

# Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 539.2; 539.4

Научная специальность ВАК – 1.3.8. Физика конденсированного состояния;

1.4.15. Химия твердого тела

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

## Механические свойства пленок системы Li-Nb-O

**А. В. Костюченко<sup>1</sup>✉, Е. К. Белоногов<sup>1,2</sup>, В. М. Иевлев<sup>1,2,3</sup>, А. Е. Никонов<sup>1</sup>,  
Е. А. Осипов<sup>1</sup>, П. А. Осипов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»,  
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж 394006, Российская Федерация

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»,  
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»,  
Ленинские горы, 1, Москва 119991, Российская Федерация

### Аннотация

**Цель статьи:** Дать количественную оценку твердости, упругости, пластичности и определить влияние на эти параметры структуры и субструктур пленок системы Li-Nb-O.

**Экспериментальная часть:** Пленки системы Li-Nb-O толщиной ~ 0.8 мкм выращивали на ненагретых подложках (оксидированные пластины монокристаллического кремния (слой SiO<sub>2</sub> ~0.4 мкм), монокристаллы ниобата лития ориентации (0001)) в процессе ионно-лучевого распыления мишени из ниобата лития. Термический отжиг пленок Li-Nb-O на подложках проводили на воздухе в течение 10 мин. (до завершения процесса кристаллизации) при температурах: 550, 650, 700, 750, 800 и 850 °C. Охлаждение гетероструктур пленка-подложка проводили с печью. Фазовый состав пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и дифракции быстрых электронов. Субструктуру исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии ультратонких срезов образцов. Морфологию поверхности исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Механические свойства (твёрдость, модуль упругости) определяли по результатамnanoиндентирования.

**Выводы:** Установлено, что термический отжиг в кислородосодержащей среде при температуре 750 °C вызывает кристаллизацию квазиаморфных пленок Li-Nb-O и синтез однофазных пленок LN с параметрами решетки, наиболее близкими решетке монокристаллического LN стехиометрического состава. Наиболее вероятны следующие механизмы необратимой деформации пленок LN: хрупкое разрушение, пластическая деформация кристаллитов и межзеренное проскальзывание. Пленки LN, синтезированные при температуре 650-750 °C, наиболее склонны к хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение наступает при нарастании в пленках макронапряжений, возникающих из-за разных коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Трещиностойкость пленок существенно возрастает при использовании подложки с близким к пленке коэффициентом термического расширения. Твёрдость нано- и микрокристаллических пленок LN всегда выше твёрдости квазиаморфных пленок системы Li-Nb-O. Снижение твёрдости пленок, синтезированных при высокой температуре отжига, обусловлено уменьшением концентрации точечных дефектов и увеличением размеров кристаллитов.

**Ключевые слова:** пленка, ниобат лития, термическая обработка, кристаллизация, структура, морфология поверхности, nanoиндентирование, твёрдость, растрескивание

**Источник финансирования:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 24-22-20046.

✉ Костюченко Александр Викторович, e-mail: av-kostuchenko@mail.ru

© Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Никонов А. Е., Осипов Е. А., Осипов П. А., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Благодарности:** Исследования методом сканирующей электронной микроскопии были выполнены на оборудовании Базового научно-образовательного центра «Физики и техники термоэлектрических явлений» Воронежского государственного технического университета.

**Для цитирования:** Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Иевлев В. М., Никонов А. Е., Осипов Е. А., Осипов П. А. Механические свойства пленок системы Li-Nb-O. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;27(3): 398–408. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

**For citation:** Kostyuchenko A. V., Belonogov E. K., Ievlev V. M., Nikonov A. E., Osipov E. A., Osipov P. A. Mechanical properties of Li-Nb-O films. Condensed Matter and Interphases. 2025;27(3): 398–408. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13016>

## 1. Введение

Для реализации потенциальных возможностей применения тонких пленок ниобата лития (LN,  $\text{LiNbO}_3$ ) в качестве функционального материала в устройствах оптоэлектроники [1], акустоэлектроники [2] и элементах памяти [3] необходимо развивать представления о механизме деформации, механических свойствах и перспективах приближения функциональных параметров тонких пленок к монокристаллическому LN. Упругие свойства, твердость, пластичность, морфология поверхности, макро- и микронапряжения приповерхностного слоя пленки LN существенно влияют на электропроводность, скорость звука, затухание акустических волн [4, 5], эффективность электромеханического преобразования и оптического пропускания [6, 7]. Существует большое количество работ, посвященных закономерностям процессов наращивания пленок LN на подложки, а также структурным и субструктурным превращениям в пленках LN в результате различных воздействий, в частности, термической обработки [8, 9, 10]. Имеется ряд работ, посвященных исследованию механических свойств монокристаллов LN. Так в работе [11] по результатам наноиндентирования установлено, что твердость ( $H$ ) и модуль упругости ( $E$ ) монокристаллических пластин LN составляют, соответственно, ~ 12 и 194 ГПа для X-реза, 13 и 211 ГПа для Z-реза. В работах [12, 13] методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проведено наблюдение дислокаций в монокристаллах LN, деформированных при высокой температуре, показан дислокационный механизм пластической деформации LN. Существуют отдельные работы, касающиеся влияния термических напряжений на структуру и субструктуру пленок LN. В частности, дислокационный механизм релаксации макронапряжений в эпитаксиальных гетеросистемах с большим несоответствием состава, структуры и термическими напряжениями, возникающими из-за разной величины коэффициентов те-

плового расширения, установили авторы [14] и [15]. В [16] рассмотрено изменение параметров решетки эпитаксиальных пленок LN на сапфире в результате термических напряжений. В то же время практически отсутствуют данные о зависимости механических свойств (твердости, модуля упругости, вклада упругой и пластической составляющей в деформацию) пленок системы Li-Nb-O от структуры, фазового состава и субструктуры; отсутствуют системные данные, необходимые для выявления механизма релаксации напряжений в пленках системы Li-Nb-O, возникающих в процессах синтеза и последующей термической обработки.

