d_{33} и d_{22} были положительными, а оси x , y и z образовывали правостороннюю прямоугольную декартову систему координат.

Существует несколько способов экспериментально отличить друг от друга положительную и отрицательную грани.

1. Деформация сжатия вдоль оси Z приводит к смещению катионов в направлении их позиций в центросимметричной фазе и уменьшению дипольного момента кристалла. Как следствие, при таком воздействии положительная грань заряжается отрицательно [3]. На практике деформация сжатия с одновременным определением знака поверхностного заряда может быть осуществлена при помощи легкого удара по исследуемой грани щупом осциллографа. В этом случае знак первой полуволны (соответствующей сжатию кристалла) на дисплее прибора будет совпадать со знаком заряда, индуцированного на поверхности кристалла, и противоположен знаку исследуемой грани. Аналогичным образом может быть использован специально сконструированный прибор для определения знака поверхностного заряда при деформации кристалла — пьезотестер.

В БК противоположные поверхности кристаллической пластины имеют одинаковый знак и демонстрируют одинаковый пьезоэлектрический отклик при деформации, если один из доменов не является приповерхностным, т. е. глубина залегания междоменной границы не слишком мала. В противном случае, когда инверсный домен сформирован в тонкой приповерхностной области, положение междоменной границы можно оценить по частотным зависимостям импеданса кристалла по методике, предложенной в работах [32, 33].

Суть метода анализа частотных зависимостей импеданса заключается в следующем: при возбуждении переменным электрическим сигналом толщинных колебаний в монодоменной пластине на импедансных спектрах отсутствуют обертоны четных порядков, тогда как при наличии второго домена четные обертоны могут возбуждаться (рис. 3, а). Если граница отстоит на расстоянии Δ от одной из граней кристалла толщиной t (для расчета используют меньшее из расстояний), то коэффициент k_n электромеханической связи (**КЭМС**) n -й четной гармоники толщинного колебания зависит от толщины Δ меньшего из доменов как

$$k_n(\Delta, k_t) = \sqrt{\frac{f_{a,n}^2 - f_{r,n}^2}{f_{a,n}^2}} = \frac{\sqrt{2}k_t}{n\pi} \left[1 + \cos n\pi - 2\cos\left(n\pi \frac{\Delta}{t}\right) \right], \quad n \in Z, \quad (1)$$

где k_t — КЭМС на основной гармонике толщинного колебания монодоменного кристалла, аналогичного по геометрии изучаемому; $f_{r,n}$, $f_{a,n}$ — частоты резонанса и антирезонанса n -го обертона. Значение левой части уравнения (1) может быть определено из частотной зависимости импеданса БК в области n -го обертона. Для расчета правой части уравнения (1)

необходима информация о значении КЭМС монодоменного кристалла на основной гармонике, которую можно получить прямым измерением импеданса эталонного образца с геометрией, аналогичной геометрии исследуемого БК. Для снижения ошибки определения величины Δ может быть использован регрессионный анализ по результатам измерений на нескольких четных обертонах.

2. Нагрев кристалла также ведет к уменьшению дипольного момента кристалла (единственный пьезоэлектрический коэффициент $p_3 < 0$ в кристаллах LN и LT) и, как следствие, к возникновению на положительной грани отрицательного заряда вследствие пьезоэлектрического эффекта. На практике знак поверхности может быть определен по направлению тока, протекающего при нагреве кристалла через чувствительный электрометр или амперметр при накоротко замкнутых полярных гранях [34].

Измерение величины пьезоэлектрического тока, протекающего через кристалл при изменении его температуры, может быть использовано в качестве неразрушающего метода определения глубины залегания междоменной границы в БК благодаря тому, что пьезоэлектрические токи встречнополяризованных доменов вычитаются. Эффективный ток через внешнюю цепь при линейном изменении температуры со скоростью α может быть найден по формуле:

$$I_p(\Delta) = \alpha\gamma S \left(1 - \frac{2\Delta}{t}\right), \quad (2)$$

где γ — эффективный пьезоэлектрический коэффициент в направлении, перпендикулярном к плоскости БК; S — площадь электродов [35]. В случае идеального БК (домены имеют равный объем) пьезоэлектрический ток уменьшается до нуля (рис. 3, б). Формула (2) не учитывает конечную проводимость образца, и поэтому не может быть использована, например, для кристаллов LN и LT, прошедших термообработку в восстановительной среде. Более точное уравнение, позволяющее учесть конечную проводимость образцов, получено и приведено в работе [36].

Главным недостатком пьезоэлектрического метода оценки глубины залегания междоменной границы в БК является невозможность отличить регулярную доменную структуру от хаотической. Так, полностью полидоменный кристалл или БК с широкой полидоменной областью, в которых суммарные объемы доменов одной и другой поляризации равны, также будут давать при изменении температуры пьезоэлектрический ток, близкий к нулю. Это приведет к ложному выводу о положении междоменной границы на равном расстоянии от граней пластины.

Рассмотренные выше методы являются прямыми и просты в реализации. Однако они позволяют определять только макроскопическую поляризацию кристаллов, тогда как для исследователя зачастую

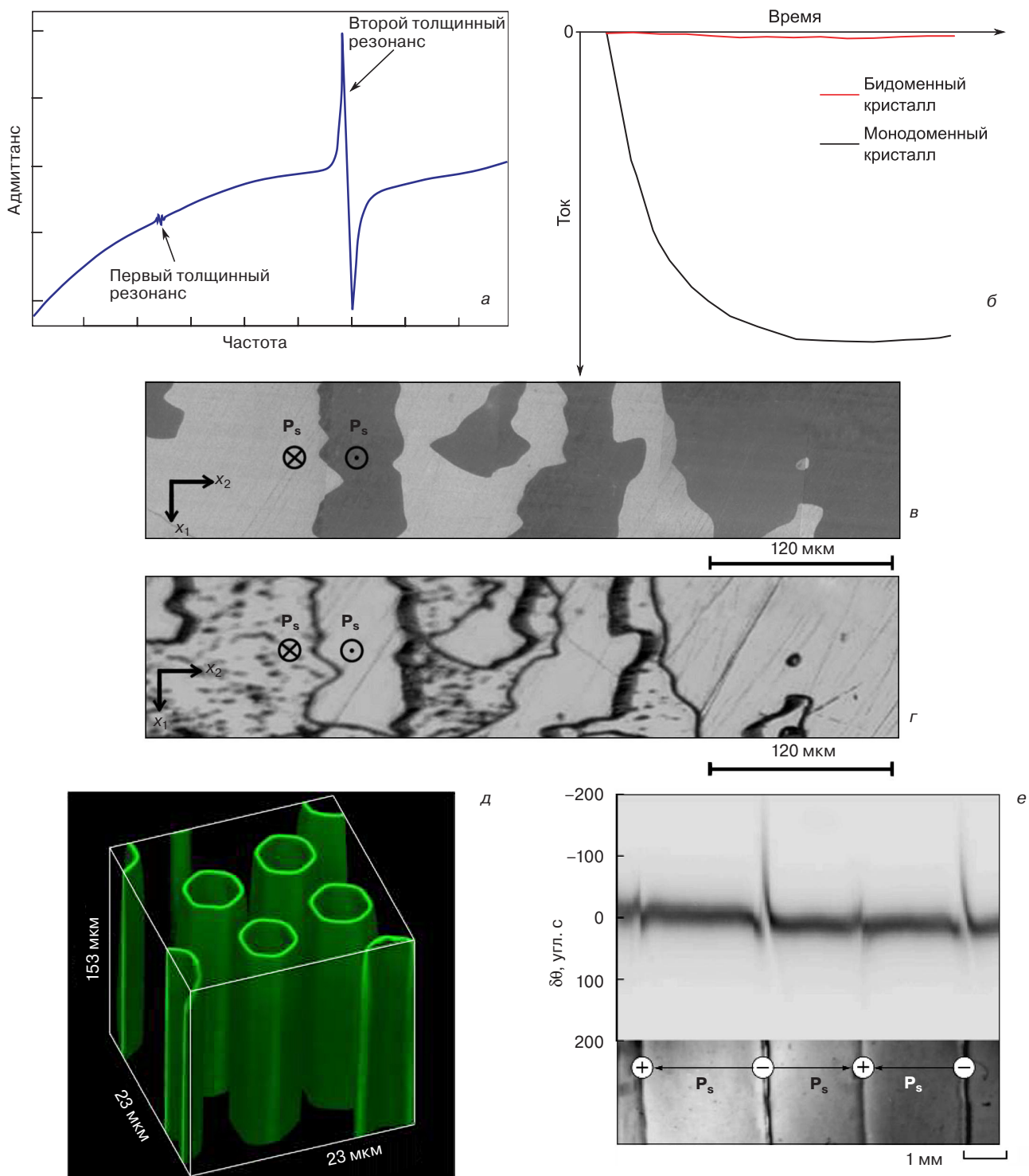


Рис. 3. Примеры методов контроля положения доменной стенки в LN и LT (а, б), взаимное соответствие картин пьезоэлектрического отклика (в) и селективного травления (г), визуализация доменных стенок типа «голова–к–хвосту» с помощью генерации второй гармоники по механизму Вавилова–Черенкова (д) и рентгеновская топограмма кристалла с заряженными доменными стенками:

а — импедансный спектр бидоменного кристалла (схематическое изображение на основе данных работы [33]); б — зависимость пьезоэлектрического тока от времени при нагреве для моно- и бидоменного кристаллов (адаптировано из работы [35] с разрешения Taylor & Francis Group © 1993); в, г — адаптировано из работы [46] с разрешения Springer Nature © 2015; д — скопировано из работы [59] с разрешения OSA Publishing © 2010; е — рентгеновская топограмма кристалла с заряженными доменными стенками (адаптировано из работы [62] с разрешения Springer Nature © 2009)

Fig. 3. Examples of methods for the inspection of the domain wall position in LN and LT:

(a) the impedance spectrum of a bidomain crystal (the schematic representation according to [33]); (b) pyroelectric current versus time generated by single domain and bidomain crystals (adapted from [46] with permission from Taylor & Francis Group © 1993); (v, r) mutual compliance between the piezoelectric response (v) and selective etching (r) (adapted from [46] with permission from Springer Nature © 2015); (d) visualization of “head-to-tail” domain walls by Čerenkov-type second harmonic generation laser scanning microscopy (reprinted from [59] with permission from OSA Publishing © 2010); (e) x-ray topograph of the crystal with charged domain walls (adapted from [62] with permission from Springer Nature © 2009)

более важен контроль строения сегнетоэлектрических доменов и междоменной границы на микро- и наноразмерном уровнях. Существует широкий набор методов, позволяющих визуализировать домены в кристаллах LN и LT. Однако для технологии БК наиболее важны селективное травление и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика.

Среди химических травителей кристаллов LN и LT селективное действие на доменную структуру наиболее ярко выражено у плавиковой кислоты, которую для снижения активности часто разбавляют азотной кислотой, обычно в пропорции $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 2$ (об.), следуя пионерской работе [37]. Травление области выхода отрицательного домена на полярную z -грань происходит более активно, чем области выхода положительного домена (рис. 3, в). После травления на поверхности кристалла можно наблюдать многочисленные треугольные холмы, по форме которых можно также определить латеральные направления осей x и y [38]. Скоростью травления можно управлять, изменяя величину разбавления раствора и его температуру [35, 39]. При экспресс-подготовке образцов для оптической микроскопии травление часто проводят в кипящем травителе. Для повышения воспроизводимости результатов при исследовании доменов малых размеров или тонких приповерхностных слоев с инвертированным вектором спонтанной поляризации может применяться травление при комнатной температуре в течение длительного времени [40]. Селективное действие плавиковой кислоты проявляется на всех полярных направлениях кристаллов LN и LT, что позволяет выявлять домены не только на гранях с ненулевой проекцией оптической оси на нормаль. В частности, травление позволяет выявлять домены в БК z -среза на поперечных срезах (шлифах), приготовленных перпендикулярно к направлениям $+y$ ($1\bar{1}00$) и $-y$ ($\bar{1}100$) (последнее травится быстрее) [41]. Следует также отметить, что травление LT по сравнению с LN происходит гораздо менее активно, и, следовательно, качественная визуализация доменной структуры зачастую требует более длительных выдержек в травителе с использованием подогрева.

Благодаря простоте реализации селективное травление используется для экспресс-контроля доменной структуры монокристаллов в подавляющем большинстве случаев, хотя метод и является разрушающим. Детальное исследование процесса химического травления граней ниобата лития проведено в работах [39, 42].

Селективное травление используется в основном для выявления доменов размером не менее 1 мкм, в то время как разрешение силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (*piezoresponse force microscopy*, **PFM**) позволяет исследовать особенности доменной структуры вплоть до субнано-

метровых размеров. Метод PFM впервые был предложен в 1992 г. [43] для визуализации сегнетоэлектрических доменов, поляризованных кантилевером зондового микроскопа в полимерной пленке. В наши дни PFM является одной из основных мод (методик) атомно-силовой микроскопии, используемых для изучения сегнетоэлектриков, и включается в качестве опции во многие коммерчески доступные зондовые микроскопы. При исследовании доменной структуры в режиме PFM кантилевер находится в контакте с поверхностью. Прикладываемый к зонду периодический электрический сигнал вызывает локальные механические колебания поверхности образца под действием обратного пьезоэлектрического эффекта, передающиеся на кантилевер. Анализ перемещений кантилевера позволяет различать домены с различной поляризацией, а также, используя информацию о кристаллографической ориентации образца, устанавливать направления вектора спонтанной поляризации в соседних доменах (рис. 3, г). Детальную информацию об особенностях применения PFM при исследовании образцов различных типов можно найти в обзорах [44, 45].

Для изучения доменной структуры в БК с помощью PFM готовят поперечные срезы кристаллов в виде тонких полированных пластин толщиной несколько сотен микрометров. С помощью электропроводящей пасты, выполняющей роль нижнего электрода, пластины закрепляют в держателе образцов атомно-силового микроскопа. Процедура подготовки кристаллов LN и LT для исследования с помощью PFM детально описана в работах [46—49].

Кроме четырех перечисленных методов, применение (на настоящий момент достаточно ограниченное) получили следующие неразрушающие методы:

- акустическая микроскопия [50] (в том числе в комбинации с зондовой микроскопией [51]);
- ряд оптических методик, включая: конфокальную рамановскую [52, 53] и люминесцентную [54] микроскопии; электрооптическую ближнепольную микроскопию [55]; оптическую когерентную томографию [56], регистрацию и анализ второй гармоники лазерного излучения, генерируемой на доменной стенке (в дальнепольном [57] и ближнепольном [57, 58] режимах, а также по механизму Вавилова—Черенкова [59—61]); рентгеновскую топографию [62].

Столь широкий набор методов обусловлен тем, что доменная стенка, являясь двумерным дефектом, создает в кристалле область с внутренними механическими напряжениями, измененным показателем преломления света, а также со скачкообразным изменением поляризации кристалла. Так как для реализации этих методов необходимо достаточно сложное оборудование, они получили меньшее рас-

пространение для рутинных исследований доменной структуры (или, как минимум, являются менее общеприменимыми) по сравнению с селективным травлением и PFM. Примеры изображений, полученных последними двумя из перечисленных методов, приведены на рис. 3, *д* и *е* соответственно.

Формирование бидоменной структуры в кристаллах LiNbO_3 и LiTaO_3

Бидоменную структуру в кристаллах LN или LT получают с помощью термообработок при температурах, близких к точке Кюри или превышающих ее. В зависимости от метода формирования доменов могут использоваться предварительные термообработки и выдержки в расплавах слабых органических кислот для создания необходимого распределения концентрации примеси или точечных дефектов в кристалле. Отжиг приводит к образованию в пластине двух доменов с встречно-направленными векторами спонтанной поляризации (если максимальная температура была выше точки Кюри) или к формированию приповерхностного инверсного домена в монодоменном кристалле (при отжиге ниже точки Кюри). В результате после охлаждения обе грани БК имеют один и тот же знак (обе положительные или обе отрицательные), а домены либо разделены резкой границей типа «хвост-к-хвосту» или «голова-к-голове» (согласно общепринятой терминологии [48, 49]), либо полидоменной переходной областью конечной ширины [46, 47]. Положением и морфологией междоменной границы можно управлять, изменяя условия отжигов.

Для контроля доменной структуры при изготовлении БК чаще всего применяют селективное травление. Обычно на торцевой части пластины подготавливают полированный шлиф, предварительно удалив 1–2 мм материала с целью избежать неверного трактования результатов эксперимента из-за возможных краевых эффектов. Шлиф может быть выполнен как под прямым углом к плоскости пластины, так и под наклоном (косой шлиф). Во втором случае анализ картины травления упрощается, однако, при численных расчетах необходимо вносить поправку на увеличение ширины шлифа [46]. Необходимо, чтобы плоскость исследуемого шлифа не была близка к x -срезу кристалла, так как для неполярного направления x селективного действия травителей не обнаруживается.

Для формирования в кристалле двух или более доменов, разделенных заряженными доменными стенками типа «голова-к-голове» или «хвост-к-хвосту», необходимо наличие в объеме силового поля, представляющего собой пространственный градиент некоторого свойства или воздействия (потенциала), способного влиять на ориентацию вектора спонтанной поляризации. Наиболее очевидной

разновидностью такого силового поля является электрическое поле \mathbf{E} (противоположное по направлению градиенту электрического потенциала $\phi(\mathbf{r})$, где \mathbf{r} — координата в трехмерном пространстве). Следует отметить, что здесь мы не конкретизируем это силовое поле, подразумевая возможность влияния градиентов различной природы на доменную структуру кристаллов. Однако так как величина и направление поляризации — это электрические свойства материала, то любое силовое поле, способное влиять на доменную структуру сегнетоэлектрического кристалла, может быть описано в терминологии некоторого эквивалентного электрического поля (внутреннего или внешнего).

LN и LT являются одноосными сегнетоэлектриками, т. е. на доменную структуру влияет только проекция силового поля на ось z , что позволяет рассматривать процессы формирования доменной структуры в одномерном случае. Переключение домена (изменение направления вектора спонтанной поляризации \mathbf{P}_s) может произойти, только если величина силового поля превышает некоторую коэрцитивную величину. При температурах, близких к точке Кюри или выше ее, коэрцитивное поле может быть исчезающе мало, в то время как при комнатной температуре коэрцитивное поле, необходимое для переключения домена, может достигать огромных величин.

Способы формирования бидоменной структуры можно разделить на две группы по характеру распределения потенциала в кристалле. Во-первых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину в некотором ограниченном объеме, а в остальной части кристалла быть недостаточным для переключения поляризации. В этом случае потенциал силового поля на формируемой междоменной границе изменяется монотонно (рис. 4, *а*). Во-вторых, силовое поле может превышать коэрцитивную величину практически во всем объеме кристалла, изменяя направление на противоположное в некоторой области. Тогда в области формирования междоменной границы потенциал силового поля имеет экстремум (рис. 4, *б*).

Следует также различать формирование бидоменной структуры без перехода в параэлектрическую фазу и с таким переходом. В первом случае внутри исходно монодоменной области образуется домен противоположного знака (так называемый инверсный домен). При этом требуются поля значительной амплитуды, однако, граница между соседними доменами имеет менее развитую геометрическую форму. Во втором случае доменная структура формируется при охлаждении и переходе через точку Кюри, т. е. вся информация о предыдущей доменной структуре теряется. (Здесь мы не учитываем возможные эффекты памяти [63, 64], связанные, по-видимому, с внутренними силовыми полями той же

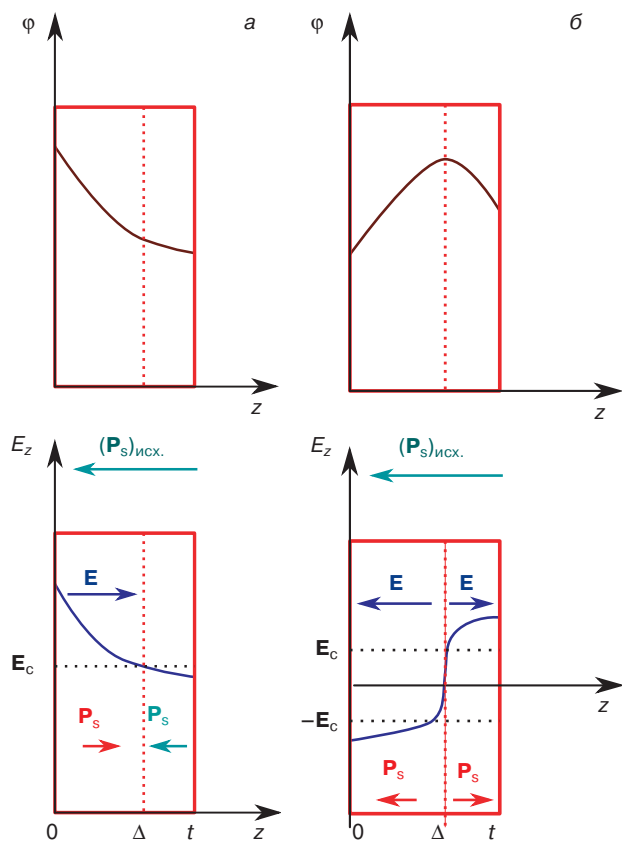


Рис. 4. Формирование бидоменной структуры на примере электрического поля $E = -\frac{d}{dz}\phi(z)$ с монотонно изменяющимся потенциалом (а) и с потенциалом, имеющим экстремум (б). $(P_s)_{исх.}$ — вектор спонтанной поляризации в исходном монодоменном состоянии; E_c — напряженность коэрцитивного электрического поля

Fig. 4. The bidomain structure formation illustrated on the example of the electric field $E = -\frac{d}{dz}\phi(z)$ having

monotonically changing potential (a) and potential with an extremum (b) (here $(P_s)_{initial}$ is the spontaneous polarization vector in the single-domain state, E_c is the coercive electric field)

природы, что отвечает за формирование бидоменной структуры). Следовательно, те области кристалла, где амплитуда силового поля недостаточна для однозначной «фиксации» направления спонтанной поляризации, остаются полидоменными, образуя протяженную переходную область между двумя макродоменами. Эта область, впрочем, не сильно ухудшает эксплуатационные характеристики актюаторов на основе БК (наибольший вклад в деформацию дают приповерхностные слои).

При низких температурах единственным известным на настоящий момент силовым полем, способным изменять ориентацию вектора спонтанной поляризации в кристаллах LN и LT, является электрическое поле. При комнатной температуре напряженность коэрцитивного электрического поля переключения в конгруэнтных кристаллах LN и LT составляет $\sim 2 \cdot 10^5$ В/см [2]. Следовательно, для формирования бидоменной структуры необходимо

создать такое распределение электрического потенциала в кристалле, чтобы нормальное к плоскости предполагаемой междоменной границы поле в одном из доменов превышало это коэрцитивное значение. Такая напряженность поля легко может быть получена в тонких пластинах посредством системы электродов, подключенных к внешнему высоковольтному источнику напряжения, зарядкой поверхности с помощью бомбардировки ионами или электронами. Кроме того, она может иметь пьезоэлектрическую или пьезоэлектрическую природу.

При низких температурах концентрации подвижных носителей зарядов в кристаллах LN и LT малы, а процессы объемного экранирования крайне медленны. Поэтому переполяризация происходит с образованием в первую очередь доменных стенок с малым углом наклона относительно полярной оси (доменная структура типа «голова-к-хвосту»), обладающих минимальными электрическим полем и потенциальной энергией [65]. Как следствие, все перечисленные выше способы получения в кристалле электрического поля, превышающего коэрцитивное, вызывают при низких температурах рост иглообразных доменов (как в полярных, так и неполярных кристаллографических срезax) [48, 66—71] и поэтому непригодны для формирования бидоменной структуры.

При нагреве кристалла напряженность коэрцитивного поля переключения уменьшается (до сотен В/см в LT и единиц В/см в LN вблизи точки Кюри [64, 72]), а концентрация подвижных носителей заряда увеличивается, и объемное экранирование становится более эффективным. Заряженные доменные стенки, направление нормали к которым составляет небольшой угол с полярной осью, образуются гораздо легче, и появляется возможность формирования плоских протяженных междоменных границ «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту», а количество силовых полей различной природы, способных влиять на доменную структуру, увеличивается.

Сформировать распределение электрического потенциала с экстремумом в средней плоскости кристаллической пластины можно с помощью внешнего источника напряжения. Для этого может использоваться электротермическая ячейка, предложенная в работе [73]. На некотором небольшом расстоянии над и под пластиной располагают с определенным периодом набор тонких проволочных электродов, находящихся под общим электрическим потенциалом. В роли второго (заземляемого) электрода используют или металлический внешний корпус печи, или металлические пластины большой площади, находящиеся снаружи печи. В случае, если проволоки в первом электроде тонкие, а второй электрод находится на достаточном удалении, реализуется радиальное распределение электрического потен-

циала вокруг проволочного электрода, а электрическое поле каждой отдельной проволоки уменьшается обратно пропорционально расстоянию от ее оси (рис. 5, а). Правильный подбор расстояния между проволоками и их толщины позволяет получить экстремум электрического потенциала и нулевое электрическое поле в некоторой плоскости внутри кристалла, как это изображено на рис. 5, б. Разность потенциалов прикладывают к электродам во время охлаждения через температуру Кюри.

Несмотря на кажущуюся простоту, отжиг в электротермической ячейке не нашел широкого применения для формирования бидоменной структуры по двум причинам. Во-первых, небольшое смещение электродов друг относительно друга, например из-за удлинения проволоки при нагреве, приводит к значительной асимметрии электрического поля и формированию доменных стенок «голова-к-хвосту» (рис. 5, в и г). Во-вторых, высокая электропроводность LN при температурах в области точки сегнетоэлектрического фазового перехода обуславливает экранирование электростатического поля на небольшой глубине, вследствие чего метод неприменим к толстым пластинам (понятно, что

на LT с фазовым переходом при температуре порядка 600 °С это замечание не распространяется). Отдельную сложную технологическую задачу представляет подвод электрического потенциала к электротермической ячейке: при высокой температуре повышается электропроводность оснастки печи, что приводит к трудно обнаруживаемым утечкам тока и необходимости применять сложные вводы, изолированные кварцем или сапфиром.

К счастью, кроме внешнего электрического поля, на доменную структуру кристаллов LN и LT при температурах вблизи точки Кюри оказывает влияние целый ряд других внутренних и внешних факторов, управление которыми позволяет создавать бидоменные кристаллы, не используя сложно устроенных электротермических ячеек.

Так, при переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую на доменную структуру начинает оказывать влияние пространственный градиент температуры. Возможность поляризации кристаллов LN во внешнем неоднородном тепловом поле была продемонстрирована на заре исследований LN и LT М. Тассоном с соавторами в экспериментах по измерению поляризации кристаллов со сме-

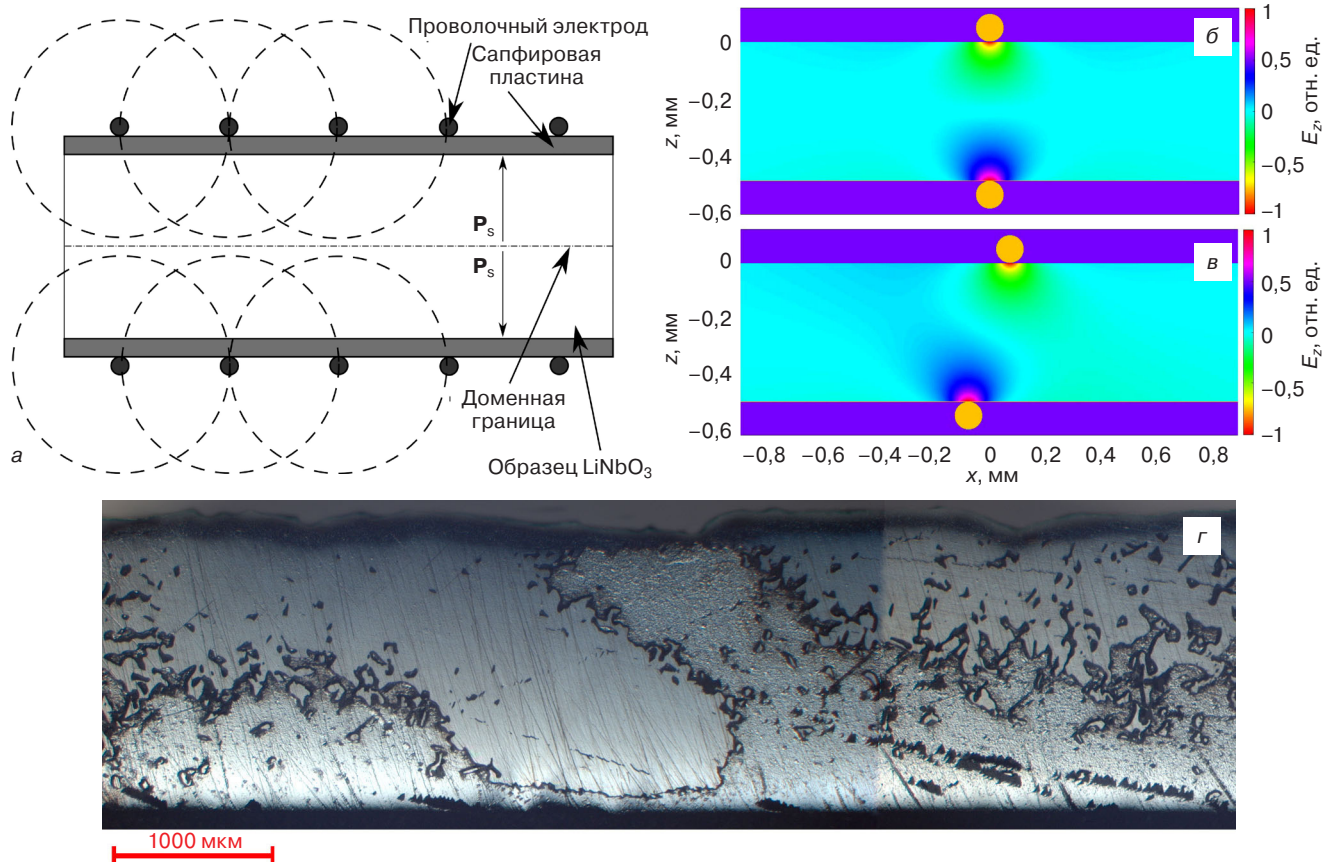


Рис. 5. Схема электротермической ячейки, предложенной для формирования бидоменной структуры (а), распределение электрического потенциала при симметрично расположенных (б) и смещенных друг относительно друга (в) электродах, а также доменная структура, формирующаяся при смещении электродов (г). Изображения адаптированы из работы [73] с разрешения Springer Nature © 2016

Fig. 5. The schematic representation of the electrothermal cell suggested for the bidomain structure formation (a); the electrical potential distribution for symmetrically located electrodes (b) and electrodes shifted relative to each other (c); domain structure formed in crystal between the shifted electrodes (d). The images are adapted from [73] with permission from Springer Nature © 2016

щением образцов относительно центра симметрии теплового поля печи [63, 74]. Исходно монодоменные пластины LN z-среза толщиной 0,5 мм нагревали на 20° выше точки Кюри и затем охлаждали в области с пространственным градиентом температуры 100 °С/см (перепад температуры на образце ~5 °С). При фазовом переходе ориентация вектора спонтанной поляризации соответствовала наличию положительного электрического потенциала на грани кристалла с меньшей температурой (т. е. \mathbf{P}_s поворачивался в направлении градиента температуры).

Явление моно- и бидоменности кристаллов LN в направлении проекции пространственного градиента температуры на полярную ось наблюдается при выращивании кристаллов малого размера. Так, в нитевидных кристаллах LN, выращенных в направлении оси z методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом, вектор спонтанной поляризации в перекристаллизовавшейся части материала ориентирован в направлении горячей зоны [75, 76]. При этом доменная структура затравки не наследуется; при несовпадении направления спонтанной поляризации в затравке с направлением, диктуемым тепловым полем, ребра, ограничивающие

кристалл, поворачиваются вокруг оси z на 60°. В нитевидных кристаллах, выращенных в неполярном направлении x, образуется бидоменная структура с междоменной границей типа «хвост-к-хвосту», перпендикулярной оси z (рис. 6). Ориентация векторов \mathbf{P}_s соседних доменов «из объема» обусловлена вогнутой формой фронта кристаллизации с минимумом температуры в центральной части кристалла. Изменяя условия выращивания, можно добиться смещения минимума температуры от оси кристалла и, как следствие, смещения междоменной границы. В массивных кристаллах, выращенных по методу Чохральского, возникновение бидоменной структуры не наблюдается в связи с малыми перепадами температуры внутри були.

Градиент температуры внутри кристалла может быть использован для формирования бидоменной структуры в пластинах LN и LT, предназначенных для последующего применения в приборах. Одним из способов, предложенных в литературе для формирования неоднородного теплового поля в кристаллах, является термообработка в малоинерционной печи (например, содержащей инфракрасные лампы в качестве нагревательных элементов) с хорошей латеральной однородностью теплового поля. Управление распределением температуры осуществляется с помощью изменения условий отражения потоков инфракрасного излучения от верхней и нижней части пластины, а также скоростью охлаждения. Формирование бидоменной структуры происходит при охлаждении из параэлектрической фазы, причем может быть реализован как технологический процесс с монотонно изменяющимся пространственным распределением температуры [77], так и с экстремумом внутри пластины [78]. Вторым методом проще в реализации, так как достаточно симметричное тепловое поле в кристалле может быть сформировано при относительно быстром охлаждении пластины (порядка 50 °С/мин) в области температуры фазового перехода. Следует отметить, что, если температурный профиль изменяется плавно в области экстремума, то между двумя макродоменами образуется протяженная полидоменная область [46, 47]. Отжиг в неоднородном тепловом поле может с одинаковым успехом быть применен к полярным срезам LN и LT, причем во втором случае переходная область значительно уже (рис. 7).

Наряду с неоднородным распределением температуры на доменную структуру влияет градиент концентрации собственных компонентов, а также некоторых примесей. Такие градиенты могут быть сформированы в кристалле при выращивании, а также созданы с помощью диффузионных процессов, проводимых как выше, так и ниже точки Кюри.

Известно, что LN и LT являются смешанными оксидами с широкой областью гомогенности, склон-

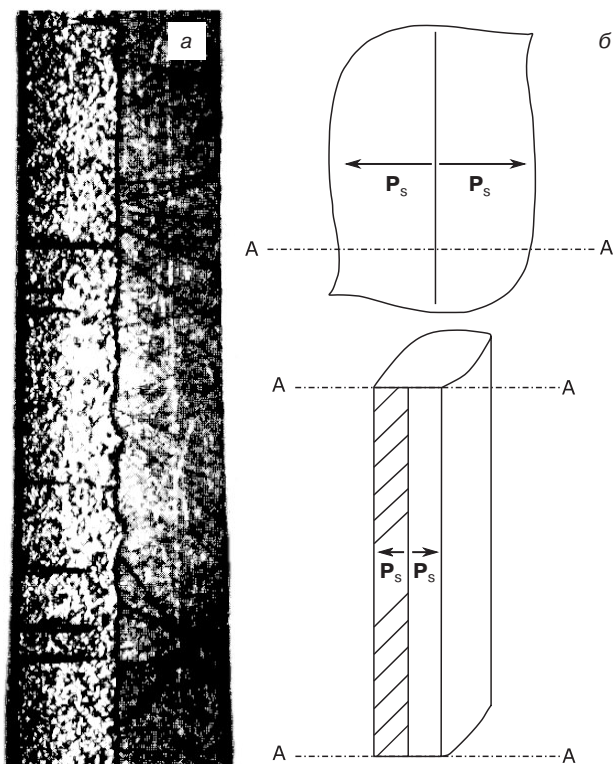


Рис. 6. Бидоменная структура, формирующаяся в нитевидных кристаллах LN, выращенных методом бестигельной зонной плавки с лазерным нагревом в направлении оси x, — протравленная поверхность (а) и схема доменной структуры (б).

