

## Формирование кремниевых нанокластеров при диспропорционировании монооксида кремния

© Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, Р.В. Соколов, Д.А. Кириленко, А.А. Левин, А.В. Парфеньева, В.П. Улин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: darina.lozhka94@gmail.com

Поступила в Редакцию 15 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 21 декабря 2020 г.

Принята к публикации 21 декабря 2020 г.

Изучены процессы диспропорционирования твердофазной монооксида кремния, сопровождающиеся формированием нанокристаллических преципитатов кремния в среде аморфного субоксида  $\text{SiO}_x$  (исходный состав  $\text{SiO}_{0.9}$ ). На основе данных рентгенодифракционного анализа и просвечивающей электронной микроскопии прослежена динамика изменения количества, концентрации и размера фазовых выделений кремния при увеличении температуры изохронного отжига от 800 до 1200°C. Обнаружено, что при монотонном увеличении общей массы выделившегося кремния число центров его кристаллизации в единице объема немонотонно зависит от температуры. Определены энергия активации диффузии атомов кремния в матрице  $\text{SiO}_x$ ,  $E_{a1} = 1.64$  эВ, и энергия активации их переноса из образовавшихся преципитатов в ростовую среду  $\text{SiO}_x$ ,  $E_{a2} = 2.38$  эВ. Впервые выявлена анизотропная деформация кристаллитов кремния, выделяющихся в процессе диспропорционирования  $\text{SiO}$ . Это явление связывается с различием удельных объемов разделяющихся фаз и анизотропией скорости роста кремниевых преципитатов, формирующихся в твердой аморфной среде.

**Ключевые слова:** кремниевые нанокластеры, моноокись кремния, процесс диспропорционирования.

DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50743.9575

### 1. Введение

Твердофазная моноокись кремния представляет собой продукт быстрой конденсации на холодной поверхности молекул  $\text{SiO}$ , появляющихся в газовой фазе при высокотемпературном (1250–1400°C) восстановлении  $\text{SiO}_2$  кремнием, а также в таких неравновесных процессах, как реактивное распыление кремния или плазмохимическое окисление силанов. Конденсированная моноокись кремния аморфна и существует в метастабильном состоянии по отношению к распаду на термодинамически устойчивые фазы кремния и двуокиси кремния. Однако благодаря высокой прочности химических связей Si–O (энергия  $E = 3.82$  эВ) и Si–Si ( $E = 1.82$  эВ) „замороженное“ состояние структуры, возникающей в процессе неравновесной конденсации молекул, остается неизменным практически во всем диапазоне температур, требуемых для функционирования электронных и оптических устройств. Это позволяет широко использовать пленки  $\text{SiO}$  в качестве диэлектрических слоев в электронике и просветляющих покрытий в оптике. С другой стороны, поэтапный распад  $\text{SiO}$  на стабильные фазы, протекающий при существенно более высоких температурах, открывает возможность для простого получения композиционных материалов с нанокластерами кристаллического кремния контролируемого размера, фиксированными в аморфной диэлектрической среде. Такие материалы, находящиеся на разных стадиях диспропорционирования, представляют значительный интерес как в исследова-

тельном, так и в прикладном отношении, от объектов для изучения квантово-размерных эффектов в наночастицах [1,2] до использования их в качестве компонентов электродов литий-ионных аккумуляторов [3].

Характер структуры ближнего порядка в аморфной монооксида кремния долгое время оставался дискуссионным, но в последних работах с достаточной определенностью установлено, что все атомы кремния в структуре  $\text{SiO}$  находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии и стремятся приобрести тетраэдрическое окружение [4,5]. Соответственно аморфная моноокись кремния  $\text{SiO}$  должна быть построена из пяти типов сопрягающихся структурных модулей  $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$ , где  $y$  может принимать значения от 0 до 4. В существующих композиционных моделях  $\text{SiO}$  допускаются различные количественные соотношения между участвующими в формировании структуры модулями и соответственно различная глубина диспропорционирования  $\text{SiO}$ , фиксируемая на момент образования твердой фазы. В соответствии с моделью случайной смеси (RM — random-mixture) [6,7]  $\text{SiO}$  преимущественно составляют модули двух типов,  $\text{Si}(\text{Si}_4)$  и  $\text{Si}(\text{O}_4)$ , отвечающие фазам кремния и двуокиси кремния. Кремний при этом формирует кластеры нанометрового размера, распределенные случайным образом в аморфной матрице. Другая модель случайных связей (RB — random-bonding) [8] предполагает статистическое распределение всех пяти типов модулей. Наиболее вероятной, по мнению авторов [4], является модель, согласно которой области Si и  $\text{SiO}_2$  диаметром 0.5–2.5 нм соеди-

нены межфазными переходными слоями, состоящими из  $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$ -модулей ( $y = 1-3$ ), причем объемная доля такого субоксида в общем объеме материала  $< 25\%$ . Образование переходных областей было подробно рассмотрено в работе [9] и экспериментально подтверждено в [10].

Реакция диспропорционирования  $\text{SiO}$



давно известна в химии кремния и используется как простой способ получения кремниевых наночастиц. Однако механизм разделения фаз  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  при высокотемпературном отжиге  $\text{SiO}$  остается не до конца понятным. Различия методов и условий осаждения монооксида кремния и близких к ней по составу субоксидов  $\text{SiO}_x$  обуславливают изначальную неодинаковость структур ближнего порядка в этих материалах. Возможно поэтому многочисленные исследования кинетики их диспропорционирования, проводившиеся как на объемных, так и на пленочных образцах, показали значительный разброс полученных величин энергий активации процессов диффузии кремния и роста его преципитатов [11–15]. Для практических применений, таких как аноды Li-ионных аккумуляторов, важнейшей задачей становится управление размером и концентрацией кремниевых выделений, образующихся в окисле в результате диспропорционирования исходного материала.

В данной работе с помощью количественного рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии были изучены особенности формирования кремниевых нанокластеров в объемной моноокиси кремния, подвергшейся изохронному отжигу при различных температурах.