Цель настоящей работы – дать количественную оценку твердости, упругости, пластичности и определить влияние на эти параметры структуры и субструктуры пленок системы Li-Nb-O.

## 2. Экспериментальная часть

Пленки системы Li-Nb-O толщиной ~ 0.8 мкм выращивали на ненагретых подложках (оксидированные пластины монокристаллического кремния (слой  $\text{SiO}_2$ , ~ 0.4 мкм) и монокристаллы ниобата лития ориентации (0001)) в процессе ионно-лучевого распыления мишени из ниобата лития. Режим распыления: рабочий газ – аргон; ток ионного пучка 90 мА; напряжение на электродах ионного источника 2.2 кВ; компенсаторная система устраняет экранирующий потенциал на подложке. Расстояние от мишени до подложки в процессе напыления составляло 10 см.

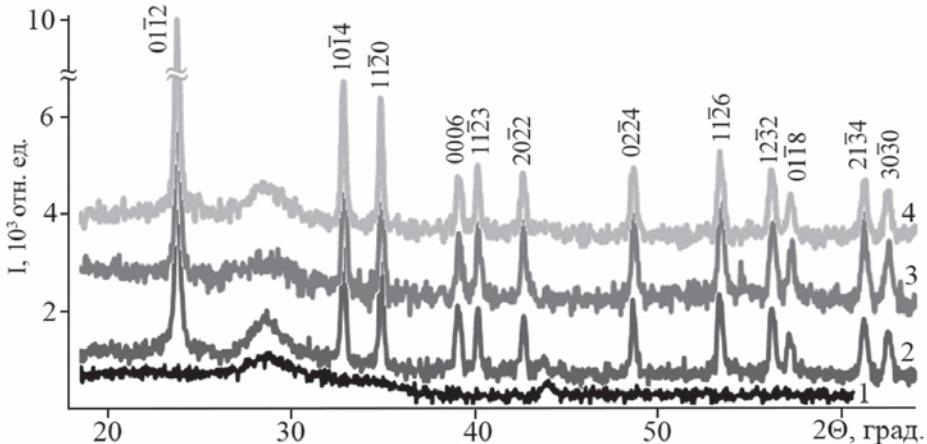
Термический отжиг (ТО) гетероструктур Li-Nb-O/ $\text{SiO}_2$ /Si проводили на воздухе в коаксиальной печи в течение 10 мин (до завершения процесса кристаллизации) при температурах: 550, 650, 700, 750, 800 и 850 °C. Загрузку образцов производили в нагретую печь. Охлаждение гетероструктур проводили в печи. Скорость охлаждения составляла 300 град/ч.

Фазовый состав пленок исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (РД) на дифрактометре Bruker D2 Phaser (излучение медной трубки) и дифракции быстрых электронов (ДБЭ)

на электронографе ЭГ-100М. Субструктуру исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей ПЭМ (ВРПЭМ, Tecnai G<sup>2</sup> 30ST) ультратонких срезов образцов, подготовленных методом ионного утонения на установке Quanta 3D. Морфологию поверхности исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Teskan Mira) в режиме топологического контраста и атомно-силовой микроскопии (ACM, Solver47). Механические свойства – твердость ( $H$ ), модуль упругости ( $E$ ) определяли по результатам наноиндиентирования (НИ, NanoHardness Tester CSM Instruments) алмазным индентором Берковича в следующих режимах: максимальная нагрузка 10 мН, скорость нагружения 10 мН/мин, разгрузки 15 мН/мин.

### 3. Результаты и обсуждение

**Фазовый состав.** По данным РД (рис. 1, дифрактограмма 1) пленки системы Li-Nb-O после осаждения рентгеноаморфные или квазиаморфные в соответствии с терминологией, принятой ранее в [17]. После изохронного отжига (рис. 1, дифрактограммы 2–4) кристаллизуются однодофазные пленки LN (рис. 1 кривые 2, 3, 4). Однодофазный состав пленок LN сохраняется во всем использованном диапазоне температур кристаллизационного отжига. Профильный анализ (метод Ритвельда) дифракционных пиков РД показал увеличение параметров  $a$  и  $c$  решетки LN с ростом температуры отжига (табл. 1). Относительное увеличение параметров составляет ~ 0.5 %, что отвечает относительному изменению объема элементарной ячейки кристалличес-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры Li-Nb-O/SiO<sub>2</sub> до (1) и после отжига при температурах: 550 (2), 750 (3), 850 °C (4)

**Таблица 1.** Параметры решетки ниобата лития для монокристалла и поликристаллических пленок на поверхности окисленного кремния и монокристалла LN ориентации (0001) после ТО при разных температурах (°C) отжига

Подложка	ТО, °C	$a$ , Å	$c$ , Å	$(V - V_0)/V_0, \%$
(001) Si/SiO <sub>2</sub>	550	5.132	13.775	-1.3
	650	5.142	13.805	-0.7
	700	5.144	13.819	-0.5
	750	5.151	13.835	-0.1
	800	5.159	13.842	0.2
	850	5.156	13.843	0.1
(0001) LN	550	5.1316	13.785	-1.2
	650	5.1314	13.795	-1.2
	750	5.1328	13.798	-1.1
	800	5.1362	13.798	-1.0
	850	5.1395	13.799	-0.8

$V$  – текущий объем решетки

$V_0$  – объем решетки монокристаллического LN [18]

Параметры решетки монокристаллического LN:  $a = 5.149$  Å,  $c = 13.862$  Å [18]