Обработано и приведено на основе данных работы [75] с разрешения Elsevier © 1986

Fig. 6. The bidomain structure forming in single-crystal LN fibers grown along x axis by laser heated pedestal process: etched surface (a) and the sketches of the domain structure (b). (The images are processed and reprinted from [75] with permission from Elsevier © 1986)

ными к обеднению по оксиду лития при термообработке [79—83] без изменения кристаллической структуры вплоть до концентраций Li_2O порядка 45 % (мол.) [84, 85]. Важным практическим следствием этого факта, в частности, является возможность получения кристаллов практически любого состава VTE-методом (*vapor transport equilibration*, уравнивание состава массопереносом в газовой фазе). Этот метод заключается в длительном (десятки и сотни часов) отжиге кристаллов в непосредственной близости (без соприкосновения) от поликристаллического агломерата, содержащего оксид лития в концентрации, отличающейся от концентрации в исходном кристалле [86, 87].

В классическом VTE-методе длительная выдержка кристаллов при температуре, близкой к точке плавления, приводит к изменению состава кристалла по всему объему вследствие диффузионных процессов. Если же длительность выдержки недостаточна для выравнивания состава, то в приповерхностных областях кристалла вследствие разницы скоростей объемной и межфазной ин- или аут-диффузии возникает градиент концентрации Li_2O (или, что то же самое, градиент соотношения Li/Nb (Li/Ta), способный влиять на направление спонтанной поляризации в кристалле. Этот градиент можно также рассматривать как градиент концентрации собственных точечных дефектов. Такой метод формирования бидоменной структуры можно условно назвать диффузионным отжигом.

Исторически первым из методов, предложенных для формирования бидоменной структуры в кристаллах LN и LT, являлся отжиг с выдержкой при температуре несколько ниже точки Кюри. В пионерских работах Н. Ф. Евлановой и Л. Н. Рашковича (СССР) [88, 89] и независимо в работе Н. Огниши (Япония) [90] было показано, что при такой термообработке на исходно положительной z -границе кристалла LN образуется тонкий слой с инвертированным направлением вектора спонтанной поляризации. Образовавшаяся доменная стенка типа «голова-к-голове» параллельна полярной грани кристалла и отстоит от нее на расстоянии, определяемом временем и температурой выдержки. Наличие зависимости характера доменной структуры от атмосферы [22, 79], а также анализ состава кристалла на различном расстоянии от поверхности [82, 83] позволяют сделать вывод о том, что возникновение инверсного домена при отжиге ниже точки Кюри связано с изменением состава кристалла в приповерхностной области.

При диффузионном отжиге ниже точки Кюри основной объем кристалла сохраняет исходную поляризацию на протяжении всего времени термообработки. Инверсный по отношению к этой поляризации домен постепенно «разрастается» вместе с увеличением объема приповерхностной области,

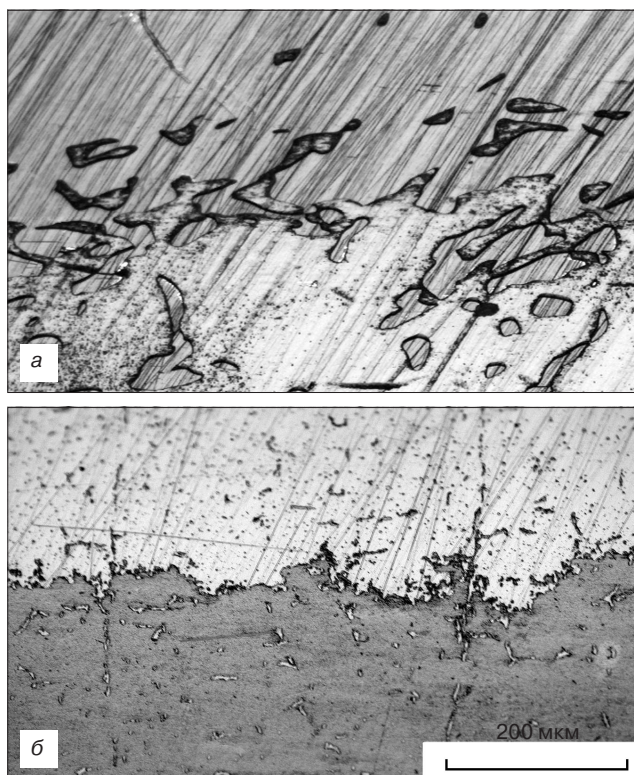


Рис. 7. Фотографии протравленных шлифов в области междоменной переходной области в кристаллах LN (а) и LT (б). Скопировано из работы [47] с разрешения Springer Nature © 2016

Fig. 7. Micrograph of etched angle laps taken in the vicinity of the multidomain region between two adjacent domains in bidomain crystals of LN (a) and LT (б) (The images are reprinted from [47] with permission from Springer Nature© 2016)

имеющей градиент состава. Это приводит к постепенному перемещению междоменной границы в глубь кристалла, вплоть до ее стационарного состояния, совпадающего со средней плоскостью пластины. Минимальная температура, необходимая для формирования инверсного домена, который можно наблюдать после селективного травления с помощью оптического микроскопа, находится, по данным различных источников, в диапазоне от 800—900 [90] до 1000 °С [91] и, по-видимому, достаточно сильно зависит от атмосферы отжига. Так, в работе [79] для полной «бидоменизации» пластины LN z -срезы толщиной 0,5 мм требовалось порядка 10 ч отжига при 1110 °С в смеси аргона и водяного пара и 5 ч при отжиге на воздухе, а в работах [92, 93] — порядка 1 ч при 1100 °С.

По данным работы [79], на толщину инверсного слоя также может влиять скорость охлаждения, что легко объясняется тем, что градиент температуры в кристалле также относится к силовым полям, способным изменять направление спонтанной поляризации.

В технологически важном случае отжига на воздухе при не очень быстрых скоростях изменения температуры минимальная температура и время, необходимые для образования инверсного припо-

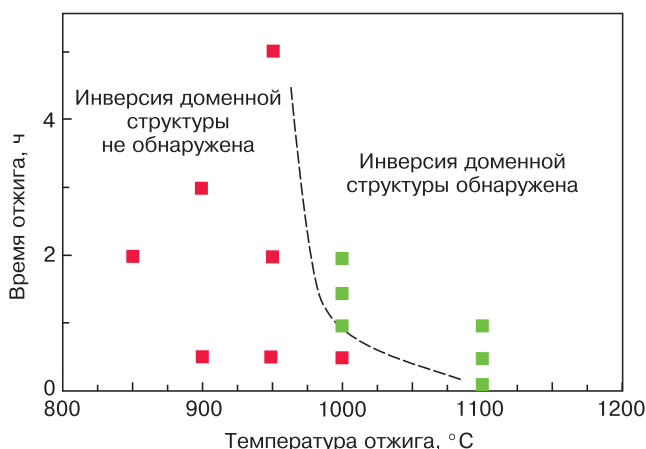


Рис. 8. График иллюстрирующий условия появления инверсного слоя на +z-границе LN : Mg в зависимости от температуры и времени отжига. Адаптировано из работы [91] с разрешения OSA Publishing © 1993

Fig. 8. The graph illustrating the appearance of the inverted domain layer near +z face of LN : Mg as a function of temperature and annealing time. (Adapted from [91] with permission from OSA Publishing © 1993)

верхностного домена толщиной 1 мкм, составляют ~1000 °C и 1 ч, соответственно [91] (рис. 8).

Бидоменная структура в кристаллах LN может быть сформирована также диффузионным отжигом при температурах выше точки Кюри. В случае LT отжиг в параэлектрической фазе является единственным методом, способным вызвать сколь угодно активную аут-диффузию Li_2O .

При такой термообработке выше точки Кюри весь кристалл деполяризуется, и морфология образовавшейся при охлаждении доменной структуры определяется (в отсутствие других силовых полей, способных влиять на направление \mathbf{P}_s) объемным градиентом концентрации Li_2O . В зависимости от времени выдержки сформированная доменная структура может содержать два макродомена со встречно-направленными векторами спонтанной поляризации, разделенных или переходной полидоменной областью, или границей с сильно развитой поверхностью. Ширина переходной области уменьшается с увеличением времени выдержки, что дает возможность получать в кристаллах LN бидоменную структуру с характеристиками, которые схожи с аналогичными параметрами для случая отжига в неоднородном тепловом поле (рис. 9, а). В кристаллах LT диффузионные процессы при тех же температурах происходят гораздо медленнее. Это приводит к тому, что градиент концентрации Li_2O , достаточный для изменения направления спонтанной поляризации, формируется в узком приповерхностном слое, а основная часть кристалла остается полидоменной (рис. 9, б). Как в случае LN, так и в случае LT доменная структура, образующаяся при диффузионном отжиге выше точки Кюри, имеет морфологию типа «голова-к-голове», т. е. спонтанная поляризация направлена от поверхности в объем кристалла [94].

По сравнению с диффузионным отжигом ниже точки Кюри, аут-диффузия в параэлектрической фазе происходит в LN очень активно, что приводит к быстрому формированию неоднородного распределения Li_2O в достаточно большом приповерхностном объеме еще при нагреве. Это затрудняет контроль размеров доменов, поэтому диффузионный отжиг на воздухе выше точки Кюри менее удобен для формирования тонких приповерхностных доменов, инвертированных относительно основного объема кристалла.

Идеи формирования бидоменной структуры путем отжига пластин LN при температурах несколько ниже точки Кюри нашли развитие в работах К. Накамуры с соавторами [22, 23, 33, 79]. Было показано, что возникновение инверсного домена происходит не только в кристаллах z-среза, но также в пластинах $y + 36^\circ$, $y + 127,86^\circ$ и $y + 163^\circ$ -срезов, являющихся пригодными для изготовления изгибных и крутильных пьезоэлектрических преобразователей. На начальных стадиях термообработки междоменная граница являлась достаточно ровной, однако, по достижении середины пластины доменная стенка становилась изрезанной, а величина отклонения от прямой

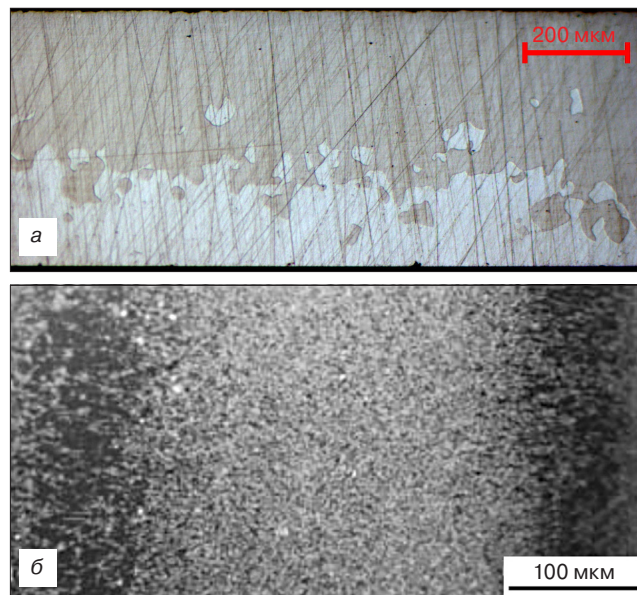


Рис. 9. Микрофотографии протравленных поперечных срезов кристаллов LN и LT с доменной структурой, сформированной в условиях аут-диффузии Li_2O при отжиге выше точки Кюри на воздухе: а — ниобат лития, выдержка на воздухе при 1150 °C в течение 1 ч; б — танталат лития, отжиг стехиометрического кристалла на воздухе при 1100 °C в течение нескольких часов. Микрофотография (б) скопирована из работы [95] с разрешения Taylor & Francis Ltd © 2018

Fig. 9. Micrographs of etched cross sections of LN and LT crystals with the domain structure formed by Li_2O out-diffusion in the annealing at temperature higher than the Curie point: (a) lithium niobate, holding in the air ambient at 1150 °C for 1 hour; (b) stoichiometric lithium tantalate, holding in the air ambient at 1100 °C for several hours. (Micrograph (b) is reprinted from [95] with permission from Taylor & Francis Ltd © 2018)

линии на протравленном поперечном шлифе достигала 50 мкм. В некоторых случаях длительный отжиг приводил к появлению в БК двух дополнительных тонких приповерхностных доменов, инверсных по отношению к ранее образовавшейся конфигурации «голова–к–голове» (тетрадоменная структура) [79]. В кристаллах x - и y -срезов возникновение бидоменной структуры не наблюдалось [33, 79]. Отсюда следует, что для формирования инверсного приповерхностного домена необходимо наличие ненулевой проекции градиента концентрации Li_2O внутри кристалла на направление сегнетоэлектрической поляризации (ось z).

Создавая асимметричные условия для аут-диффузии, можно добиться того, что толщина инверсного по отношению к исходной структуре домена превысит половину толщины пластины. Так, при отжиге двух кристаллов, сложенных вместе $-z$ -гранями, значительно снижается возможность аут-диффузии Li_2O из соприкасающихся поверхностей. Это приводит к тому, что максимум концентрации оксида лития в кристаллах оказывается на исходно отрицательных гранях кристалла, и междоменная граница при достаточно длительной термообработке смещается в объем дальше середины пластины. Схожее влияние на положение междоменной границы при диффузионном отжиге ниже точки Кюри оказывает порошок LiNbO_3 , нанесенный на поверхность пластины. В этом случае большая удельная площадь поверхности приводит к тому, что аут-диффузия Li_2O из порошка происходит активнее, чем из монокристалла, и парциальное давление паров оксида лития локально повышается, ограничивая аут-диффузию из кристалла [93, 96]. Однако на практике способность междоменной границы «проникать» при отжиге с асимметричными условиями диффузии на расстояние, превышающее половину толщины пластины, мало востребована, так как получаемая доменная структура аналогична случаю, когда толщина инверсного домена не успевает достичь середины пластины. В то же время, с фундаментальной точки зрения влияние асимметрии на образующуюся при отжиге бидоменную структуру подтверждает диффузионную природу образующегося инверсного домена, а исследование подобных процессов позволяет установить многие важные закономерности доменообразования при диффузионных отжигах LN и LT.

Простой диффузионный отжиг дает возможность сформировать бидоменную структуру «голова–к–голове» по всей площади кристалла. Этого достаточно, например, когда на основе кристалла в дальнейшем изготавливается простой изгибный актюатор или устройство сбора бросовой энергии. Однако практический интерес также представляет возможность формирования встречно-поляризованных доменов, разделенных границами

«голова–к–голове» или «хвост–к–хвосту». Например, кристаллы с периодическими доменными структурами могут применяться в системах генерации кратных гармоник лазерного излучения, актюаторах или сенсорах с нестандартной геометрией. Кроме того, такие доменные стенки сами по себе интересны с фундаментальной точки зрения и могут являться активными компонентами новых устройств на стыке электроники, оптики и акустики [97]. Для решения этой задачи можно наносить на поверхность материалы-геттеры, активизирующие аут-диффузию оксида лития, противодиффузионные барьеры, а также вносить в кристалл примеси, способные влиять на доменную структуру.

Нанесение некоторых оксидов на поверхность LN может способствовать ускорению диффузии Li_2O из объема кристалла при высокотемпературной термообработке. Так, после отжига кристаллов с нанесенной по маске пленкой оксида кремния SiO_x при температуре 1080 °C наблюдается образование инверсных доменов под участками с пленкой [98–100]. (Отметим, что в работе [101] описана ситуация, когда инверсия доменов при формировании регулярных доменных структур (РДС) в LN происходила вне слоя SiO_x , т.е. оксид кремния выступал противодиффузионным барьером. Нам, однако, не удалось найти в литературе других свидетельств подобного явления, и, следовательно, можно предположить, что причиной расхождения с экспериментальными данными из других источников стала ошибка трактования картин травления в работе [101] или радикально отличающиеся условия опыта).

Нами было установлено, что схожим с SiO_x влиянием на доменную структуру в кристаллах LN обладает оксид Al_2O_3 . Одним из косвенных подтверждений стимулированного массопереноса Li_2O между LN и упомянутыми выше оксидами также является помутнение кварцевой и сапфировой оснастки в печи на участках, находившихся при отжиге в непосредственной близости к кристаллу. Влияние материала оснастки на аут-диффузионные процессы снижается в случае термообработки в непрерывном потоке газа [102], однако такой подход значительно усложняет технологический процесс и требует более дорогостоящего оборудования.

В то же время оксид магния может использоваться при высокотемпературных отжигах как противодиффузионный барьер: при отжиге инверсия доменов происходит на участках, где отсутствует маска из MgO_x [91]. При этом сам оксид магния широко применяется при легировании LN в качестве примеси, увеличивающей оптическую стойкость, но радикально доменную структуру не изменяет, лишь несколько увеличивая ее стабильность в кристаллах с ростовой (см. ниже) РДС [103].

Влияние рассмотренных выше оксидов может быть объяснено путем анализа фаз и соединений,

образующихся в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$. Так, в квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ при температурах ниже 1100°C образуется ряд промежуточных силикатов, в том числе Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 и $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (не учитывая метастабильных) [104—106], а в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ — алюминатов Li_5AlO_4 , LiAlO_2 и LiAl_5O_8 [107, 108]. Таким образом, свободная энергия интерфейса «кристалл — оксидная пленка» ступенчато понижается с образованием новых соединений, чему также способствует поликристаллическое строение нанесенной маски.

Напротив, в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$ наблюдается простая эвтектика при 1416°C , ниже этой температуры оксид лития и оксид магния сосуществуют в виде двух отдельных фаз с ограниченной взаимной растворимостью [109, 110]. Область твердых растворов с кристаллической решеткой LN при температурах ниже 1150°C ограничена концентрацией $\text{MgO} \sim 6$ ат. % [111]. Коэффициент диффузии магния D_{Mg} в LN ниже коэффициента диффузии лития D_{Li} на 1—2 порядка (в зависимости от температуры; например, при 1000°C $D_{\text{Mg}} \approx 1,6 \cdot 10^{-11}$ cm^2/c [112], а $D_{\text{Li}} \approx 8 \cdot 10^{-10}$ cm^2/c [82]). Поэтому при достаточной толщине пленки MgO_x ионы Mg не проникают глубоко в кристалл [113], формируя на поверхности при термообработке противодиффузионный барьер. Более того, легирование приповерхностных слоев магнием приводит к локальному увеличению температуры Кюри [114], т. е. к повышению потенциального барьера переключения домена, что дополнительно стабилизирует доменную структуру и предотвращает локальную инверсию доменной структуры. Учитывая идентичное влияние на температуру Кюри [114], близкие значения предельной растворимости в твердой фазе при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ [115, 116] и схожий вид фазовых диаграмм $\text{MeO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [110, 116, 117], можно предположить, что в ряду металлов ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ca}$), образующих оксиды с валентностью «+2», могут быть также обнаружены элементы, способные эф-

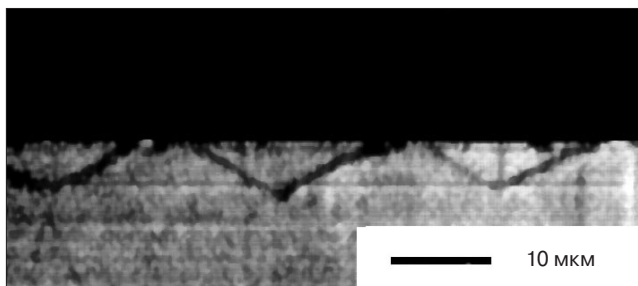


Рис. 10. Протравленная поверхность кристалла LiNbO_3 с РДС, сформированной при помощи ин-диффузии Ti (период 10 мкм). Микрофотография адаптирована из работы [127] с разрешения AIP Publishing © 1991

Fig. 10. Selectively etched surface of LiNbO_3 crystal with RDS formed by Ti in-diffusion (period of the RDS is 10 μm). (Micrograph is adapted from [127] with permission from AIP Publishing © 1991)

фективно подавлять аут-диффузию с поверхности LN и LT. Это косвенно подтверждается тем, что нанесение тонких пленок LN на кремниевые подложки с буферными слоями MgO или ZnO позволяет получать структуры более высокого качества, чем при нанесении на подложку без буферного слоя [118, 119]. Отметим, однако, что имеются также свидетельства того, что слой MgO может проявлять и геттерирующие свойства по отношению к Li_2O [120], что не позволяет сделать однозначного вывода о характере аут-диффузионных процессов с нанесением таких масок и говорит о необходимости более детальных исследований.

Подавлять аут-диффузию Li_2O могут тонкие пленки платины или палладия (как минимум при температурах ниже 1000°C [121]), что также может применяться для создания аут-диффузионных масок.

Очевидно, что использование противодиффузионного барьера для формирования рисунка встречно-поляризованных доменов требует тщательного подбора толщины маскирующей пленки, времени и температуры отжига, так как длительная термообработка при высокой температуре совместно с высокой подвижностью и малым радиусом иона лития неминуемо будет приводить к постепенной деградации маски.

Среди металлов, традиционно используемых для формирования инверсных доменов в кристаллах LN по маске, необходимо отдельно упомянуть титан. Исторически легирование титаном приповерхностных слоев LN использовалось для создания областей с измененным показателем преломления с целью получения оптических волноводов (см., например, работу [122]) для устройств интегральной оптики. Возникновение инверсного домена при отжиге кристаллов с пленкой титана на поверхности было впервые обнаружено в работе [123] при анализе картин травления поверхности образцов, отожженных при температурах от 980 до 1100°C , и сначала рассматривалось как нежелательный эффект, ухудшающий характеристики Ti-диффузионных волноводов. Было установлено, что выдержка кристалла с нанесенной на его поверхность пленкой Ti толщиной всего 50 нм в течение 5 ч при температурах от 980 до 1020°C приводит к частичной реполяризации $+z$ -поверхности кристалла, а при температурах от 1030 до 1100°C — к полной, причем толщина инверсного слоя достигала 20 мкм. Эффект формирования приповерхностного инверсного домена не наблюдался при диффузии титана в $-z$ -поверхность кристалла LN (Позднее было показано, что диффузия Ti в отрицательную полярную грань кристалла в целом происходит медленнее [124] и приводит к увеличению поверхностной плотности холмов положительных микродоменов на картинах травления $-z$ -границ [124, 125]).

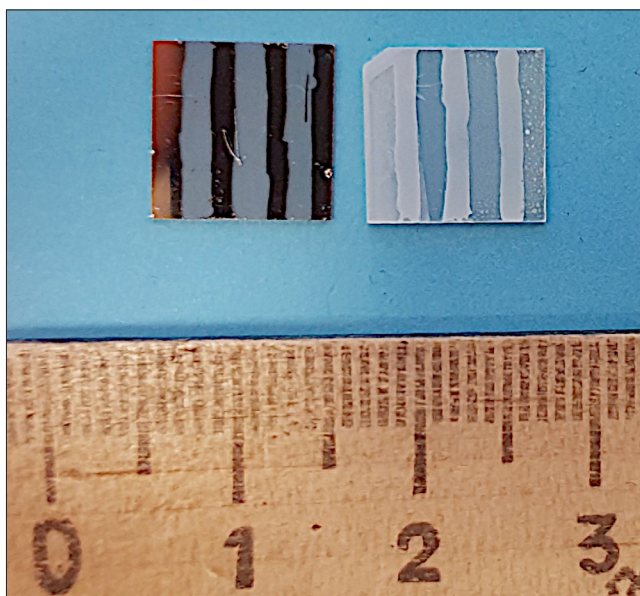


Рис. 11. Фотография поверхности кристалла LN с нанесенными полосками титана различной толщины (слева направо: 100, 200, 300 и 400 нм) до (слева) и после (справа) отжига на воздухе в течение 2 ч при температуре 1100 °С

Fig. 11. The photograph of the LN crystal surface with the strips of titanium having different thicknesses (from left to right: 100, 200, 300 and 400 nm) before (left sample) and after (right sample) annealing in the air ambient at 1100 °C for 2 hours

В дальнейшем взгляды на возникновение инверсных доменов при ин-диффузии титана, как на негативное явление, были пересмотрены. Возможность формирования РДС в приповерхностных слоях $+z$ -границ кристаллов делает Ti-диффузионный отжиг полезным методом для создания эффективных устройств генерации второй гармоники лазерного излучения, применяемых в приборах интегральной оптики. Так, в работах [126, 127] на РДС с периодом ~ 20 мкм (рис. 10) получена генерация второй гармоники с эффективностью преобразования 4—5 %/(Вт·см²) и предсказана возможность достижения величины 95 %/(Вт·см²), а годом позже авторам работы [128] удалось экспериментально достигнуть эффективности преобразования 38 %/(Вт·см²). При этом в случае необходимости формирования оптических волноводов ин-диффузией Ti без формирования инверсного домена может использоваться $-z$ -грань кристалла [129].

Атомы титана способны растворяться в LN в достаточно больших концентрациях (до 20 % (ат.) при 1187 °С в кристаллах конгруэнтного состава [130]) и значительно понижать температуру Кюри (с 1143 до 973 °С). Для сравнения аут-диффузия Li₂O до концентраций, соответствующих границе между LiNbO₃ и двухфазной областью LiNb₃O₈ + LiNbO₃ приводит к понижению температуры Кюри до 1035 °С [131]. Коэффициент диффузии титана в LN при 1000 °С составляет $D_{Ti} \approx 1,7 \cdot 10^{-12}$ см²/с [132], что примерно на порядок ниже коэффициента диффузии магния и на три порядка меньше коэффициента диффузии лития.

Среди возможных причин формирования инверсных доменов в Ti-диффузионных волноводах рассматривали внутреннее электрическое поле, создаваемое неоднородным распределением ионов титана [18], а также внутренние напряжения, вносимые в кристаллическую решетку примесью [125]. Однако причиной возникновения приповерхностного инверсного домена на участках, содержащих пленку Ti, также может быть и геттерирование приповерхностного слоя, как это происходит в случае с оксидами SiO₂ и Al₂O₃. При отжиге на воздухе титан окисляется, и слой TiO₂ «вытягивает» Li₂O из кристалла, образуя ряд промежуточных соединений (на фазовой диаграмме Li₂O—TiO₂ стабильны Li₄TiO₄, Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂ и Li₂Ti₃O₇ [133], промежуточной фазой при образовании этих соединений является, по-видимому, твердый раствор LiNb₃O₈ в TiO₂, имеющий структуру рутила [134, 135]). После отжига на тех участках поверхности кристаллов, где была нанесена достаточно толстая пленка Ti, остается слой желтоватого цвета, который, вероятно, представляет собой смесь перечисленных выше соединений (рис. 11). Однако, даже если толщина пленки не превышает нескольких десятков нанометров, при отжиге могут возникать встречные диффузионные потоки атомов Li и Ti, способные становиться причиной возникновения пространственного градиента концентрации Li₂O в кристалле и вызывать формирование инверсного домена. Возникает ситуация, когда сосредоточенные вблизи поверхности ионы титана, с одной стороны, понижают потенциальный барьер переключения доменной структуры, а с другой — имеется слой с высоким сродством к Li₂O, вызывающий обеднение по литию и приводящий к ситуации, аналогичной случаю аут-диффузионного отжига.

Это предположение подтверждается также тем, что РДС, образующиеся при отжиге как с маской SiO_x, так и с маской Ti имеют в поперечном сечении одинаковую треугольную форму, а также возможностью «стирать» (обратно переполаризовывать) Ti-диффузионные инверсные домены длительным VTE-отжигом ниже температуры Кюри в атмосфере, обогащенной Li₂O [129]. Отметим также, что, согласно работе [40], пленка TiO₂, нанесенная на кристалл LN, при низких температурах (менее 950 °С) и коротких по времени выдержках, напротив, способна препятствовать аут-диффузии Li₂O.

Температуры, при которых происходит формирование инверсного домена под действием аут-диффузии, стимулированной маской геттерирующей примеси на поверхности, достаточно высоки для того, чтобы вызвать также переполаризацию на участках без пленки за счет аут-диффузии Li₂O. Для подавления процессов аут-диффузии в окружающую газовую фазу предложен ряд методов, в общем случае заключающихся в изменении состава

атмосферы при отжиге. Так, установлено, что аут-диффузию Li_2O частично подавляет термообработка кристаллов в атмосфере, насыщенной парами воды [136]. (Однако следует отметить, что приповерхностные Ti-диффузионные домены, сформированные в LN термообработкой во влажном аргоне, проявляют тенденцию к «слипанию» [22]). Кроме того, кристалл может быть размещен в непосредственной близости от внешнего источника оксида лития, например, навески порошка Li_2O [137] или LiNbO_3 [126, 138, 139]. При необходимости более точного контроля состава приповерхностной области может быть использован двухстадийный отжиг (сначала в атмосфере Li_2O , затем в атмосфере O_2 [140]), а также предварительное легирование поверхности кристалла избытком оксида лития посредством отжига в порошке Li_2CO_3 при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов [141]. Перечисленные технологические приемы были предложены в первую очередь для подавления аут-диффузии Li_2O при формировании приповерхностных оптических волноводов, однако, с не меньшим успехом могут применяться для контроля доменной структуры при отжиге с формированием инверсных доменов по заданному рисунку.

В LT сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается уже при $\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ (для кристаллов конгруэнтного состава). Это означает, что отжиг с аут-диффузией оксида лития или ин-диффузией большинства примесей не может быть осуществлен за технологически разумное время, если кристалл будет оставаться в сегнетоэлектрическом состоянии. Более того, по сравнению с кристаллами LN диффузионные процессы в LT при тех же температурах происходят гораздо медленнее, что приводит к необходимости повышать температуру для осуществления процессов аут-диффузии.

В принципе, отжиг достаточной длительности в среде с повышенным или пониженным содержанием Li_2O при температурах выше $1100\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет сформировать в пластине LT два встречно-поляризованных домена, разделенных широкой полидоменной областью (см. рис. 9), однако, характеристики такого БК для практического применения будут невысокими. Использование геттерирующих масок при температуре выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$ не всегда возможно. Например, в диапазоне $1250\text{—}1300\text{ }^\circ\text{C}$, когда коэффициент диффузии Li в LT достигает значений, оптимальных с технологической точки зрения, наблюдается эвтектическое плавление на интерфейсе (границе раздела) $\text{LiTaO}_3\text{—TiO}_2$ [142]. Поэтому среди диффузионных методов формирования инверсного домена в кристаллах LT практически безальтернативным является отжиг протонзамещенных кристаллов.

Протонное замещение (или протонный обмен, *proton exchange*) — это один из способов модификации приповерхностных слоев кристаллов LN и LT,

широко используемый для формирования оптических волноводов для устройств интегральной оптики. Метод представляет собой легирование кристаллов атомами водорода и ведет свое начало от пионерских работ [143—146], авторы которых обнаружили топотактическое превращение $\text{LiNbO}_3 \rightarrow \text{HNbO}_3$ и $\text{LiTaO}_3 \rightarrow \text{HTaO}_3$, происходящее при обработке ниобата лития и танталата лития в некоторых кислотах. При такой реакции происходит замена значительной доли (до 50 % (ат.)) ионов Li^+ в кристаллах LN и LT на протоны без изменений кристаллической симметрии, что приводит к изменению показателя преломления света в приповерхностном слое.

Приповерхностные протонзамещенные волноводы в LN и LT обычно формируют путем обработки кристаллов в расплавах слабых кислот (бензойной или пирофосфорной с добавлением различных модификаторов) при температурах $\sim 150\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$. При такой обработке протоны H^+ диффундируют в глубь кристалла, частично замещая ионы лития, частично занимая межузельные позиции. Исследования методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии (ВИМС) показали, что распределение протонов по глубине после протонного замещения имеет выраженный ступенчатый характер. Для снижения потерь в формируемых таким методом оптических волноводах кристаллы обычно отжигают при температурах от 300 до $400\text{ }^\circ\text{C}$ [147].

Протонное замещение является обменной реакцией, при которой происходит не только внедрение протонов в кристалл, но также и выход из него ионов лития. Таким образом, появляется возможность сформировать неоднородное распределения ионов Li^+ при температурах, гораздо меньших температуры фазового перехода, аналогично тому, как это происходит при отжиге с аут-диффузией Li_2O . Более того, в некоторых случаях протонное замещение может приводить к образованию фазы LiNb_3O_8 , обедненной относительно LN по литию и не проявляющей пьезоэлектрических свойств [148]. Поэтому отжиг протонзамещенных кристаллов при температурах, близких к точке Кюри, позволяет реализовать условия для возникновения инверсных доменов в приповерхностном слое, причем как в LN, так и в LT.

Первыми, по-видимому, возможность формирования бидоменной структуры в кристаллах LT, прошедших протонное замещение, продемонстрировали К. Накамура и Х. Шимизу [149]. В их экспериментах кристаллы обрабатывали в расплавленной бензойной кислоте при $220\text{ }^\circ\text{C}$ в течение различных промежутков времени и затем отжигали при $590\text{ }^\circ\text{C}$ (примерно на $10\text{ }^\circ\text{C}$ ниже точки Кюри). Возникновение в образцах инверсных доменов с толщинами до 100 мкм было подтверждено независимо селективным травлением и импедансной спектроскопией по возникновению четных обертонов толщинных колебаний (см. уравнение (1)). Позже было показано,

что толщина инверсного домена в первом приближении пропорциональна времени протонного замещения и может на порядок превышать толщину протонзамещенного слоя [150].

Необходимо отметить, что в протонзамещенных кристаллах ЛТ инверсные домены при отжиге образуются на исходно отрицательной грани, т. е. формируется бидоменная структура типа «хвост–к–хвосту» [149]. Это отличает ЛТ от LN, где инверсный домен формируется на исходно положительной грани (бидоменная структура «голова–к–голове»), за исключением пироэлектрического низкотемпературного переключения (см. ниже). Образование инверсного домена на отрицательных гранях при отжиге протонзамещенных кристаллов ЛТ позволяет создавать комплексные структуры со слоистым расположением доменных стенок различного типа, например, формируя положительные инверсные домены внутри отрицательных, предварительно полученных аут–диффузионным отжигом [94].

Подвижность ионов H^+ и Li^+ в кристаллической решетке высока уже при температурах $\sim 600^\circ C$, поэтому при медленном нагреве или недостаточном количестве введенных в решетку протонов диффузионный профиль может «разгладиться» раньше, чем индуцируемое им внутреннее силовое поле превысит коэрцитивное значение для данной температуры. Поэтому для формирования инверсных доменов наилучшим решением являются малоинерционные отжижки в печах с инфракрасными нагревательными лампами. В этом случае время нагрева до температуры выдержки может быть уменьшено до десятков секунд, что позволяет снизить размывание концентрационных профилей H^+ и Li^+ в приповерхностном слое. Минимальная скорость нагрева, необходимая для возникновения инверсного домена, оценивается для ЛТ значением порядка $4^\circ C/мин$ [151]. Следует отметить, что важна именно скорость нагрева, дальнейшая выдержка может составлять десятки минут.