## 2. Эксперимент

Исходным материалом служил отечественный коммерческий продукт  $\text{SiO}$  марки ОСЧ (особо чистый), который измельчали в агатовой ступке и подвергали термической обработке в диапазоне температур  $800-1200^\circ\text{C}$ . Некоторые образцы отжигали при более высокой температуре  $1225^\circ\text{C}$ . Отжиг осуществлялся в муфельной печи с горизонтальной кварцевой трубой, продуваемой аргоном высокой чистоты  $99.998\%$  (ТУ 6-21-12-94. Содержание примесей в Ar:  $[\text{O}_2] < 2 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] < 3 \cdot 10^{-4}\%$ ). Порошок монооксида кремния помещался в кварцевую лодочку, которую вдвигали в рабочую зону печи и выдерживали в течение 1 ч.

Рентгенодифракционные измерения исходной  $\text{SiO}$  и монооксида, подвергшейся диспропорционированию ( $d\text{-SiO}$ ), проводили на порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS, Germany). Использовалось излучение рентгеновской трубки с медным анодом, монохроматизированное Ni-фильтром ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Для регистрации картин рентгеновской дифракции (XRD)

применялся полупроводниковый линейный позиционно-чувствительный детектор (position sensitive detector, PSD) рентгеновского излучения LYNXEYE (Bruker AXS, Germany) с углом раскрытия  $5^\circ$ . Измерения проводили в симметричном режиме сканирования  $\theta-2\theta$  в вертикальной геометрии Брегга–Брентано  $\theta-\theta$ . Регистрация дифрактограмм проводилась путем многократного сканирования интервала  $2\theta = 5-120^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и временем набора интенсивности в точке 1 с, что в случае используемого линейного PSD соответствует эффективному времени стояния точечного детектора на каждом шаге 165 с. Полное эффективное время набора интенсивности в точке составляло 1320 с. Температура в камере, где находился образец, составляла во время измерений  $41.3^\circ\text{C}$ . Чтобы снизить влияние возможного эффекта преимущественной ориентации кристаллитов, во время измерений образец вращали вокруг оси держателя, совпадающей с осью гониометра дифрактометра. Для корректировки дифрактограмм на смещение нуля счетчика ( $\Delta 2\theta_{\text{zero}}$ ) и корректировки угловых позиций рефлексов на смещение из-за возможного непопадания в фокусную плоскость ( $\Delta 2\theta_{\text{displ}}$ ) в исследуемые образцы добавлялся порошок  $\text{NaCl}$  ( $1.25\%$  по массе), предварительно откалиброванный с использованием рентгеновского порошкового стандарта  $\text{Si640d}$  (NIST, USA). Рентгенофазовый анализ отснятых дифрактограмм проводился с помощью программы EVA (Bruker AXS, Germany) с использованием баз данных, порошковой PDF-2 (Powder Diffraction File-2, ICDD, 2014) [16] и Открытой Кристаллографической (Crystallographic Open Database, COD) [17], а также литературных данных для монооксида кремния [18–21].

Корректно определить массовое содержание как нанокристаллических фаз, так и монооксида кремния методом Ритвельда невозможно, поскольку  $\text{SiO}$  не существует в кристаллическом состоянии и структура (координаты атомов, параметры ячейки, пространственная группа) неизвестна. Поэтому разложение экспериментальных дифрактограмм с сильно наложенными друг на друга рефлексами на отдельные рефлексы проводилось с помощью программы Fityk [22]. Для дальнейшего анализа с ее помощью осуществлялась корректировка на вклад фона, и были получены параметры рефлексов: угол Брегга  $2\theta$ , ширина рефлекса на половине его максимальной интенсивности (FWHM, full width at half maximum), интегральная и максимальная интенсивности. Рефлекс  $\text{SiO}$  с максимумом при  $2\theta \approx 22^\circ$  аппроксимировали функцией LogNormal, остальные рефлексы — функцией Pearson 7. Выбор этих функций обеспечивал лучшее соответствие эксперименту, чем использовавшаяся в [14] функция Лоренца.

Абсолютные значения содержания кремния в отожженных образцах  $\text{SiO}$  для каждой из температур отжига определяли путем масштабирования относительно количества Si в исходном материале. Определение весовой доли Si в исходном  $\text{SiO}$  осуществляли с помощью анализа рентгенограмм образцов, к которым добавляли

разное количество кремниевого нанопорошка (нано-Si). Диаметр кристаллических частиц добавляемого порошка составлял 30–50 нм (коммерческий продукт Hongwu Nanometer). Предварительный анализ дифрактограмм подтвердил, что эталонный порошок по положению и интенсивности максимумов соответствует нанокристаллическому кремнию с размером частиц  $\sim 40$  нм. Выбор такого эталонного материала предполагает, что при проведении количественного рентгеноструктурного анализа в данном случае систематическая неточность определения параметров рентгеновских рефлексов из-за разности абсорбционного фактора и различия в текстуре фаз незначительна. При этом рефлексы Si, связанные с добавленным нано-Si, оказываются намного более узкими, чем рефлексы от частиц кремниевых преципитатов, что позволяет надежно разделить их при анализе дифрактограммы.

Размер области когерентного рассеяния ( $D$ , размер кристаллитов) определяли из ширины рефлексов по формуле Селякова–Шеррера:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta),$$

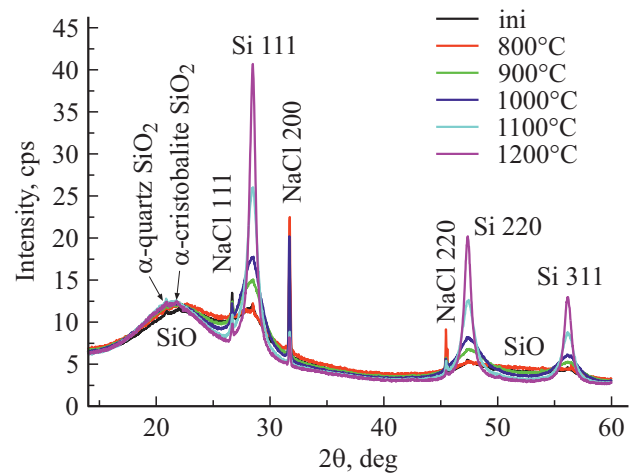
где  $D$  — размер кристаллитов в нм,  $\lambda$  — длина волны излучения, в нашем случае 0.154 нм,  $\theta$  — угол рассеяния (половина угла дифракции  $2\theta$ ),  $\beta$  — физическое уширение линии на дифрактограмме (ширина рефлекса на половине максимума интенсивности, FWHM) в радианах. В настоящей работе для простоты коэффициент  $K$  брался равным 1. Поскольку наблюдаемые рефлексы широкие (FWHM рефлексов значительно больше, чем их инструментальное уширение), инструментальным уширением рефлексов при расчетах пренебрегали. Размер нанокристаллитов Si найден как среднее между значениями, полученными для трех рефлексов Si: 111, 220 и 311.