ской решетки на 1.1 % при погрешности метода менее 0.1 %. Значительный рост параметров решетки – результат диффузии кислорода в решетку LN и снижение концентрации кислородных вакансий. Из табл. 1 следует, что после термического отжига при 750 °C и выше объем кристаллической решетки наиболее близок к объему решетки монокристалла LN [18], что указывает на химический состав, наиболее близкий к стехиометрическому LN. Оценка по методу Шеррера средних размеров кристаллитов LN на поверхности окисленного кремния показала их рост от 25 до 75 нм во всем диапазоне температур отжига (табл. 2). Наибольшее увеличение размеров кристаллитов наблюдали при отжиге при температуре 850 °C (с 25 до 75 нм). Наибольшая интенсивность роста кристаллитов (т. е. изменение размера на градус) наблюдали в диапазоне температур от 550 до 650 °C. При фиксированном времени отжига наблюдаемая эволюция структуры пленки с ростом температуры, вероятно, связана с последовательной активацией различных механизмов роста зерен. Так, быстрый рост кристаллитов в диапазоне до 650 °C может быть обусловлен собирательной рекристаллизацией, а дополнительное увеличение их размера при 800 и 850 °C, вероятно, связано с вторичной рекристаллизацией.

Для оценки изменения параметров решетки в условиях минимальных макронапряжений была исследована кристаллическая решетка пленок ниобата лития, полученных на монокристалле LN. На рис. 2 представлены РД пленок, полученных на поверхности (0001) мо-

Таблица 2. средний размер зерен LN после ТО

Температура ТО, °C	550	650	700	750	800	850
Средний размер зерен, нм	24	47	51	54	64	73

нокристалла LN. На дифрактограмме наблюдается полный набор максимумов, соответствующих решетке LN. Наблюданная повышенная интенсивность отражения 0006 указывает на формирование аксиальной текстуры <0001> LN. В пленках после ТО при температуре 750 °C интенсивность отражения 0006 максимальна. Дальнейшее повышение температуры ТО приводит к снижению интенсивности отражения. Увеличение степени текстурированности пленок, вероятно, связано с влиянием подложки на селективный рост ориентированных по оси [0001] зерен на стадии собирательной рекристаллизации. На стадии вторичной рекристаллизации удельная доля ориентированных зерен снижается. По данным профильного анализа дифракционных пиков параметры  $a$  и  $c$  решетки LN с ростом температуры ТО с 550 до 850 °C повышаются на 0.2 %. Как и в случае пленок на поверхности окисленного кремния, рост параметров решетки – результат диффузии кислорода в решетку LN в процессе ТО. Меньшее изменение параметров по сравнению с пленками на окисленном кремнии можно объяснить отсутствием макронапряжений, связанных с различием температурных коэффициентов линейного расширения пленки и подложки.

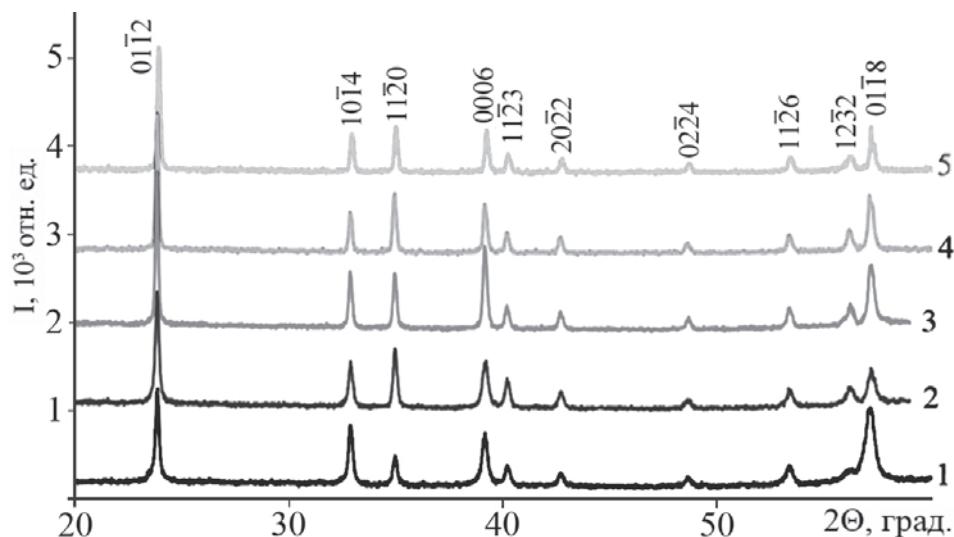
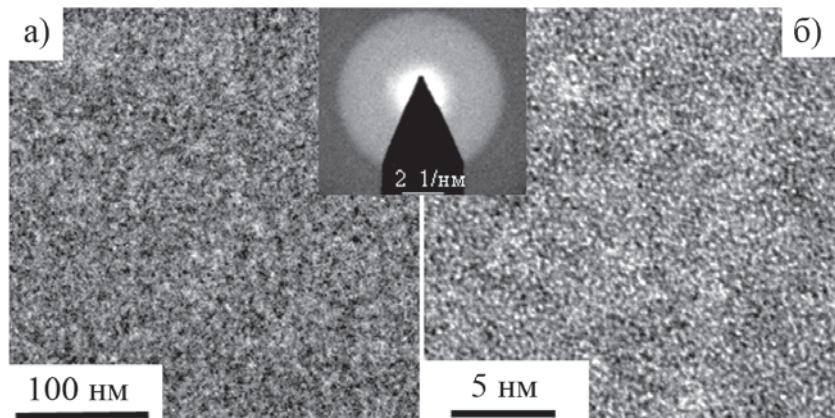


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы гетероструктуры Li-Nb-O/(0001)LN после отжига при температурах: 550 (1), 650 (2), 750 (3), 800 (4) и 850 °C (5)