Для создания протонзамещенных слоев с целью дальнейшего формирования инверсных доменов в LN и ЛТ используют в основном бензойную или пирофосфорную кислоту. У последней ниже парциальное давление паров и отсутствует точка кипения: она остается жидкой до $300^\circ C$ (тогда как у бензойной кислоты — $260^\circ C$) и при дальнейшем повышении температуры разлагается с образованием ортофосфорной кислоты [152]. Кристаллы обрабатывают в расплавленной кислоте в течение нескольких часов. Чтобы формирование инверсных доменов стало возможным, температура расплава должна быть не ниже $200^\circ C$, а время обработки в кислоте должно превышать несколько десятков минут [150]. Увеличение длительности и температуры процедуры протонного замещения позволяет увеличить толщину инверсного домена, однако, указанные зависимости

не являются линейными, и при достижении некоторых пороговых значений выходят на насыщение [153]. После протонного замещения кристаллы отмывают от остатков кислоты и проводят отжиг вблизи температуры фазового перехода.

Формирование инверсного домена в протонзамещенных кристаллах ЛТ происходит в некотором интервале температур. Отжиг при температурах ниже $450^\circ C$ не вызывает изменения доменной структуры [153–155]. При термообработке кристаллов в интервале $450^\circ C < T < T_c$ толщина инверсного домена тем больше, чем выше температура отжига.

Превышение точки Кюри при отжиге приводит к возникновению бидоменной структуры типа «хвост–к–хвосту», сложным образом эволюционирующей со временем [156]. Короткая выдержка (менее 10 мин.) выше температуры фазового перехода вызывает формирование приповерхностных макродоменов, разделенных широкой полидоменной областью. Увеличение времени термообработки приводит к постепенному уменьшению толщины макродоменов за счет приповерхностной области, которая после охлаждения становится полидоменной. В предельном случае макродомены исчезают, и структура становится полностью полидоменной (рис. 12).

Анализ доменной структуры образцов ЛТ, протонзамещенных в пирофосфорной кислоте и отожженных при различных температурах и временах выдержки, показал, что инверсный домен начинает прорастать в глубь кристалла не от поверхности, а от границы между протонзамещенным слоем и не измененным при обработке в кислоте объемом

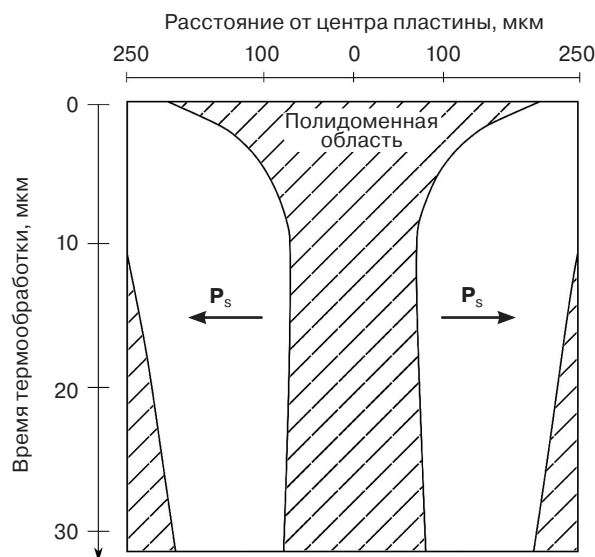


Рис. 12. Зависимость морфологии доменной структуры в протонзамещенном кристалле ЛТ z–среза от времени выдержки при температуре выше точки Кюри ($640^\circ C$). Схема адаптирована из работы [156] с разрешения AIP Publishing © 1994

Fig. 12. The dependence of the morphology of the domain structure formed in a proton–exchanged LT z–cut crystal on the time of holding at the temperature higher than the Curie point ($640^\circ C$). (The scheme is adapted from [156] with permission from AIP Publishing © 1994)

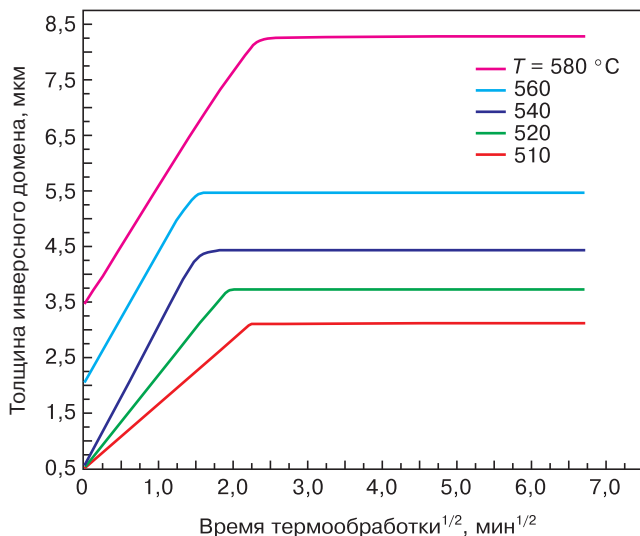


Рис. 13. Зависимости толщины инверсного домена в кристалле LN z-среза от времени и температуры отжига (предварительное протонное замещение проводилось в пиррофосфорной кислоте в течение 40 мин при 260 °C, скорость нагрева до температуры выдержки составляла 80 °C/c). График адаптирован из работы [157] с разрешения AIP Publishing © 1994

Fig. 13. The dependence of the domain-inversion depth in z-cut LN crystal on the annealing time and temperature (the crystal was preliminary proton-exchanged pyrophosphoric acid at 260 °C, temperature rising rate at the annealing stage was 80 °C/s). (The graph is adapted from [157] with permission from AIP Publishing © 1994)

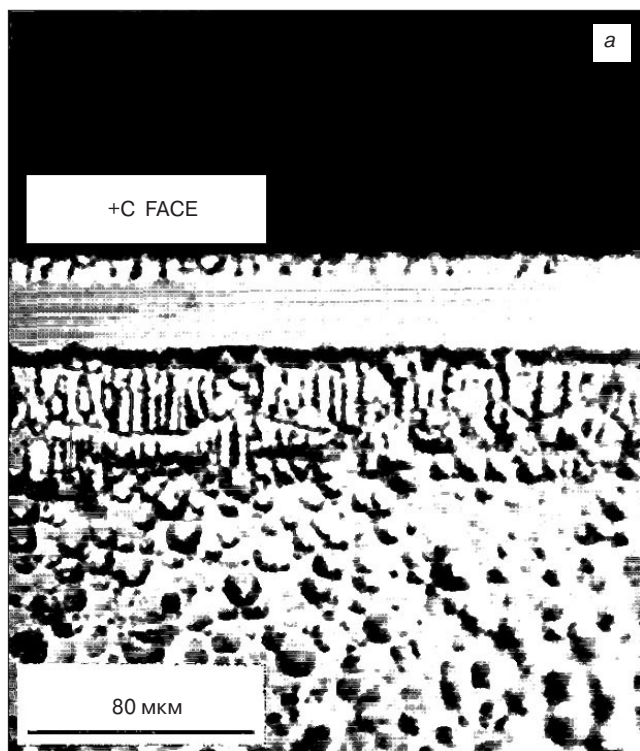


Рис. 14. Инверсные домены, сформированные в LN после протонного замещения и длительной (40 мин) термообработки при 1100 °C (а) и ВИМС-профили концентраций ионов Li⁺ и H⁺ в исходно положительной грани (б). Изображения адаптированы из работы [160] с разрешения AIP Publishing © 1995

Fig. 14. Inverted domains formed in LN after proton exchange and long-lasting (40 min) thermal treatment at 1100 °C (a) and SIMS profiles of Li⁺ and H⁺ concentrations in the initially positive face (b). (The images are adapted from [160] with permission from AIP Publishing © 1995)

кристалла [157]. На первой стадии процесса переполаризации по всей площади участка с протонным замещением возникает тонкий инверсный домен, толщина которого увеличивается пропорционально квадратному корню из времени выдержки. Инверсный домен достаточно быстро разрастается в радиальном направлении и имеет полукруглое сечение. Через несколько минут рост инверсного домена останавливается, и дальнейший отжиг приводит лишь к появлению в нем иглообразных микродоменов [152] (рис. 13).

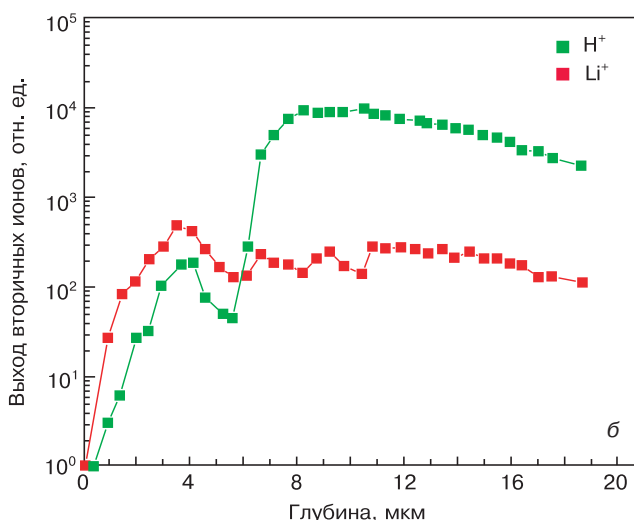
Расстояние Δ , на которое смещается доменная стенка при отжиге, может быть ассоциировано с некоторой диффузионной длиной и соответствующим ей коэффициентом диффузии D доменной стенки:

$$\Delta = 2\sqrt{D(T)\tau} + \Delta_0; \quad (3)$$

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где T — температура; τ — время; k_B — постоянная Больцмана; Δ_0 — толщина протонзамещенного слоя; D_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации. Для случая роста инверсного домена в кристалле LN в направлении оси z $D_0 = 1,28 \times 10^9$ см²/с и $E = 3$ эВ, что значительно больше аналогичных констант для диффузии протонов. Это позволяет сделать вывод, что возникновение инверсного домена не связано напрямую с диффузией протонов при отжиге [157].

В протонзамещенных кристаллах LN инверсный домен возникает только при отжиге выше 1000 °C, причем наиболее ярко влияние протонного замещения на приповерхностную доменную структуру проявляется при импульсном нагреве. Кинети-



ка роста инверсного домена имеет более сложный по сравнению с ЛТ характер, что, по-видимому, связано с наличием одновременно протекающих аут-диффузионных процессов, также оказывающих влияние на доменную структуру. Кратковременная выдержка (менее 10 мин при 1000 °С) приводит к образованию инверсного домена на положительной грани протонзамещенного LN, аналогично тому, как это происходит в случае аут-диффузионного отжига. Однако увеличение времени отжига ведет к формированию двух дополнительных инверсных доменов на обеих гранях кристалла (тетрадоменная структура) [158, 159]. При этом на ВИМС-профилях концентраций ионов Li^+ и протонов H^+ в исходно положительной грани наблюдается резкий спад, что свидетельствует об активной аут-диффузии обоих компонентов (рис. 14). Интересно, что профиль концентрации протонов имеет два максимума, приблизительно совпадающих по глубине с положением междоменных границ «хвост-к-хвосту» и «голова-к-голове» [160]. В полидоменных протонзамещенных кристаллах LN длительный отжиг приводит к формированию приповерхностных доменов на обеих гранях, причем обе после термообработки становятся положительными [161, 162].

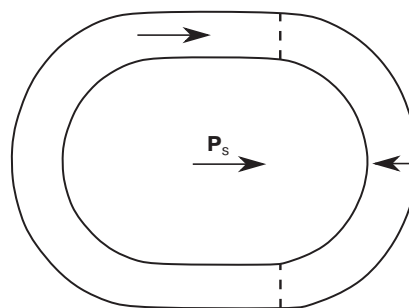
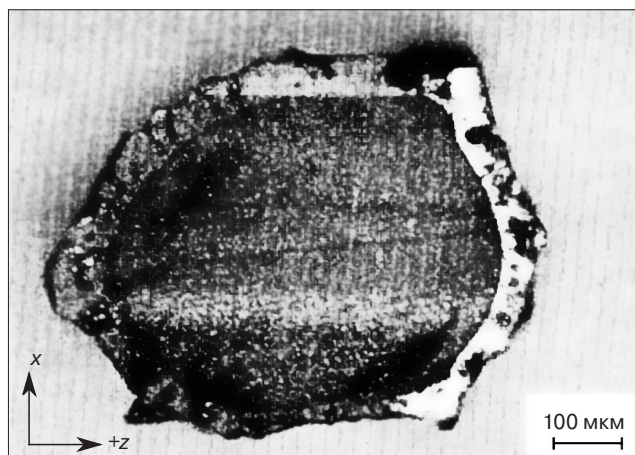
Большим преимуществом протонного замещения является возможность проводить его локально через маску. Области формирования инверсного домена впоследствии совпадают с участками, где в маске были сформированы окна. Маску чаще всего наносят магнетронным распылением металла, не вступающего в реакцию с кислотой при протонном замещении, например, тантала. Важной особенностью, характеризующей протонзамещенные инверсные домены в ЛТ являются полукруглые в поперечном сечении края, что отличает их от доменов в LN, края которых прямые и наклонены по отношению к поверхности кристалла под углом $\approx 30^\circ$ [98, 151]. РДС, сформированные в кристаллах ЛТ методом протонного замещения по маске с последующим отжигом, демонстрируют более высокую эффективность преобразования излучения во вторую гармонику по сравнению с аналогичными РДС, полученными в кристаллах LN Ti-диффузионным отжигом [98]. Это, предположительно, связано с меньшими оптическими потерями и более вертикальной (по отношению к поверхности кристалла) доменной стенкой.

Инверсный домен также может быть выращен при помощи жидкофазной эпитаксии на поверхности LN. Так, в работах [163, 164] показано, что при использовании флюса системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ могут быть выращены монокристаллические пленки легированного и нелегированного ниобата лития. При этом, благодаря использованию флюса, температура процесса может быть понижена до 800 °С, т. е. кристаллизация пленки происходит уже в сегнетоэлектрической фазе. Интересной закономерностью,

обнаруженной при исследовании выращенных этим методом пленок, является их поляризация противоположно направлению поляризации подложки на $+z$ -границе в случае легирования расплава MgO (рис. 15). При этом в случае гомоэпитаксии нелегированного LN на подложку из номинально чистого LN доменная структура растущего слоя имела направление спонтанной поляризации, совпадающее с подложкой.

Кроме формирования инверсных доменов в монокристаллических пластинах, бидоменные кристаллы могут также быть вырезаны из массивных монокристаллов, имеющих периодическую доменную структуру, сформированную при выращивании или при постростовой термообработке.

Наиболее распространенным методом формирования встречнополяризованных РДС в кристаллах LN и ЛТ при выращивании является легирование расплава веществами, способными влиять на доменобразование, с одновременным созданием условий для возникновения периодических флуктуаций концентрации легирующей примеси по длине выра-



--- Доменная граница

Рис. 15. Фотография протравленного торца кристалла и схема доменной структуры, сформировавшейся в слое легированного магнием LN, выращенного на поверхности номинально чистого LN с помощью жидкофазной эпитаксии.

Изображения адаптированы из работы [163] с разрешения Elsevier © 1997

Fig.15. The photograph of the etched cross-section of the crystal as well as the schematic representation of the domain structure formed in the layer of Mg-doped LN applied onto the surface of nominally pure LN by the liquid phase epitaxy. (The images are adapted from [163] with permission from Elsevier © 1997)

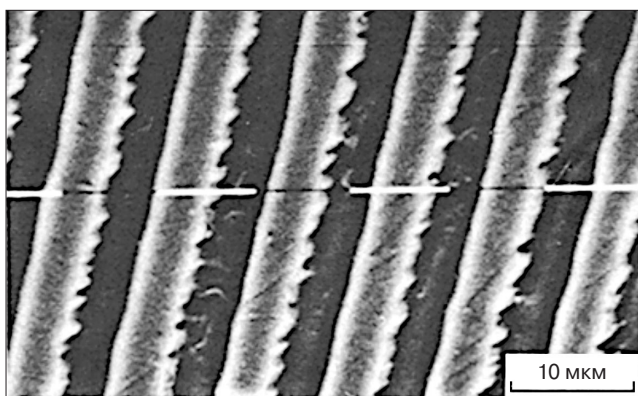


Рис. 16. Морфология *as-grown* доменной структуры в кристалле LN, легированном иттрием и выращенном со смещением оси вращения кристалла от оси симметрии теплового поля.

Микрофотография адаптирована из работы [165] с разрешения Springer Nature © 1982

Fig. 16. The morphology of the *as-grown* domain structure in the LN crystal doped with yttrium and grown by the off-centered Czochralski technique (The micrograph is adapted from [165] with permission from Springer Nature © 1982)

щиваемой були, например, смещением оси вращения кристалла на некоторое расстояние от оси симметрии теплового поля при выращивании по методу Чохральского. Такое асимметричное расположение кристалла приводит к периодическим флуктуациям температуры на фронте кристаллизации и возникновению выраженных полос роста на поверхности. Так как выращивание происходит выше точки Кюри, сами по себе эти флуктуации не способны повлиять на доменную структуру, однако, приводят к модуляции скорости роста и неоднородному вхождению примеси в кристалл [165], что в итоге приводит к формированию периодически расположенных доменов разного знака. В качестве альтернативного способа формирования периодического неоднородного распределения примеси в кристалле может использоваться приложение переменной разности потенциалов между кристаллом и расплавом, способной влиять на эффективный коэффициент распределения примеси [166, 167].

Набор примесей, способных влиять на ростовую доменную структуру, достаточно широк и включает переходные и редкоземельные металлы: хром [74], неодим [168], иттрий [165], эрбий [169], иттербий [170], диспрозий и европий [103]. Например, введение в расплав 1 % (мас.) Y приводит к ориентации вектора спонтанной поляризации в полосах роста вдоль направления градиента концентрации иттрия [171]. Период такой *as-grown* доменной структуры, образующейся при легировании иттрием кристаллов LN, может достигать 10 мкм и менее, а доменные границы «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту» практически перпендикулярны направлению z (рис. 16).

Другим способом формирования в LN и LT РДС со встречнополяризованными доменами, разделенными границами «голова-к-голове» и «хвост-к-хвосту», является постростовой термоэлектри-

ческий отжиг, при котором кристалл перемещают через область, в которой он локально нагревается до температуры выше точки Кюри. При этом к кристаллу прикладывается периодически изменяющееся знак электрическое напряжение, что позволяет локально поляризовать домены в области кристалла, где происходит фазовый переход параэлектрик— сегнетоэлектрик [172, 173]. Метод позволяет получать РДС с периодом в несколько микрометров.

Как ростовые, так и сформированные постростовым электротермическим отжигом РДС хорошо подходят для генерации второй гармоники лазерного излучения. В то же время взаимосвязь морфологии доменной структуры с распределением температуры в кристалле при формировании РДС делает практически невозможным получение плоских (в макроскопическом масштабе) доменных стенок в массивных кристаллах. Поэтому бидоменные кристаллы, вырезанные из массивных образцов с РДС, имеют обычно небольшие размеры, что ограничивает возможность применения их в сенсорах и актюаторах.

Модели, предложенные для объяснения формирования инверсных доменов

Как было сказано выше, причиной локальной инверсии доменов в кристаллах LN и LT является градиент свойства или воздействия, который можно ассоциировать с некоторым силовым полем, способным вызывать переключение домена. При этом все предложенные в литературе модели, объясняющие формирование бидоменной структуры, предполагают в итоге, что локальное переключение происходит благодаря внутренним электрическим полям, имеющим ту или иную природу в зависимости от способа получения инверсного домена. Ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства LN и LT делают возможным индуцирование внутренних электрических полей целым рядом различных типов воздействий.

Одним из первых объяснений формирования инверсных доменов в условиях градиента температуры и/или градиента концентрации состава стала пироэлектрическая модель. Согласно этой модели, изменение температуры при охлаждении вызывает возникновение в кристалле пироэлектрического поля, направленного вдоль вектора спонтанной поляризации. Предполагается, что ауто-диффузия Li_2O и легирование приповерхностного объема примесными атомами (Ti, H) локально понижают температуру Кюри и приводят к тому, что приповерхностные участки кристалла переходят в параэлектрическое состояние. На границе раздела между пара- и сегнетоэлектрической фазами при охлаждении возникает связанный пироэлектрический заряд, который компенсируется подвижными носителями из параэлектрической фазы, приводя к возникновению в ней

внутреннего электрического поля. Поле со стороны исходно отрицательной грани направлено вдоль вектора \mathbf{P}_s сегнетоэлектрической части кристалла и против вектора \mathbf{P}_s со стороны исходно положительной грани, что должно вызывать при охлаждении формирование инверсного домена и границы типа «голова–к–голове» [79, 123, 174].

Значение пироэлектрического коэффициента по модулю в кристаллах LN и LT растет с температурой и вблизи точки фазового перехода значительно превышает значения при комнатной температуре [175, 176], в то время как поле переключения домена, наоборот, мало. Учитывая, что при комнатной температуре пироэлектрические поля, индуцированные даже небольшим изменением температуры, способны превышать поле переключения спонтанной поляризации [35, 71, 177, 178], можно предположить, что при температуре несколько ниже точки Кюри пироэлектрическое поле любой величины заведомо должно приводить к переполяризации домена.

В то же время электропроводность LN вблизи точки Кюри составляет $\sim 0,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [179], что в совокупности с достаточно низкой подвижностью, характерной для оксидных кристаллов, позволяет сделать вывод о высокой концентрации свободных носителей заряда. В наиболее консервативном случае ($T \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, носители зарядов — электроны, ионизация происходит по межзонному механизму) можно считать, что электропроводность составляет $\sigma \sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация свободных носителей заряда — не менее $n \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [179], а диэлектрическая проницаемость $\epsilon \sim 1000$ [180], откуда следует, что дебаевская длина L_D и время релаксации внутреннего поля τ не превышают следующих значений:

$$L_D \leq \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k T}{n e^2}} \approx 80 \text{ нм}; \quad (5)$$

$$\tau \leq \frac{\epsilon \epsilon_0}{\sigma} \approx 10 \text{ нс}. \quad (6)$$

Эти оценки, а также анализ рядом авторов [22, 181] собственных экспериментальных результатов показали, что даже значительное по величине пироэлектрическое поле практически полностью и достаточно быстро экранируется уже на расстоянии порядка 1,1 мкм (уменьшается на 7 порядков на расстоянии $14L_D$) в LN при температурах термообработки, характерных для формирования инверсных доменов диффузией.

В кристаллах LT фазовый переход происходит при более низкой температуре, что означает меньшую электропроводность ($\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [182]) и, следовательно, скорость экранирования электрического поля. Поэтому в случае LT пироэлектрическая переполяризация инверсного домена становится возможной. Однако в связи с тем, что диффузионные отжиги (с примесью и без) не находят применения

для формирования бидоменной структуры в LT из-за необходимости нагрева до очень высоких температур, в литературе отсутствуют данные, достаточные для подтверждения или опровержения этой модели. Следует также отметить, что очевидным следствием того, что при охлаждении на полярных гранях в LN и LT индуцируются заряды одинакового знака, должно являться совпадение типов формируемых доменных структур. Это опровергают эксперименты с протонзамещенными кристаллами, в которых образуется доменная структура «хвост–к–хвосту». При этом замыкание полярных граней кристаллов LT при термообработке не влияет на характер доменной структуры [24, 152], что также свидетельствует против пироэлектрической модели.

Еще одним эффектом, способным приводить к возникновению внутреннего электрического поля, является пьезоэлектричество. В работах [166, 183] выдвинуто предположение о том, что аут-диффузия Li_2O или внедрение примесных атомов приводят к изменению постоянной решетки в приповерхностном объеме и, как следствие, к возникновению пьезоэлектрического поля, имеющего ненулевую проекцию на полярную ось и способного вызвать переключение поляризации. В простейшем случае z -среза за возникновение пьезоэлектрического эффекта отвечает различие параметра решетки a в объеме и приповерхностном слое. Механические напряжения, вызванные градиентом параметра решетки a , направлены в плоскости пластины и могут быть оценены по формуле

$$\sigma_1^{\Delta a} \approx \frac{1}{s_{11}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{s_{12}}{s_{11}}} \frac{\Delta a}{a}, \quad (7)$$

где s_{11} и s_{12} — компоненты матрицы упругих податливостей (см. табл. 1). В простейшем случае аут-диффузии Li_2O параметр решетки монотонно возрастает с обеднением по литию и почти линейно изменяется с температурой [28, 184]. Как для LN, так и для LT наклон зависимости $\Delta a(C_{\text{Li}_2\text{O}})$ составляет около $0,0002 \text{ нм}/\%$ (ат.) [80]. Известно, что обеднение приповерхностной области по оксиду лития идет достаточно активно и способно приводить к возникновению фазы триниобата лития. В этом случае разница параметров решетки Δa между конгруэнтным составом и границей однофазной области составит порядка $0,0008 \text{ нм}$, а механическое напряжение $\sigma_1^{\Delta a} \sim 300 \text{ МПа}$. Очевидно, что это верхняя оценка, справедливая только для случая резкой границы между областью с исходным и измененным параметром решетки, что не реализуется на практике при диффузионных процессах (но реализуется при эпитаксии!). Механические напряжения возрастают при увеличении Δa . Например, при легировании титаном они могут приводить к появлению на поверхности микротрещин [185].

Влияние на доменную структуру LN и LT оказывает только компонента электрического поля E_3 , направленная вдоль оси третьего порядка и связанная с дополнительной поляризацией P_3 , вызванной пьезоэлектрическим эффектом:

$$E_3 = \frac{P_3}{\epsilon_{33}\epsilon_0} \approx \frac{2\sigma_1^{\Delta a} d_{31}}{\epsilon_{33}\epsilon_0}, \quad (8)$$

где d_{31} — поперечный пьезоэлектрический модуль (см. табл. 1). Оценка, согласно формуле (8), дает напряженность электрического поля, равную ~600 В/см для консервативного расчета со значением модуля d_{31} при комнатной температуре (при нагреве абсолютное значение d_{31} увеличивается [186]). Очевидно, что такой напряженности электрического поля достаточно для переключения направления спонтанной поляризации. Даже снижение этой оценки на два порядка за счет экстремума диэлектрической проницаемости в области фазового перехода и «плавного» изменения параметра решетки дает значения напряженности электрического поля, способные вызывать переполяризацию доменной структуры при высоких температурах, особенно в слоях с пониженным за счет легирования энергетическим барьером переключения. Формула (8) не учитывает продольный пьезоэффект, описываемый пьезомодулем d_{31} , так как считается, что бидоменная структуры формируется в пластине z -среза. В случае кристаллов других срезов или с ростовой доменной структурой вклад механических напряжений в направлении оптической оси должен быть учтен дополнительно [183].

Если параметр решетки a в приповерхностном слое увеличивается, то возникают механические напряжения сжатия, и $\sigma_1^{\Delta a}$ принимает положительные значения (как это принято при рассмотрении пьезоэлектрического эффекта [187]). В кристаллах LN и LT поперечный пьезоэлектрический модуль $d_{31} < 0$. Это означает, что в приповерхностных слоях возникает электрическое поле, направленное противоположно вектору спонтанной поляризации в объеме кристалла, т. е. возле положительной грани должна формироваться доменная структура типа «голова-к-голове», а возле отрицательной — «хвост-к-хвосту». Напротив, уменьшение параметра решетки кристалла должно приводить к формированию электрического поля, направленного из объема к поверхности и к отсутствию доменообразования в слое. При этом в последнем случае механические напряжения сжатия испытывает слой кристалла, в котором параметр решетки сохранился неизменным в ходе термообработки, и, следовательно, доменообразование должно происходить, начиная с некоторой глубины.

Аргументом в пользу пьезоэлектрической теории является, например, различие в типе доменной структуры в кристаллах LN и LT, формируемой

при отжиге после протонного замещения: согласно литературным данным, параметр гексагональной ячейки a при введении протонов в кристалл в ниобате лития уменьшается [188], а в танталате лития увеличивается [189]. Кроме того, инверсный домен в протонзамещенных кристаллах начинает разрастаться не от поверхности, а от некоторой плоскости в объеме кристалла, соответствующей, по данным ВИМС, ступенчатому переходу между протонзамещенной и неизменной областями кристалла. Таким образом, переполяризацию вызывают механические напряжения не в протонзамещенном слое, а в неизменном объеме кристалла. Другим косвенным подтверждением возникновения пьезоэлектрического поля в приповерхностных областях кристаллов является образование микродоменов на отрицательной грани LN, отождествленной в контакте с пленкой титана [124, 125]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии было показано [190], что такие микродомены являются следствием образования приповерхностных дислокаций и, по-видимому, связаны с релаксацией значительных механических напряжений. Интересно, что параметр решетки a при ин-диффузии титана уменьшается [185], что, однако, не противоречит пьезоэлектрической модели, если принять во внимание, что ионы Ti не диффундируют глубоко в кристалл, но слой TiO_2 способен эффективно обеднять приповерхностный объем по Li (см. выше). Третьим важным фактом, свидетельствующим в пользу пьезоэлектрической модели, является формирование бидоменной структуры при жидкостной эпитаксии пленок LN, легированных Mg, на подложках номинально чистого LN. Увеличение параметра решетки a при добавлении магния [191] объясняет формирование инверсного домена с границей «голова-к-голове» в случае выращивания легированной пленки и отсутствие такого домена при гомоэпитаксии [163]. Модель пьезоэлектрического поля также хорошо объясняет положение доменных стенок на участках со скачкообразным изменением концентрации примеси Sr в кристаллах с ростовыми доменами [166].

В то же время пьезоэлектрическая теория предсказывает возникновение трех-, а не двухдоменной структуры, так как вектор пьезоэлектрического поля должен быть направлен против вектора спонтанной поляризации с обеих сторон пластины. В некоторых работах, действительно, сообщалось о возникновении дополнительного тонкого инверсного домена на исходно отрицательной стороне кристалла, однако, это явление имело трудно воспроизводимый характер и проявлялось после достаточно долгой выдержки при высокой температуре [79, 192].

Еще одной моделью доменообразования, признаваемой многими авторами, является поляризация за счет объемного электрического поля, связанного с градиентом концентрации заряженных

дефектов и атомов примеси. В разных источниках в качестве кандидатов на роль заряженных центров, приводящих к формированию внутреннего электрического поля, предложены ионы лития [63], кислородные вакансии V_O [92], антиструктурные дефекты Nb_{Li} [193], а также различные примесные атомы [171, 181, 194].

В общем случае предполагается, что при аут-диффузии или легировании примесью в приповерхностном слое образуется пространственный градиент концентрации некоторых заряженных центров $\nabla N(\mathbf{r}, t)$, или в одномерном случае $\partial N/\partial z$. Концентрационный профиль электрически активных центров изменяется во времени, сглаживаясь в объеме. Для случая аут-диффузии из граней тонкой пластины толщиной t получено следующее решение второго уравнения Фика, описывающее распределение концентрации $N(z, t)$ в одномерном случае [82, 193]:

$$N(z, t) = N_0 \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} + z}{2\sqrt{D\tau}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{\frac{t}{2} - z}{2\sqrt{D\tau}} \right) \right], \quad (9)$$

где N_0 — концентрация центров на поверхности в конце диффузионного процесса; D — коэффициент диффузии; τ — время диффузии. В формуле (9) предполагается, что скорости аут-диффузии Li_2O с положительной и отрицательной граней одинаковы.

Градиент концентрации медленно диффундирующих заряженных центров приводит к возникновению неоднородного распределения концентрации свободных носителей заряда (электронов), диффузия которых приводит к появлению внутреннего электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Напряженность электрического поля E_{in} , ассоциированного с этим градиентом заряженных центров, может быть описана формулой

$$E_{in}(z, t) = \frac{-kT}{q} \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial z}, \quad (10)$$

где q — заряд одного центра. Распределение напряженности электрического поля, описываемое уравнением (10), имеет симметричный относительно средней плоскости пластины вид с двумя экстремумами в приповерхностной области (рис. 17). С увеличением времени термообработки концентрационный профиль сглаживается, приводя к уменьшению высоты пиков на распределении напряженности электрического поля.

Уравнение (10) предсказывает разные направления электрического поля на $+z$ и $-z$ гранях. Это хорошо согласуется с формированием инверсного домена только на одной грани, что и наблюдается на практике.

Для объяснения влияния на доменную структуру легирования кристаллов редкоземельными

металлами при выращивании кристаллов в направлении оси z по методу Чохральского со смещением оси вращения кристалла от оси симметрии теплового поля в работе [171] была предложена следующая модель. Согласно этой модели, процесс поляризации обусловлен сосуществованием в материале двух внутренних полей: поля E_{sc} пространственного заряда, связанного с амбиполярной диффузией примеси Y^{3+} и компенсирующих ее зарядов, а также поля E_{eq} , эквивалентного возникновению дополнительной поляризации в связи с неоднородным распределением примеси Y и связанными с ним механическими напряжениями. В первом приближении и изотропном рассмотрении материала оба этих поля пропорциональны градиенту концентрации примеси в кристалле и в сумме дают общее внутреннее электрическое поле $E_{in} = (C_1 + C_2)\nabla C_{imp}$, где C_{imp} — концентрация легирующей примеси; C_1, C_2 — константы. В стационарном случае распределение поляризации внутри сегнетоэлектрика описывается уравнением Ландау—Гинзбурга—Девоншира, которое, если пренебречь старшими степенями разложения свободной энергии относительно параметра порядка, в изотропном одномерном случае может быть записано как

$$\left(a + bP_z^2 + c \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) P_z = |E_{in}|_z, \quad (11)$$

где a, b, c — константы; P_z и $|E_{in}|_z$ — проекции поляризации и внутреннего электрического поля на по-

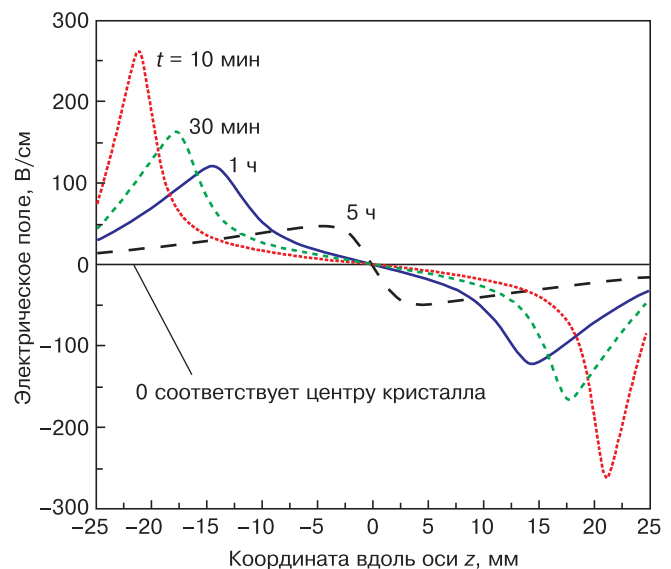


Рис. 17. Зависимость проекции напряженности внутреннего электрического поля на оптическую ось $E_{in}(z, t)$ в пластине LN, рассчитанной с помощью уравнения (10) для случая симметричной аут-диффузии.