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) осуществляли с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (Jeol Ltd., Japan; ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм). Материал в форме порошка наносили на сверхтонкие пленки из аморфного углерода, поддерживаемые медной сеткой. Исследование проводилось с применением методов электронной дифракции, дифракционного контраста и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Темнопольные изображения нанокластеров кремния и оксида кремния были получены при соответствующем положении объективной апертуры в плоскости формирования картины электронной дифракции.

### 3. Результаты эксперимента

#### 3.1. Рентгеновская дифрактометрия

На рис. 1 приведены экспериментальные рентгенограммы порошка SiO, отжигавшегося при разных температурах. Моноокись кремния дает характерные для



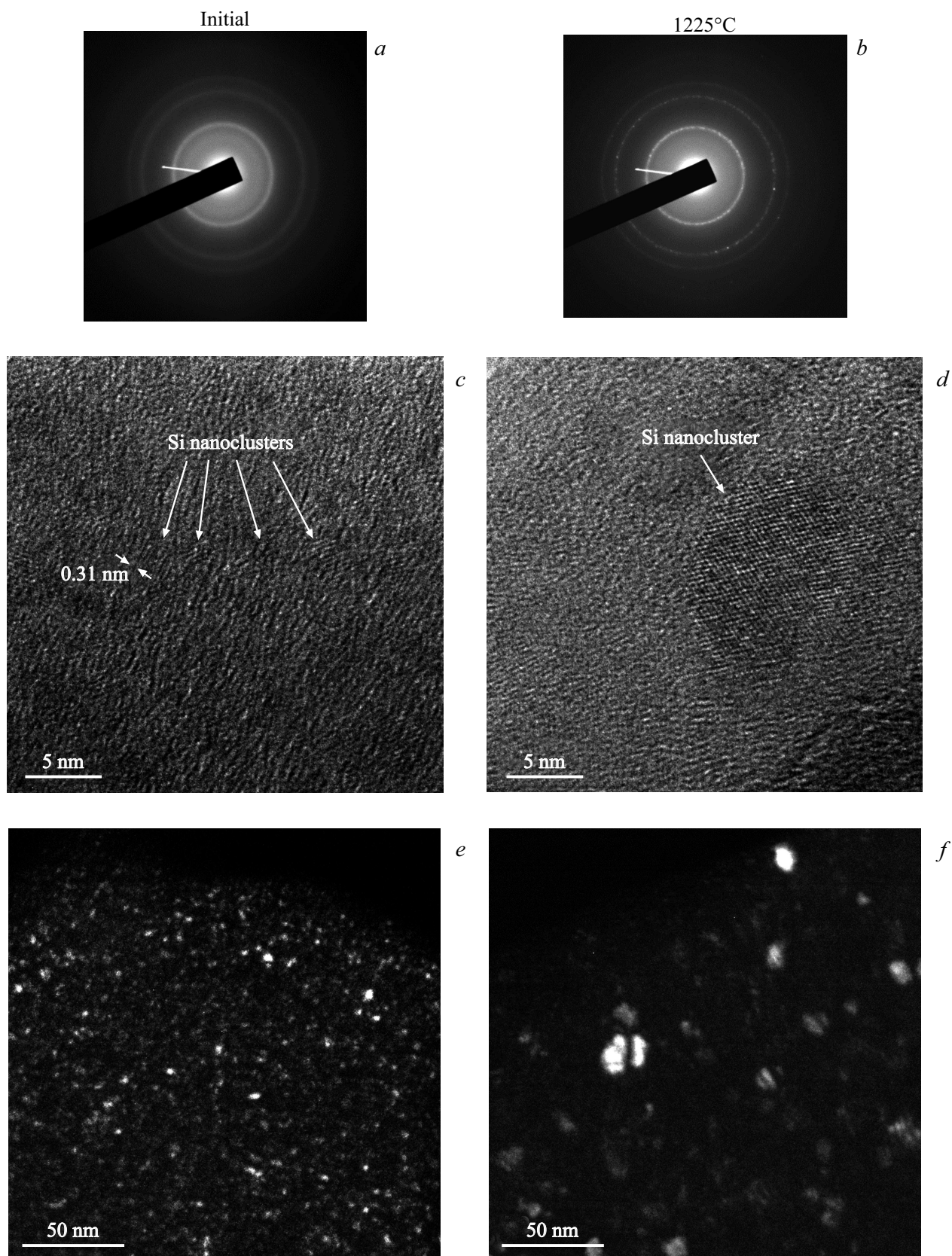
**Рис. 1.** Участок дифрактограммы монооксида кремния, отжигавшейся при разной температуре (ini — исходный, термически не обработанный материал). В порошок монооксида кремния после отжига добавлен для калибровки кристаллический порошок NaCl.

аморфного состояния широкие рефлексы [5] с максимумами вблизи  $2\theta = 22, 50$  и  $69^\circ$  (участок с последним рефлексом не показан). На представленном участке дифрактограммы видны также рефлексы кремния 111, 220 и 311. С увеличением температуры отжига  $> 800^\circ\text{C}$  их интенсивность возрастает, а FWHM уменьшается. Кроме того, на дифрактограммах при 21 и  $22^\circ$  присутствуют рефлексы от различных модификаций кристаллической двуокиси кремния SiO<sub>2</sub> малой интенсивности.