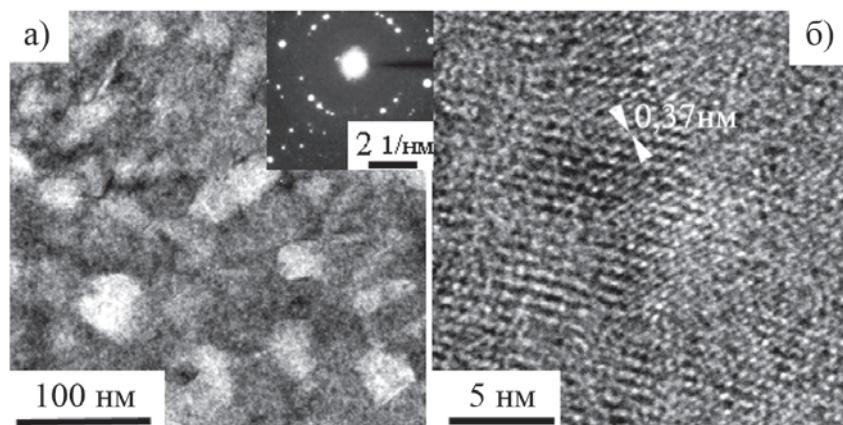
На рис. 3 представлены ПЭМ изображения и фрагмент ДБЭ ультратонкого среза пленки системы Li-Nb-O до отжига. На ПЭМ изображении (рис. 3а) нет контраста, характерного для областей когерентного рассеяния. На ВРПЭМ изображении (рис. 3б) контраст имеет стохастический характер. На электронограммах, полученных методом ДБЭ от различных областей пленки, всегда есть характерное гало (см. вставку на рис. 3), указывающее на квазиаморфную структуру исходных пленок системы Li-Nb-O. На рис. 4 представлены ПЭМ изображения и фрагмент ДБЭ ультратонкого среза пленки системы Li-Nb-O после отжига при 550 °C. На ПЭМ изображении (рис. 4а) хорошо различимы области когерентного рассеяния – пленка имеет нанокристаллическую структуру, средний размер кристаллитов 40 нм. На ВРПЭМ изображении (рис. 4б) преобладает характерный полосчатый контраст с периодом 0.37 нм, соответствующий периоду атом-

ных плоскостей (1014) кристаллической решетки LN. Анализ электронограммы (вставка на рис. 4) также выявил набор межплоскостных расстояний, характерных для решетки LN.

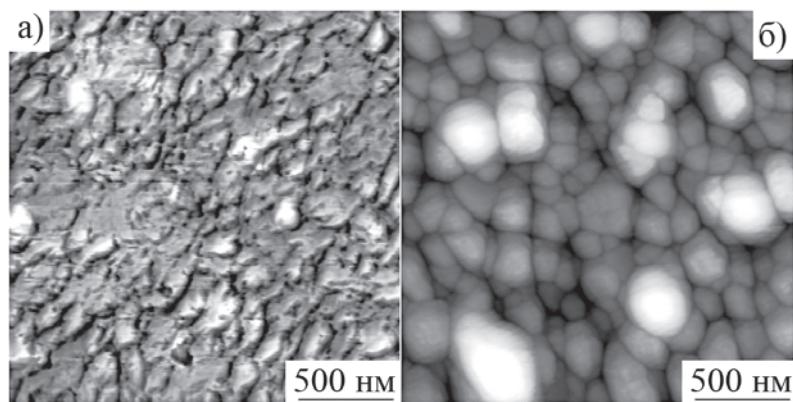
**Морфология поверхности.** По данным СЭМ увеличение размера морфологических неоднородностей на поверхности пленок в результате повышения температуры ТО коррелирует с изменением размеров кристаллитов, установленным по результатам ПЭМ и РД (рис. 6). Во всех пленках на подложках SiO<sub>2</sub>/Si после отжига наблюдаются трещины. Их образование вызвано макронапряжениями – следствием разных температурных коэффициентов линейного расширения (ТКЛР) пленки и подложки: для кремния ТКЛР составляет 5.1, а для LN от 5 до 15·10<sup>-6</sup> °C<sup>-1</sup> в направлениях [1010] и [0001] соответственно. На рис. 5а, б представлены ACM-изображения поверхности пленок LN на поверхности окисленного кремния после ТО при 550 и 800 °C. Табл. 3



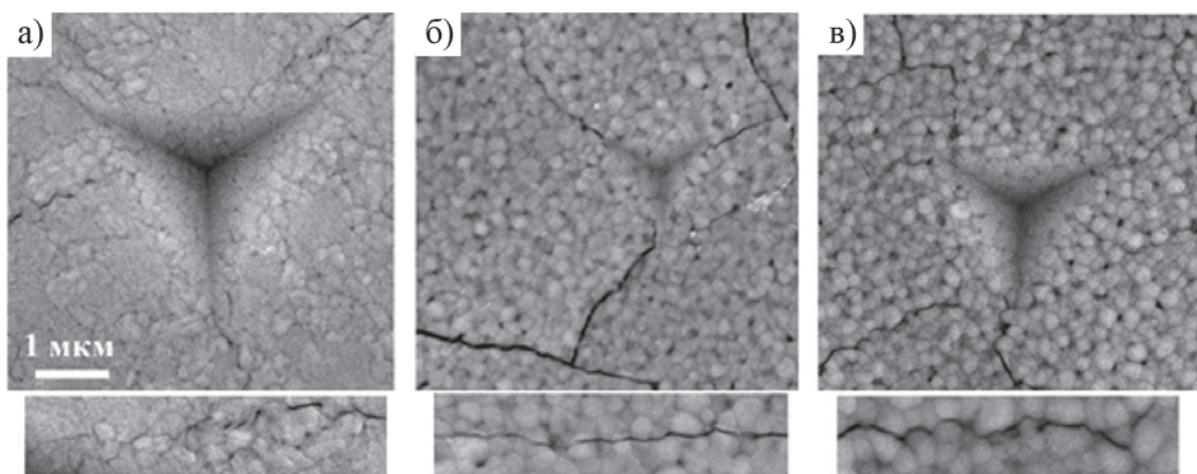
**Рис. 3.** ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения «cross-section» пленки системы Li-Nb-O после нанесения; на вставке фрагмент ДБЭ