Приведено на основе данных работы [193] с разрешения AIP Publishing © 1994

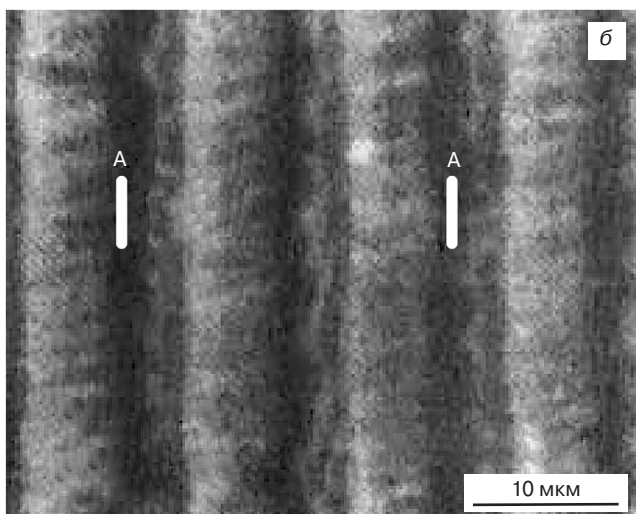
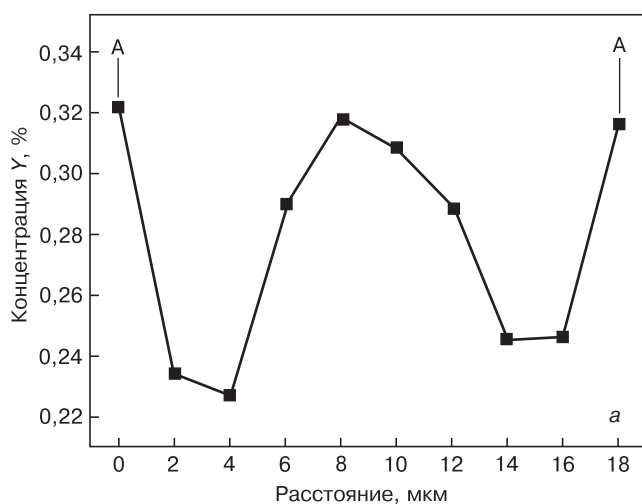
Fig. 17. The projection of the internal electric field $E_{in}(z, t)$ vector onto the optic axis of the LN crystal plate calculated by the equation (10) for the case of the symmetrical out-diffusion. (The image is adapted from [193] with permission from AIP Publishing © 1994

лярную ось. В областях кристалла, где возрастание концентрации примеси сменяется убыванием (экстремум концентрационного профиля $C_{\text{imp}}(z)$), электрическое поле равняется нулю, и тогда уравнение (11) имеет решение:

$$P_z = P_{z0} \tanh\left(z\sqrt{\frac{a}{2c}}\right), \quad (12)$$

где P_{z0} — спонтанная поляризация вдали от доменной стенки. Зависимость (12) имеет ступенчатый вид и справедлива как для резких доменных стенок, так и для размытых полидоменных переходных областей (схожее выражение было получено для описания поляризации в области заряженных 180° -ных доменных стенок позднее в работе [195]).

Согласно экспериментальным данным, изменению направления поляризации соответствует смена знака градиента концентрации примеси. Если экстремум концентрационного профиля имеет плавный



вид, то E_{in} равняется нулю на достаточно широком участке толщины кристалла, что вызывает флуктуации направления спонтанной поляризации и приводит к формированию пилообразной границы или полидоменной области между соседними доменами. В случае, когда концентрационный профиль имеет выраженный экстремум, то и направление E_{in} также изменяется в небольшом участке объема, приводя к формированию ровной заряженной доменной стенки (рис. 18).

Отдельно для случая поляризации в условиях неоднородного распределения температуры следует выделить термоэлектрическую модель. Согласно этой модели, причиной возникновения внутреннего электрического поля, приводящего к поляризации домена, является объемное термоэлектрическое поле, связанное с градиентом концентрации носителей зарядов [63, 75]. Действительно, в более нагретой области количество свободных носителей заряда выше, чем в менее нагретой, что вызывает протекание диффузионного тока и возникновение объемного электрического поля, препятствующего разделению зарядов. Коэффициент термоЭДС α в LN при температуре порядка 1000°C составляет по разным оценкам от $0,55\text{ мВ}/^\circ\text{C}$ [179] до $0,8\text{ мВ}/^\circ\text{C}$ [75].

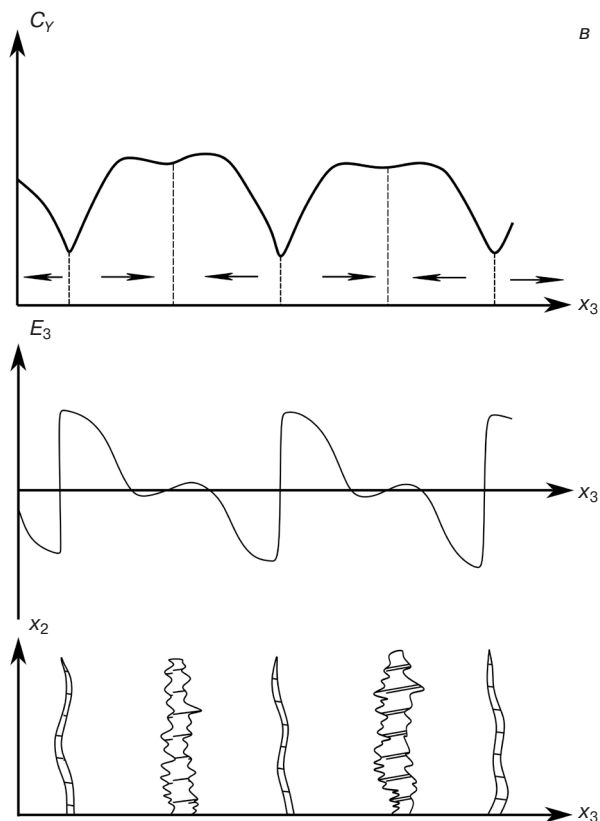


Рис. 18. Профиль концентрации иттрия (а) вдоль сечения А—А, схематически изображенного на протравленном участке кристалла (б) с ростовой РДС (приведено по данным работы [196] с разрешения Taylor & Francis Group © 2001), а также схематическая иллюстрация (в) соответствия распределения концентрации иттрия по длине кристалла LN, внутреннего электрического поля $|E_{\text{in}}|_z$ и морфологии доменной границы (адаптировано из работы [171] с разрешения AIP Publishing © 1989)

Fig. 18. (a) The concentration profile of dopant yttrium in LN crystal along the section A—A; (b) the etched region of the crystal surface with the section A—A shown; (c) the schematic representation showing the correspondence among the Y solute distributions, the total electric field $|E_{\text{in}}|_z$, and the domain wall morphology. (The images (a) and (b) are reprinted from [196] with permission from Taylor & Francis Group © 2001; the image (c) is adapted from [171] with permission from AIP Publishing © 1989)

Электрическое поле, возникающее в условиях пространственного градиента температуры, определяется градиентом температуры ∇T как

$$E = a\nabla T. \quad (13)$$

Полагая, что максимум температуры находится в средней плоскости монокристаллической пластины z -среза толщиной 0,5 мм, получим, что для достижения поля 1 В/см, достаточного для переключения спонтанной поляризации в области точки Кюри в LN, разница температуры между экстремумом и поверхностью должна составлять примерно 40 °С, что вполне достижимо при использовании малоинерционных инфракрасных печей. Для LT такую оценку провести затруднительно, но, очевидно, что в связи с большей напряженностью электрического поля, необходимой для поляризации кристалла при фазовом переходе, а также, вероятно, меньшим коэффициентом термоЭДС, необходимый для формирования бидоменной структуры градиент температуры возрастает.

Однако, согласно литературным данным, электропроводность LN при высоких температурах реализуется отрицательными носителями зарядов, и, следовательно, коэффициент термоЭДС должен быть меньше нуля. Тогда в реализуемом на практике случае, когда грани пластины имеют температуру ниже, чем объем, электрическое поле E будет направлено из объема к граням, а формирующаяся доменная структура имеет тип «хвост–к–хвосту», что не соответствует имеющимся экспериментальным результатам. Кроме того, не снимается вопрос объемного экранирования: переход в сегнетоэлектрическую фазу должен происходить быстрее компенсации внутреннего поля подвижными носителями заряда.

Перечисленные выше модели обнаруживают ряд недостатков, вследствие чего ни одна из них не принята в качестве общепризнанной. Так, открытым остается вопрос об экранировании внутреннего

электрического поля свободными носителями при высоких температурах. LN и LT обладают выраженной поляронной проводимостью, которая достаточно быстро компенсирует внутренние поля, связанные с пьезо- и пьезоэлектричеством, уже при температурах порядка 500 °С [20].

Другим недостатком описанных моделей является невозможность объяснить возникновение дополнительного инверсного домена только при термообработке достаточной длительности. Это явление заключается в формировании трехдоменной структуры с выходом на одну грань хвоста вектора спонтанной поляризации, а на другую — головы (рис. 19). Образование дополнительного инверсного домена наблюдалось в аут-диффузионных отжигах [79] и опытах с диффузией титана [192]. Интерес представляет как доменообразование в бикристаллах, которое несмотря на то, что происходит в асимметричных условиях аут-диффузии, также способно приводить к формированию бидоменной структуры [197], так и вторичная переполяризация бидоменных кристаллов с образованием тетрадоменной структуры.

Кроме того, не до конца ясным остается «диффузионное» поведение доменной стенки при увеличении времени термообработки, а также механизм «стирания» доменов при отжиге в атмосфере Li_2O .

Можно предположить, что на формирование инверсных доменов влияет комплекс факторов, каждый из которых является преобладающим в тех или иных условиях. Однако очевидно, что универсальная модель до сих пор не предложена, и ее создание требует проведения дальнейших детальных исследований.

Уравнения биморфа и выбор оптимального кристаллографического среза

Основным направлением применения БК являются биморфные механоэлектрические преобразователи для сенсоров и актюаторов. Характеристики таких биморфов зависят, в первую очередь, от пьезоэлектрических и эластомеханических свойств используемых кристаллов и их срезов. В настоящем разделе приведены уравнения, описывающие связь между механической деформацией и электрическим полем в БК, а также дан краткий анализ кристаллографических срезов, обеспечивающих наилучшие характеристики монокристаллических биморфов.

Смещение δ свободного конца биморфа, зафиксированного в виде консоли с одной стороны, под дей-

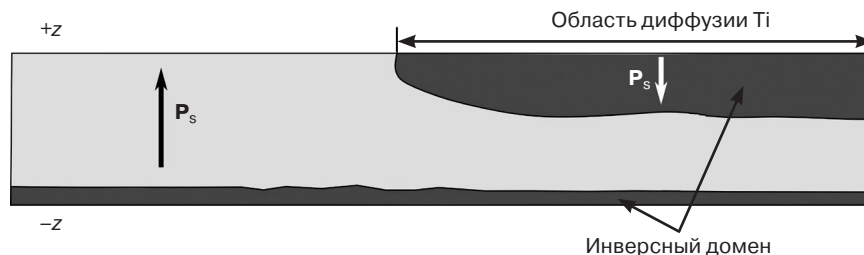


Рис. 19. Трехдоменная структура, сформированная в пластине LN $y + 36^\circ$ -среза диффузионным отжигом с маской титана в течение 33 ч при 1150 °С. Темному контрасту соответствует направление спонтанной поляризации «вниз», светлому — «вверх» (схематическое изображение на основе данных работы [192])

Fig. 19. Tridomain structure formed in LN $y + 36^\circ$ -cut wafer with the Ti pattern by diffusion annealing for 33 hours at 1150 °С. Dark and light contrast correspond to spontaneous polarization vector directed downward and upward, respectively (the schematic representation based on data from [192])

ствием электрического напряжения описывается уравнением [198]:

$$\delta = \frac{3}{2} d_{ij} V_{\text{ext}} \left(\frac{l}{t} \right)^2, \quad (14)$$

а угол α , на который отклоняется свободный конец такого биморфа, может быть рассчитан по формуле:

$$\alpha = 3d_{ij} V_{\text{ext}} \frac{l}{t^2}, \quad (15)$$

где d_{ij} — значение поперечного пьезоэлектрического модуля, соответствующего деформации расширения–сжатия в направлении, параллельном длинной стороне биморфа и перпендикулярном приложенному к пластине электрическому полю ($i, j = 1, 2, 3; i \neq j$); V_{ext} — приложенное к кристаллу электрическое напряжение; l — длина биморфной пластины; t — толщина биморфной пластины.

В важном с практической точки зрения случае, когда к свободному концу биморфа приложена внешняя сила F , перемещение δ_F будет составлять

$$\delta_F = \frac{3}{2} d_{ij} V \left(\frac{l}{t} \right)^2 - \frac{4s_{jj}^E}{w} \left(\frac{l}{t} \right)^3 F, \quad (16)$$

где s_{jj}^E — диагональный коэффициент матрицы упругих податливостей материала биморфа, измеренный при постоянном электрическом поле и связывающий механические напряжения и механические деформации в направлении, параллельном длинной стороне биморфа; w — ширина биморфной пластины.

Уравнение (16) позволяет получить формулу для важной характеристики биморфа — блокирующей силы F_t , при приложении которой к свободному концу перемещение $\delta_F = 0$:

$$F_b = \frac{3}{8} \frac{d_{ij} V}{s_{jj}^E} \left(\frac{t}{l} \right) w. \quad (17)$$

Следует отметить, что уравнения (14)—(17) хорошо описывают статические деформации и усложняются в случае, когда биморфный актуатор должен осуществлять перемещения с ненулевой частотой. Теория функционирования биморфов под действием изменяющегося во времени управляющего сигнала описана в работах [199, 200]. Не приводя громоздких выкладок, отметим лишь, что для увеличения диапазона рабочих частот и снижения потерь на поляризацию материала под действием переменного тока необходимо снижать электрическую емкость биморфа. При неизменной геометрии устройства это означает уменьшение значения диэлектрической проницаемости материала вдоль оси, совпадающей с направлением приложения управляющего электрического поля.

Напротив, смещение свободного конца последовательного биморфа, зафиксированного в виде консоли с одной стороны, вызывает возникновение между электродами на поверхности электрической разности потенциалов V_{ind} , которую можно определить как [201]

$$V_{\text{ind}} = \frac{d_{ij} \delta}{2s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T \epsilon_0} \left(\frac{t}{l} \right)^2, \quad (18)$$

где ϵ_{ii}^T — статическая диэлектрическая проницаемость в направлении приложенного к пластине электрического поля, измеренная в изотермических условиях; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Анализ уравнений (14)—(18) показывает, что для улучшения характеристик биморфа необходимо выбирать материалы, для которых отношение

$\left| \frac{d_{ij}}{s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T} \right| \rightarrow \max$. Схожая формула описывает другую

важную характеристику пьезоэлектрического материала — поперечный коэффициент электро-

механической связи (**КЭМС**) $k_{ij} = \sqrt{\frac{d_{ij}^2}{s_{jj}^E \epsilon_{ii}^T}}$, харак-

теризующий способность преобразовывать энергию механической деформации в запасенную электрическую энергию [202, 203]. Этот коэффициент важен с точки зрения резонансных применений бидоменных кристаллов и кристаллов с инверсными доменами, например, устройств сбора бросовой вибрационной энергии.

Следовательно, тот материал (или тот срез кристалла) имеет лучшие характеристики, у которого выше поперечный пьезомодуль, ниже податливость в направлении деформации (удлинения или сжатия) и меньше потери на переполяризацию (диэлектрическая проницаемость).

В уравнениях (14)—(18) целенаправленно не указаны числовые индексы в матричных коэффициентах, описывающих свойства материала. Действительно, анизотропная природа монокристаллов LN и LT оставляет достаточно много свободы для оптимизации характеристик биморфов на основе БК путем выбора наилучшего кристаллографического среза пластин для сенсоров и актуаторов. При этом в зависимости от выбора среза могут изменяться индексы искомых элементов матриц, описывающих свойств материала.

В большинстве работ, посвященных изготовлению и исследованию сенсоров и актуаторов на основе пьезокерамических биморфов принято в качестве направления приложения электрического поля использовать ось z , а в качестве направления деформации удлинения (сокращения) слоев биморфа использовать ось x , что соответствует пьезоэлектрическому коэффициенту d_{31} . Однако коммерчески

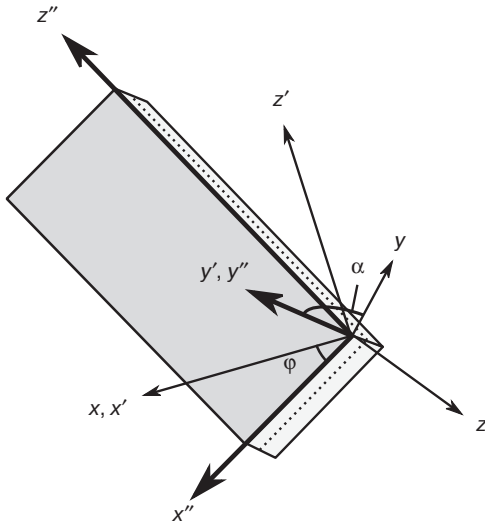


Рис. 20. Схема последовательных поворотов на углы α и φ
Fig. 20. The schematic representation of rotations by angles α and φ in sequence

доступные монокристаллические пластины LN и LT чаще всего представляют собой срезы, полученные поворотом кристалла на определенный угол вокруг оси x , причем за нормаль к пластине принимают ось y' (количество «штрихов» у наименования оси означает число поворотов системы координат, в результате которых получена данная ось или материальная константа). В связи с этим ниже в качестве направления приложения электрического поля принята ось y , а в качестве направления деформации — ось z (пьезомодуль d_{23}). Отсюда следует, что искомыми значениями тензора диэлектрической проницаемости и матрицы упругих податливостей будут ϵ_{22}^T и s_{33}^E соответственно.

Следуя рассуждениям, изложенным в работах [23, 201, 204], рассмотрим сегнетоэлектрический кристалл, принадлежащий пространственной группе симметрии $R3c$. Кристалл изготовлен в форме прямоугольной пластины с линейными размерами $l \times w \times t$ (длина, ширина и толщина соответственно). Направим оси x'' , y'' и z'' декартовой системы координат вдоль ребер пластины, как это изображено на рис. 20.

Неизвестное в системе координат x'' , y'' , z'' значение тензорной величины определяется последовательностью и углами поворотов исходной системы координат x , y , z , для которой значения искомой тензорной величины известны. Формулы для вычисления значения тензора в повернутой системе координат зависят от ранга тензора:

– тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ij} (2 ранг):

$$\epsilon_{kl} = a_{ki} a_{lj} \epsilon_{ij}; \quad (19)$$

– тензор пьезоэлектрических коэффициентов d_{ijk} (3 ранг):

$$d_{lmn} = a_{li} a_{mj} a_{nk} d_{ijk}; \quad (20)$$

– тензор упругих податливостей s_{ijkl} (4 ранг):

$$s_{mnop} = a_{mi} a_{nj} a_{ok} a_{pl} s_{ijkl}, \quad (21)$$

где $a_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$) — значения матриц направляющих косинусов поворота. Формулы (19)–(21) подразумевают суммирование по повторяющимся индексам (правило Эйнштейна).

Для вычисления значений материальных констант в срезах, повернутых вокруг оси x и имеющих в качестве нормали к плоскости ось y' необходимо осуществить последовательно два поворота, которые в совокупности определяются матрицей:

$$a = a_{y'} a_x \quad (22)$$

где

$$a_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ 0 & -\sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad a_{y'} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & 0 & -\sin \varphi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \varphi & 0 & \cos \varphi \end{pmatrix}$$

матрицы поворота системы координат вокруг осей x и y' соответственно.

Тогда матрица поворота a будет иметь вид:

$$a = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \sin \alpha & -\sin \varphi \cos \alpha \\ 0 & \cos \alpha & \sin \alpha \\ \sin \varphi & -\cos \varphi \sin \alpha & \cos \varphi \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (22)$$

Учтя характер записи искомых величин ϵ_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E для кристаллов, принадлежащих к точечной группе $3m$, в стандартной установке, а также правила преобразования из матричных обозначений в тензорные и наоборот [187], получим следующие угловые зависимости:

– тензор диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{22}^T(\alpha) = \epsilon_{11}^T \cos^2 \alpha + \epsilon_{33}^T \sin^2 \alpha; \quad (24)$$

– матрица пьезоэлектрических коэффициентов:

$$d_{23}(\alpha, \varphi) = \sin^2 \varphi (-d_{22} \cos \alpha + d_{31} \sin \alpha) + \cos^2 \varphi (-d_{15} \sin \alpha \cos^2 \alpha + d_{22} \sin^2 \alpha \cos \alpha + d_{31} \sin^3 \alpha + d_{33} \sin \alpha \cos^2 \alpha); \quad (25)$$

– матрица упругих податливостей:

$$s_{33}^E(\alpha, \varphi) = s_{11}^E (a_{31}^2 + a_{32}^2)^2 + s_{33}^E a_{33}^4 + (2s_{13}^E + s_{44}^E) a_{33}^2 (a_{31}^2 + a_{32}^2) + 2s_{14}^E [a_{32} a_{33} (3a_{31}^2 - a_{32}^2)]. \quad (26)$$

Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения материальных констант кристаллов LN и LT в стандартной установке [205]
[Dielectric, piezoelectric and elastic constants for standard setting of LN and LT crystals]

Свойство	LN	LT
Тензор диэлектрической проницаемости ϵ_{ij}^T	$\epsilon_{11}^T = 84$ $\epsilon_{33}^T = 30$	$\epsilon_{11}^T = 51$ $\epsilon_{33}^T = 45$
Матрица пьезоэлектрических коэффициентов d_{ij} , пКл/Н	$d_{15} = 68$ $d_{22} = 21$ $d_{31} = -1$ $d_{33} = 6$	$d_{15} = 26$ $d_{22} = 7$ $d_{31} = -2$ $d_{33} = 8$
Матрица упругих податливостей s_{ij}^E , ТПа ⁻¹	$s_{11}^E = 5,78$ $s_{33}^E = 5,02$ $s_{44}^E = 17$ $s_{12}^E = -1,01$ $s_{13}^E = -1,47$ $s_{14}^E = -1,02$	$s_{11}^E = 4,87$ $s_{33}^E = 4,36$ $s_{44}^E = 10,8$ $s_{12}^E = -0,58$ $s_{13}^E = -1,25$ $s_{14}^E = 0,64$

Используя формулы (24)—(26), можно вычислить значения ϵ_{22}^T , d_{23} и s_{33}^E , а также значение отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ для всех коммерчески доступных срезов LN и LT. Рассмотрим некоторые из этих угловых зависимостей.

На рис. 21 приведены графики изменения коэффициента диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T ,

соответствующего направлению приложения электрического поля нормально к плоскости пластины. Очевидно, что минимальные значения ϵ_{22}^T достигаются при повороте кристалла вокруг оси x на 90° и 270° (z -срез). При этом для кристаллов LT изменение диэлектрической проницаемости при повороте на угол α достаточно мало, и им можно в ряде случаев пренебречь. Среди коммерческих $y + \alpha$ -срезов LN наименьшее значение ϵ_{22}^T достигается в $y + 64^\circ$ и $y + 127,86^\circ$ -срезах.

Более сложное поведение демонстрируют угловые зависимости $s_{33}^E(\alpha, \varphi = 0)$ (рис. 22). Особенностью является наличие максимума в области коммерческого среза с $\alpha = 127,86^\circ$ на графике, построенном для LN. Среди коммерчески доступных срезов минимальные значения s_{33}^E наблюдаются у срезов $y + 64^\circ$ и $y + 163^\circ$ для LN и у среза $y + 36^\circ$ для LT. Следует заметить, что так же, как и в случае с диэлектрической проницаемостью ϵ_{22}^T , изменение упругой податливости s_{33}^E при повороте вокруг оси x невелико в кристаллах LT. Кроме того, меньшее значение s_{33}^E по сравнению с LN позволяет частично компенсировать меньшие значения пьезоэлектрического коэффициента d_{23} у кристалла LT (см. ниже).

Среди характеристик, отвечающих за пригодность БК для применения в сенсорах и актюаторах, определяющим является поперечный пьезоэлектрический коэффициент. Действительно, в отличие от ϵ_{22}^T и s_{33}^E , которые в зависимости от среза кристалла изменяются на десятки процентов, значение d_{23} в LN трижды переходит через ноль при повороте системы координат вокруг

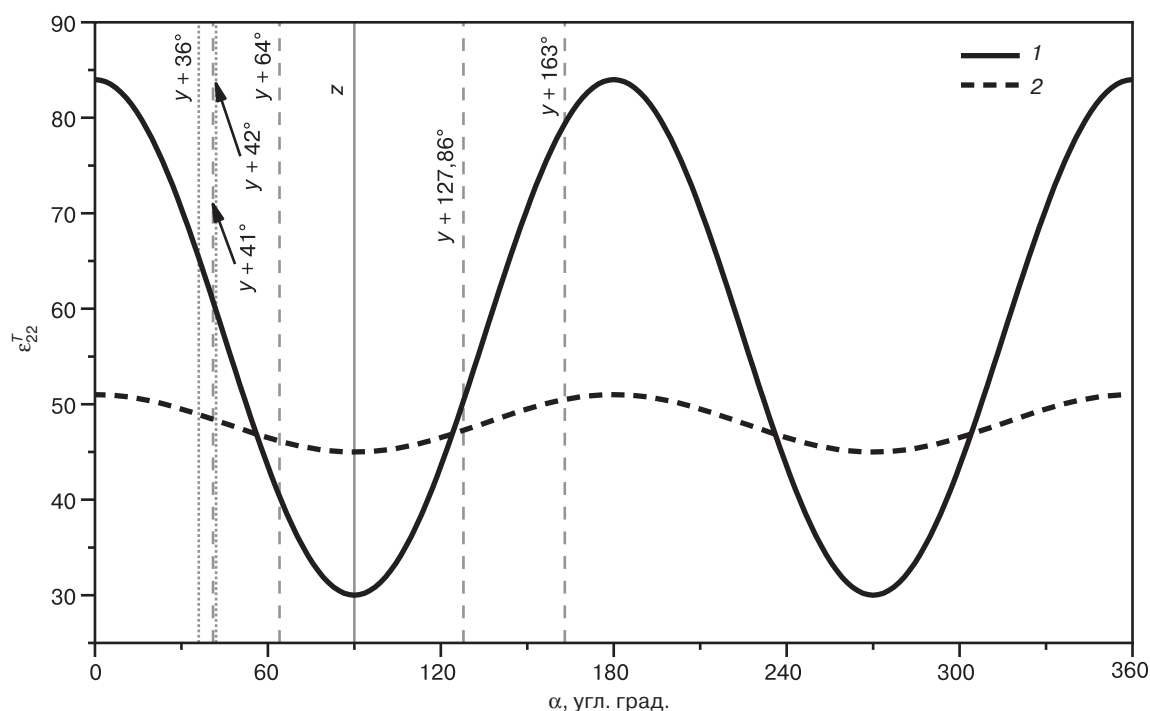


Рис. 21. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от угла поворота α вокруг оси x

Fig. 21. The room temperature dielectric permittivity ϵ_{22}^T of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

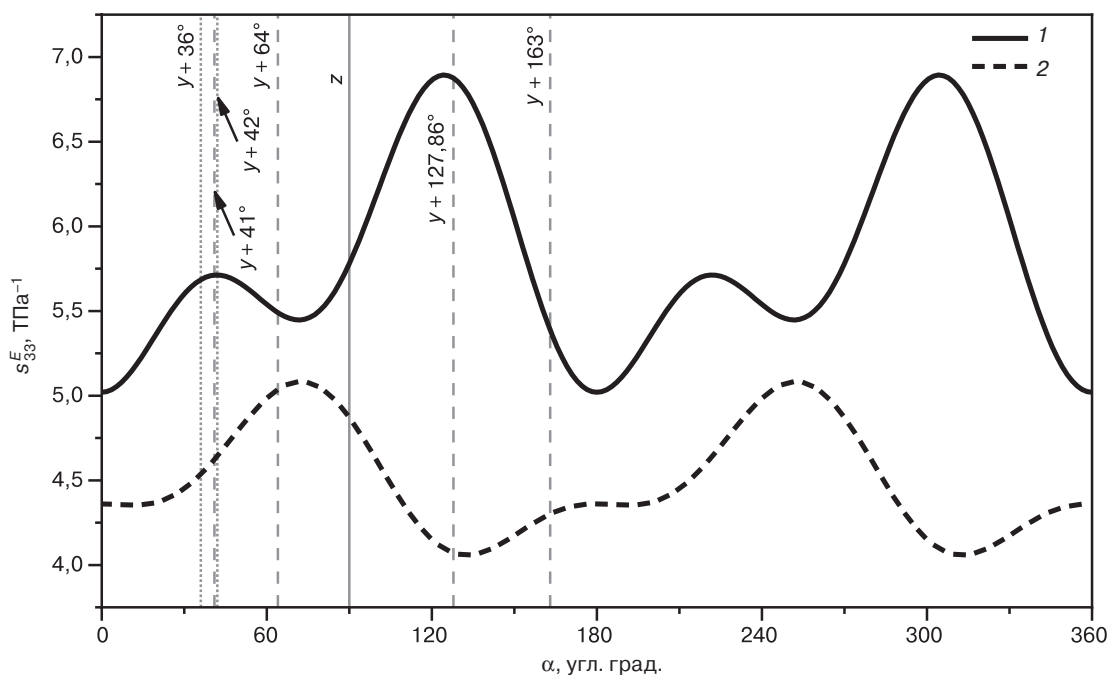


Рис. 22. Зависимости коэффициента упругой податливости s_{33}^E в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x

Fig. 22. The room temperature compliance s_{33}^E of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

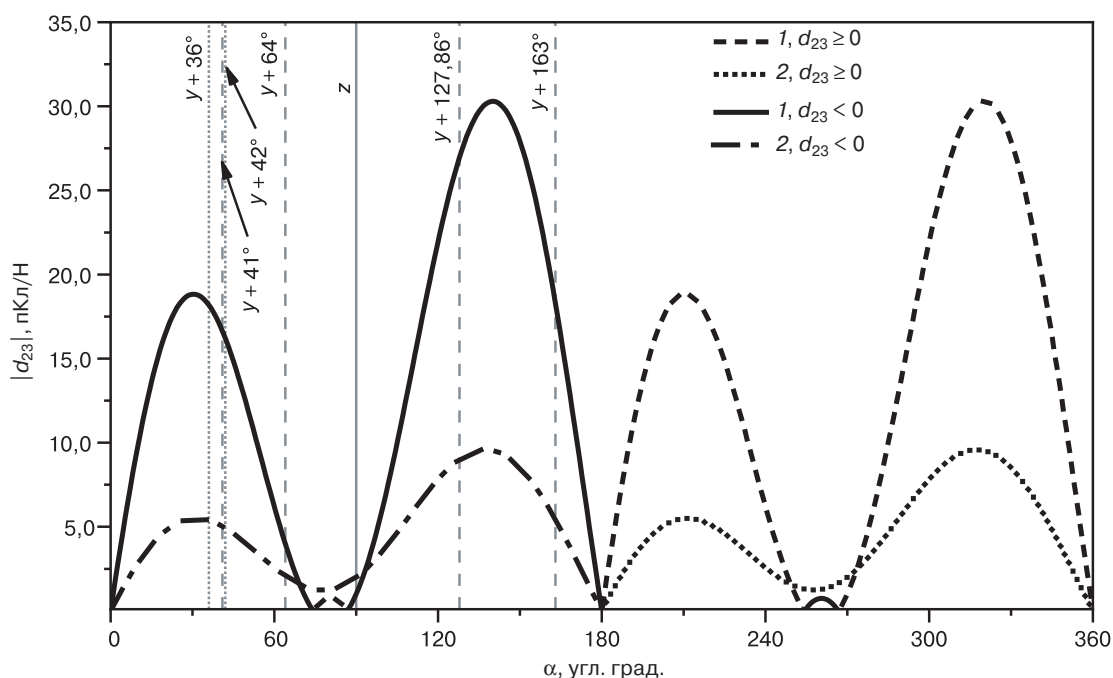


Рис. 23. Зависимости пьезомодуля $|d_{23}|$ в кристаллах LN (1) и LT (2) при комнатной температуре от поворота на угол α вокруг оси x

Fig. 23. The room temperature piezoelectric coefficient $|d_{23}|$ of LN (1) and LT (2) crystals versus the rotation on the angle of α around x axis

оси x на угол $0 \leq \alpha \leq 180^\circ$, возрастая до значения ≈ 30 пКл/Н в случае $y + 140^\circ$ -среза. Для кристалла ЛТ диапазон изменения поперечного пьезомодуля не так велик, однако, и в этом случае d_{23} изменяется от 0 до ≈ 10 пКл/Н (рис. 23).

Коэффициенты ϵ_{22}^T и d_{23} в любом фиксированном срезе $y + \alpha$ изменяются также при повороте на угол ϕ вокруг нормали к плоскости кристаллической

пластины. Это приводит к тому, что для создания прибора становится важным не только правильный выбор среза, но и ориентация длинной стороны БК относительно оси x (неподвижной при первом повороте на угол α). В частности, изменение знака пьезоэлектрического коэффициента d_{23} при повороте вокруг оси y' на угол $\phi = 56,2^\circ$ приводит к седлообразной деформации бидоменных пластин [204],

а также позволяет изготавливать крутильные актюаторы [206].

В табл. 2 приведены значения материальных констант для различных коммерческих срезов LN и LT.

Псевдотрехмерные графики зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ и КЭМС k_{23} от углов поворота α и φ , построенные для кристаллов LN и LT, представлены на рис. 24. Анализ этих зависимостей позволяет установить, что наилучшими с точки зрения изготовления сенсоров и актюаторов, в которых БК используются в качестве изгибающегося биморфа, являются срезы $y + 130,5^\circ$ в LN и $y + 135,2^\circ$ в LT. При этом за счет меньших значений диэлектрической проницаемости ϵ_{22}^T и упругой податливости s_{33}^E в LT, отношение $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ в нем лишь в два раза ниже, чем в LN. В совокупности с более высокой температурной стабильностью это делает кристаллы LT перспективными для изготовления устройств на основе БК. Для создания устройств, работающих на частоте изгибного резонанса, наилучшими (максимальный КЭМС) являются $y + 136,6^\circ$ –срез LN и $136,4^\circ$ –срез LT.

Очевидно, что среди коммерчески доступных $y + 127,86^\circ$ –срез LN является наилучшим для изготовления БК, используемых в качестве изгибных биморфов. В то же время кристаллографических срезов LT, близких к оптимальному $y + 135,4^\circ$ –срезу, в широкой продаже нет. Наилучшим из коммерчески доступных в данном случае является $y + 36^\circ$ –срез, для которого, однако, величина $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ значительно ниже и составляет 0,0295 ($\varphi = 123^\circ$), а значение КЭМС — $k_{23} \approx 0,1489$ ($\varphi = 90^\circ$). Отметим, что в $y + 36^\circ$ – и $y + 42^\circ$ –срезах LT максимальные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{23} достигаются при $\varphi = 90^\circ$ и составляют $-6,84$ и $-6,54$ пКл/Н соответственно.

Применение бидоменных кристаллов

Бидоменные кристаллы LN и LT перспективны для целого спектра приложений в качестве эффективных механоэлектрических преобразователей со стабильными свойствами и воспроизводимыми характеристиками. Это достигается благодаря монокристаллической природе и уникальному спектру свойств LN и LT, а также хорошо отработанной технологии получения массивных монокристаллов для оптики и акустики. В связи с меньшими значениями пьезоэлектрических коэффициентов и более высокой сложностью формирования бидоменной структуры кристаллы LT практически не рассматриваются в литературе в качестве биморфных преобразователей. Однако более высокая химическая и температурная стабильность и меньшая электропроводность делают LT перспективным материалом для устройств, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных условий. Далее под бидоменным кристаллом понимается кристалл ниобата лития, если не оговорено иное.

Наиболее очевидным применением БК является создание на их основе прецизионных актюаторов. Линейная зависимость деформации от приложенной разности потенциалов наблюдается, в принципе, и у склеенных или спеченных композитных актюаторов [207, 208]. Однако максимальная возможная термическая стабильность, механическая прочность и добротность при деформации на резонансной частоте могут быть достигнуты только при отсутствии каких-либо межфазных границ. Идея использовать монокристаллический биморф для осуществления точных перемещений была предложена практически сразу после открытия возможности формирования с помощью диффузионного отжига бидоменной структуры в пластинах большой площади [203].