#### 3.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Основные структурные различия между исходным образцом и отожженным при высокой температуре приведены на рис. 2. На электронограмме исходного материала (рис. 2, *a*) видны кольца нанокристаллического Si, а также гало нанокристаллического SiO<sub>2</sub> и аморфной монооксида Si. После высокотемпературного отжига на картинах электронной дифракции (рис. 2, *b*) появляются точечные дифракционные отражения, что говорит об укрупнении кластеров кремния. Это также подтверждается изображениями высокого разрешения (рис. 2, *c* и *d*). После отжига в аморфной матрице хорошо видны кристаллические частицы, межплоскостные расстояния которых соответствуют плоскостям {111} кремния.

Из рис. 2, *e* и *f* также наглядно следует, что размер кремниевых частиц в результате высокотемпературной обработки заметно возрастает, заметно возрастает и среднее расстояние между ними. В то же время нанокластеры SiO<sub>2</sub> не претерпевают заметных изменений (рис. 2, *g* и *h*).



**Рис. 2.** Сравнение образцов исходной SiO (слева, *a, c, e, g*) и d-SiO, отжигавшейся при 1225°C (справа, *b, d, f, h*), на основе данных TEM: (*a, b*) — электронограммы; (*c, d*) — изображения высокого разрешения (HREM images), (*e, f*) — темнопольные изображения нанокластеров кремния, (*g, h*) — темнопольные изображения нанокластеров оксида кремния.

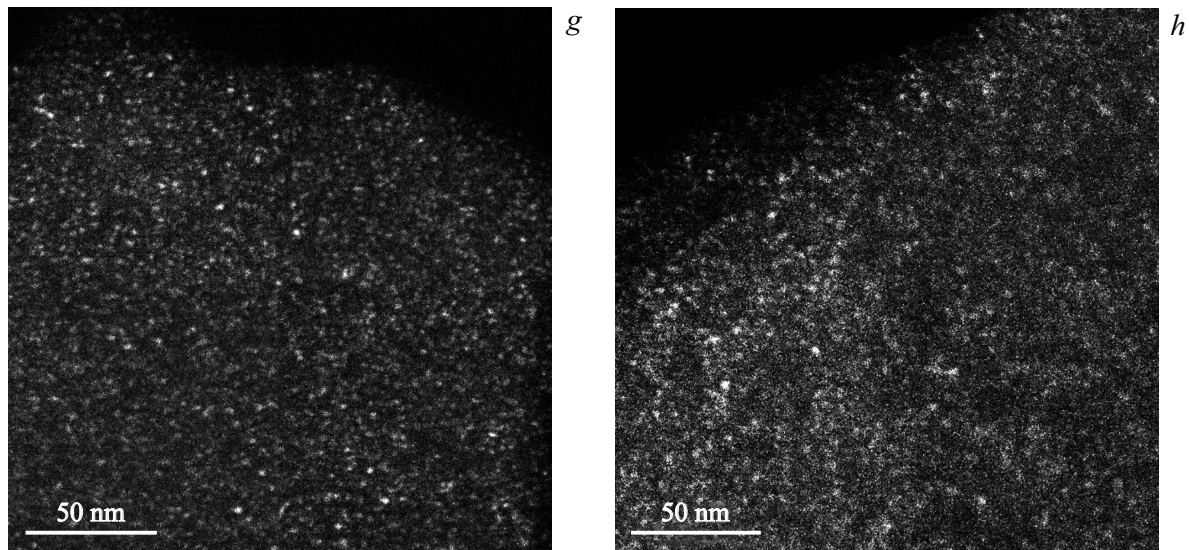
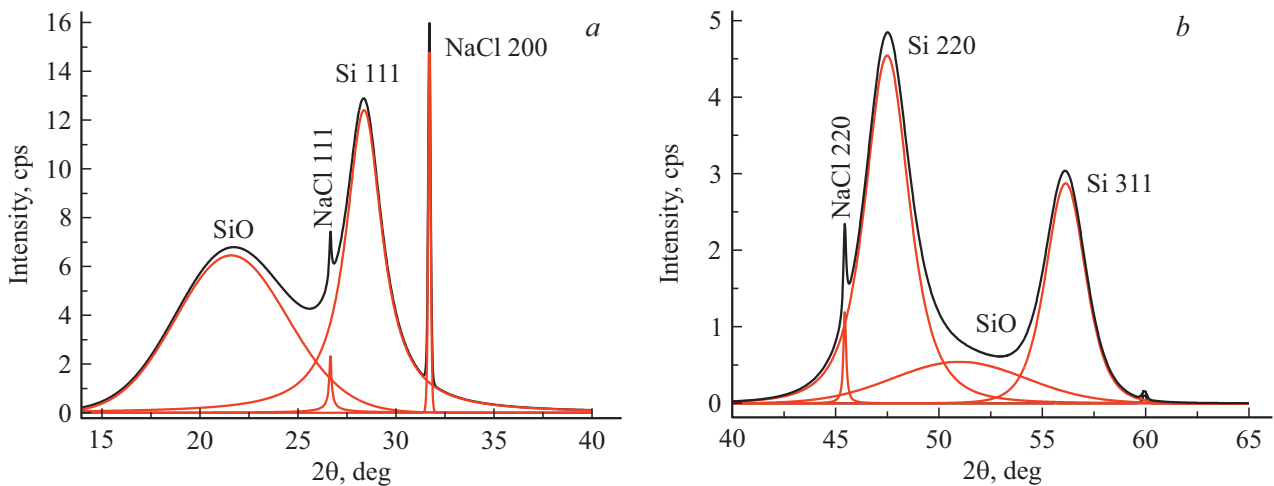


Рис. 2 (продолжение).

Рис. 3. Разложение на составляющие рефлексы дифрактограммы образца d-SiO, отожженного при  $T = 1000^\circ\text{C}$ , с добавкой кристаллического порошка NaCl. Диапазоны углов отражения:  $2\theta = 14\text{--}40^\circ$  (a) и  $40\text{--}65^\circ$  (b).