**Рис. 4.** ПЭМ (а) и ВРПЭМ (б) изображения поперечного среза пленки системы Li-Nb-O после отжига при 550 °C и фрагмент микроэлектронограммы ДБЭ



**Рис. 5.** ACM-изображения поверхности пленок, отожженных при 550 (а) и 800 °C (б) на поверхности подложек  $\text{SiO}_2/\text{Si}$



**Рис. 6.** СЭМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , отожженных при 550 (а), 750 (б) и 800 °C (в), при нагрузке на индентор 10, 1 и 10 мН соответственно

**Таблица 3.** Параметры рельефа пленок никобата лития на поверхности оксидированного кремния до и после термического отжига

Параметры рельефа	б/о	550 °C	750 °C	800 °C
Перепад высот, нм	20	55	110	120
Средняя шероховатость, нм	4	15	20	20

содержит параметры, полученные аппаратными средствами ACM, характеризующие рельеф поверхности квазиаморфных (Li-Nb-O) и кристаллических пленок LN на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ . В пленках после отжига при 550 °C (рис. 5а) латеральные размеры неоднородностей рельефа 100 нм и более, а их высота не превышает 50 нм, т. е. рельеф пленки выраженno плоский. После отжига при 800 °C (см. рис. 5б) наиболее вероятные латеральные размеры неоднородностей

~ 150 нм, их высота ~170 нм, а шероховатость 20 нм, следовательно, рельеф пленки отражает дисперсность кристаллитов. Наиболее существенные изменения рельефа наблюдаются с ростом температуры кристаллизации. Развитие рельефа происходит за счет увеличения выступов (можно полагать, кристаллитов). После кристаллизации квазиаморфных пленок их шероховатость резко возрастает. Шероховатость пленок, кристаллизованных при 650–850 °C, практически неизменна (~ 20 нм), а перепад высоты рельефа неизменно выше в пленках, кристаллизованных при более высоких температурах. Т. е. развитие рельефа происходит за счет селективного роста отдельных кристаллитов, но их объемная доля в пленке невелика. Морфологические неоднородности после термического отжига при 550 и 800 °C указывают соответственно на нано- и микрокристаллическую структуру пленок Li-Nb-O.

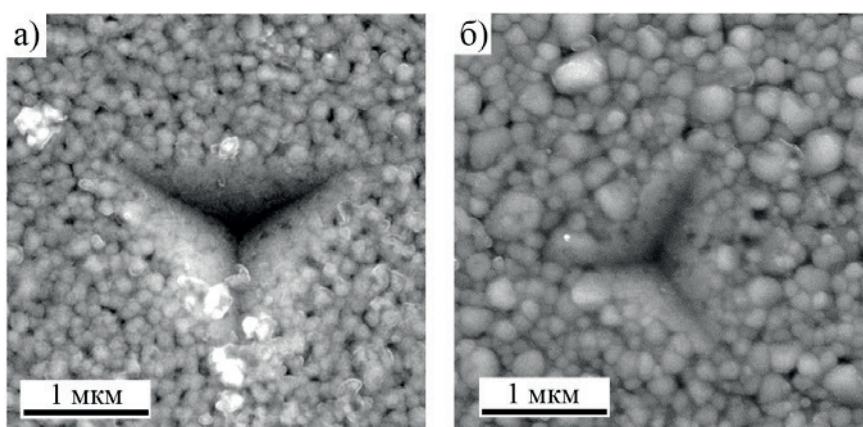
На рис. 6 представлены СЭМ-изображения отпечатков индентора, возникших на поверхности пленки на подложках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  в результате приложенных нагрузок. Размеры морфологических неоднородностей рельефа поверхности пленок после термического отжига коррелируют с результатами исследования методом АСМ. Помимо трещин, возникших сразу после термического отжига, после НИ вблизи отпечатков возникают дополнительные трещины (рис. 6). Минимальная величина нагрузки на индентор, которая способна вызвать дополнительное растрескивание пленок, отожженных при  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , составляет 1 мН (рис. 6б). Растрескивание пленок, отожженных при иных температурах, наблюдали только при более высоких нагрузках на индентор ( $> 1\text{ mN}$ ). Если нагрузка на индентор  $> 10\text{ mN}$ , то процесс НИ инициирует растрескивание пленки независимо от температуры отжига (рис. 6а, в). Характер распространения трещин в пленках различен: 1) в пленках после отжига при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  трещины распространяются, как правило, по границам зерен; 2) после отжига при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  – преимущественно по объему зерен; 3) после  $800\text{ }^\circ\text{C}$  – преимущественно по границам зерен (вставки на рис. 6).

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения отпечатков индентора на пленках на поверхности (0001) монокристалла LN после ТО при  $750$  и  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Трещины в пленках не наблюдаются. Сравнивая полученный результат с результатом для пленок на оксидированном кремнии, можно утверждать, что природа образования трещин в пленках ниобата лития связана в первую очередь с макронапряжениями, вызванными различием ТКЛР пленки и подложки.

**Твердость и упругость.** Методом НИ исследованы механические свойства пленок после термического отжига при разных температурах. В табл. 4 представлены результаты измерения твердости ( $H$ ), модуля Юнга ( $E$ ) и доли упругой деформации в работе индентирования ( $\eta$ ) пленок и монокристалла ниобата лития при нагрузке на индентор до 1 мН. На рис. 8 представлены диаграммы  $P-h$  для отожженных пленок и поверхности (0001) монокристалла LN, полученные при НИ, когда нагрузка на индентор возрастает до 10 мН. На диаграммах  $P-h$  всех образцов, включая монокристалл, имеются ступени (выделены на рис. 8). При этом с ростом температуры отжига пленок снижается минимальная нагрузка их появления.