Таблица 2

Расчетные значения d_{23} , ϵ_{22}^T , s_{33}^E для различных коммерчески доступных срезов LN и LT
[Calculated values of d_{23} , ϵ_{22}^T , and s_{33}^E for different commercially available crystal cuts of LN and LT]

Материал	Срез	d_{23} , пКл/Н	s_{33}^E , ТПа ⁻¹	ϵ_{22}^T	$ d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T) $, Кл/м ²	$k_{23} = \sqrt{d_{23}^2 / (s_{33}^E \epsilon_0 \epsilon_{22}^T)}$
LN	$z (\equiv y + 90^\circ)$	-1,00	5,02	84,00	0,0058	0,0255
	$y + 36^\circ$	-18,19	5,68	65,34	0,0490	0,3172
	$y + 41^\circ$	-16,63	5,71	60,76	0,0479	0,3001
	$y + 64^\circ$	-3,00	5,49	40,38	0,0180	0,0903
	$y + 127,86^\circ$	-26,96	6,88	50,34	0,0779	0,4872
	$y + 163^\circ$	-18,32	5,39	79,38	0,0428	0,2977
LT	$z (\equiv y + 90^\circ)$	-2,00	4,36	51,00	0,0091	0,0454
	$y + 36^\circ$	-5,37	4,54	48,92	0,0242	0,1213
	$y + 42^\circ$	-4,92	4,64	48,31	0,0219	0,1105

Примечание: Расчет проводили по формулам (24)—(26) для комнатной температуры и $\varphi = 0$.

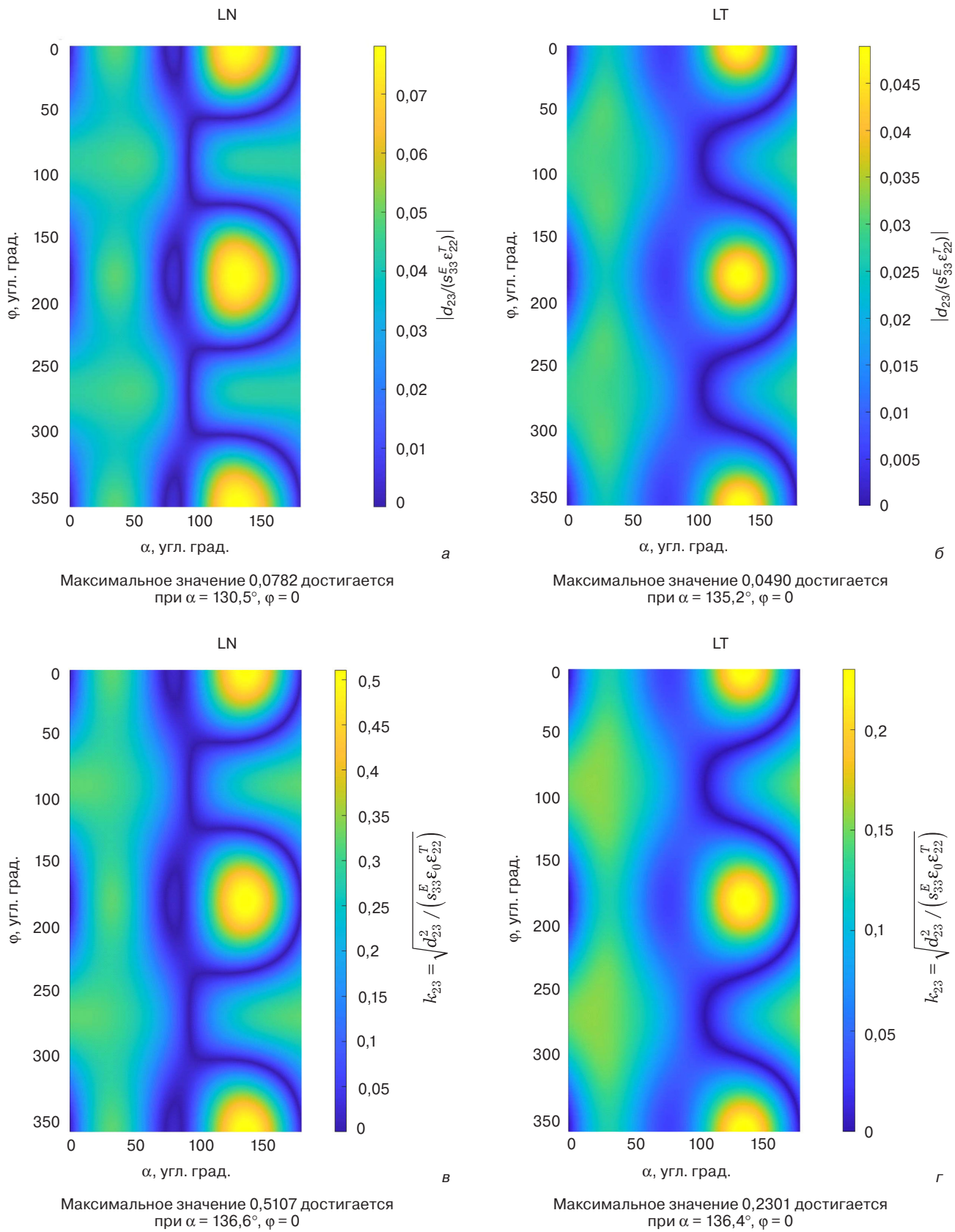


Рис. 24. Зависимости отношения $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ (а, б) и КЭМС (в, г) при комнатной температуре от углов поворота α и φ , рассчитанные для кристаллов LN (а, в) и в LT (б, г)

Fig. 24. The room temperature values of the fraction $|d_{23}/(s_{33}^E \epsilon_{22}^T)|$ (а, б) and the electromechanical coupling factor (в, г) versus the rotation on the angle of α and φ around x axis, calculated for LN (а, в) and LT (б, г) crystals

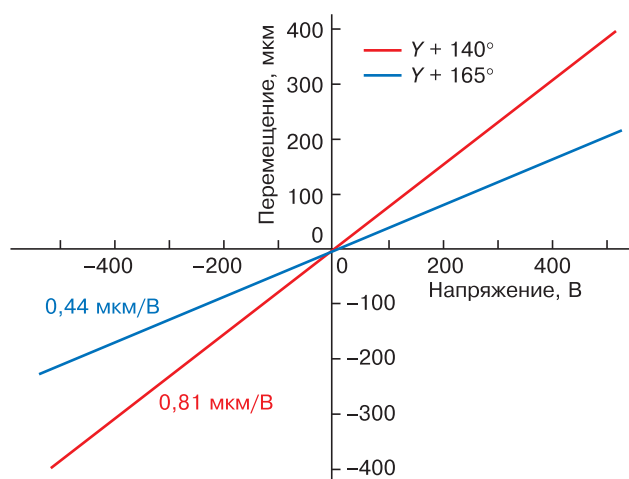


Рис. 25. Зависимости перемещения свободного конца консоли, выполненной из БК ниобата лития $y + 140^\circ$ -среза и $y + 165^\circ$ -среза, от приложенного напряжения (размеры консоли $26 \times 5 \times 0,2 \text{ мм}^3$).
Адаптировано из работы [210]

Fig. 25. Tip deflection of a cantilever produced from $y + 140^\circ$ -cut and $y + 165^\circ$ -cut lithium niobate bidomain crystal plates versus applied voltage (dimensions of the console were $26 \times 5 \times 0,2 \text{ mm}^3$). (Redrawn based on data from [210])

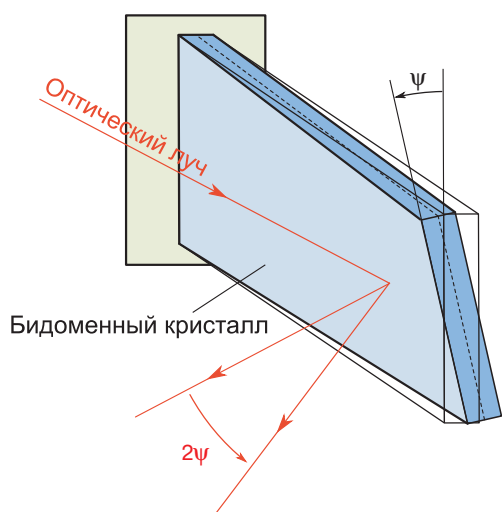


Рис. 26. Схема поворотного актюатора на основе БК ниобата лития, предложенная в работе [212]

Fig. 26. The schematic representation of a torsion actuator based on lithium niobate BC according to [212]

Простейший монокристаллический биморфный актюатор представляет собой БК оптимального кристаллографического среза с нанесенными на полярные грани сплошными электродами. Наибольшая величина пьезоэлектрического модуля d_{23} достигается в кристалле LN $y + 140^\circ$ -среза, т. е. наибольшее перемещение при изгибной деформации, согласно уравнению (14), может быть получено на прямоугольном консолюбно закрепленном БК этого среза с длинной стороной, перпендикулярной к оси x . В работе [209] такой актюатор был изготовлен на основе бидоменной пластины LN $y + 140^\circ$ -среза (отжиг во влажном аргоне в течение 10 ч при 1140°C). Перемещение свободного конца консоли длиной 7,3 мм

и толщиной 0,5 мм составило порядка 7,5 мкм при напряжении 100 В и практически не отличалось от значения, полученного из уравнения (14). Величина крипа была очень мала, а максимальная амплитуда деформации при приложении электрического напряжения достигалась практически мгновенно. Позже линейность, отсутствие гистерезиса и крипа неоднократно подтверждались в работах других авторов, в том числе на кристаллах коммерчески доступного $y + 128^\circ$ -среза, а также на кристаллах $y + 165^\circ$ -среза (рис. 25) [77, 210].

В связи с отсутствием крипа ступенчатое изменение напряжения на консольном актюаторе приводит к возникновению высокодобротных колебаний на резонансной частоте. Наиболее простым способом погасить такие колебания является механическое демпфирование [210].

Прямоугольный БК $y + 128^\circ$ -среза (или иного с близким углом поворота), вырезанный так, что длинная сторона повернута вокруг нормали к пластине на угол $\varphi \approx 55^\circ$ позволяет реализовать актюатор, способный поворачиваться вокруг оси биморфа (рис. 26). Угол поворота ψ линейно зависит от приложенного напряжения и может быть определен по формуле

$$\psi = \frac{3}{2} d_{25} V_{\text{ext}} \frac{l}{t^2}. \quad (27)$$

Экспериментальная зависимость $\psi(V_{\text{ext}})$ почти совпадает с рассчитанной по уравнению (27), а угол поворота может достигать нескольких градусов без какого-либо насыщения [206, 211, 212].

Среди примеров успешного использования актюаторов на основе БК можно назвать систему механического переключения оптоволоконных световодов (время срабатывания 10 мс) [210], систему отклонения пучка для рентгеновского дифрактометра [213—216], трехкоординатное устройство позиционирования для зондового микроскопа [217, 218], актюатор для растяжения биологических объектов [219], а также поворотный оптический фильтр на базе эталона Фабри—Перо [211].

В колебательном режиме консоли на основе БК демонстрируют высокие добротность и поперечный коэффициент электромеханической связи ($k_{23} = 0,51$ в кристаллах LN $y + 137^\circ$ -среза), что выше значений для распространенных марок пьезокерамики PZT-5Н, PZT-4 и PZT-8 [220]. Благодаря этому на основе БК могут быть изготовлены пьезоэлектрические осцилляторы с меньшим емкостным коэффициентом (отношение статической емкости к динамической на первой резонансной частоте для $y + 128^\circ$ -среза составляет $C_0/C_k = 7,02$ и может быть дополнительно уменьшено изменением конфигурации электродов), что представляет интерес для создания пьезоэлектрических генераторов [203].

Как отмечалось выше, наличие в кристалле бидоменной структуры приводит к возбуждению

четных гармоник толщинных колебаний с полным исчезновением нечетных гармоник в случае залегания междоменной границы посередине пластины. При этом четные обертоны, для которых половина длины волны близка к половине толщины пластины, возбуждаются с гораздо большей амплитудой колебаний, чем нечетные обертоны в монодоменной пластине. Поэтому достаточно тонкие БК могут быть использованы в качестве эффективных высокочастотных резонаторов и ультразвуковых преобразователей [33]. Важным достоинством ультразвуковых устройств на основе бидоменных кристаллов, работающих в режиме толщинных колебаний, является значительное снижение интенсивности так называемых ложных мод колебаний, которые возникают в монодоменных пластинах вследствие интерференции различных типов колебаний [221]. Кроме того, тонкий инверсный домен является волноводом для поверхностной акустической волны, что позволяет сконцентрировать энергию волны у поверхности и снизить температурный коэффициент задержки [22]. Подробный теоретический анализ колебательных процессов, возбуждаемых в бидоменных кристаллах, представлен в работах [222—225].

Оригинальная конструкция с локальной инверсией в кристалле $\text{LN } y + 36^\circ$ -среза была успешно использована для одновременного излучения и приема акустического излучения в устройстве ультразвуковой гармонической визуализации [192]. Возможность формирования приповерхностного домена при помощи отжига с титановой маской позволила реализовать активную часть устройства в одной монокристаллической пластине (рис. 27). Неинвертированный участок окружал инверсную область и служил излучателем ультразвука на основной частоте. Участок кристалла со сформированным инверсным доменом являлся приемником второй гармоники отраженного излучения. Высокая эффективность приема второй гармоники была реализована благодаря свойству бидоменного

участка кристалла возбуждаться на четных обертонах толщинных колебаний. Авторами получено значительное улучшение качества ультразвукового изображения по сравнению с аналогичным преобразователем на монодоменном кристалле.

В работе [226] предложена конструкция пьезоэлектрического гироскопа на основе бидоменной пластины z -среза. Благодаря равенству сдвиговых пьезоэлектрических коэффициентов и симметрии механических свойств в плоскости пластины возбуждаются сдвиговые колебания одной частоты в перпендикулярных направлениях. Благодаря отсутствию нечетных обертонов сила Кориолиса, связанная с поворотом, уравнивается внутри кристалла и не передается на систему закрепления, что позволяет улучшить стабильность работы гироскопа и увеличить добротность колебаний.

В ряде работ отмечена также возможность генерации второй гармоники лазерного излучения с эффективностью преобразования до 18 %/Вт на приповерхностных РДС, состоящих из инверсных доменов, полученных диффузионным отжигом [98, 101, 151]. Кроме того, предложен ряд решений для создания высокочастотных резонаторов и рефлекторов на приповерхностных РДС с целью применения в приборах на объемных и поверхностных акустических волнах [22, 23, 33]. Однако эти приложения не получили дальнейшего развития в связи с появлением методов формирования РДС более высокого качества без необходимости нагрева кристаллов до высоких температур.

БК могут применяться не только в качестве прецизионных актюаторов, но также в режиме прямого пьезоэффекта в сенсорах и системах сбора бросовой энергии. Разность потенциалов на электродах монокристаллического биморфа линейно зависит от величины его изгиба и может быть использована в качестве полезного сигнала. В статическом режиме (деформация БК не меняется во времени) напряжение, сгенерированное в результате

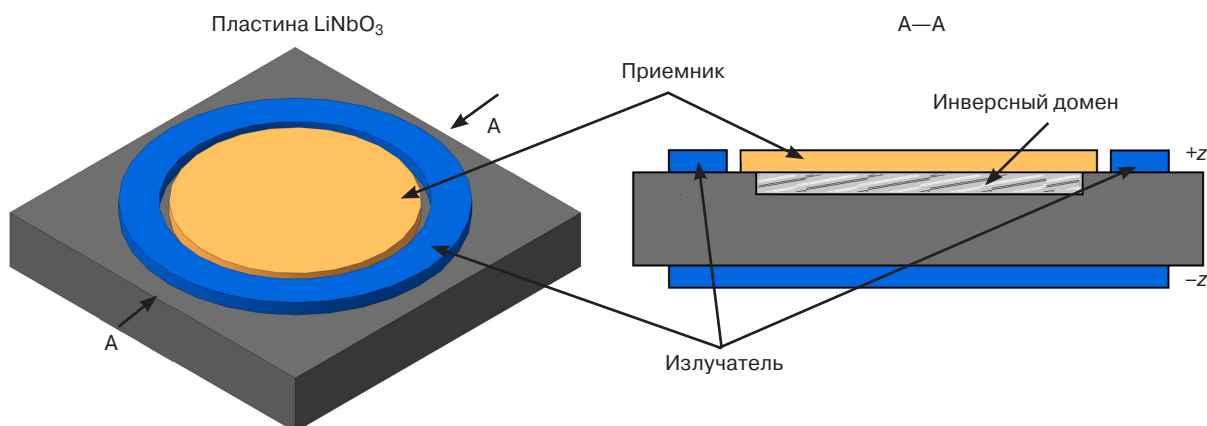


Рис. 27. Схема устройства ультразвуковой визуализации второй гармоники, предложенного в работе [192]: слева — вид сверху; справа — поперечное сечение

Fig. 27. The schematic representation of a transducer for second harmonic imaging according to [192]: Top view (leftwards), cross — sectional view (rightwards)

пьезоэлектрического отклика, будет уменьшаться со временем вследствие утечек зарядов конечных объемной и поверхностной проводимостей, а также наличия внешней измерительной цепи. Несмотря на достаточно высокое сопротивление LN и LT при комнатной температуре, возможность разместить чувствительный элемент сенсора в вакууме или осушенном инертном газе и наличие на рынке измерителей напряжения с высокоомным входом на полевых транзисторах, полностью исключить сток зарядов невозможно. Это ограничивает применение БК в качестве статически деформируемых сенсоров.

Напротив, периодически изменяющийся изгиб БК может быть измерен в виде электрического сигнала уже на частотах в несколько Гц, что находит применение в датчиках сверхслабых вибраций и датчиках слабых магнитных полей с чувствительным элементом на основе БК. Кроме того, высокая эффективность преобразования деформации в напряжение позволяет создавать на основе БК устрой-

ства сбора бросовой энергии для питания маломощных автономных устройств.

Простейшая конструкция высокочувствительного вибрационного сенсора с бидоменным кристаллом LN в качестве чувствительного элемента представляет собой закрепленный на некотором основании в виде балки монокристаллический биморф, деформируемый вследствие вибрации системы закрепления. С целью повысить жесткость и термическую устойчивость система закрепления может быть изготовлена из сапфира или корундовой керамики типа ВК-100. Функционирование такого датчика исследовано теоретически и экспериментально в работах [19, 201, 227].

Было предложено два способа передачи вибрационного воздействия на чувствительный элемент. В первом случае кристалл закрепляется с двух сторон, причем одно из закреплений при вибрации является неподвижным, а второе совершает возвратно-поступательные движения вместе с вибрирующим объектом (рис. 28, а) [227].

Во второй схеме кристалл консольно закреплен в жестком держателе и возбуждается посредством вибрации устройства как целого (рис. 28, б) [19].

Прототип сенсора, в котором перемещение квазисвободного конца биморфа проводили с помощью штока, продемонстрировал достаточно низкую чувствительность ($\sim 0,28$ В/г на резонансной частоте, $g = 9,8$ м/с² — ускорение свободного падения). Однако несмотря на сложность конструкции, диапазон рабочих частот такого сенсора несколько шире, чем у простой консоли (в работе [227] резонансная частота для кристалла длиной 70 мм и толщиной 0,5 мм достигалась при 500 Гц).

Недостатком конструкции с простой консолью является низкая резонансная частота и меньшая жесткость по сравнению с двухсторонним закреплением. В то же время именно в такой конфигурации достигается максимальная чувствительность и появляется возможность измерения сверхмалых колебаний вдали от резонанса. Исследованный в работе [19] сенсор с чувствительным элементом из бидоменного кристалла LN $y + 128^\circ$ -среза с длиной рабочей части 70 мм и толщиной 0,5 мм при измерении с помощью синхронного усилителя (т. н. *lock-in*) продемонстрировал способность достоверно

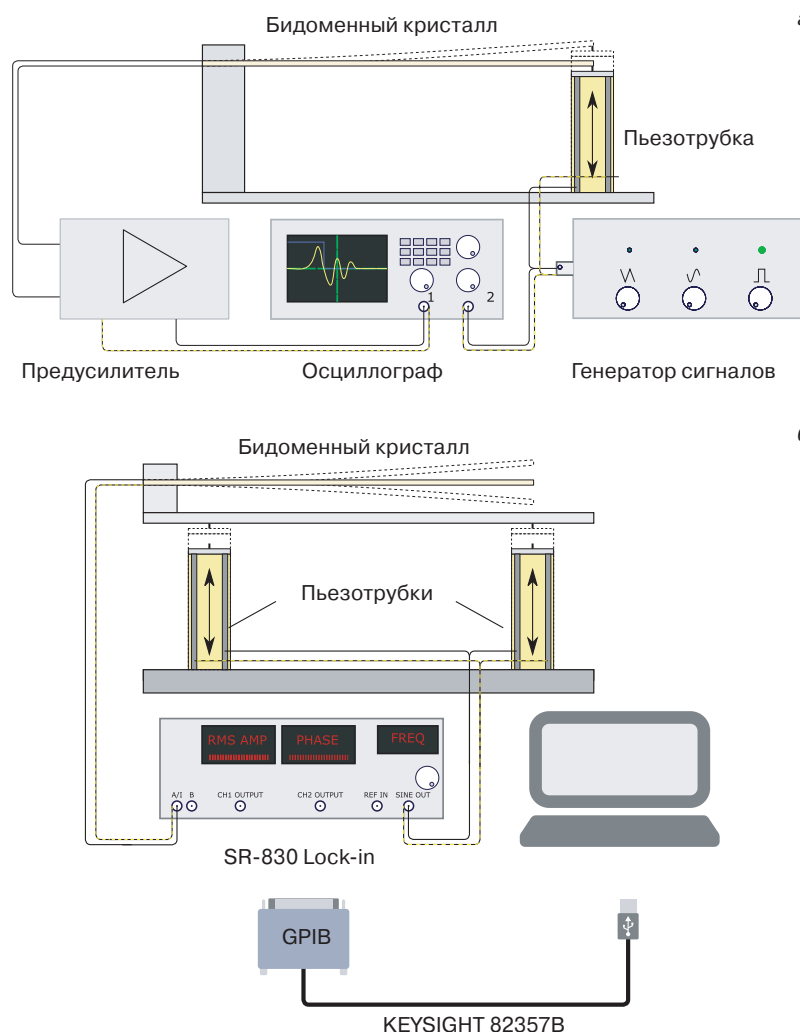


Рис. 28. Конструкции сенсора вибрации с бидоменным кристаллом LN в качестве чувствительного элемента, исследованные в работах [227] (а) и [19] (б)

Fig. 28. Two configurations of a vibration sensor containing sensing element based on lithium niobate BC according to studies [227] (a) and [19] (b)

обнаруживать синусоидальные вибрации с амплитудой 0,1 нм при частотах выше 38 Гц, а с амплитудой 100 нм — при частотах выше 7 Гц. На резонансной частоте (~97 Гц) чувствительность сенсора составила 2443 В/г, вдали от резонанса — 7 В/г, что является рекордным значением для датчиков такого типа. Очевидно, что использование высокоомного предусилительного каскада, а также применение дифференциальных схем может повысить чувствительность еще примерно на порядок.

Одним из важных достоинств вибрационных сенсоров, использующих пьезоэлектрический эффект, является их низкая стоимость по сравнению с интерферометрическими бесконтактными виброметрами. Однако наличие клеевых соединений в композитных биморфах снижает чувствительность и воспроизводимость результатов, особенно в условиях изменяющихся температур и значительных амплитуд вибрации. Преимуществом сенсоров с чувствительным элементом на основе БК является близость передаточной характеристики к идеальному случаю, описываемому достаточно простыми моделями [201].

Другим перспективным направлением использования бидоменных сегнетоэлектрических монокристаллов в сенсорике является создание на их основе магнитоэлектрических композитов для высокочувствительных сенсоров сверхмалых магнитных полей. Магнитоэлектрический эффект в таких композитах возникает вследствие упругой связи между магнитоэлектрическим материалом и пьезоэлектриком. Для получения магнитоэлектрического композита на основе бидоменного кристалла LN его склеивают эпоксидным составом с фольгой ферромагнетика, обладающего значительной величиной магнитоэлектрического эффекта и небольшим полем насыщения магнитоэлектричества (например, широко используют аморфные ленты сплава метглас с составом

$\text{Fe}_{70,2}\text{Co}_{7,8}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$). Такой композит, помещенный в магнитное поле, деформируется вследствие магнитоэлектрического эффекта, что приводит к возникновению разности потенциалов на полярных гранях пьезоэлектрического кристалла. Важным преимуществом использования БК перед монокристаллом является «сложение» напряженностей электрического поля в двух доменах при изгибе пластины деформирующимся магнитоэлектриком (рис. 29). Основной количественной характеристикой магнитоэлектрического композита на основе БК является коэффициент α_{E32} матрицы магнитоэлектрических коэффициентов (здесь мы используем принятую в литературе систему координат, в которой ось x_2 соответствует направлению деформации растяжения–сжатия под действием магнитоэлектрики, а ось x_3 перпендикулярна к граням, с которых снимается разность потенциалов; для приведения такой нотации к введенной выше для пластин срезов, повернутых вокруг оси x_1 , достаточно поменять местами индексы «2» и «3»).

Способность композитного магнитоэлектрика преобразовывать энергию магнитного поля в электрический сигнал может использоваться в высокочувствительных магнитных сенсорах, не требующих охлаждения. В простейшем случае такой сенсор имеет конструкцию, аналогичную сенсору вибраций, за тем исключением, что полезным сигналом, деформирующим кристалл, является напряженность магнитного поля, а вибрация является паразитным сигналом и должна быть минимизирована. Как и в случае датчиков вибрации, наличие утечки зарядов делает затруднительным измерение постоянных магнитных полей (хотя существуют методики, позволяющие обойти это ограничение [228]), а чувствительность к низкочастотным переменным полям, напротив, велика в связи с наличием низкочастотных изгибных резонансных мод.

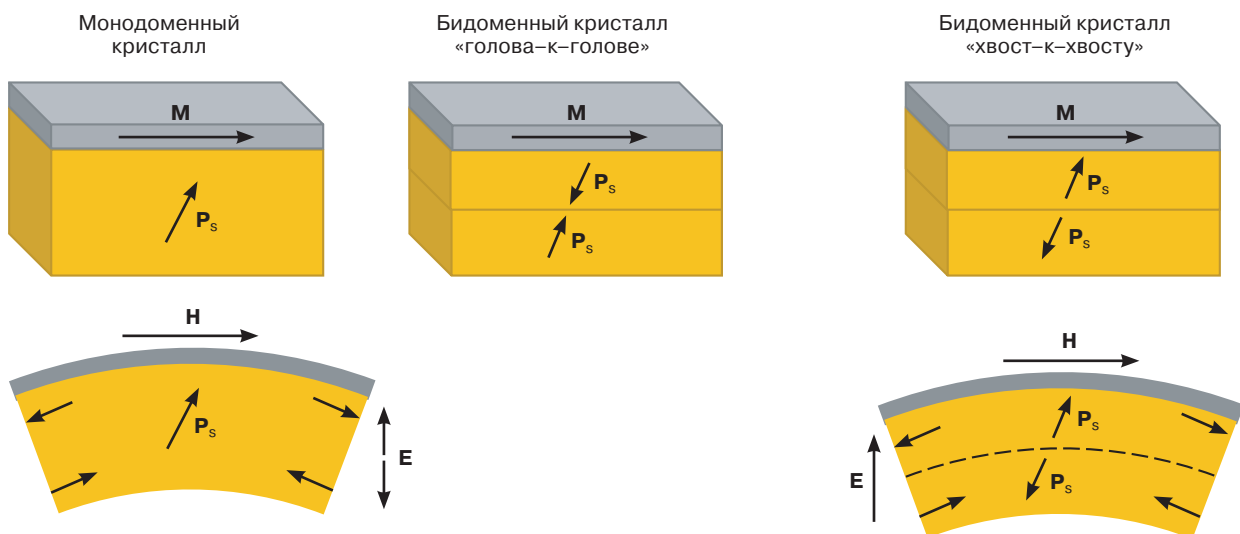


Рис. 29. Схема деформации магнитоэлектрического композита во внешнем магнитном поле
Fig. 29. The scheme of deformation of magneto-electric composite in an external magnetic field

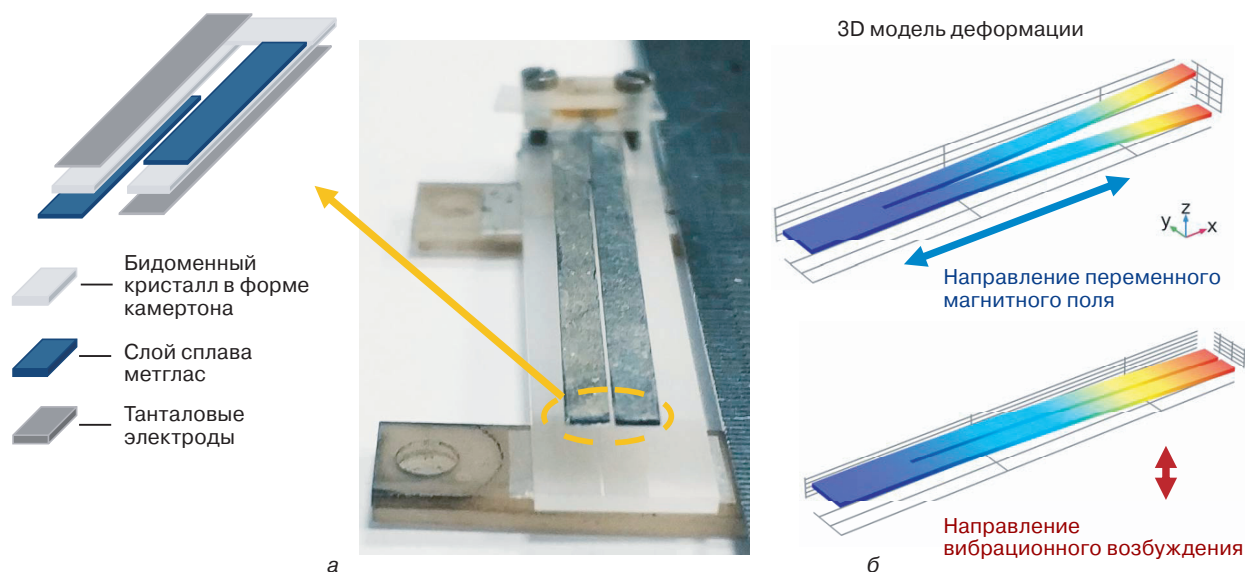


Рис. 30. Фотография образца МЭ камертона в держателе и послойная схема антисимметричной структуры (а) и модель деформации с приложенным переменным магнитным полем и вибрационным возбуждением (б). Изображение адаптировано из работы [234] с разрешения Elsevier © 2019

Fig. 30. (a) The photograph of a ME tuning-fork sample in a clamp as well as the layer scheme of the antisymmetric structure; (б) model of deformation with an applied AC magnetic field and a vibrational excitation (The image is adapted from [234] with permission from Elsevier © 2019)

Первое исследование двухслойных композитных магнитоэлектриков на основе БК было представлено в работе [229]. Авторами было проведено сравнение магнитоэлектрического отклика от образцов «пьезоэлектрик—метглас», где в роли пьезоэлектрика выступали БК со структурой «голова—к—голове», «хвост—к—хвосту», а также монодоменные кристаллы и склеенные биморфы. Образцы на основе БК продемонстрировали магнитоэлектрический коэффициент $\alpha_{E32} = 578 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$ на частоте механического резонанса, что в два раза выше, чем в исследованных в работе образцах на биморфных и монодоменных кристаллах. Позднее идея применения магнитоэлектрических композитов для детектирования сверхслабых магнитных полей была реализована в работах [230, 231] на чувствительных элементах прямоугольной формы в консольном закреплении и квазисвободном зажатии в одной точке.

Как было отмечено выше, повернутый $y + 128^\circ$ -срез LN хотя и является оптимальным среди коммерчески доступных для создания механоэлектрических преобразователей, но наибольшее значение соотношения КЭМС достигается в $y + 136,6^\circ$ -срезе, а наибольшее значение пьезомодуля d_{23} в близком к нему $y + 140^\circ$ -срезе. В работе [232] был исследован магнитоэлектрический композит на основе БК $y + 140^\circ$ -среза. Максимальное значение магнитоэлектрического коэффициента для структуры с размером пьезоэлектрической фазы $20 \times 5 \times 0,42 \text{ мм}^3$ на частоте антирезонанса составило $1704 \text{ В}/(\text{см} \cdot \text{Э})$, а изготовленный прототип магнитного сенсора продемонстрировал возможность измерения рекордно малого для таких структур магнитного поля $\sim 200 \text{ фТл}$.

Главной проблемой при измерении сверхслабых магнитных полей являются внешние шумы. При этом при использовании магнитоэлектрического композита с пьезоэлектрическим БК к внешним электромагнитным наводкам и внутренним шумам измерительной системы добавляется значительный вклад акустических паразитных сигналов, связанных с детектированием вибраций держателя и окружающей среды. Одним из интересных решений снижения уровня акустического шума в сенсорах магнитного поля на основе магнитоэлектрических композитов является использование камертонной конструкции, позволяющей подавить вибрационный сигнал за счет применения «дифференциального» измерения на механическом уровне. Высокая однородность свойств монокристаллического LN, а также современные методики формирования бидоменной структуры позволяют создавать самосогласованные камертонные структуры путем простого продольного разрезания биморфа [233]. Снижение вклада акустических шумов достигается благодаря тому, что зубья камертона представляют собой отдельные сенсоры с очень близкими характеристиками и одинаковыми условиями закрепления, но антипараллельным нанесением магнитоэлектрических слоев. Внешние вибрации заставляют зубья колебаться синфазно, в то время как полезный сигнал вызывает противофазное движение зубьев (рис. 30). При правильном электрическом соединении зубцов камертона такая конструкция позволяет на порядок увеличить чувствительность сенсора без применения какой-либо внешней обрабатывающей электроники [234].

Отдельного внимания заслуживает возможность применения бидоменных кристаллов и композитных структур на их основе для сбора бросовой энергии. Снижение энергопотребления современных микроэлектронных устройств делает перспективным создание автономных систем, способных питаться энергией, получаемой от внешних источников шума (в основном, техногенного происхождения) без привлечения химических батарей или подключения к электросети. Конструкции, аналогичные описанным выше сенсорам вибраций и магнитных полей, могут с высокой эффективностью преобразовывать окружающие акустические или электромагнитные шумы в электроэнергию и применяться для питания маломощных устройств. Так как большинство целевых источников шума (двигатели, валы, сейсмические колебания техногенного происхождения) имеют значительные амплитуды в низкочастотной области спектра, в устройствах сбора бросовой энергии применяют консольно закрепленные преобразователи.

Возможность эффективно преобразовывать вибрации в электроэнергию с помощью БК была продемонстрирована в работах [235, 236]. Сравнение с аналогичными по геометрии монодоменными образцами и склеенными биморфами на основе PZT керамики показало значительное преимущество БК. Пьезоэлектрический материал приклеивали к пластине из пружинной стали и исследовали максимальную среднюю мощность для различных уровней вибрационного возбуждения и номиналов согласованной нагрузки. Максимальная средняя мощность преобразователей на основе БК ниобата лития составила $9,2 \text{ мВт/г}^2$, для монодоменных образцов LN — $6,2 \text{ мВт/г}^2$ и для PZT керамики — $1,8 \text{ мВт/г}^2$ [235]. Испытания по сбору вибрационной энергии от промышленного компрессора в условиях широкого вибрационного спектра и несогласованной нагрузки показали возможность генерации мощности в единицы нВт на БК $y + 128^\circ$ -срезы длиной 32 мм и толщиной 0,5 мм [236]. Для увеличения эффективности сбора энергии от источников электромагнитного излучения конструкция может быть дополнена магнитострикционным слоем [237].