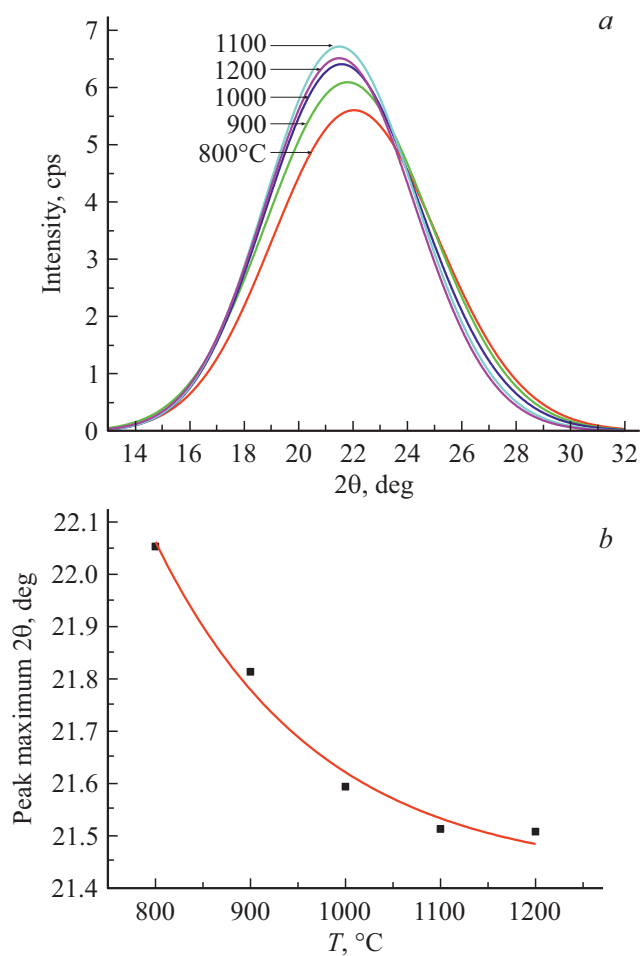
## 4. Анализ и обсуждение результатов

### 4.1. Разложение экспериментальных дифрактограмм на отдельные рефлексы

Как и другие авторы, исследовавшие монооксид кремния с помощью рентгеновской дифрактометрии [18–21], в исходном материале мы наблюдаем широкие рефлексы SiO, которые изменяются по мере увеличения температуры отжига. Интенсивность первого рефлекса SiO (максимум при  $2\theta \approx 22^\circ$ ) возрастает по мере увеличения температуры, а сам максимум перемещается в сторону меньших углов (рис. 4, a), приближаясь к угловой позиции рефлекса кристобалита с  $hkl = 101$  (карта PDF 00-039-1425). Такой эффект разделяется на фазы Si и SiO<sub>2</sub>, при котором происходит постепенное превращение тетраэдров исходного материала Si(Si<sub>4-y</sub>O<sub>y</sub>)

( $y = 1\text{--}3$ ) в тетраэдры Si–O<sub>4</sub> и Si–Si<sub>4</sub>, наблюдался также в работе [14]. Насколько нам известно, поведение второго рефлекса SiO ( $2\theta \approx 52^\circ$ ) ранее в литературе не анализировалось. Оказалось, что по сравнению с первым он более чувствителен к температуре отжига: по мере ее роста максимальная интенсивность рефлекса заметно снижается и рефлекс сильнее сдвигается в сторону меньших углов (рис. 5). Третий рефлекс, при  $2\theta \approx 69^\circ$ , имеет малую интенсивность и перекрывается с рефлексом кремния  $hkl = 400$ , что затрудняет его анализ.

Проанализируем рефлексы, связанные с кремнием. Из рис. 1 видно, что в исходной монооксиде SiO уже содержатся фазовые выделения кремния, наличие которых в неотожженных образцах отмечалось и другими авторами [13]. Интегральная интенсивность  $A$  соответствующих рефлексов возрастает начиная с  $800^\circ\text{C}$ , что



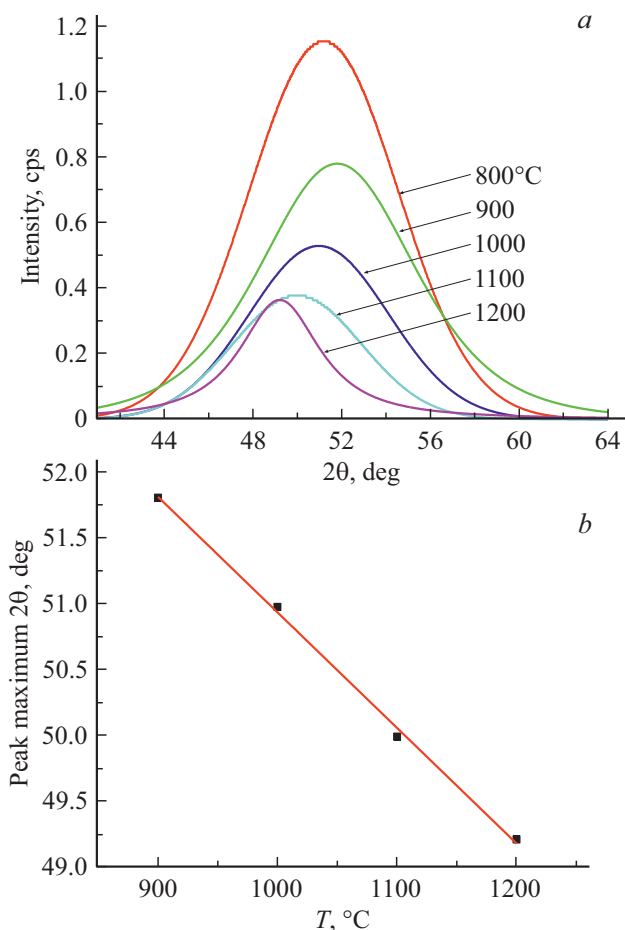
**Рис. 4.** Изменение формы первого рефлекса SiO (a) и смещение его максимума (b) в зависимости от температуры термообработки.

совпадает с температурой, при которой в [5] наблюдались первые признаки разделения SiO на индивидуальные фазы.