По данным [11] твердость и модуль упругости массивного монокристалла LN для X-резца составляют 11.8 и 194 ГПа. Экспериментальные величины твердости и упругих модулей Z-резцов монокристаллов после технологической механической обработки несколько ниже (табл. 4).

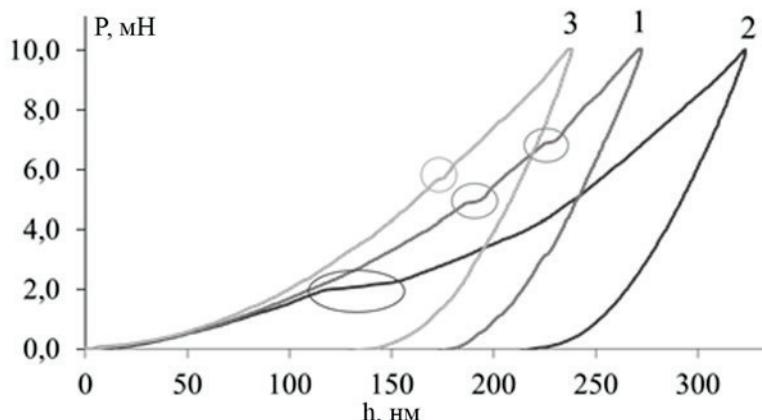
Твердость квазиаморфных пленок Li-Nb-O ниже твердости нано- и микрокристаллических пленок LN. С учетом малой вероятности реализации в таких пленках дислокационного механизма пластической деформации и отсутствии в них трещин наиболее вероятный механизм пластической деформации – перемещение элементарных структурных кластеров по механизму, описанному в [19] для керамики и пленок гидроксиапатита. Твердость и упругость кристаллических пленок LN на поверхности  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  также не достигают величин, характерных монокристаллу. Для пленок наблюдается особенность: снижение твердости пленок, отожженных при температу-



**Рис. 7.** СЭМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных монокристалле (0001) LN, отожженных при  $750$  (а) и  $800\text{ }^\circ\text{C}$  (б), при нагрузке на индентор 10 мН

**Таблица 4.** Механические свойства ниобата лития

Подложка: Si/SiO <sub>2</sub>						
Температура ТО, °C	–	550	650	750	800	850
H, ГПа	4.6	7.4	6.0	6.7	8.1	5.0
E, ГПа	80.8	118.2	119.5	124.0	129.4	112.7
η, %	31	38	34	35	36	30
Подложка: поверхность (0001) монокристалла LN						
Температура ТО, °C	–	550	650	750	800	850
H, ГПа	6.2	10.3	9.3	7.9	7.7	6.9
E, ГПа	115.5	144.5	155.0	154.1	128.3	134.7
η, %	30	48	36	37	42	38
Монокристалл LN (0001)						
H, ГПа				8,5		
E, ГПа				157		
η, %				43		

**Рис. 8.** Диаграммы  $P - h$ , полученные по результатам индентирования гетероструктуры Li-Nb-O/SiO<sub>2</sub>/Si после отжига при 550 (1), 850 °C (2) и поверхности (0001) монокристалла LN (3); нагрузка на индентор 10 мН

ре 650 и 750 °C, по сравнению с пленками, отожженными при 550 °C. С учетом минимальной трещиностойкости таких пленок в напряженном состоянии и транскристаллитного характера их растрескивания можно предположить связь их прочностных свойств со структурной особенностью: наибольшим соответствием параметров решетки монокристаллическому стехиометрическому LN. Такое соответствие обусловлено, вероятно, минимальным среди полученных пленок содержанием точечных дефектов (в первую очередь, кислородных вакансий) внутри кристаллитов. Эта особенность субструктурь приводит к повышенной подвижности дислокаций и внутризеренной пластичности, что в совокупности с минимальным количеством примесей

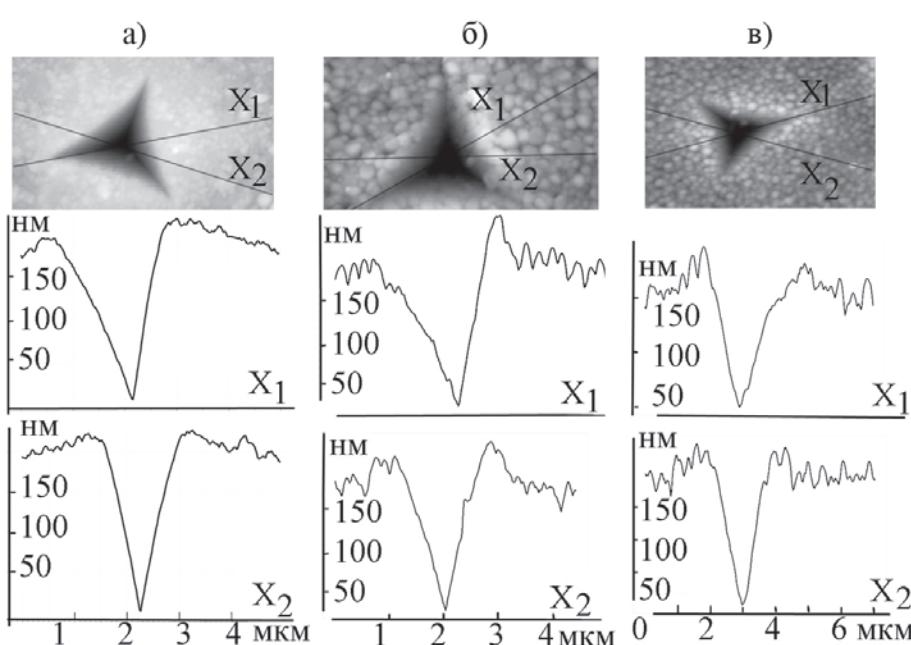
на границе зерен способствует транскристаллитному характеру распространения трещин. В работе [20] показано, что глубина царапания, при которой не наблюдалось образование трещин в монокристалле ниобата лития, составляла 40 нм. Глубина индентирования того же порядка для наших пленок соответствует нагрузке на индентор 1 мН. Т. е. в пленках, отожженных при 750 °C, условия образования трещин аналогичны монокристаллу. Дальнейшее повышение температуры ТО приводит к насыщению границ избыточным кислородом, ослабляя межзеренные связи и способствуя распространению трещин преимущественно по границам.