Благодаря высокой эффективности преобразования механической деформации в электрический сигнал и устойчивости к циклическим деформациям БК могут быть применены для сбора энергии радиоактивного β -распада. В конструкции, предложенной в патенте [238], тонкая фольга радиоактивного вещества, претерпевающего β -распад (например, изотопа ^{63}Ni), размещена под кантилевером, выполненным из БК. Испускаемые изотопом электроны заряжают зазор между фольгой и бидоменным кристаллом, и последний изгибается под действием электростатической силы. Правильно подобрав величину зазора (несколько десятков мкм) и длину бидоменного кантилевера, можно заставить свободный конец кри-

сталла периодически касаться поверхности радиоактивной фольги, вызывая короткое замыкание с сопутствующей разрядкой зазора, и, как следствие, распрямление и осцилляции кантилевера под действием сил упругости. Генерируемый электрический сигнал может иметь достаточно большую амплитуду, что является важным преимуществом перед полупроводниковыми β -вольтаическими источниками, выходное напряжение которых ограничено высотой потенциального барьера на $p-n$ -переходе или барьере Шотки.

Одной из важных задач, стоящих перед разработчиками сенсоров и актюаторов на основе БК, является организация закрепления кристалла таким образом, чтобы не свести на нет безгистерезисность, линейность и температурную стабильность. В частности, склеивание кристалла с держателем приводит к возникновению существенного крипа [210]. Поэтому для того, чтобы получить наилучшие характеристики устройств на основе БК, необходимо соединять кристаллы с основанием или посредством пайки, или с помощью жестких прижимов. Последний вариант часто затруднителен, особенно при необходимости работы с тонкими кристаллами. Одним из возможных решений в этом случае может быть локальное утонение рабочей части кристалла до необходимой толщины с сохранением исходной толщины на участке, предназначенном для закрепления. В этом случае держателем будет являться более толстая часть кристалла, а свойства такого держателя будут приближаться к идеальным.

Заключение

Таким образом, применение кристаллов LN и LT не ограничивается оптикой и высокочастотной акустикой. Высокая стабильность свойств и технологичность, а также уникальные сегнетоэлектрические свойства этих материалов могут быть использованы для создания датчиков и актюаторов на основе кристаллов с бидоменной структурой. Такую структуру можно сформировать рядом различных методик, главной общей особенностью которых является создание в кристалле некоторого силового поля, определяемого градиентом свойства (например, концентрации точечных дефектов или примесных атомов) или воздействия (температуры или электрического поля). Бидоменная структура может быть сформирована во всем кристалле или в заданных приповерхностных участках при помощи маски. В зависимости от области дальнейшего применения бидоменная структура может формироваться в различных кристаллографических срезах. Главным требованием к срезу, которое должно выполняться для создания БК, является наличие ненулевой проекции оптической оси на нормаль к плоскости пластины. В зависимости от выбранной

ориентации кристалла на основе БК могут быть изготовлены высокочувствительные сенсоры вибраций и магнитных полей, прецизионные изгибные и вращательные актуаторы, устройства сбора бросовой энергии, акустические преобразователи, фильтры и резонаторы.

Библиографический список

1. Wong K. K. (Ed.) Properties of Lithium Niobate. London: The Institution of Electrical Engineers, 2002. 429 p.
2. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate. V. 115. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
3. Wooten E. L., Kissa K. M., Yi-Yan A., Murphy E. J., Lafaw D. A., Hallemeier P. F., Maack D., Attanasio D. V., Fritz D. J., McBrien G. J., Bossi D. E. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 2000. V. 6, N 1. P. 69—82. DOI: 10.1109/2944.826874
4. Turner R. C., Fuierer P. A., Newnham R. E., Shrout T. R. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review // Appl. Acoust. 1994. V. 41, N 4. P. 299—324. DOI: 10.1016/0003-682X(94)90091-4
5. Ruppel C. C. W. Acoustic Wave Filter Technology. A Review // IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2017. V. 64, N 9. P. 1390—1400. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2690905
6. Passaro V. M. N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review // Laser Phys. 2007. V. 17, N 3. P. 231—243. DOI: 10.1134/S10546660X07030012
7. Kwak C. H., Kim G. Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO₃: Fe crystal // Opt. Commun. 2019. V. 437. P. 95—103. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.12.049
8. Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., Devaux F., Gauthier-Manuel L., Pêcheur V., Maillotte H., Dahmani B. High efficiency frequency doubling in fully doped LiNbO₃ ridge waveguides on silicon // J. Opt. 2016. V. 18, N 8. P. 085503. DOI: 10.1088/2040-8978/18/8/085503
9. Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO₃ devices with resonators // IEEE Trans. Electr. Electron. Eng. 2018. V. 13, N 8. P. 1214—1215. DOI: 10.1002/tee.22687
10. Sharapova P. R., Luo K. H., Herrmann H., Reichelt M., Meier T., Silberhorn C. Toolbox for the design of LiNbO₃-based passive and active integrated quantum circuits // New J. Phys. 2017. V. 19, N 12. P. 123009. DOI: 10.1088/1367-2630/aa9033
11. Zaltron A., Bettella G., Pozza G., Zamboni R., Ciampolillo M., Argiolas N., Sada C., Kroesen S., Esseling M., Denz C. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications // Proc. SPIE. Optical Sensors. 2015. V. 9506. P. 950608. DOI: 10.1117/12.2178457
12. Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoceramic actuator // Mechatronics. 2009. V. 19, N 5. P. 656—670. DOI: 10.1016/j.mechatronics.2009.02.008
13. Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S. O. R. A Survey of control issues in nanopositioning // IEEE Trans. Control Syst. Technol. 2007. V. 15, N 5. P. 802—823. DOI: 10.1109/TCST.2007.903345
14. Hall D. A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics // J. Mater. Sci. 2001. V. 36, N 19. P. 4575—4601. DOI: 10.1023/A:1017959111402
15. Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading // Acta Mater. 2006. V. 54, N 5. P. 1389—1396. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.010
16. Zhao X., Zhang C., Liu H., Zhang G., Li K. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator // Math. Probl. Eng. 2013. V. 2013. P. 1—10. DOI: 10.1155/2013/187262
17. Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: atomic force microscopy application // J. Dynamic Systems, Measurement and Control. 2001. V. 123, N 1. P. 35—43. DOI: 10.1115/1.1341197
18. 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
19. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. 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. 2019. V. 19, N 3. P. 614. DOI: 10.3390/s19030614
20. Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO₃ based piezoelectric resonators at high temperatures // Phys. Lett. A. 2020. V. 384, N 14. P. 126289. DOI: 10.1016/j.physleta.2020.126289
21. Islam M. S., Beamish J. Piezoelectric creep in LiNbO₃, PMN-PT and PZT-5A at low temperatures // J. Appl. Phys. 2019. V. 126, N 20. P. 204101. DOI: 10.1063/1.5119351
22. Nakamura K., Shimizu H. Local domain inversion in ferroelectric crystals and its application to piezoelectric devices // Proc. IEEE Ultrasonics Symposium. P. 309—318. DOI: 10.1109/ULTSYM.1989.67000
23. Nakamura K. antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications // Jpn. J. Appl. Phys. 1992. V. 31, N S1. P. 9. DOI: 10.7567/JJAPS.31S1.9
24. Zhang Z.-Y., Zhu Y., Wang H., Wang L., Zhu S., Ming N. Domain inversion in LiNbO₃ and LiTaO₃ induced by proton exchange // Phys. B: Condensed Matter. 2007. V. 398, N 1. P. 151—158. DOI: 10.1016/j.physb.2007.05.011
25. Кузьминов Ю. С. Ниобат и танталат лития: материалы для нелинейной оптики. М.: Наука, 1975. 224 с.
26. Weis R. S., Gaylord T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure // Appl. Phys. A: Solids and Surfaces. 1985. V. 37, N 4. P. 191—203. DOI: 10.1007/BF00614817
27. Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate // J. Appl. Phys. 2015. V. 118, N 6. P. 064103. DOI: 10.1063/1.4928461
28. Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., Tanaka H., Kuroiwa Y. Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO₃ by ordering of a disordered Li ion in the polar direction // Appl. Phys. Express. 2018. V. 11, N 7. P. 071501. DOI: 10.7567/APEX.11.071501
29. Sanna S., Schmidt W. G. Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory // Phys. Rev. B. 2010. V. 81, N 21. P. 214116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214116
30. IEEE 176-1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638
31. Abrahams S. C., Buehler E., Hamilton W. C., Laplaca S. J. Ferroelectric lithium tantalate - 3. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para-electric structure at 940 K // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34, N 3. P. 521—532. DOI: 10.1016/0022-3697(73)90047-4
32. Nakamura K., Hosoya M., Shimizu H. estimation of thickness of ferroelectric inversion layers in LiTaO₃ plates by measuring piezoelectric responses // Jpn. J. Appl. Phys. 1990. V. 29, N S1. P. 95. DOI: 10.7567/JJAPS.29S1.95
33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices // IEEE Ultrasonics Symposium, 1986. P. 719—722 DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
34. Boyd G. D., Miller R. C., Nassau K., Bond W. L., Savage A. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5, N 11. P. 234—236. DOI: 10.1063/1.1723604
35. Kugel V. D., Rosenman G. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO₃ crystals // Ferroelectr. Lett. Section. 1993. V. 15, N 3-4. P. 55—60. DOI: 10.1080/07315179308204239
36. Малинкович М. Д., Кубасов И. В., Темиров А. А., Кислюк А. М., Игнатьева Я. В., Гончарова Ю. В., Jachalke S., Stöcker H., Пархоменко Ю. Н. Пироэлектрические свойства бидоменных кристаллов ниобата лития // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18, № 2. С. 426—429.
37. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6, N 11. P. 228—229. DOI: 10.1063/1.1754147
38. Yamada T., Niizeki N., Toyoda H. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 1967. V. 6, N 2. P. 151—155. DOI: 10.1143/JJAP.6.151

39. Sones C. L., Mailis S., Brocklesby W. S., Eason R. W., Owen J. R. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12, N 2. P. 295—298. DOI: 10.1039/b106279b
40. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Fabrication of periodically domain-inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation // *J. Lightwave Technology.* 1989. V. 7, N 10. P. 1597—1600. DOI: 10.1109/50.39103
41. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1967. V. 6, N 3. P. 318—327. DOI: 10.1143/JJAP.6.318
42. Sones C. L. Domain engineering techniques and devices in lithium niobate. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2003, 167 p. URL: https://eprints.soton.ac.uk/15474/1/Sones_2003_thesis_2744.pdf
43. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61, N 9. P. 1137—1139. DOI: 10.1063/1.107693
44. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM) // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2011. V. 44, N 46. P. 464003. DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003
45. Kalinin S. V., Bonnell D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 65, N 12. P. 125408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125408
46. 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 // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60, N 5. P. 700—705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
47. 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 // *Crystallogr. Rep.* 2016. V. 61, N 2. P. 258—262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
48. 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 // *Mod. Electron. Mater.* 2019. V. 5, N 2. P. 51—60. DOI: 10.3897/jmoem.5.2.51314
49. 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 вузов. Материалы электронной техники.* 2019. Т. 22, № 1. С. 5—17. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17
50. Yin Q. R., Zeng H. R., Li G. R., Xu Z. K. Near-field acoustic microscopy of ferroelectrics and related materials // *Mater. Sci. Eng. B.* 2003. V. 99, N 1-3. P. 2—5. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00438-5
51. Yin Q. R., Zeng H. R., Yu H. F., Li G. R. Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41, N 1. P. 259—270. DOI: 10.1007/s10853-005-7244-2
52. Berth G., Hahn W., Wiedemeier V., Zrenner A., Sanna S., Schmidt W. G. Imaging of the ferroelectric domain structures by confocal Raman spectroscopy // *Ferroelectrics.* 2011. V. 420, N 1. P. 44—48. DOI: 10.1080/00150193.2011.594774
53. Rüsing M., Neufeld S., Brockmeier J., Eigner C., Mackwitz P., Spychala K., Silberhorn C., Schmidt W. G., Berth G., Zrenner A., Sanna S. Imaging of 180° ferroelectric domain walls in uniaxial ferroelectrics by confocal Raman spectroscopy: Unraveling the contrast mechanism // *Phys. Rev. Mater.* 2018. V. 2, N 10. P. 103801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.103801
54. Dierolf V., Sandmann C., Kim S., Gopalan V., Polgar K. Ferroelectric domain imaging by defect-luminescence microscopy // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93, N 4. P. 2295—2297. DOI: 10.1063/1.1538333
55. Otto T., Grafström S., Chaib H., Eng L. M. Probing the nanoscale electro-optical properties in ferroelectrics // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, N 7. P. 1168—1170. DOI: 10.1063/1.1647705
56. Pei S.-C., Ho T.-S., Tsai C.-C., Chen T.-H., Ho Y., Huang P.-L., Kung A. H., Huang S.-L. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics // *Opt. Express.* 2011. V. 19, N 8. P. 7153. DOI: 10.1364/OE.19.007153
57. Bozhevolnyi S. I., Pedersen K., Skettrup T., Zhang X., Belmonte M. Far- and near-field second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls // *Opt. Commun.* 1998. V. 152, N 4-6. P. 221—224. DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00176-X
58. Neacsu C. C., van Aken B. B., Fiebig M., Raschke M. B. Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO₃ // *Phys. Rev. B.* 2009. V. 79, N 10. P. 100107. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.100107
59. Sheng Y., Best A., Butt H.-J., Krolkowski W., Arie A., Koynov K. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation // *Opt. Express.* 2010. V. 18, N 16. P. 16539. DOI: 10.1364/OE.18.016539
60. Kämpfe T., Reichenbach P., Schröder M., Haußmann A., Eng L. M., Woike T., Soergel E. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Cherenkov second-harmonic generation // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89, N 3. P. 035314. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035314
61. Cherifi-Hertel S., Bulou H., Hertel R., Taupier G., Dorkenoo K. D., Andreas C., Guyonnet J., Gaponenko I., Gallo K., Paruch P. Non-ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy // *Nature Commun.* 2017. V. 8, N 1. P. 15768. DOI: 10.1038/ncomms15768
62. Irzhak D. V., Kokhanchik L. S., Punegov D. V., Roshchupkin D. V. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls // *Phys. Solid State.* 2009. V. 51, N 7. P. 1500—1502. DOI: 10.1134/S1063783409070452
63. 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
64. Ballman A. A., Brown H. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate // *Ferroelectrics.* 1972. V. 4, N 1. P. 189—194. DOI: 10.1080/00150197208235761
65. Shur V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41, N 1. P. 199—210. DOI: 10.1007/s10853-005-6065-7
66. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., Rosenwaks Y., Molotskii M. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82, N 1. P. 103—105. DOI: 10.1063/1.1534410
67. Shur V. Y., Chezganov D. S., Smirnov M. M., Alikin D. O., Neradovskiy M. M., Kuznetsov D. K. Domain switching by electron beam irradiation of Z⁺-polar surface in Mg-doped lithium niobate // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105, N 5. P. 052908. DOI: 10.1063/1.4891842
68. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO₃ by applying electric fields // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69, N 11. P. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
69. Volk T. R., Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Bodnarchuk Y. V., Lavrov S. D. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review // *J. Advanced Dielectrics.* 2018. V. 08, N 02. P. 1830001. DOI: 10.1142/S2010135X18300013
70. Makio S., Nitanda F., Ito K., Sato M. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO₃ and LiNbO₃ using proton exchange // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61, N 26. P. 3077—3079. DOI: 10.1063/1.107990
71. Pendergrass L. L. Ferroelectric microdomain reversal at room temperature in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62, N 1. P. 231—236. DOI: 10.1063/1.339186
72. Bermúdez V., Dutta P. S., Serrano M. D., Diéguez E. In situ poling of LiNbO₃ bulk crystal below the Curie temperature by application of electric field after growth // *J. Crystal Growth.* 1996. V. 169, N 2. P. 409—412. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00742-7
73. Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Zhukov R. N., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators // *Russ. Microelectron.* 2016. V. 45, N 8-9. P. 582—586. DOI: 10.1134/S1063739716080096
74. 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
75. Luh Y. S., Feigelson R. S., Fejer M. M., Byer R. L. Ferroelectric domain structures in LiNbO_3 single-crystal fibers // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 78, N 1. P. 135—143. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90510-5
76. Luh Y. S., Fejer M. M., Byer R. L., Feigelson R. S. Stoichiometric LiNbO_3 single-crystal fibers for nonlinear optical applications // *J. Crystal Growth*. 1987. V. 85, N 1–2. P. 264—269. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90233-8
77. 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 // *Russ. Microelectron.* 2014. V. 43, N 8. P. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034
78. Быков А. С., Григорян С. Г., Жуков Р. Н., Киселев Д. А., Кубасов И. В., Малинкович М. Д., Пархоменко Ю. Н. Формирование бидоменной структуры в пластинах монокристаллических сегнетоэлектриков стационарным распределением температурных полей // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2013. Т. 16, № 1. С. 11—17.
79. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO_3 plates by heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 50, N 20. P. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
80. Barns R. L., Carruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry // *J. Appl. Crystallogr.* 1970. V. 3, N 5. P. 395—399. DOI: 10.1107/s0021889870006490
81. Fukuma M., Noda J. Li in- and out-diffusion processes in LiNbO_3 // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1981. V. 20, N 10. P. 1861—1865. DOI: 10.1143/JJAP.20.1861
82. Carruthers J. R., Kaminow I. P., Stulz L. W. diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate // *Appl. Opt.* 1974. V. 13, N 10. P. 2333. DOI: 10.1364/AO.13.002333
83. Kaminow I. P., Carruthers J. R. Optical waveguiding layers in LiNbO_3 and LiTaO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1973. V. 22, N 7. P. 326—328. DOI: 10.1063/1.1654657
84. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO_3 // *J. Crystal Growth*. 1974. V. 22, N 3. P. 230—232. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
85. Allemann J. A., Xia Y., Morriss R. E., Wilkinson A. P., Eckert H., Speck J. S., Levi C. G., Lange F. F., Anderson S. Crystallization behavior of $\text{Li}_{1-5x}\text{Ta}_{1+x}\text{O}_3$ glasses synthesized from liquid precursors // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11, N 09. P. 2376—2387. DOI: 10.1557/JMR.1996.0301
86. Bordui P. F., Norwood R. G., Bird C. D., Carella J. T. Stoichiometry issues in single-crystal lithium tantalate // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 7. P. 4647—4650. DOI: 10.1063/1.359811
87. Holman R. L. Novel uses of gravimetry in the processing of crystalline ceramics / In: *Processing of Crystalline Ceramics* (Materials Science Research, V. 11), H. (III) Palmour, R. F. Davis and T. M. Hare, Eds. New York: Plenum Press, 1978. P. 343—357.
88. Евланова Н. Ф., Рашкович Л. Н. Влияние отжига на доменную структуру монокристаллов метаниобата лития // *Физика твердого тела*. 1974. Т. 16, № 2. С. 555—557.
89. Evlanova N. L., Rashkovich L. N. Annealing Effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals // *Sov. Phys. Solid State*. 1974. V. 16. P. 354
90. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO_3 // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1977. V. 16, N 6. P. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
91. Hsu W.-Y., Gupta M. C. Domain inversion in MgO -diffused LiNbO_3 // *Appl. Opt.* 1993. V. 32, N 12. P. 2049. DOI: 10.1364/AO.32.002049
92. Kugel V. D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO_3 crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62, N 23. P. 2902—2904. DOI: 10.1063/1.109191
93. Kugel V. D., Rosenman G. Polarization reversal in LiNbO_3 crystals under asymmetric diffusion conditions // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 19. P. 2398—2400. DOI: 10.1063/1.112687
94. Åhlfeldt H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO_3 // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64, N 24. P. 3213—3215. DOI: 10.1063/1.111340
95. Pryakhina V. I., Greshnyakov E. D., Lisjikh B. I., Akhmatkhanov A. R., Alikin D. O., Shur V. Y., Bartasyte A. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition // *Ferroelectrics*. 2018. V. 525, N 1. P. 47—53. DOI: 10.1080/00150193.2018.1432926
96. Rosenman G., Kugel V. D., Angert N. Domain inversion in LiNbO_3 optical waveguides // *Ferroelectrics*. 1994. V. 157, N 1. P. 111—116. DOI: 10.1080/00150199408229491
97. Kubasov I., Kislyuk A., Ilina T., Shportenko A. Kiselev D., Turutin A., Temirov A., Malinkovich M., Parhomenko Yu. Charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate single crystals. 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.15387.00804
98. Yamamoto K., Mizuuchi K., Takeshige K., Sasai Y., Taniuchi T. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO_3 and LiTaO_3 waveguides for second harmonic generation // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70, N 4. P. 1947—1951. DOI: 10.1063/1.349477
99. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. Ferroelectric-domain inversion induced by SiO_2 cladding for LiNbO_3 waveguide SHG // *Electronics Lett.* 1991. V. 27, N 13. P. 1207. DOI: 10.1049/el:19910752
100. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. LiNbO_3 waveguide SHG devices based on a ferroelectric domain-inverted grating induced by SiO_2 cladding // *Electron. Commun. Jpn. (Pt II: Electronics)*. 1992. V. 75, N 12. P. 40—49. DOI: 10.1002/ecjb.4420751205
101. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1989. V. 1, N 10. P. 316—318. DOI: 10.1109/68.43360
102. Jackel J. L. Suppression of outdiffusion in titanium diffused LiNbO_3 : A review // *J. Opt. Commun.* 1982. V. 3, N 3. P. 82—85. DOI: 10.1515/JOC.1982.3.3.82
103. Naumova I. I., Evlanova N. F., Gliko O. A., Lavrichev S. V. Czochralski-grown lithium niobate with regular domain structure // *Ferroelectrics*. 1997. V. 190, N 1. P. 107—112. DOI: 10.1080/00150199708014101
104. Kracek F. C. The binary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // *J. Phys. Chem.* 1930. V. 34, N 12. P. 2641—2650. DOI: 10.1021/j150318a001
105. Duan Y., Pfeiffer H., Li B., Romero-Ibarra I. C., Soarescu D. C., Luebke D. R., Halley J. W. CO_2 capture properties of lithium silicates with different ratios of $\text{Li}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: an ab initio thermodynamic and experimental approach // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15, N 32. P. 13538—13558. DOI: 10.1039/c3cp51659h
106. Migge H. Estimation of free energies for Li_3SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the $\text{Li}-\text{Si}-\text{O}$ system // *J. Nuclear Mater.* 1988. V. 151, N 2. P. 101—107. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90061-X
107. Kulkarni N. S., Besmann T. M., Spear K. E. Thermodynamic optimization of lithia-alumina // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91, N 12. P. 4074—4083. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02753.x
108. Zuev M. G. Subsidiary phase relations in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Nb_2O_5) systems // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2007. V. 52, N 3. P. 424—426. DOI: 10.1134/S0036023607030217
109. Konar B., Van Ende M.-A., Jung I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems // *Metall. Mater. Trans. B*. 2018. V. 49, N 5. P. 2917—2944. DOI: 10.1007/s11663-018-1349-x
110. Konar B., Kim D.-G., Jung I.-H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}$ systems and ternary $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}$ system // *Ceram. Int.* 2017. V. 43, N 16. P. 13055—13062. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.143
111. Ferriol M., Dakki A., Cohen-Adad M. T., Foulon G., Brenier A., Boulon G. Growth and characterization of MgO -doped single-crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 178, N 4. P. 529—538. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00002-X
112. Caccavale F., Chakraborty P., Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M. A secondary-ion-mass spectrometry study of magnesium diffusion in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76, N 11. P. 7552—7558. DOI: 10.1063/1.357988
113. Bremer T., Hertel P., Oelschig S., Sommerfeldt R., Heiland W. Depth profiling of magnesium- and titanium-doped

- LiNbO₃ waveguides // *Thin Solid Films*. 1989. V. 175. P. 235—239. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90833-X
114. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100, N 3. P. 1118—1124. DOI: 10.1111/jace.14701
115. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped LiNbO₃<Zn> crystals // *Inorganic Mater.* 2015. V. 51, N 4. P. 375—379. DOI: 10.1134/S0020168515040123
116. Paul M., Tabuchi M., West A. R. Defect structure of Ni,Co-doped LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Chem. Mater.* 1997. V. 9, N 12. P. 3206—3214. DOI: 10.1021/cm970511t
117. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO-doped LiNbO₃ // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 79, N 1–3. P. 682—688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
118. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of LiNbO₃/ZnO/n-Si heterojunction // *AIP Advances*. 2013. V. 3, N 4. P. 042106. DOI: 10.1063/1.4800705
119. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Y. I., Katiyar R. S., Tomar M., Sreenivas K. Growth and characterization of c-axis oriented LiNbO₃ film on a transparent conducting Al : ZnO inter-layer on Si // *J. Mater. Res.* 2004. V. 19, N 8. P. 2235—2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
120. Lau C.-S., Wei P.-K., Su C.-W., Wang W.-S. Fabrication of magnesium-oxide-induced lithium outdiffusion waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1992. V. 4, N 8. P. 872—875. DOI: 10.1109/68.149892
121. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., Fritze H. High-temperature electrical conductivity and electro-mechanical properties of stoichiometric lithium niobate // *Diffusion Fundamentals*. 2008. V. 8. P. 6.1—6.7. URL: [https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8\(2008\)6.pdf](https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8(2008)6.pdf)
122. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 25, N 8. P. 458—460. DOI: 10.1063/1.1655547
123. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50, N 7. P. 4599—4603. DOI: 10.1063/1.326568
124. Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J. Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices // *Appl. Phys. Lett.* 1985. V. 46, N 10. P. 933—935. DOI: 10.1063/1.95825
125. Nozawa T., Miyazawa S. Ferroelectric microdomains in Ti-diffused LiNbO₃ optical devices // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. V. 35, N 1R. P. 107—113. DOI: 10.1143/JJAP.35.107
126. Lim E. J., Fejer M. M., Byer R. L. Second-harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide // *Electron. Lett.* 1989. V. 25, N 3. P. 174. DOI: 10.1049/el:19890127
127. Lim E. J., Hertz H. M., Bortz M. L., Fejer M. M. Infrared radiation generated by quasi-phase-matched difference-frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59, N 18. P. 2207—2209. DOI: 10.1063/1.1066071
128. Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R. V. Efficient quasi-phase-matched blue second-harmonic generation in LiNbO₃ channel waveguides by a second-order grating // *Opt. Lett.* 1992. V. 17, N 8. P. 592. DOI: 10.1364/OL.17.000592
129. Hua P.-R., Dong J.-J., Ren K., Chen Z.-X. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguide by Li-rich vapor-transport equilibration // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 626. P. 203—207. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.001
130. Guenais B., Baudet M., Minier M., Le Cun M. Phase equilibria and curie temperature in the LiNbO_{3-x}TiO₂ system, investigated by DTA and x-ray diffraction // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16, N 6. P. 643—653. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90263-4
131. Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M. Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71, N 2. P. 875—879. DOI: 10.1063/1.351308
132. Caccavale F., Chakraborty P., Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G. Secondary-ion-mass spectrometry and near-field studies of Ti:LiNbO₃ optical waveguides // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 9. P. 5345—5350. DOI: 10.1063/1.359713
133. Izquierdo G., West A. R. Phase equilibria in the system Li₂O-TiO₂ // *Mater. Res. Bull.* 1980. V. 15, N 11. P. 1655—1660. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90248-2
134. Villafuerte-Castrejón M. E., Aragón-Piña A., Valenzuela R., West A. R. Compound and solid-solution formation in the system Li₂O-Nb₂O₅-TiO₂ // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 71, N 1. P. 103—108. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90147-2
135. Rice C. E., Holmes R. J. A new rutile structure solid-solution phase in the LiNbO₃O₈-TiO₂ system, and its role in Ti-diffusion into LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1986. V. 60, N 11. P. 3836—3839. DOI: 10.1063/1.337777
136. Jackel J. L., Ramaswamy V., Lyman S. P. Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38, N 7. P. 509—511. DOI: 10.1063/1.92433
137. Ranganath T. R., Wang S. Suppression of Li₂O out-diffusion from Ti-diffused LiNbO₃ optical waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 8. P. 376—379. DOI: 10.1063/1.89438
138. Chen B., Pastor A. C. Elimination of Li₂O out-diffusion waveguide in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 11. P. 570—571. DOI: 10.1063/1.89263
139. Baron C., Cheng H., Gupta M. C. Domain inversion in LiTaO₃ and LiNbO₃ by electric field application on chemically patterned crystals // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 481, N 1996. P. 481. DOI: 10.1063/1.116420
140. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of Li₂O compensation techniques to Ti-diffused LiNbO₃ planar and channel waveguides // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 33, N 1. P. 70—72. DOI: 10.1063/1.90149
141. Miyazawa S., Guglielmi R., Carencio A. A simple technique for suppressing Li₂O out-diffusion in Ti:LiNbO₃ optical waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 31, N 11. P. 742—744. DOI: 10.1063/1.89523
142. Tangonan G. L., Barnoski M. K., Lotspeich J. F., Lee A. High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO₃ waveguide modulator structures // *Appl. Phys. Lett.* 1977. V. 30, N 5. P. 238—239. DOI: 10.1063/1.89348
143. Rice C. E., Jackel J. L. HNbO₃ and HTaO₃: New cubic perovskites prepared from LiNbO₃ and LiTaO₃ via ion exchange // *J. Solid State Chem.* 1982. V. 41, N 3. P. 308—314. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90150-5
144. Jackel J. L., Rice C. E. Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO₃ in AgNO₃ and TiNO₃: The role of hydrogen // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 41, N 6. P. 508—510. DOI: 10.1063/1.93589
145. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1982. V. 41, N 7. P. 607—608. DOI: 10.1063/1.93615
146. Jackel J. L., Rice C. E. Topotactic LiNbO₃ to cubic perovskite structural transformation in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics*. 1981. V. 38, N 1. P. 801—804. DOI: 10.1080/00150198108209543
147. 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
148. Ganshin V. A., Korkishko Y. N. H:LiNbO₃ waveguides: effects of annealing // *Opt. Commun.* 1991. V. 86, N 6. P. 523—530. DOI: 10.1016/0030-4018(91)90156-8
149. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 56, N 16. P. 1535—1536. DOI: 10.1063/1.103213
150. Tourlog A., Nakamura K. Influence of proton-exchange conditions on ferroelectric domain inversion caused in LiTaO₃ crystals // *Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1994. P. 222—225. DOI: 10.1109/ISAF.1994.522343
151. Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G., Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1991. V. 3, N 7. P. 638—639. DOI: 10.1109/68.87938
152. Mizuuchi K., Yamamoto K. Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72, N 11. P. 5061—5069. DOI: 10.1063/1.352035
153. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO₃ waveguide // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 58, N 24. P. 2732. DOI: 10.1063/1.104769
154. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59, N 13. P. 1538—1540. DOI: 10.1063/1.106275

155. Yamamoto K., Mizuuchi K. Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO₃ waveguide // *IEEE Photonics Technol. Lett.* 1992. V. 4, N 5. P. 435—437. DOI: 10.1109/68.136477
156. Ählfeldt H., Webjörn J. Single-domain layers formed in multidomain LiTaO₃ by proton exchange and heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 64, N 1. P. 7—9. DOI: 10.1063/1.110875
157. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Domain inversion in LiTaO₃ using proton exchange followed by heat treatment // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75, N 3. P. 1311—1318. DOI: 10.1063/1.356409
158. Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Hong J.-F., Ming N.-B. Domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 5. P. 558—560. DOI: 10.1063/1.112295
159. Zhu S.-N., Zhu Y.-Y., Zhang Z.-Y., Shu H., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. The mechanism for domain inversion in LiNbO₃ by proton exchange and rapid heat treatment // *J. Phys.: Condensed Matter*. 1995. V. 7, N 7. P. 1437—1440. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/023
160. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Shu H., Wang H.-F., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, N 8. P. 4136—4138. DOI: 10.1063/1.359502
161. Zhu Y., Zhu S., Zhang Z., Shu H., Hong J., Ge C., Ming N. Formation of single-domain layers in multidomain LiNbO₃ crystals by proton exchange and quick heat treatment // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 66, N 4. P. 408—409. DOI: 10.1063/1.114038
162. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Ming N.-B. Domain inversion by Li₂O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO₃ and LiNbO₃ // *Phys. Status Solidi (a)*. 1996. V. 153, N 1. P. 275—279. DOI: 10.1002/pssa.2211530128
163. Kawaguchi T., Kitayama H., Imaeda M., Fukuda T. Domain-inverted growth of LiNbO₃ films by liquid-phase epitaxy // *J. Crystal Growth*. 1997. V. 178, N 4. P. 524—528. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00003-1
164. Tamada H., Yamada A., Saitoh M. LiNbO₃ thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70, N 5. P. 2536—2541. DOI: 10.1063/1.349409
165. Ming N.-B., Hong J.-F., Feng D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO₃ single crystals // *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17, N 6. P. 1663—1670. DOI: 10.1007/BF00540793
166. Bender G., Meisen S., Herres N., Wild C., Koidl P. Deformation-induced ferroelectric domain pinning in chromium doped LiNbO₃ // *J. Crystal Growth*. 1995. V. 152, N 4. P. 307—313. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00150-6
167. Uda S., Tiller W. A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO₃ // *J. Crystal Growth*. 1992. V. 121, N 1—2. P. 93—110. DOI: 10.1016/0022-0248(92)90179-M
168. Bermúdez V., Callejo D., Caccavale F., Segato F., Agulló-Rueda F., Diéguez E. On the compositional nature of bulk doped periodic poled lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* 2000. V. 114, N 10. P. 555—559. DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00086-7
169. Bermúdez V., Serrano M. D., Dutta P. S., Diéguez E. On the opposite domain nature of Er-doped lithium niobate crystals // *Solid State Commun.* 1999. V. 109, N 9. P. 605—609. DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00589-4
170. Capmany J., Montoya E., Bermúdez V., Callejo D., Diéguez E., Bausá L. E. Self-frequency doubling in Yb³⁺ doped periodically poled LiNbO₃:MgO bulk crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76, N 11. P. 1374—1376. DOI: 10.1063/1.126036
171. Chen J., Zhou Q., Hong J. F., Wang W. S., Ming N. B., Feng D., Fang C. G. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 66, N 1. P. 336—341. DOI: 10.1063/1.343879
172. Sorokin N. G., Antipov V. V., Blistanov A. A. The regular domain structure in LiNbO₃ and LiTaO₃ // *Ferroelectrics*. 1995. V. 167, N 1. P. 267—274. DOI: 10.1080/00150199508232322
173. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method // *Ferroelectrics*. 2008. V. 374, N 1. P. 65—72. DOI: 10.1080/00150190802427127
174. Miyazawa S. Response to “Comment on “Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices”” // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48, N 16. P. 1104—1105. DOI: 10.1063/1.96612
175. Glass A. M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO₃ // *Phys. Rev.* 1968. V. 172, N 2. P. 564—571. DOI: 10.1103/PhysRev.172.564
176. Savage A. Pyroelectricity and spontaneous polarization in LiNbO₃ // *J. Appl. Phys.* 1966. V. 37, N 8. P. 3071—3072. DOI: 10.1063/1.1703164
177. Seibert H., Sohler W. Ferroelectric microdomain reversal on Y-cut LiNbO₃ surfaces // *Proc. SPIE, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II: Device Physics and Applications*. 1991. V. 1362. P. 370. DOI: 10.1117/12.24553
178. Pendergrass L. L. Ferroelectric Microdomains in Lithium Niobate // *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1987. P. 231—236. DOI: 10.1109/ULSYM.1987.198960
179. Jorgensen P. J., Bartlett R. W. High temperature transport processes in lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30, N 12. P. 2639—2648. DOI: 10.1016/0022-3697(69)90037-7
180. Tomeno I., Matsumura S. Elastic and dielectric properties of LiNbO₃ // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1987. V. 56, N 1. P. 163—177. DOI: 10.1143/JPSJ.56.163
181. Peuzin J. C. Comment on “Domain inversion effects in Ti-LiNbO₃ integrated optical devices” (Appl. Phys. Lett. 1985. V. 46. P. 933) // *Appl. Phys. Lett.* 1986. V. 48, N 16. P. 1104. DOI: 10.1063/1.97016
182. Huanosta A., West A. R. The electrical properties of ferroelectric LiTaO₃ and its solid solutions // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 61, N 12. P. 5386—5391. DOI: 10.1063/1.338279
183. Choi J. K., Auh K. H. Stress induced domain formation in LiNbO₃ single crystals // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31, N 3. P. 643—647. DOI: 10.1007/BF00367880
184. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃ // *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*. 1997. V. 212, N 10. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712
185. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A study on titanium diffusion into LiNbO₃ waveguides by electron probe analysis and X-ray diffraction methods // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13, N 3. P. 523—533. DOI: 10.1007/BF00541802
186. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO₃ 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
187. Nye J. F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1985. 352 p.
188. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃ // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 64, N 2. P. 188—199. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90138-6
189. Ählfeldt H., Webjörn J., Thomas P. A., Teat S. J. Structural and optical properties of annealed proton-exchanged waveguides in z-cut LiTaO₃ // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77, N 9. P. 4467—4476. DOI: 10.1063/1.359477
190. Ueda T., Takai Y., Shimizu R., Yagyu H., Matsushima T., Souma M. Cross-sectional transmission electron microscopic observation of etch hillocks and etch pits in LiTaO₃ single crystal // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2000. V. 39, N 3A. P. 1200—1202. DOI: 10.1143/JJAP.39.1200
191. Malovichko G., Cerclier O., Estienne J., Grachev V., Kokanyan E., Boulesteix C. Lattice constants of K- and Mg-doped LiNbO₃. Comparison with nonstoichiometric lithium niobate // *J. Phys. Chem. Solids*. 1995. V. 56, N 9. P. 1285—1289. DOI: 10.1016/0022-3697(95)00058-5
192. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. An ultrasonic transducer for second imaging using a LiNbO₃ plate with a local ferroelectric inversion layer // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*. 2006. V. 53, N 3. P. 651—655. DOI: 10.1109/TUFFC.2006.1610575
193. Huang L., Jaeger N. A. F. Discussion of domain inversion in LiNbO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 14. P. 1763—1765. DOI: 10.1063/1.112911

194. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62, N 16. P. 1860—1862. DOI: 10.1063/1.109524
195. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83, N 18. P. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
196. Wan Z., Xi Y., Wang Q., Lu Y., Zhu Y., Ming N. Growth of LiNbO₃ crystal with periodic ferroelectric domain structure by current-induction and its acoustic application // *Ferroelectrics.* 2001. V. 252, N 1. P. 273—280. DOI: 10.1080/00150190108016266
197. Xi Y., Cross L. E. Lithium niobate bicrystal // *Ferroelectrics.* 1981. V. 38, N 1. P. 829—832. DOI: 10.1080/00150198108209550
198. Smits J. G., Dalke S. I., Cooney T. K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs // *Sensors and Actuators A: Phys.* 1991. V. 28, N 1. P. 41—61. DOI: 10.1016/0924-4247(91)80007-C
199. Smits J. G., Ballato A. Dynamic admittance matrix of piezoelectric cantilever bimorphs // *J. Microelectromechanical Systems.* 1994. V. 3, N 3. P. 105—112. DOI: 10.1109/84.311560
200. Goli J., Smits J. G., Ballato A. Dynamic bimorph matrix of end-loaded bimorphs // *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium), 1995.* P. 794—797. DOI: 10.1109/FREQ.1995.484086
201. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Teixeira B. M. S., Parkhomenko Y. N. Modelling of vibration sensor based on bimorph structure // *J. Nano-Electron. Phys.* 2019. V. 11, N 2. P. 02033-1—02033-8. DOI: 10.21272/jnep.11(2).02033
202. Uchino K. Piezoelectric ceramics for transducers / In: *Ultrasonic Transducers*, K. Nakamura (Ed.) Cambridge: Woodhead Publishing, 2012. P. 70—116. DOI: 10.1533/9780857096302.170
203. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26, N S2. P. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
204. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A. S., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Yu. N. Deformation anisotropy of Y+128°-cut single crystalline bidomain wafers of lithium niobate // *Russ. Microelectron.* 2017. V. 46, N 8. P. 557—563. DOI: 10.1134/S1063739717080108
205. Warner A. W., Onoe M., Coquin G. A. determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m) // *J. Acoust. Soc. Am.* 1967. V. 42, N 6. P. 1223—1231. DOI: 10.1121/1.1910709
206. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. V. 32, N 5B. P. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
207. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., Yakhnevych U., Suhak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate // *IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH), 2019.* P. 148—152. DOI: 10.1109/MEMSTECH.2019.8817401
208. Kawamata A., Hosaka H., Morita T. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator // *Sensors and Actuators A: Phys.* 2007. V. 135, N 2. P. 782—786. DOI: 10.1016/j.sna.2006.08.025
209. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer // *Ferroelectrics.* 1989. V. 93, N 1. P. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
210. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO₃ bimorph for an optical switch // *IEEE Symposium on Ultrasonics, 1990.* P. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548
211. Nakamura K., Kurosawa Y., Ishikawa K. Tunable optical filters using a LiNbO₃ torsional actuator with a Fabry-Perot etalon // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68, N 20. P. 2799—2800. DOI: 10.1063/1.116611
212. Nakamura K. Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals // *Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 2002.* P. 389—394. DOI: 10.1109/ISAF.2002.1195950
213. 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. V. 59, N 5. DOI: 10.1134/S0020441216050043
214. Blagov A. E., Kulikov A. G., Marchenkov N. V., Pisarevsky Y. V., Kovalchuk M. V. Bimorph actuator: a new instrument for time-resolved x-ray diffraction and spectroscopy // *Experimental Techniques.* 2017. V. 41, N 5. P. 517—523. DOI: 10.1007/s40799-017-0194-1
215. 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: Phys.* 2019. V. 291. P. 68—74. DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.041
216. 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: Phys.* 2019. V. 293. P. 48—55. DOI: 10.1016/j.sna.2019.04.028
217. Пат. 196011 (РФ). Трехкоординатное устройство позиционирования / И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, А. В. Турутин, А. А. Темиров, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, А. А. Полланс, 2019.
218. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Temirov A. A., Ksenich S. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Use of ferroelectric single-crystal bimorphs for precise positioning in scanning probe microscope // *Microscopy and Microanalysis.* 2020. V. 26. DOI: 10.1017/S1431927620023417
219. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Shportenko A. S., Temirov A. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Cell stretcher based on single-crystal bimorph piezoelectric actuators // *Microscopy and Microanalysis.* 2020. V. 26. DOI: 10.1017/S1431927620022746
220. Uchino K. Advanced piezoelectric materials. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010. 848 p. DOI: 10.1533/9781845699758
221. Ma T., Wang J., Du J., Yuan L., Zhang Z., Zhang C. Effect of the ferroelectric inversion layer on resonance modes of LiNbO₃ thickness-shear mode resonators // *Appl. Phys. Express.* 2012. V. 5, N 11. P. 116501. DOI: 10.1143/APEX.5.116501
222. Kugel V. D., Rosenman G., Shur D. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO₃ crystals // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 78, N 9. P. 5592—5596. DOI: 10.1063/1.359681
223. Huang D., Yang J. Flexural vibration of a lithium niobate piezoelectric plate with a ferroelectric inversion layer // *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2020. V. 27, N 10. P. 831—839. DOI: 10.1080/15376494.2018.1500664
224. Nakamura K., Tourlog A. Propagation characteristics of leaky surface acoustic waves and surface acoustic waves on LiNbO₃ substrates with a ferroelectric inversion layer // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. V. 34, N 9B. P. 5273—5275. DOI: 10.1143/JJAP.34.5273
225. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. Broad-band ultrasonic transducers using a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer // *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 2003. V. 50, N 11. P. 1558—1562. DOI: 10.1109/TUFFC.2003.1251139
226. Wang Z., Zhao M., Yang J. A piezoelectric gyroscope with self-equilibrated coriolis force based on overtone thickness-shear modes of a lithium niobate plate with an inversion layer // *IEEE Sensors J.* 2014. P. 1—1. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2366235
227. 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
228. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov Y. K., Stashkevich A. A. High-sensitivity dc field magnetometer using nonlinear resonance magnetolectric effect // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 405. P. 244—248. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.079
229. 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 LiNbO₃ crystals // *IEEE Trans. Ultrason. Ferro-*

electr. Freq. Control. 2017. V. 64, N 7. P. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342

230. 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 LiNbO₃ long bars // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51, N 21. P. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4

231. Bichurin M. I., Sokolov O. V., Leontiev V. S., Petrov R. V., Tatarenko A. S., Semenov G. A., Ivanov S. N., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Magnetolectric effect in the bidomain lithium niobate/nickel/metglas gradient structure // Phys. Status Solidi (B). 2020. V. 257, N 3. DOI: 10.1002/pssb.201900398

232. 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 y + 140°-cut lithium niobate composite for sensing fT magnetic fields // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112, N 26. P. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014

233. Пат. 188677 (РФ). Магнитоэлектрический сенсор магнитных полей / А. В. Турутин, И. В. Кубасов, А. М. Кислюк, М. Д. Малинкович, С. П. Кобелева, Ю. Н. Пархоменко, Н. А. Соболев, 2019.

234. 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 // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 486. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.061

235. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Pakhomov O. V., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO₃ single crystals // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2019. V. 66, N 9. P. 1480—1487. DOI: 10.1109/TUFFC.2019.2908396

236. 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

237. 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 Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2020. V. 67, N 6. P. 1219—1229. DOI: 10.1109/TUFFC.2020.2967842

238. Пат. 2643151 (РФ). Радиоизотопный механо-электрический генератор / М. Д. Малинкович, А. С. Быков, Р. Н. Жуков, И. В. Кубасов, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Киселев, А. А. Полисан, А. А. Темиров, С. В. Ксенич, 2016.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания (фундаментальные исследования, проект № 0718–2020–0031 «Новые магнитоэлектрические композитные материалы на основе оксидных сегнетоэлектриков с упорядоченной доменной структурой: получение и свойства».

Авторы благодарят Российский научный фонд за финансовую поддержку в части подготовки глав обзора, посвященных прикладному применению бидоменных кристаллов, оказанную в рамках проекта № 19–19–00626 «Разработка высокоскоростного сканирующего ион-проводящего микроскопа для изучения динамических процессов мембран живых клеток».

Статья поступила в редакцию 14 марта 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 1, pp. 5—56. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-1-5-56

Bidomain ferroelectric crystals: properties and prospects of application

I. V. Kubasov^{1,§}, A. M. Kislyuk¹, A. V. Turutin¹, M. D. Malinkovich¹, Yu. N. Parkhomenko^{1,2}

¹ National University of Science and Technology MISiS,
4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia

² JSC “Giredmet”, 2 Electrodnaya Str., Moscow 111524, Russia

Abstract. Lithium niobate (LiNbO₃) and lithium tantalate (LiTaO₃) are among the most important and most widely used materials of coherent and nonlinear optics, as well as acoustics. High degree of uniformity and reproducibility has become the foundation of technology for manufacturing high-quality crystals, absorbed by many suppliers around the world. However, the above areas do not limit the use of LiNbO₃ and LiTaO₃ due to their unique piezoelectric and ferroelectric properties. One promising application of crystals is the design of electromechanical transducers for precision sensors and actuators. In this

Information about authors:

Ilya V. Kubasov^{1,§}: Assistant (ilya.kubasov@misis.ru); **Alexander M. Kislyuk**¹: 1st category Engineer (akislyuk94@gmail.com); **Andrey V. Turutin**¹: 1st category Engineer (aturutin92@gmail.com); **Mikhail D. Malinkovich**¹: Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor (malinkovich@yandex.ru); **Yuriy N. Parkhomenko**^{1,2}: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Department of Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics (parkh@rambler.ru)

§ Corresponding author

respect, the high thermal stability of the piezoelectric and mechanical properties, the lack of hysteresis and creep make it possible to create electromechanical converters with wide operating temperature range, that is beyond the capability of commonly used ferroelectric ceramics. The main advantage of LiNbO_3 and LiTaO_3 over other single-crystal piezoelectrics is ferroelectric domain structure regulation toward targeted impact on the device characteristics. One of the most striking examples of electromechanical transducer design through domain engineering is the formation of a so-called bidomain ferroelectric structure in crystal. It represents a single-crystalline plate with two macrodomains with opposite directions of spontaneous polarization vectors separated by a charged domain wall. High switching fields make inversion domains stable at temperatures up to 1000 °C. This review summarizes the main achievements in the formation of bidomain structure and near surface inversion domains in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals. We present the domain structure virtualization methods in crystals and non-destructive methods for controlling the domain boundary position. The report contains a comparative analysis of the methods for forming inversion domains in crystals, and the patterns and technological control methods of the domain structure are discussed. The basic physical models have been proposed in the literature to explain the effect of the inversion domains formation. In the present paper we outline what one sees as strengths and weaknesses of these models. The strategies of crystallographic cut selection to create devices based on bidomain crystals are briefly discussed. We provide examples of the implementation of devices based on bidomain crystals such as actuators, sensors, acoustic transducers, and waste energy collection systems.

Keywords: lithium niobate, lithium tantalate, bidomain crystal, diffusion annealing, crystal cut, actuators, sensors, magnetolectric effect, piezoelectricity, uniaxial ferroelectric, inversion domain

References

- Wong K. K. (Ed.) Properties of Lithium Niobate. London: The Institution of Electrical Engineers, 2002. 429 p.
- Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate, vol. 115. Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-70766-0
- Wooten E. L., Kissa K. M., Yi-Yan A., Murphy E. J., Lafaw D. A., Hallemeier P. F., Maack D., Attanasio D. V., Fritz D. J., McBrien G. J., Bossi D. E. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 2000, vol. 6, no. 1, pp. 69—82. DOI: 10.1109/2944.826874
- Turner R. C., Fuierer P. A., Newnham R. E., Shrout T. R. Materials for high temperature acoustic and vibration sensors: A review. *Appl. Acoust.*, 1994, vol. 41, no. 4, pp. 299—324. DOI: 10.1016/0003-682X(94)90091-4
- Ruppel C. C. W. Acoustic Wave Filter Technology. A Review. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2017, vol. 64, no. 9, pp. 1390—1400. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2690905
- Passaro V. M. N., Magno F. Holographic gratings in photorefractive materials: A review. *Laser Physics*, 2007, vol. 17, no. 3, pp. 231—243. DOI: 10.1134/S1054660X07030012
- Kwak C. H., Kim G. Y., Javidi B. Volume holographic optical encryption and decryption in photorefractive LiNbO_3 : Fe crystal. *Opt. Commun.*, 2019, vol. 437, pp. 95—103. DOI: 10.1016/j.optcom.2018.12.049
- Chauvet M., Henrot F., Bassignot F., Devaux F., Gauthier-Manuel L., Pêcheur V., Maillotte H., Dahmani B. High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO_3 ridge waveguides on silicon. *J. Optics*, 2016, vol. 18, no. 8, p. 085503. DOI: 10.1088/2040-8978/18/8/085503
- Tomita I. Highly efficient cascaded difference-frequency generation in periodically poled LiNbO_3 devices with resonators. *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, 2018, vol. 13, no. 8, pp. 1214—1215. DOI: 10.1002/tee.22687
- Sharapova P. R., Luo K. H., Herrmann H., Reichelt M., Meier T., Silberhorn C. Toolbox for the design of LiNbO_3 -based passive and active integrated quantum circuits. *New J. Phys.*, 2017, vol. 19, no. 12, p. 123009. DOI: 10.1088/1367-2630/aa9033
- Zaltron A., Bettella G., Pozza G., Zamboni R., Ciampolillo M., Argiolas N., Sada C., Kroesen S., Esseling M., Denz C. Integrated optics on Lithium Niobate for sensing applications. *Proc. SPIE. Optical Sensors*, 2015, vol. 9506, p. 950608. DOI: 10.1117/12.2178457
- Janaideh M. Al, Rakheja S., Su C.-Y. Experimental characterization and modeling of rate-dependent hysteresis of a piezoelectric actuator. *Mechatronics*, 2009, vol. 19, no. 5, pp. 656—670. DOI: 10.1016/j.mechatronics.2009.02.008
- Devasia S., Eleftheriou E., Moheimani S. O. R. A Survey of control issues in nanopositioning. *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*, 2007, vol. 15, no. 5, pp. 802—823. DOI: 10.1109/TCST.2007.903345
- Hall D. A. Nonlinearity in piezoelectric ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2001, vol. 36, no. 19, pp. 4575—4601. DOI: 10.1023/A:1017959111402
- Zhou D., Kamlah M. Room-temperature creep of soft PZT under static electrical and compressive stress loading. *Acta Mater.*, 2006, vol. 54, no. 5, pp. 1389—1396. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.010
- Zhao X., Zhang C., Liu H., Zhang G., Li K. Analysis of Hysteresis-Free Creep of the Stack Piezoelectric Actuator. *Math. Probl. Eng.*, 2013, vol. 2013, pp. 1—10. DOI: 10.1155/2013/187262
- Croft D., Shed G., Devasia S. Creep, hysteresis, and vibration compensation for piezoactuators: atomic force microscopy application. *J. Dynamic Systems, Measurement and Control*, 2001, vol. 123, no. 1, pp. 35—43. DOI: 10.1115/1.1341197
- Rosenman G., Kugel V. D., Shur D. Diffusion-induced domain inversion in ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 1995, vol. 172, no. 1, pp. 7—18. DOI: 10.1080/00150199508018452
- Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. 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*, 2019, vol. 19, no. 3, p. 614. DOI: 10.3390/s19030614
- Palatnikov M. N., Sandler V. A., Sidorov N. V., Makarova O. V., Manukovskaya D. V. Conditions of application of LiNbO_3 based piezoelectric resonators at high temperatures. *Phys. Lett. A*, 2020, vol. 384, no. 14, p. 126289. DOI: 10.1016/j.physleta.2020.126289
- Islam M. S., Beamish J. Piezoelectric creep in LiNbO_3 , PMN-PT and PZT-5A at low temperatures. *J. Appl. Phys.*, 2019, vol. 126, no. 20, p. 204101. DOI: 10.1063/1.5119351
- Nakamura K., Shimizu H. Local domain inversion in ferroelectric crystals and its application to piezoelectric devices. *Proc. IEEE Ultrasonics Symposium*, pp. 309—318. DOI: 10.1109/ULTSYM.1989.67000
- Nakamura K. antipolarity domains formed by heat treatment of ferroelectric crystals and their applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 31, no. S1, p. 9. DOI: 10.7567/JJAPS.31S1.9
- Zhang Z.-Y., Zhu Y., Wang H., Wang L., Zhu S., Ming N. Domain inversion in LiNbO_3 and LiTaO_3 induced by proton exchange. *Phys. B: Condensed Matter*, 2007, vol. 398, no. 1, pp. 151—158. DOI: 10.1016/j.physb.2007.05.011
- Kuzminov Yu. S. *Niobat i tantalat litiya: materialy dlya nelineinoi optiki* [Niobate and lithium tantalate: materials for nonlinear optics]. Moscow: Nauka, 1975, 224 p. (In Russ.)
- Weis R. S., Gaylord T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Appl. Phys. A.: Solids and Surfaces*, 1985, vol. 37, no. 4, pp. 191—203. DOI: 10.1007/BF00614817
- Toyoura K., Ohta M., Nakamura A., Matsunaga K. First-principles study on phase transition and ferroelectricity in lithium niobate and tantalate. *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 118, no. 6, p. 064103. DOI: 10.1063/1.4928461
- Zhang Z.-G., Abe T., Moriyoshi C., Tanaka H., Kuroiwa Y. Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO_3 by ordering of a disordered Li ion in the polar direction. *Appl. Phys. Express*, 2018, vol. 11, no. 7, p. 071501. DOI: 10.7567/APEX.11.071501

29. Sanna S., Schmidt W.G. Lithium niobate X-cut, Y-cut, and Z-cut surfaces from ab initio theory. *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 21, p. 214116. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.214116
30. IEEE 176–1987 Standard on Piezoelectricity. New York: IEEE, 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638
31. Abrahams S. C., Buehler E., Hamilton W. C., Laplaca S. J. Ferroelectric lithium tantalate – 3. Temperature dependence of the structure in the ferroelectric phase and the para–electric structure at 940 K. *J. Phys. Chem. Solids*, 1973, vol. 34, no. 3, pp. 521–532. DOI: 10.1016/0022-3697(73)90047-4
32. Nakamura K., Hosoya M., Shimizu H. estimation of thickness of ferroelectric inversion layers in LiTaO₃ plates by measuring piezoelectric responses. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1990, vol. 29, no. S1, p. 95. DOI: 10.7567/JJAPS.29S1.95
33. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Partial domain inversion in LiNbO₃ plates and its applications to piezoelectric devices. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1986, pp. 719–722. DOI: 10.1109/ULTSYM.1986.198828
34. Boyd G. D., Miller R. C., Nassau K., Bond W. L., Savage A. LiNbO₃: an efficient phase matchable nonlinear optical material. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, vol. 5, no. 11, pp. 234–236. DOI: 10.1063/1.1723604
35. Kugel V. D., Rosenman G. Ferroelectric domain switching in heat-treated LiNbO₃ crystals. *Ferroelectrics Lett. Section*, 1993, vol. 15, no. 3–4, pp. 55–60. DOI: 10.1080/07315179308204239
36. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Ignatieva Ya. V., Goncharova Yu. V., Jachalke S., Stöcker H., Parkhomenko Yu. N. Pyroelectric properties of bidomain crystals of lithium niobate. *Fundamental'nye problemy radioelektronnogo priborostroeniya*, 2018, vol. 18, no. 2, pp. 426–429. (In Russ.)
37. Nassau K., Levinstein H. J., Loiacono G. M. The domain structure and etching of ferroelectric lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 1965, vol. 6, no. 11, pp. 228–229. DOI: 10.1063/1.1754147
38. Yamada T., Niizeki N., Toyoda H. Piezoelectric and elastic properties of lithium niobate single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 2, pp. 151–155. DOI: 10.1143/JJAP.6.151
39. Sones C. L., Mailis S., Brocklesby W. S., Eason R. W., Owen J. R. Differential etch rates in z-cut LiNbO₃ for variable HF/HNO₃ concentrations. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, no. 2, pp. 295–298. DOI: 10.1039/b106279b
40. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Fabrication of periodically domain-inverted channel waveguides in lithium niobate for second harmonic generation. *J. Lightwave Technology*, 1989, vol. 7, no. 10, pp. 1597–1600. DOI: 10.1109/50.39103
41. Niizeki N., Yamada T., Toyoda H. Growth ridges, etched hillocks, and crystal structure of lithium niobate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 6, no. 3, pp. 318–327. DOI: 10.1143/JJAP.6.318
42. Sones C. L. Domain engineering techniques and devices in lithium niobate. Doctoral Thesis. University of Southampton, 2003, 167 p. URL: https://eprints.soton.ac.uk/15474/1/Sones_2003_thesis_2744.pdf
43. Güthner P., Dransfeld K. Local poling of ferroelectric polymers by scanning force microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol. 61, no. 9, pp. 1137–1139. DOI: 10.1063/1.107693
44. Soergel E. Piezoresponse force microscopy (PFM). *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, vol. 44, no. 46, p. 464003. DOI: 10.1088/0022-3727/44/46/464003
45. Kalinin S. V., Bonnell D. A. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces. *Phys. Rev. B*, 2002, vol. 65, no. 12, p. 125408. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.125408
46. 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. *Crystallogr. Rep.*, 2015, vol. 60, no. 5, pp. 700–705. DOI: 10.1134/S1063774515040136
47. 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. *Crystallogr. Rep.*, 2016, vol. 61, no. 2, pp. 258–262. DOI: 10.1134/S1063774516020115
48. 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. *Mod. Electron. Mater.*, 2019, vol. 5, no. 2, pp. 51–60. DOI: 10.3897/jmoem.5.2.51314
49. 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, vol. 22, no. 1, pp. 5–17. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-1-5-17
50. Yin Q. R., Zeng H. R., Li G. R., Xu Z. K. Near-field acoustic microscopy of ferroelectrics and related materials. *Mater. Sci. Eng. B*, 2003, vol. 99, no. 1–3, pp. 2–5. DOI: 10.1016/S0921-5107(02)00438-5
51. Yin Q. R., Zeng H. R., Yu H. F., Li G. R. Near-field acoustic and piezoresponse microscopy of domain structures in ferroelectric material. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 1, pp. 259–270. DOI: 10.1007/s10853-005-7244-2
52. Berth G., Hahn W., Wiedemeier V., Zrenner A., Sanna S., Schmidt W. G. Imaging of the Ferroelectric Domain Structures by Confocal Raman Spectroscopy. *Ferroelectrics*, 2011, vol. 420, no. 1, pp. 44–48. DOI: 10.1080/00150193.2011.594774
53. Rüsing M., Neufeld S., Brockmeier J., Eigner C., Mackwitz P., Spychala K., Silberhorn C., Schmidt W. G., Berth G., Zrenner A., Sanna S. Imaging of 180° ferroelectric domain walls in uniaxial ferroelectrics by confocal Raman spectroscopy: Unraveling the contrast mechanism. *Phys. Rev. Mater.*, 2018, vol. 2, no. 10, p. 103801. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.2.103801
54. Dierolf V., Sandmann C., Kim S., Gopalan V., Polgar K. Ferroelectric domain imaging by defect–luminescence microscopy. *J. Appl. Phys.*, 2003, vol. 93, no. 4, pp. 2295–2297. DOI: 10.1063/1.1538333
55. Otto T., Grafström S., Chaib H., Eng L. M. Probing the nanoscale electro-optical properties in ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 84, no. 7, pp. 1168–1170. DOI: 10.1063/1.1647705
56. Pei S.-C., Ho T.-S., Tsai C.-C., Chen T.-H., Ho Y., Huang P.-L., Kung A. H., Huang S.-L. Non-invasive characterization of the domain boundary and structure properties of periodically poled ferroelectrics. *Opt. Express*, 2011, vol. 19, no. 8, p. 7153. DOI: 10.1364/OE.19.007153
57. Bozhevolnyi S. I., Pedersen K., Skettrup T., Zhang X., Belmont M. Far- and near-field second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls. *Opt. Commun.*, 1998, vol. 152, no. 4–6, pp. 221–224. DOI: 10.1016/S0030-4018(98)00176-X
58. Neacsu C. C., van Aken B. B., Fiebig M., Raschke M. B. Second-harmonic near-field imaging of ferroelectric domain structure of YMnO₃. *Phys. Rev. B*, 2009, vol. 79, no. 10, p. 100107. DOI: 10.1103/PhysRevB.79.100107
59. Sheng Y., Best A., Butt H.-J., Krolikowski W., Arie A., Koynov K. Three-dimensional ferroelectric domain visualization by Čerenkov-type second harmonic generation. *Opt. Express*, 2010, vol. 18, no. 16, p. 16539. DOI: 10.1364/OE.18.016539
60. Kämpfe T., Reichenbach P., Schröder M., Haußmann A., Eng L. M., Woike T., Soergel E. Optical three-dimensional profiling of charged domain walls in ferroelectrics by Čerenkov second-harmonic generation. *Phys. Rev. B*, 2014, vol. 89, no. 3, p. 035314. DOI: 10.1103/PhysRevB.89.035314
61. Cherifi-Hertel S., Bulou H., Hertel R., Taupier G., Dorkenoo K. D., Andreas C., Guyonnet J., Gaponenko I., Gallo K., Paruch P. Non-ising and chiral ferroelectric domain walls revealed by nonlinear optical microscopy. *Nature Commun.*, 2017, vol. 8, no. 1, p. 15768. DOI: 10.1038/ncomms15768
62. Irzhak D. V., Kokhanchik L. S., Punegov D. V., Roshchupkin D. V. Study of the specific features of lithium niobate crystals near the domain walls. *Phys. Solid State*, 2009, vol. 51, no. 7, pp. 1500–1502. DOI: 10.1134/S1063783409070452
63. 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
64. Ballman A. A., Brown H. Ferroelectric domain reversal in lithium metatantalate. *Ferroelectrics*, 1972, vol. 4, no. 1, pp. 189–194. DOI: 10.1080/00150197208235761
65. Shur V. Y. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃. *J. Mater. Sci.*, 2006, vol. 41, no. 1, pp. 199–210. DOI: 10.1007/s10853-005-6065-7

66. Rosenman G., Urenski P., Agronin A., Rosenwaks Y., Molotskii M. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, vol. 82, no. 1, pp. 103—105. DOI: 10.1063/1.1534410
67. Shur V. Y., Chezganov D. S., Smirnov M. M., Alikin D. O., Neradovskiy M. M., Kuznetsov D. K. Domain switching by electron beam irradiation of Z^{+} -polar surface in Mg-doped lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 105, no. 5, p. 052908. DOI: 10.1063/1.4891842
68. Kuroda A., Kurimura S., Uesu Y. Domain inversion in ferroelectric MgO:LiNbO₃ by applying electric fields. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 69, no. 11, pp. 1565—1567. DOI: 10.1063/1.117031
69. Volk T. R., Kokhanchik L. S., Gainutdinov R. V., Bodnar-chuk Y. V., Lavrov S. D. Domain formation on the nonpolar lithium niobate surfaces under electron-beam irradiation: A review. *J. Advanced Dielectrics*, 2018, vol. 08, no. 02, p. 1830001. DOI: 10.1142/S2010135X18300013
70. Makio S., Nitanda F., Ito K., Sato M. Fabrication of periodically inverted domain structures in LiTaO₃ and LiNbO₃ using proton exchange. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, vol. 61, no. 26, pp. 3077—3079. DOI: 10.1063/1.107990
71. Pendergrass L. L. Ferroelectric microdomain reversal at room temperature in lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 62, no. 1, pp. 231—236. DOI: 10.1063/1.339186
72. Bermúdez V., Dutta P. S., Serrano M. D., Diéguez E. In situ poling of LiNbO₃ bulk crystal below the Curie temperature by application of electric field after growth. *J. Crystal Growth*, 1996, vol. 169, no. 2, pp. 409—412. DOI: 10.1016/S0022-0248(96)00742-7
73. Malinkovich M. D., Bykov A. S., Kubasov I. V., Kiselev D. A., Ksenich S. V., Zhukov R. N., Temirov A. A., Timushkin N. G., Parkhomenko Y. N. Formation of a bidomain structure in lithium niobate wafers for beta-voltaic alternators. *Russ. Microelectron.*, 2016, vol. 45, no. 8—9, pp. 582—586. DOI: 10.1134/S1063739716080096
74. 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
75. Luh Y. S., Feigelson R. S., Fejer M. M., Byer R. L. Ferroelectric domain structures in LiNbO₃ single-crystal fibers. *J. Crystal Growth*, 1986, vol. 78, no. 1, pp. 135—143. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90510-5
76. Luh Y. S., Fejer M. M., Byer R. L., Feigelson R. S. Stoichiometric LiNbO₃ single-crystal fibers for nonlinear optical applications. *J. Crystal Growth*, 1987, vol. 85, no. 1—2, pp. 264—269. DOI: 10.1016/0022-0248(87)90233-8
77. 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. *Russ. Microelectron.*, 2014, vol. 43, no. 8, pp. 536—542. DOI: 10.1134/S1063739714080034
78. Bykov A. S., Grigoryan S. G., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Kubasov I. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in plates of single-crystal ferroelectrics stationary distribution of temperature fields. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2013, vol. 16, no. 1, p. 11—17. (In Russ.)
79. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Ferroelectric domain inversion caused in LiNbO₃ plates by heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, vol. 50, no. 20, pp. 1413—1414. DOI: 10.1063/1.97838
80. Barns R. L., Carruthers J. R. Lithium tantalate single crystal stoichiometry. *J. Appl. Crystallogr.*, 1970, vol. 3, no. 5, pp. 395—399. DOI: 10.1107/s0021889870006490
81. Fukuma M., Noda J. Li in- and out-diffusion processes in LiNbO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1981, vol. 20, no. 10, pp. 1861—1865. DOI: 10.1143/JJAP.20.1861
82. Carruthers J. R., Kaminow I. P., Stulz L. W. Diffusion kinetics and optical waveguiding properties of outdiffused layers in lithium niobate and lithium tantalate. *Appl. Opt.*, 1974, vol. 13, no. 10, p. 2333. DOI: 10.1364/AO.13.002333
83. Kaminow I. P., Carruthers J. R. Optical waveguiding layers in LiNbO₃ and LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, vol. 22, no. 7, pp. 326—328. DOI: 10.1063/1.1654657
84. Svaasand L. O., Eriksrud M., Nakken G., Grande A. P. Solid-solution range of LiNbO₃. *J. Crystal Growth*, 1974, vol. 22, no. 3, pp. 230—232. DOI: 10.1016/0022-0248(74)90099-2
85. Allemann J. A., Xia Y., Morriss R. E., Wilkinson A. P., Eckert H., Speck J. S., Levi C. G., Lange F. F., Anderson S. Crystallization behavior of Li_{1-5x}Ta_{1+x}O₃ glasses synthesized from liquid precursors. *J. Mater. Res.*, 1996, vol. 11, no. 09, pp. 2376—2387. DOI: 10.1557/JMR.1996.0301
86. Bordui P. F., Norwood R. G., Bird C. D., Carella J. T. Stoichiometry issues in single-crystal lithium tantalate. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 7, pp. 4647—4650. DOI: 10.1063/1.359811
87. Holman R. L. Novel uses of gravimetry in the processing of crystalline ceramics. In: *Processing of Crystalline Ceramics* (Materials Science Research, V. 11), H. (III) Palmour, R. F. Davis and T. M. Hare, Eds. New York: Plenum Press, 1978, pp. 343—357.
88. Evlanova N. F., Rashkovich L. N. Effect of annealing on the domain structure of lithium metaniobate single crystals. *Fizika tverdogo tela*, 1974, vol. 16, no. 2, pp. 555—557. (In Russ.)
89. Evlanova N. L., Rashkovich L. N. Annealing Effect on domain-structure of lithium meta-niobate single-crystals. *Sov. Phys. Solid State*, 1974, vol. 16, p. 354.
90. Ohnishi N. An etching study on a heat-induced layer at the positive-domain surface of LiNbO₃. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1977, vol. 16, no. 6, pp. 1069—1070. DOI: 10.1143/JJAP.16.1069
91. Hsu W.-Y., Gupta M. C. Domain inversion in MgO-diffused LiNbO₃. *Appl. Opt.*, 1993, vol. 32, no. 12, p. 2049. DOI: 10.1364/AO.32.002049
92. Kugel V. D., Rosenman G. Domain inversion in heat-treated LiNbO₃ crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 23, pp. 2902—2904. DOI: 10.1063/1.109191
93. Kugel V. D., Rosenman G. Polarization reversal in LiNbO₃ crystals under asymmetric diffusion conditions. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 19, pp. 2398—2400. DOI: 10.1063/1.112687
94. Åhlfeldt H. Single-domain layers formed in heat-treated LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, no. 24, pp. 3213—3215. DOI: 10.1063/1.111340
95. Pryakhina V. I., Greshnyakov E. D., Lisjikh B. I., Akhmatkhanov A. R., Alikin D. O., Shur V. Y., Bartasyte A. As-grown domain structure in lithium tantalate with spatially nonuniform composition. *Ferroelectrics*, 2018, vol. 525, no. 1, pp. 47—53. DOI: 10.1080/00150193.2018.1432926
96. Rosenman G., Kugel V. D., Angert N. Domain inversion in LiNbO₃ optical waveguides. *Ferroelectrics*, 1994, vol. 157, no. 1, pp. 111—116. DOI: 10.1080/00150199408229491
97. Kubasov I., Kislyuk A., Ilina T., Shportenko A. Kiselev D., Turutin A., Temirov A., Malinkovich M., Parkhomenko Yu. Charged domain walls in reduced bidomain lithium niobate single crystals. 2020. DOI: 10.13140/RG.2.2.15387.00804
98. Yamamoto K., Mizuuchi K., Takeshige K., Sasai Y., Taniuchi T. Characteristics of periodically domain-inverted LiNbO₃ and LiTaO₃ waveguides for second harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. 4, pp. 1947—1951. DOI: 10.1063/1.349477
99. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. Ferroelectric-domain inversion induced by SiO₂ cladding for LiNbO₃ waveguide SHG. *Electronics Lett.*, 1991, vol. 27, no. 13, p. 1207. DOI: 10.1049/el:19910752
100. Fujimura M., Suhara T., Nishihara H. LiNbO₃ waveguide SHG devices based on a ferroelectric domain-inverted grating induced by SiO₂ cladding. *Electron. Commun. Jpn. (Pt II: Electronics)*, 1992, vol. 75, no. 12, pp. 40—49. DOI: 10.1002/ecjb.4420751205
101. Webjorn J., Laurell F., Arvidsson G. Blue light generated by frequency doubling of laser diode light in a lithium niobate channel waveguide. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1989, vol. 1, no. 10, pp. 316—318. DOI: 10.1109/68.43360
102. Jackel J. L. Suppression of outdiffusion in titanium diffused LiNbO₃: A review. *J. Opt. Commun.*, 1982, vol. 3, no. 3, pp. 82—85. DOI: 10.1515/JOC.1982.3.3.82
103. Naumova I. I., Evlanova N. F., Gliko O. A., Lavrichev S. V. Czochralski-grown lithium niobate with regular domain structure. *Ferroelectrics*, 1997, vol. 190, no. 1, pp. 107—112. DOI: 10.1080/00150199708014101
104. Kracek F. C. The binary system Li₂O-SiO₂. *J. Phys. Chem.*, 1930, vol. 34, no. 12, pp. 2641—2650. DOI: 10.1021/j150318a001
105. Duan Y., Pfeiffer H., Li B., Romero-Ibarra I. C., Sorescu D. C., Luebke D. R., Halley J. W. CO₂ capture properties of lithium silicates with different ratios of Li₂O/SiO₂: an ab initio thermodynamic and experimental approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, no. 32, p. 13538—13558. DOI: 10.1039/c3cp51659h