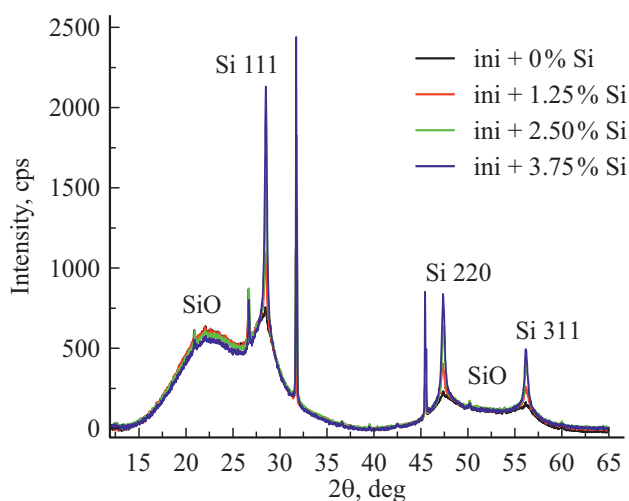
Из табл. 1 видно, что отжиг при 1200°C приводит к увеличению количества кремниевой фазы примерно в 5 раз (колонки A28/m, A47/m, A56/m). С целью определения из дифрактограмм на рис. 1 абсолютных значений содержания Si в образцах после отжига было оценено количество Si в исходной SiO. Для этого были измерены дифрактограммы образцов исходной монооксида кремния с добавлением определенного количества кремниевых нанопорошков (1.25, 2.5, 3.75% по массе).

Как видно из рис. 6, измеренные рентгенограммы хорошо накладываются друг на друга, а отличие проявляется только в узком диапазоне углов в области максимумов от кремния. Отметим, что последовательное увеличение количества нанокристаллического Si в образце не изменяет вид дифрактограмм в области углов, которые мы связали с областью SiO на рис. 1 и 3. Этот факт позволяет связать изменения вида рентгенограмм, проявляющиеся на рис. 1, исключительно с процессами

диспропорционирования SiO в ходе отжига образцов. Пример хорошего разделения достаточно узких рефлексов от nano-Si и широких рефлексов от Si, полученного



**Рис. 5.** Изменение с температурой формы второго рефлекса SiO (a) и смещение его максимума в области высоких температур отжига (b).



**Рис. 6.** Дифрактограммы образцов исходной SiO с различным содержанием нанопорошка Si после корректировки вкладов фаз.

**Таблица 1.** Зависимость интегральной интенсивности рефлексов Si (A) от температуры отжига (T) образцов SiO

T, °C	m, * мг	A28**	A47**	A56**	A28/m***	A47/m***	A56/m***
ini	195.1	9.5	5.5	2.4	4.9	2.8	1.2
800	150.4	8.6	8.5	2.5	5.7	5.6	1.7
900	158.0	17.4	14.0	5.8	11.0	8.9	3.7
1000	143.1	22.9	13.3	7.9	16.0	9.3	5.5
1100	157.8	26.8	17.7	9.8	17.0	11.2	6.2
1200	136.7	29.7	17.4	10.6	21.7	12.7	7.8

Примечание. \* m — масса порошка SiO, использованного в эксперименте; \*\* A28, A47, A56 — интегральные интенсивности (в cps · deg) рефлексов Si 111 ( $2\theta \approx 28.4^\circ$ ), 220 ( $2\theta \approx 47.3^\circ$ ) и 311 ( $2\theta \approx 56.1^\circ$ ) фазы Si соответственно, полученные разложением дифрактограмм (рис. 1) после корректировки с учетом вклада фона; \*\*\* A28/m, A47/m и A56/m — интегральные интенсивности \*\*, но нормированные на массу m.

**Таблица 2.** Интегральная интенсивность широких и узких пиков кремния, на которые разлагаются три разных рефлекса кремния, в исходной SiO с разным количеством добавленного nano-Si

$p_0$ , %	$A_w$ 28 wide	$A_n$ 28 narrow	$A_w$ 47 wide	$A_n$ 47 narrow	$A_w$ 56 wide	$A_n$ 56 narrow	i28, %	i47, %	i56, %	$i_{av}(28-56)$ , %
0	9.5	0	5.5	0	2.4	0	—	—	—	—
1.25	10.5	1.7	5.0	1.3	3.5	0.9	7.7	4.9	4.9	→ 5.8
2.50	9.2	3.2	5.9	2.4	3.4	1.0	7.2	6.1	8.5	→ 7.3
3.75	11.1	5.4	5.6	2.9	2.9	1.7	7.7	7.2	6.4	→ 7.1

Среднее по 3 значениям  $p_0$ :  $i = 6.7$

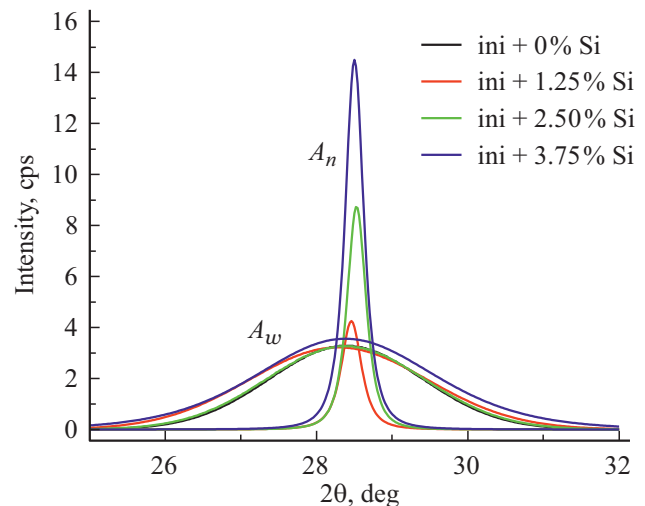
Примечание. A28, A47 и A56 — интегральная интенсивность (в cps · deg) рефлексов Si 111 ( $2\theta \approx 28.4^\circ$ ), 220 ( $2\theta \approx 47.3^\circ$ ) и 311 ( $2\theta \approx 56.1^\circ$ ) фазы nano-Si (narrow) и фазы Si образца SiO (wide) на дифрактограммах образцов с добавлением порошка nano-Si (рис. 6); i28, i47 и i56 — количество Si в исходном образце SiO согласно оценке по рефлексам Si 111, 220 и 311 соответственно.