Модуль упругости ( $E$ ) пленок LN на поверхности (0001) монокристалла LN после ТО при

550–750 °C (с наибольшим соответствием параметров решетки монокристаллу) наиболее близок к величине  $E$  для монокристалла. Твердость кристаллических пленок на поверхности монокристалла LN максимальна в случае мелкокристаллической структуры, превышая при этом твердость монокристалла, и снижается по мере роста температуры. Наблюдаемая зависимость твердости с учетом отсутствия в пленках макронапряжений характерна для материалов с дислокационным механизмом пластической деформации и соответствует соотношению Холла–Петча [21].

На рис. 9 представлены АСМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок, выращенных на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , и профилограммы в направлениях, отвечающих высоте ( $X_1$ ) и средней линии ( $X_2$ ) треугольного отпечатка индентора в плоскости пленки. Глубина погружения индентора до 200 нм, что на порядок больше шероховатости и в четыре раза меньше толщины испытуемой пленки. Угол между гранью и противоположным ребром в используемом инденторе составляет 142°. Следовательно, угол раствора профилограммы в направлении  $X_1$  будет составлять 142° при условии абсолютной пластичности материала. С учетом упругого возврата этот угол будет несколько больше. Исходя из геометрии индентора, левая и правая части профиля отпечатка в направлении  $X_2$  абсо-

лютно симметричны. Установлено, что профили отпечатков в направлении  $X_1$  имеют раствор углов 154°, 152° и 146° в пленках после отжига при 550, 750 и 800 °C соответственно (см. табл. 5). Как видно из табл. 5, в пленках после 550 °C упругое восстановление происходит равноценно во всех направлениях. Напротив, в пленке после 750 и 800 °C наиболее существенное упругое восстановление происходит там, где деформирующее воздействие оказывает грань индентора, а не ребро. Это свидетельствует о меньшей упругости пленок, отожженных при более высоких температурах, а также об инициировании хрупкого разрушения пленки ребрами индентора. Профили отпечатков в направлении  $X_2$  не отличаются, т. к. в этом направлении процесс НИ не вызывает хрупкого разрушения пленки. В результате индентирования по краям отпечатков образуется навал (рис. 9). Поверхность навала сохраняет элементы рельефа, соответствующие исходной поверхности образца. По данным СЭМ элементы рельефа внутри отпечатка также соответствуют исходной поверхности (рис. 6, 7). Наблюдаемый рельеф указывает, что пластическая деформация частично реализуется по механизму межзеренного проскальзывания [19, 22]. В наиболее дисперсных пленках этот механизм, очевидно, преобладающий.



**Рис. 9.** АСМ-изображения отпечатков индентора на поверхности пленок отожженных при 550 (а), 750 (б) и 800 °C (в) и соответствующие профилограммы в направлениях  $X_1$  и  $X_2$ ; нагрузка на индентор 10 мН

**Таблица 5.** Геометрия отпечатка индентора по данным ACM

Температура отжига, °C	550		750		800		Углы индентора	
Направление профиля	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>						
Углы профиля отпечатка, °	7	16	8	17	14	16	14	20
	154	148	152	146	146	148	142	135
	19	16	20	17	20	16	26	20

#### 4. Заключение

Таким образом, термический отжиг в кислородосодержащей среде при температуре 550–850 °C вызывает кристаллизацию квазиаморфных слоев Li–Nb–O и синтез однофазных пленок с решеткой LN. Параметры решетки пленок приближаются к параметрам монокристалла LN стехиометрического состава при повышении температуры. При деформации пленок Li–Nb–O наиболее вероятны: хрупкое разрушение, пластическая деформация кристаллитов и межзеренное проскальзывание. Пленки LN, синтезированные при температуре 650–750 °C, наиболее склонны к хрупкому разрушению. Хрупкое разрушение наступает при нарастании в пленках макронапряжений, возникающих из-за разных коэффициентов термического расширения пленки и подложки. Трещиностойкость пленок существенно возрастает при использовании подложки с близким к пленке ТКЛР. Твердостьnano- и микрокристаллических пленок LN всегда выше твердости квазиаморфных пленок состава Li–Nb–O. Снижение твердости пленок, синтезированных при высокой температуре отжига, обусловлено уменьшением концентрации точечных дефектов и увеличением размеров кристаллитов.

#### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

- Huang C. H. J., Rabson T. A. Low-loss thin-film LiNbO<sub>3</sub> optical waveguide sputtered onto a SiO<sub>2</sub>/Si substrate. *Optics Letters*. 1993;18(10): 811–813. <https://doi.org/10.1364/OL.18.000811>
- Xu H., Dong S., Xuan W., ... Luo J. Flexible surface acoustic wave strain sensor based on single crystalline LiNbO<sub>3</sub> thin film. *Applied Physics Letters*. 2018;112: 093502. <https://doi.org/10.1063/1.5021663>
- Jiang H., Dai C., Shen B., Jun J. High-performance LiNbO<sub>3</sub> domain wall memory devices with enhanced selectivity via optimized metal–semiconductor contact. *Nanomaterials*. 2024;14(12): 1031. <https://doi.org/10.3390/nano14121031>
- He J., Ye Z. Highly C-axis oriented LiNbO<sub>3</sub> thin film on amorphous SiO<sub>2</sub> buffer layer and its growth mechanism *Chinese Science Bulletin*. 2003;48: 2290–2294. <https://doi.org/10.1360/03ww0053>
- Maurel A., Mercier J.-F., Lund F. Lund scattering of an elastic wave by a single dislocation. *The Journal of the Acoustical Society of America*. 2004;115(6): 2773–2780. <https://doi.org/10.1121/1.1687735>
- Hewig G. M., Jain K., Sequeda F. O., Tom R., Wang P.-W. Sputtering of LiNbO<sub>3</sub>. *Thin Films Thin Solid Films*. 1982;88: 67–74. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90351-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90351-0)
- Paldi R. L., Qi Z., Misra S., ... Wang H. Nanocomposite-seeded epitaxial growth of single-domain lithium niobate thin films for surface acoustic wave devices. *Advanced Photonics Research*. 2021;2: 2000149. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000149>
- Иевлев В. М., Белоногов Е. К., Дыбов В. А., ... Сумец М. П. Синтез ниобата лития в процессе кристаллизации аморфной пленки системы Li–Nb–O. *Неорганические материалы*. 2019;55(12): 1313–1318. <https://doi.org/10.1134/s0002337x19120066>
- Shandilya S., Tomar M., Gupta V. Deposition of stress free c-axis oriented LiNbO<sub>3</sub> thin film grown on (002) ZnO coated Si substrate. *Journal of Applied Physics*. 2012;111: 10–16. <https://doi.org/10.1063/1.4714664>
- Fakhri M. A., Salim E. T., Hashim U., Abdulwahhab A. W., Salim Z. T. Annealing temperature effect on structural and morphological properties of nano photonic LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017;28: 16728–16735. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7586-y>
- Zhu N., Chen J., Zhou P., Zhu Y. Effect of the anisotropy mechanical properties on LN crystals fixed-abrasive lapping *Materials*. 2020;13(19): 4455. <https://doi.org/10.3390/ma13194455>
- Fries E., Péter A. Plastic deformation of LiNbO<sub>3</sub> single crystals. *Revue de Physique Appliquée*. 1987;22(11): 1353–1359. <https://doi.org/10.1051/rphysap:0198700220110135300>
- Péter Á., Fries E., Rivière J. P. TEM observation of plastically induced dislocations in lithium niobate LiNbO<sub>3</sub> single crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1991;128(1): 45–53. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211280106>
- Xie H., Lu Y.-C., Raj R. Transmission electron microscopy study of microstructure and misfit dislocations in epitaxial LiTaO<sub>3</sub> thin films grown on sapphire by a metalorganic chemical vapor deposition process *Journal of*

*Applied Physics.* 1996;79(7): 3675–3680. <https://doi.org/10.1063/1.361197>

15. Veignant F., Gandais M., Aubert P., Guy G. Epitaxial growth of LiNbO<sub>3</sub> on  $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). *Thin Solid Films.* 1998;336:(1-2): 163–167. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01222-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01222-X)

16. Bartasyte A., Plausinaitiene V., Abrutis A.,... Saltyte Z. Residual stresses and clamped thermal expansion in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> thin films. *Applied Physics Letters.* 2012;101: 122902. <https://doi.org/10.1063/1.4752448>

17. Иевлев В. М., Каныкин С. В., Костюченко А. В., Белоногов Е. К., Путляев В. И. Об информативности рентгеновских дифрактограмм в виде гало. *Неорганические Материалы.* 2020;56(8): 906–913. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20080059>

18. Shiozaki Y., Mitsui T. Powder neutron diffraction study of LiNbO<sub>3</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 1963;24: 1057–1061. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90012-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90012-x)

19. Иевлев В. М., Костюченко А. В., Даринский Б. М., Баринов С. М. Твердость и микропластичность нанокристаллических и аморфных фосфат-кальциевых покрытий. *Физика твердого тела.* 2014;56(2): 318–325. Режим доступа: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/26770>

20. Nakamura M., Fujiyama H., Sumomogi T. Effects of material properties on ductile mode machining in ultra-precision grinding of lithium niobate. *Hiroshima International University Research Report.* 2012;45: 11–20. Режим доступа: <https://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=a25d14fe8a5e8d01a7d1aad2ec1c522e>

21. Hall E. O. Variation of hardness of metals with grain size. *Nature.* 1954;173: 948–949. <https://doi.org/10.1038/173948b0>

22. Kim B.-N., Hiraga K., Sakka Y., Ahn B.-W. A grain-boundary diffusion model of dynamic grain growth during superplastic deformation. *Acta Materialia.* 1999;47(12): 3433–3439. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(99\)00201-3](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00201-3)

## Информация об авторах

Костюченко Александр Викторович, к. ф.-м. н., доцент, доцент кафедры твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0049-3664>  
av-kostuchenko@mail.ru

Белоногов Евгений Константинович, д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры физики, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-0216-0986>  
ekbelonogov@mail.ru

Иевлев Валентин Михайлович, академик РАН, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (Москва, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0000-0002-3205-2580>  
rnileme@mail.ru

Никонов Александр Евгеньевич, к. ф.-м. н., н. с. лаборатории «Функциональные материалы», Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0000-0852-2303>  
nikonov.sasha1994@gmail.com

Осипов Евгений Александрович, студент, кафедра твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0002-1209-3833>  
sanr1ze1@mail.ru

Осипов Павел Александрович, студент, кафедра твердотельной электроники, Воронежский государственный технический университет (Воронеж, Российская Федерация).

<http://orcid.org/0009-0003-3891-2646>  
rejmefun@mail.ru

Поступила в редакцию 11.12.2024; одобрена после рецензирования 18.06.2025; принята к публикации 15.07.2025; опубликована онлайн 25.09.2025.