106. Migge H. Estimation of free energies for Li_6SiO_6 and Li_4SiO_4 and calculation of the phase diagram of the Li–Si–O system. *J. Nuclear Mater.*, 1988, vol. 151, no. 2, pp. 101–107. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90061-X
107. Kulkarni N. S., Besmann T. M., Spear K. E. Thermodynamic optimization of lithia–alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 12, pp. 4074–4083. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02753.x
108. Zuev M. G. Subsolidus phase relations in the Al_2O_3 – Li_2O – Ta_2O_5 (Nb_2O_5) systems. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2007, vol. 52, no. 3, pp. 424–426. DOI: 10.1134/S0036023607030217
109. Konar B., Van Ende M.–A., Jung I.–H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li_2O – Al_2O_3 and Li_2O – MgO – Al_2O_3 systems. *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, vol. 49, no. 5, pp. 2917–2944. DOI: 10.1007/s11663-018-1349-x
110. Konar B., Kim D.–G., Jung I.–H. Coupled phase diagram experiments and thermodynamic optimization of the binary Li_2O – MgO and Li_2O – CaO systems and ternary Li_2O – MgO – CaO system. *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, no. 16, pp. 13055–13062. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.143
111. Ferriol M., Dakki A., Cohen–Adad M. T., Foulon G., Brenier A., Boulon G. Growth and characterization of MgO –doped single–crystal fibers of lithium niobate in relation to high temperature phase equilibria in the ternary system Li_2O – Nb_2O_5 – MgO . *J. Crystal Growth*, 1997, vol. 178, no. 4, pp. 529–538. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00002-X
112. Caccavale F., Chakraborty P., Mansour I., Gianello G., Mazzoleni M., Elena M. A secondary–ion–mass spectrometry study of magnesium diffusion in lithium niobate. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 76, no. 11, pp. 7552–7558. DOI: 10.1063/1.357988
113. Bremer T., Hertel P., Oelschig S., Sommerfeldt R., Heiland W. Depth profiling of magnesium– and titanium–doped LiNbO_3 waveguides. *Thin Solid Films*, 1989, vol. 175, pp. 235–239. DOI: 10.1016/0040-6090(89)90833-X
114. Koyama C., Nozawa J., Fujiwara K., Uda S. Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2017, vol. 100, no. 3, pp. 1118–1124. DOI: 10.1111/jace.14701
115. Palatnikov M. N., Biryukova I. V., Makarova O. V., Efremov V. V., Kravchenko O. E., Skiba V. I., Sidorov N. V., Efremov I. N. Growth of heavily doped LiNbO_3 <Zn> crystals. *Inorganic Mater.*, 2015, vol. 51, no. 4, pp. 375–379. DOI: 10.1134/S0020168515040123
116. Paul M., Tabuchi M., West A. R. Defect structure of Ni_xCo_y –doped LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Chem. Mater.*, 1997, vol. 9, no. 12, pp. 3206–3214. DOI: 10.1021/cm970511t
117. Grabmaier B. C., Otto F. Growth and investigation of MgO –doped LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1986, vol. 79, no. 1–3, pp. 682–688. DOI: 10.1016/0022-0248(86)90537-3
118. Hao L., Li Y., Zhu J., Wu Z., Deng J., Liu X., Zhang W. Fabrication and electrical properties of $\text{LiNbO}_3/\text{ZnO}/n$ –Si heterojunction. *AIP Advances*, 2013, vol. 3, no. 4, p. 042106. DOI: 10.1063/1.4800705
119. Gupta V., Bhattacharya P., Yuzyuk Y. I., Katiyar R. S., Tomar M., Sreenivas K. Growth and characterization of c–axis oriented LiNbO_3 film on a transparent conducting Al : ZnO inter–layer on Si. *J. Mater. Res.*, 2004, vol. 19, no. 8, pp. 2235–2239. DOI: 10.1557/JMR.2004.0322
120. Lau C.–S., Wei P.–K., Su C.–W., Wang W.–S. Fabrication of magnesium–oxide–induced lithium outdiffusion waveguides. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1992, vol. 4, no. 8, pp. 872–875. DOI: 10.1109/68.149892
121. Ohlendorf G., Richter D., Sauerwald J., Fritze H. High–temperature electrical conductivity and electro–mechanical properties of stoichiometric lithium niobate. *Diffusion Fundamentals*, 2008, vol. 8, pp. 6.1–6.7. URL: [https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8\(2008\)6.pdf](https://diffusion.uni-leipzig.de/pdf/volume8/diff_fund_8(2008)6.pdf)
122. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metal–diffused optical waveguides in LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, no. 8, pp. 458–460. DOI: 10.1063/1.1655547
123. Miyazawa S. Ferroelectric domain inversion in Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguide. *J. Appl. Phys.*, 1979, vol. 50, no. 7, pp. 4599–4603. DOI: 10.1063/1.326568
124. Thaniyavarn S., Findakly T., Booher D., Moen J. Domain inversion effects in Ti– LiNbO_3 integrated optical devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, no. 10, pp. 933–935. DOI: 10.1063/1.95825
125. Nozawa T., Miyazawa S. Ferroelectric microdomains in Ti–diffused LiNbO_3 optical devices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 35, no. 1R, pp. 107–113. DOI: 10.1143/JJAP.35.107
126. Lim E. J., Fejer M. M., Byer R. L. Second–harmonic generation of green light in periodically poled planar lithium niobate waveguide. *Electron. Lett.*, 1989, vol. 25, no. 3, p. 174. DOI: 10.1049/el:19890127
127. Lim E. J., Hertz H. M., Bortz M. L., Fejer M. M. Infrared radiation generated by quasi–phase–matched difference–frequency mixing in a periodically poled lithium niobate waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 59, no. 18, pp. 2207–2209. DOI: 10.1063/1.106071
128. Cao X., Srivastava R., Ramaswamy R. V. Efficient quasi–phase–matched blue second–harmonic generation in LiNbO_3 channel waveguides by a second–order grating. *Opt. Lett.*, 1992, vol. 17, no. 8, p. 592. DOI: 10.1364/OL.17.000592
129. Hua P.–R., Dong J.–J., Ren K., Chen Z.–X. Erasure of ferroelectric domain inversion in Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguide by Li–rich vapor–transport equilibration. *J. Alloys Compd.*, 2015, vol. 626, pp. 203–207. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.12.001
130. Guenais B., Baudet M., Minier M., Le Cun M. Phase equilibria and curie temperature in the $\text{LiNbO}_{3-x}\text{TiO}_2$ system, investigated by DTA and x–ray diffraction. *Mater. Res. Bull.*, 1981, vol. 16, no. 6, pp. 643–653. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90263-4
131. Bordui P. F., Norwood R. G., Jundt D. H., Fejer M. M. Preparation and characterization of off–congruent lithium niobate crystals. *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 71, no. 2, pp. 875–879. DOI: 10.1063/1.351308
132. Caccavale F., Chakraborty P., Quaranta A., Mansour I., Gianello G., Bosso S., Corsini R., Mussi G. Secondary–ion–mass spectrometry and near–field studies of Ti: LiNbO_3 optical waveguides. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 9, pp. 5345–5350. DOI: 10.1063/1.359713
133. Izquierdo G., West A. R. Phase equilibria in the system Li_2O – TiO_2 . *Mater. Res. Bull.*, 1980, vol. 15, no. 11, pp. 1655–1660. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90248-2
134. Villafuerte–Castrejón M. E., Aragón–Piña A., Valenzuela R., West A. R. Compound and solid–solution formation in the system Li_2O – Nb_2O_5 – TiO_2 . *J. Solid State Chem.*, 1987, vol. 71, no. 1, pp. 103–108. DOI: 10.1016/0022-4596(87)90147-2
135. Rice C. E., Holmes R. J. A new rutile structure solid–solution phase in the LiNb_3O_8 – TiO_2 system, and its role in Ti diffusion into LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1986, vol. 60, no. 11, pp. 3836–3839. DOI: 10.1063/1.337777
136. Jackel J. L., Ramaswamy V., Lyman S. P. Elimination of out–diffused surface guiding in titanium–diffused LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1981, vol. 38, no. 7, pp. 509–511. DOI: 10.1063/1.92433
137. Ranganath T. R., Wang S. Suppression of Li_2O out–diffusion from Ti–diffused LiNbO_3 optical waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 8, pp. 376–379. DOI: 10.1063/1.89438
138. Chen B., Pastor A. C. Elimination of Li_2O out–diffusion waveguide in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 11, pp. 570–571. DOI: 10.1063/1.89263
139. Baron C., Cheng H., Gupta M. C. Domain inversion in LiTaO_3 and LiNbO_3 by electric field application on chemically patterned crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 481, no. 1996, p. 481. DOI: 10.1063/1.116420
140. Burns W. K., Bulmer C. H., West E. J. Application of Li_2O compensation techniques to Ti–diffused LiNbO_3 planar and channel waveguides. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, vol. 33, no. 1, pp. 70–72. DOI: 10.1063/1.90149
141. Miyazawa S., Guglielmi R., Careno A. A simple technique for suppressing Li_2O out–diffusion in Ti: LiNbO_3 optical waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 31, no. 11, pp. 742–744. DOI: 10.1063/1.89523
142. Tangonan G. L., Barnoski M. K., Lotspeich J. F., Lee A. High optical power capabilities of Ti–diffused LiTaO_3 waveguide modulator structures. *Appl. Phys. Lett.*, 1977, vol. 30, no. 5, pp. 238–239. DOI: 10.1063/1.89348
143. Rice C. E., Jackel J. L. HNbO_3 and HTaO_3 : New cubic perovskites prepared from LiNbO_3 and LiTaO_3 via ion exchange. *J. Solid State Chem.*, 1982, vol. 41, no. 3, pp. 308–314. DOI: 10.1016/0022-4596(82)90150-5
144. Jackel J. L., Rice C. E. Variation in waveguides fabricated by immersion of LiNbO_3 in AgNO_3 and TiNO_3 : The role of hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, no. 6, pp. 508–510. DOI: 10.1063/1.93589

145. Jackel J. L., Rice C. E., Veselka J. J. Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 41, no. 7, pp. 607—608. DOI: 10.1063/1.93615
146. Jackel J. L., Rice C. E. Topotactic LiNbO_3 to cubic perovskite structural transformation in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Ferroelectrics*, 1981, vol. 38, no. 1, pp. 801—804. DOI: 10.1080/00150198108209543
147. Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. *Appl. Phys. Rev.*, 2015, vol. 2, no. 4, p. 040603. DOI: 10.1063/1.4931601
148. Ganshin V. A., Korkishko Y. N. H: LiNbO_3 waveguides: effects of annealing. *Opt. Commun.*, 1991, vol. 86, no. 6, pp. 523—530. DOI: 10.1016/0030-4018(91)90156-8
149. Nakamura K., Shimizu H. Ferroelectric inversion layers formed by heat treatment of proton-exchanged LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1990, vol. 56, no. 16, pp. 1535—1536. DOI: 10.1063/1.103213
150. Tourlog A., Nakamura K. Influence of proton-exchange conditions on ferroelectric domain inversion caused in LiTaO_3 crystals. *Proc. IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 1994, pp. 222—225. DOI: 10.1109/ISAF.1994.522343
151. Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G., Ahlfeldt H., Webjörn J., Arvidsson G. Periodic domain inversion and generation of blue light in lithium tantalate waveguides. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1991, vol. 3, no. 7, pp. 638—639. DOI: 10.1109/68.87938
152. Mizuuchi K., Yamamoto K. Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1992, vol. 72, no. 11, pp. 5061—5069. DOI: 10.1063/1.352035
153. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Second-harmonic generation of blue light in a LiTaO_3 waveguide. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 58, no. 24, p. 2732. DOI: 10.1063/1.104769
154. Mizuuchi K., Yamamoto K., Taniuchi T. Fabrication of first-order periodically domain-inverted structure in LiTaO_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 1991, vol. 59, no. 13, pp. 1538—1540. DOI: 10.1063/1.106275
155. Yamamoto K., Mizuuchi K. Blue-light generation by frequency doubling of a laser diode in a periodically domain-inverted LiTaO_3 waveguide. *IEEE Photonics Technol. Lett.*, 1992, vol. 4, no. 5, pp. 435—437. DOI: 10.1109/68.136477
156. Ahlfeldt H., Webjörn J. Single-domain layers formed in multidomain LiTaO_3 by proton exchange and heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 64, no. 1, pp. 7—9. DOI: 10.1063/1.110875
157. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Domain inversion in LiTaO_3 using proton exchange followed by heat treatment. *J. Appl. Phys.*, 1994, vol. 75, no. 3, pp. 1311—1318. DOI: 10.1063/1.356409
158. Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Hong J.-F., Ming N.-B. Domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and quick heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 5, pp. 558—560. DOI: 10.1063/1.112295
159. Zhu S.-N., Zhu Y.-Y., Zhang Z.-Y., Shu H., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. The mechanism for domain inversion in LiNbO_3 by proton exchange and rapid heat treatment. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1995, vol. 7, no. 7, pp. 1437—1440. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/023
160. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Shu H., Wang H.-F., Hong J.-F., Ge C.-Z., Ming N.-B. Study on the formation mechanism of a complex domain structure in LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, no. 8, pp. 4136—4138. DOI: 10.1063/1.359502
161. Zhu Y., Zhu S., Zhang Z., Shu H., Hong J., Ge C., Ming N. Formation of single-domain layers in multidomain LiNbO_3 crystals by proton exchange and quick heat treatment. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol. 66, no. 4, pp. 408—409. DOI: 10.1063/1.114038
162. Zhang Z.-Y., Zhu Y.-Y., Zhu S.-N., Ming N.-B. Domain inversion by Li_2O out-diffusion or proton exchange followed by heat treatment in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Phys. Status Solidi (a)*, 1996, vol. 153, no. 1, pp. 275—279. DOI: 10.1002/pssa.2211530128
163. Kawaguchi T., Kitayama H., Imaeda M., Fukuda T. Domain-inverted growth of LiNbO_3 films by liquid-phase epitaxy. *J. Crystal Growth*, 1997, vol. 178, no. 4, pp. 524—528. DOI: 10.1016/S0022-0248(97)00003-1
164. Tamada H., Yamada A., Saitoh M. LiNbO_3 thin-film optical waveguide grown by liquid phase epitaxy and its application to second-harmonic generation. *J. Appl. Phys.*, 1991, vol. 70, no. 5, pp. 2536—2541. DOI: 10.1063/1.349409
165. Ming N.-B., Hong J.-F., Feng D. The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown LiNbO_3 single crystals. *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, no. 6, pp. 1663—1670. DOI: 10.1007/BF00540793
166. Bender G., Meisen S., Herres N., Wild C., Koidl P. Deformation-induced ferroelectric domain pinning in chromium doped LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1995, vol. 152, no. 4, pp. 307—313. DOI: 10.1016/0022-0248(95)00150-6
167. Uda S., Tiller W. A. The influence of an interface electric field on the distribution coefficient of chromium in LiNbO_3 . *J. Crystal Growth*, 1992, vol. 121, no. 1–2, pp. 93—110. DOI: 10.1016/0022-0248-(92)90179-M
168. Bermúdez V., Callejo D., Caccavale F., Segato F., Agulló-Rueda F., Diéguez E. On the compositional nature of bulk doped periodic poled lithium niobate crystals. *Solid State Commun.*, 2000, vol. 114, no. 10, pp. 555—559. DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00086-7
169. Bermúdez V., Serrano M. D., Dutta P. S., Diéguez E. On the opposite domain nature of Er-doped lithium niobate crystals. *Solid State Commun.*, 1999, vol. 109, no. 9, pp. 605—609. DOI: 10.1016/S0038-1098(98)00589-4
170. Capmany J., Montoya E., Bermúdez V., Callejo D., Diéguez E., Bausá L. E. Self-frequency doubling in Yb^{3+} doped periodically poled LiNbO_3 :MgO bulk crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 76, no. 11, pp. 1374—1376. DOI: 10.1063/1.126036
171. Chen J., Zhou Q., Hong J. F., Wang W. S., Ming N. B., Feng D., Fang C. G. Influence of growth striations on para-ferroelectric phase transitions: Mechanism of the formation of periodic laminar domains in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1989, vol. 66, no. 1, pp. 336—341. DOI: 10.1063/1.343879
172. Sorokin N. G., Antipov V. V., Blistanov A. A. The regular domain structure in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Ferroelectrics*, 1995, vol. 167, no. 1, pp. 267—274. DOI: 10.1080/00150199508232322
173. Antipov V. V., Bykov A. S., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Formation of bidomain structure in lithium niobate single crystals by electrothermal method. *Ferroelectrics*, 2008, vol. 374, no. 1, pp. 65—72. DOI: 10.1080/00150190802427127
174. Miyazawa S. Response to “Domain inversion effects in Ti- LiNbO_3 integrated optical devices”. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 48, no. 16, pp. 1104—1105. DOI: 10.1063/1.96612
175. Glass A. M. Dielectric, thermal, and pyroelectric properties of ferroelectric LiTaO_3 . *Phys. Rev.*, 1968, vol. 172, no. 2, pp. 564—571. DOI: 10.1103/PhysRev.172.564
176. Savage A. Pyroelectricity and spontaneous polarization in LiNbO_3 . *J. Appl. Phys.*, 1966, vol. 37, no. 8, pp. 3071—3072. DOI: 10.1063/1.1703164
177. Seibert H., Sohler W. Ferroelectric microdomain reversal on Y-cut LiNbO_3 surfaces. *Proc. SPIE, Physical Concepts of Materials for Novel Optoelectronic Device Applications II: Device Physics and Applications*, 1991, vol. 1362, p. 370. DOI: 10.1117/12.24553
178. Pendergrass L. L. Ferroelectric Microdomains in Lithium Niobate. *IEEE Ultrasonics Symposium*, 1987, pp. 231—236. DOI: 10.1109/ULSYM.1987.198960
179. Jorgensen P. J., Bartlett R. W. High temperature transport processes in lithium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, vol. 30, no. 12, pp. 2639—2648. DOI: 10.1016/0022-3697(69)90037-7
180. Tomeno I., Matsumura S. Elastic and dielectric properties of LiNbO_3 . *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1987, vol. 56, no. 1, pp. 163—177. DOI: 10.1143/JPSJ.56.163
181. Peuzin J. C. Comment on “Domain inversion effects in Ti- LiNbO_3 integrated optical devices” (*Appl. Phys. Lett.*, 1985, vol. 46, p. 933). *Appl. Phys. Lett.*, 1986, vol. 48, no. 16, pp. 1104—1104. DOI: 10.1063/1.97016
182. Huanosta A., West A. R. The electrical properties of ferroelectric LiTaO_3 and its solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 61, no. 12, pp. 5386—5391. DOI: 10.1063/1.338279
183. Choi J. K., Auh K. H. Stress induced domain formation in LiNbO_3 single crystals. *J. Mater. Sci.*, 1996, vol. 31, no. 3, pp. 643—647. DOI: 10.1007/BF00367880
184. Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO_3 . *Zeitschrift für Kristallographie — Crystalline Materials*, 1997, vol. 212, no. 10. DOI: 10.1524/zkri.1997.212.10.712
185. Sugii K., Fukuma M., Iwasaki H. A study on titanium diffusion into LiNbO_3 waveguides by electron probe analysis and X-ray

- diffraction methods. *J. Mater. Sci.*, 1978, vol. 13, no. 3, pp. 523—533. DOI: 10.1007/BF00541802
186. Chen F., Kong L., Song W., Jiang C., Tian S., Yu F., Qin L., Wang C., Zhao X. The electromechanical features of LiNbO₃ crystal for potential high temperature piezoelectric applications. *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 5, no. 1, pp. 73—80. DOI: 10.1016/j.jmat.2018.10.001
187. Nye J. F. *Physical Properties of Crystals*. Oxford: Clarendon Press, 1985, 352 p.
188. Rice C. E. The structure and properties of Li_{1-x}H_xNbO₃. *J. Solid State Chem.*, 1986, vol. 64, no. 2, pp. 188—199. DOI: 10.1016/0022-4596(86)90138-6
189. Åhlfeldt H., Webjörn J., Thomas P. A., Teat S. J. Structural and optical properties of annealed proton-exchanged waveguides in z-cut LiTaO₃. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 77, no. 9, pp. 4467—4476. DOI: 10.1063/1.359477
190. Ueda T., Takai Y., Shimizu R., Yagyū H., Matsushima T., Souma M. Cross-sectional transmission electron microscopic observation of etch hillocks and etch pits in LiTaO₃ single crystal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, vol. 39, no. 3A, pp. 1200—1202. DOI: 10.1143/JJAP.39.1200
191. Malovichko G., Cerclier O., Estienne J., Grachev V., Kokanyan E., Boulesteix C. Lattice constants of K- and Mg-doped LiNbO₃. Comparison with nonstoichiometric lithium niobate. *J. Phys. Chem. Solids*, 1995, vol. 56, no. 9, pp. 1285—1289. DOI: 10.1016/0022-3697-(95)00058-5
192. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. An ultrasonic transducer for second imaging using a LiNbO₃ plate with a local ferroelectric inversion layer. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2006, vol. 53, no. 3, pp. 651—655. DOI: 10.1109/TUFFC.2006.1610575
193. Huang L., Jaeger N. A. F. Discussion of domain inversion in LiNbO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, no. 14, pp. 1763—1765. DOI: 10.1063/1.112911
194. Mizuuchi K., Yamamoto K., Sato H. Fabrication of periodic domain inversion in an x-cut LiTaO₃. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, vol. 62, no. 16, pp. 1860—1862. DOI: 10.1063/1.109524
195. Gureev M. Y., Tagantsev A. K., Setter N. Head-to-head and tail-to-tail 180° domain walls in an isolated ferroelectric. *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 83, no. 18, p. 184104. DOI: 10.1103/PhysRevB.83.184104
196. Wan Z., Xi Y., Wang Q., Lu Y., Zhu Y., Ming N. Growth of LiNbO₃ crystal with periodic ferroelectric domain structure by current-induction and its acoustic application. *Ferroelectrics*, 2001, vol. 252, no. 1, pp. 273—280. DOI: 10.1080/00150190108016266
197. Xi Y., Cross L. E. Lithium niobate bicrystal. *Ferroelectrics*, 1981, vol. 38, no. 1, pp. 829—832. DOI: 10.1080/00150198108209550
198. Smits J. G., Dalke S. I., Cooney T. K. The constituent equations of piezoelectric bimorphs. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 1991, vol. 28, no. 1, pp. 41—61. DOI: 10.1016/0924-4247(91)80007-C
199. Smits J. G., Ballato A. Dynamic admittance matrix of piezoelectric cantilever bimorphs. *J. Microelectromechanical Systems*, 1994, vol. 3, no. 3, pp. 105—112. DOI: 10.1109/84.311560
200. Goli J., Smits J. G., Ballato A. Dynamic bimorph matrix of end-loaded bimorphs. *Proc. IEEE International Frequency Control Symposium (49th Annual Symposium)*, 1995, pp. 794—797. DOI: 10.1109/FREQ.1995.484086
201. Malinkovich M. D., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Bykov A. S., Kiselev D. A., Temirov A. A., Zhukov R. N., Sobolev N. A., Teixeira B. M. S., Parkhomenko Y. N. Modelling of vibration sensor based on bimorph structure. *J. Nano-Electron. Phys.*, 2019, vol. 11, no. 2, pp. 02033-1—02033-8. DOI: 10.21272/jnep.11(2).02033
202. Uchino K. *Piezoelectric ceramics for transducers*. *Ultrasonic Transducers*, K. Nakamura (Ed.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2012, pp. 70—116. DOI: 10.1533/9780857096302.170
203. Nakamura K., Ando H., Shimizu H. Bending vibrator consisting of a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1987, vol. 26, no. S2, p. 198. DOI: 10.7567/JJAPS.26S2.198
204. Kubasov I. V., Popov A. V., Bykov A. S., Temirov A. A., Kislyuk A. M., Zhukov R. N., Kiselev D. A., Chichkov M. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Deformation anisotropy of Y+128°-cut single crystalline bidomain wafers of lithium niobate. *Russ. Microelectron.*, 2017, vol. 46, no. 8, pp. 557—563. DOI: 10.1134/S10663739171080108
205. Warner A. W., Onoe M., Coquin G. A. determination of elastic and piezoelectric constants for crystals in class (3m). *J. Acoust. Soc. Am.*, 1967, vol. 42, no. 6, pp. 1223—1231. DOI: 10.1121/1.1910709
206. Nakamura K., Nakamura T., Yamada K. Torsional actuators using LiNbO₃ plates with an inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, vol. 32, no. 5B, pp. 2415—2417. DOI: 10.1143/JJAP.32.2415
207. Buryy O., Sugak D., Syvorotka I., Yakhnevych U., Suhak Y., Ubizskii S., Fritze H. Simulation, making and testing of the actuator of precise positioning based on the bimorph plate of lithium niobate. *IEEE XVth International Conference on the Perspective Technologies and Methods in MEMS Design (MEMSTECH)*, 2019, pp. 148—152. DOI: 10.1109/MEMSTECH.2019.8817401
208. Kawamata A., Hosaka H., Morita T. Non-hysteresis and perfect linear piezoelectric performance of a multilayered lithium niobate actuator. *Sensors and Actuators A: Phys.*, 2007, vol. 135, no. 2, pp. 782—786. DOI: 10.1016/j.sna.2006.08.025
209. Nakamura K., Shimizu H. Hysteresis-free piezoelectric actuators using LiNbO₃ plates with a ferroelectric inversion layer. *Ferroelectrics*, 1989, vol. 93, no. 1, pp. 211—216. DOI: 10.1080/00150198908017348
210. Ueda M., Sawada H., Tanaka A., Wakatsuki N. Piezoelectric actuator using a LiNbO₃ bimorph for an optical switch. *IEEE Symposium on Ultrasonics*, 1990, pp. 1183—1186. DOI: 10.1109/ULTSYM.1990.171548
211. Nakamura K., Kurosawa Y., Ishikawa K. Tunable optical filters using a LiNbO₃ torsional actuator with a Fabry-Perot etalon. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol. 68, no. 20, pp. 2799—2800. DOI: 10.1063/1.116611
212. Nakamura K. Piezoelectric applications of ferroelectric single crystals. *Proc. 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*, 2002, pp. 389—394. DOI: 10.1109/ISAF.2002.1195950
213. 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, vol. 59, no. 5. DOI: 10.1134/S0020441216050043
214. Blagov A. E., Kulikov A. G., Marchenkov N. V., Pisarevsky Y. V., Kovalchuk M. V. Bimorph actuator: a new instrument for time-resolved x-ray diffraction and spectroscopy. *Experimental Techniques*, 2017, vol. 41, no. 5, pp. 517—523. DOI: 10.1007/s40799-017-0194-1
215. 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: Phys.*, 2019, vol. 291, pp. 68—74. DOI: 10.1016/j.sna.2019.03.041
216. 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: Phys.*, 2019, vol. 293, pp. 48—55. DOI: 10.1016/j.sna.2019.04.028
217. Patent 196011 (RF). *Trekhkoordinatnoe ustroystvo pozitsionirovaniya* [Three-coordinate positioning device]. I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, A. V. Turutin, A. A. Temirov, M. D. Malinkovich, Yu. N. Parkhomenko, A. A. Polisan, 2019. (In Russ.)
218. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Temirov A. A., Ksenich S. V., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Use of ferroelectric single-crystal bimorphs for precise positioning in scanning probe microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, vol. 26. DOI: 10.1017/S1431927620023417
219. Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Turutin A. V., Shporntenko A. S., Temirov A. A., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N. Cell stretcher based on single-crystal bimorph piezoelectric actuators. *Microscopy and Microanalysis*, 2020, vol. 26. DOI: 10.1017/S1431927620022746
220. Uchino K. *Advanced piezoelectric materials*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2010, 848 p. DOI: 10.1533/9781845699758
221. Ma T., Wang J., Du J., Yuan L., Zhang Z., Zhang C. Effect of the ferroelectric inversion layer on resonance modes of LiNbO₃ thickness-shear mode resonators. *Appl. Phys. Express*, 2012, vol. 5, no. 11, p. 116501. DOI: 10.1143/APEX.5.116501

222. Kugel V. D., Rosenman G., Shur D. Piezoelectric properties of bidomain LiNbO₃ crystals. *J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 78, no. 9, pp. 5592—5596. DOI: 10.1063/1.359681
223. Huang D., Yang J. Flexural vibration of a lithium niobate piezoelectric plate with a ferroelectric inversion layer. *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 2020, vol. 27, no. 10, pp. 831—839. DOI: 10.1080/15376494.2018.1500664
224. Nakamura K., Tourlog A. Propagation characteristics of leaky surface acoustic waves and surface acoustic waves on LiNbO₃ substrates with a ferroelectric inversion layer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, vol. 34, no. 9B, pp. 5273—5275. DOI: 10.1143/JJAP.34.5273
225. Nakamura K., Fukazawa K., Yamada K., Saito S. Broad-band ultrasonic transducers using a LiNbO₃ plate with a ferroelectric inversion layer. *IEEE Tran. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2003, vol. 50, no. 11, pp. 1558—1562. DOI: 10.1109/TUFFC.2003.1251139
226. Wang Z., Zhao M., Yang J. A piezoelectric gyroscope with self-equilibrated coriolis force based on overtone thickness-shear modes of a lithium niobate plate with an inversion layer. *IEEE Sensors J.*, 2014, pp. 1—1. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2366235
227. 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
228. Burdin D. A., Chashin D. V., Ekonomov N. A., Fetisov Y. K., Stashkevich A. A. High-sensitivity dc field magnetometer using nonlinear resonance magnetoelectric effect. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2016, vol. 405, pp. 244—248. DOI: 10.1016/j.jmmm.2015.12.079
229. 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 LiNbO₃ crystals. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.*, 2017, vol. 64, no. 7, pp. 1102—1119. DOI: 10.1109/TUFFC.2017.2694342
230. 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 LiNbO₃ long bars. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2018, vol. 51, no. 21, p. 214001. DOI: 10.1088/1361-6463/aabda4
231. Bichurin M. I., Sokolov O. V., Leontiev V. S., Petrov R. V., Tatarenko A. S., Semenov G. A., Ivanov S. N., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kholkin A. L., Sobolev N. A. Magnetoelectric effect in the bidomain lithium niobate/nickel/metglas gradient structure. *Phys. Status Solidi (B)*, 2020, vol. 257, no. 3. DOI: 10.1002/pssb.201900398
232. 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°-cut lithium niobate composite for sensing *fT* magnetic fields. *Appl. Phys. Lett.*, 2018, vol. 112, no. 26, p. 262906. DOI: 10.1063/1.5038014
233. Patent 188677 (RF). *Magnitoelektricheskiy sensor magnitnykh polei* [Magnetoelectric sensor of magnetic fields]. A. V. Turutin, I. V. Kubasov, A. M. Kislyuk, M. D. Malinkovich, S. P. Kobeleva, Yu. N. Parkhomenko, N. A. Sobolev, 2019. (In Russ.)
234. 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. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, vol. 486. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.04.061
235. Vidal J. V., Turutin A. V., Kubasov I. V., Kislyuk A. M., Malinkovich M. D., Parkhomenko Y. N., Kobeleva S. P., Pakhomov O. V., Sobolev N. A., Kholkin A. L. Low-frequency vibration energy harvesting with bidomain LiNbO₃ single crystals. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2019, vol. 66, no. 9, pp. 1480—1487. DOI: 10.1109/TUFFC.2019.2908396
236. 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
237. 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 Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2020, vol. 67, no. 6, pp. 1219—1229. DOI: 10.1109/TUFFC.2020.2967842
238. Patent 2643151 (RF). *Radioizotopnyi mekhano-elektricheskiy generator* [Radioisotope mechano-electric generator]. M. D. Malinkovich, A. S. Bykov, R. N. Zhukov, I. V. Kubasov, Yu. N. Parkhomenko, D. A. Kiselev, A. A. Polisan, A. A. Temirov, S. V. Ksenich, 2016. (In Russ.)

Acknowledgments. *This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the State Assignment (fundamental research, project No. 0718-2020-0031 “New magnetoelectric composite materials based on oxide ferroelectrics with an ordered domain structure: preparation and properties”.*

The authors are grateful to the Russian Science Foundation for financial support in preparing the chapters of the review devoted to the applied application of bidomain crystals, provided within the framework of project No. 19-19-00626 “Development of a high-speed scanning ion-conducting microscope for studying the dynamic processes of living cell membranes”.

Received March 14, 2020

* * *