в результате диспропорционирования SiO, приведен на рис. 7 (рефлексы с интегральными интенсивностями  $A_n$  и  $A_w$  соответственно). Из отношения интегральных интенсивностей этих рефлексов  $A_w/A_n$  и известной массы добавленного порошка кремния  $p_0$  было определено количество Si в исходном материале  $i = p_0 A_w/A_n$ . Полученные значения концентрации кремния в исходном материале, найденные для разных рефлексов, приведены в табл. 2.

Из рис. 7 и табл. 2 видно, что интегральная интенсивность широких пиков кремния оставалась примерно одинаковой для образцов с разным количеством добавленного нанопорошка Si. Таким образом, после усреднения содержание кристаллического Si в исходном материале можно оценить как 6.7% по массе и, зная его, можно определить абсолютные значения содержания кремния  $p$  (в % по массе) в образцах, подвергшихся отжигу. Расчет проводился на основании данных табл. 1 для трех рефлексов:  $p(28) = (6.7/4.9)(A28/m)$ ;  $p(47) = (6.7/2.8)(A47/m)$ ;  $p(56) = (6.7/1.2)(A56/m)$ . Полученное процентное содержание образовавшейся фазы кремния приведено в табл. 3.

На рис. 8 показано изменение среднего значения концентрации выделившегося Si,  $p_{av}$ , найденного по трем рефлексам, при возрастании температуры отжига SiO.

Из уравнения реакции диспропорционирования (1) следует, что, если исходный материал имеет стехиометрический состав, в нем содержится 50 ат% Si как элемента. Если в нем происходит полное превращение,

**Рис. 7.** Вклады в интенсивность рефлекса Si 111, полученные от исходного материала SiO (широкие рефлексы с интегральной интенсивностью  $A_w$ ) и от добавленного в образцы порошка нанодисперсного кремния (узкие рефлексы с интегральной интенсивностью  $A_n$ ).

при котором весь SiO распадается на Si и SiO<sub>2</sub>, то интересующее нас содержание Si в получившемся материале составляет 25 ат%. В пересчете на массовое содержание это дает 31.8%. Таким образом, это максимальное количество Si, которое может образоваться

**Таблица 3.** Процентное содержание фазы кремния в зависимости от температуры отжига SiO по данным для трех рефлексов (111, 220 и 311) и расчетный состав образующейся матрицы субоксида SiO<sub>x</sub> (см. разд. 3.3)

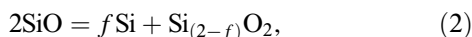
<i>T</i> , °C	<i>p</i> (28), %	<i>p</i> (47), %	<i>p</i> (56), %	<i>p</i> <sub>av</sub> , % Si average	<i>x</i> in SiO <sub>x</sub> matrix
ini	6.7	6.7	6.7	6.7	1.0
800	7.8	13.5	9.5	10.3	1.1
900	15.1	21.3	20.6	19.0	1.2
1000	21.9	22.3	30.8	25.0	1.4
1100	23.3	26.9	34.7	28.3	1.5
1200	29.7	30.5	43.7	34.6	1.8

ся в соответствии с реакцией диспропорционирования монооксида кремния стехиометрического состава. Для нашего материала предельное значение концентрации кремниевых нанокристаллов, с учетом уже имеющихся в нем изначально, выше на 6.7% и составляет 38.5%.

Таким образом, основными фазами в исследованных образцах до и после отжига являются рентгеноаморфная фаза SiO<sub>x</sub> (с разным *x*) и нанокристаллический Si. Присутствует также небольшое количество нанокристаллических фаз диоксидов кремния SiO<sub>2</sub>: крестобалита, кварца и, после отжига при 1225°C, тридимита.

#### 4.2. Состав матрицы d-SiO

Рассмотрим частичное диспропорционирование монооксида кремния SiO<sub>x</sub> стехиометрического состава (*x* = 1). Обозначим через *f* число атомов выделившегося Si. Тогда



$$x = 1/(1 - 0.5f). \quad (3)$$

С учетом молекулярных и атомных масс

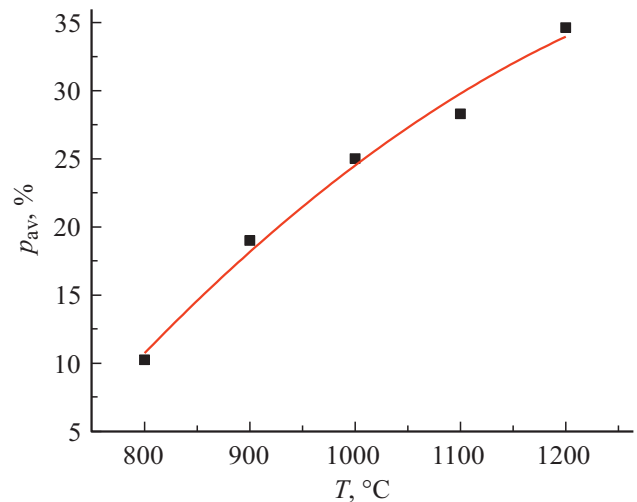
$$p_s = (28f/88) \cdot 100\% = 31.8f, \quad (4)$$

где *p<sub>s</sub>* — массовая доля в % фазы кремния, появляющейся в результате диспропорционирования SiO стехиометрического состава. Отсюда

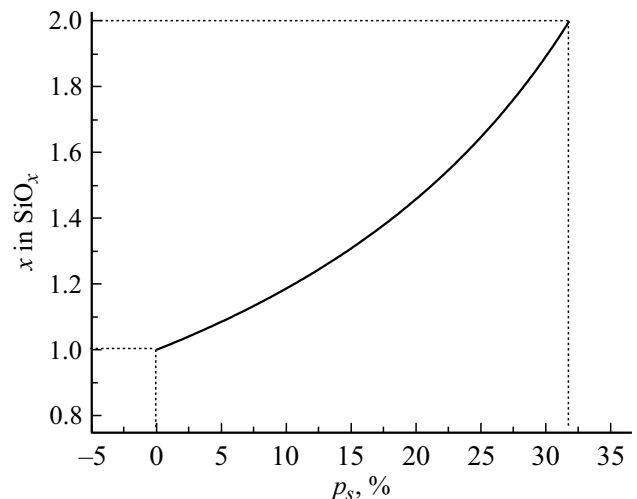
$$x = 1/[1 - 0.0157p_s]. \quad (5)$$

На рис. 9 представлена зависимость среднего состава остающегося субоксида кремния от количества выделившегося кремния. Видно, что *x* возрастает от 1 до 2 при изменении *f* от 0 до 1 (или в массовых долях Si от 0 до 31.8%).

Анализ рентгенограмм показывает, что в исследуемом нами материале изначально присутствует некоторое количество наночастиц кремния как отдельной фазы. Вероятнее всего, эти наночастицы возникли не в результате диспропорционирования собственно SiO,



**Рис. 8.** Количество кремния, образовавшееся при диспропорционировании SiO, в зависимости от температуры отжига.



**Рис. 9.** Расчетная зависимость состава аморфной матрицы SiO<sub>x</sub> от количества кристаллического кремния *p<sub>s</sub>*, выделившегося при диспропорционировании SiO стехиометрического состава.

а появились еще на стадии конденсации компонентов газовой фазы в процессе ассоциации избыточных по отношению к кислороду атомов кремния. Тогда, полагая исходный материал смесью стехиометрической SiO и избыточного кремния с атомной долей *z*, состав его можно представить общей формулой Si<sub>(1+z)</sub>O. Исходя из того, что избыток Si был оценен нами как 6.7%, можно найти *z* из уравнения

$$28z / [(28(z + 1) + 16)] = 0.067, \quad (6)$$

где 28 — атомная масса Si, 16 — кислорода. Отсюда *z* = 0.11 и соответственно химическая брутто-формула изучаемого материала может быть записана как Si<sub>1.11</sub>O, или SiO<sub>0.9</sub>. По мере выделения преципитатов кремния состав окружающей их матрицы смещается от SiO в



сторону большего содержания кислорода. Для определения температурной зависимости состава остающегося субоксида  $\text{SiO}_x$  можно использовать полученные выше значения  $p$  (табл. 3), из которых для нахождения  $p_s$  необходимо вычесть  $i = 6.7\%$ ,  $p_s = p - i$ , а затем найти  $x$  по формуле (5). Результаты приведены в последнем столбце табл. 3, откуда видно, что даже при наиболее высокой температуре отжига в нашем эксперименте ( $1200^\circ\text{C}$ ) полного превращения оксидной матрицы в  $\text{SiO}_2$  не происходит.

#### 4.3. Размер и концентрация кремниевых преципитатов

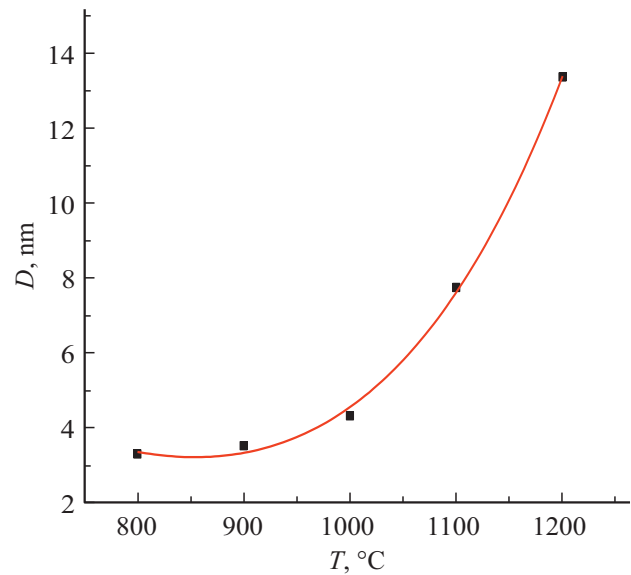
Размеры кристаллитов Si при разных температурах отжига, рассчитанные из разных рентгеновских рефлексов по формуле Селякова–Шеррера и затем усредненные, представлены на рис. 10 и в табл. 4. Зависимость на рис. 10 указывает на то, что разрастание преципитатов происходит с ростом температуры по закону, близкому к экспоненциальному.

На основании полученных данных о количестве фазы Si и размере преципитатов можно оценить, как изменяется их число с температурой. Предполагая, что кристаллиты Si являются сферическими частицами диаметром  $D$ , находим средние значения объема и массы одной частицы:  $V_p$  и  $m_p$ . Полагая общую плотность отожженных образцов неизменной ( $2.13 \text{ г/см}^3$ ) и зная массовое содержание кремниевых преципитатов ( $p_{\text{av}}$  в табл. 3), определяем массу кремния  $M_{\text{Si}}$  в  $1 \text{ см}^3$  матрицы, затем число центров преципитации кремния  $N = M_{\text{Si}}/m_p$ , объем, приходящийся на один центр,  $v$ , и среднее расстояние между ними,  $L$ . Полученные значения сведены в табл. 4.

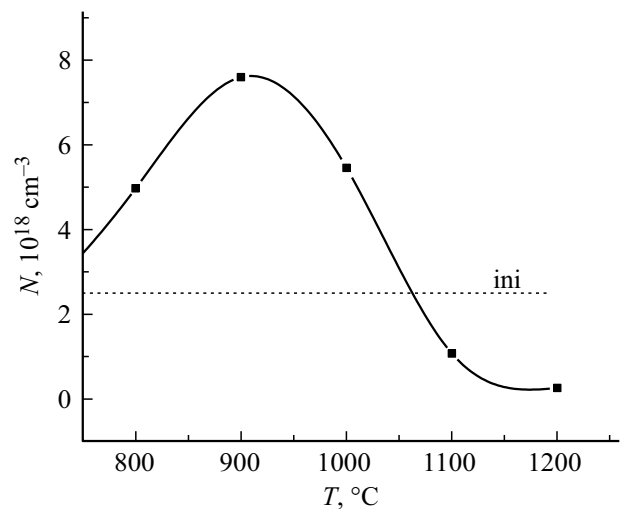
На рис. 11 приведена зависимость числа центров кристаллизации  $N$  в единице объема материала от температуры термообработки. Из табл. 4 и рис. 11 видно, что до  $T \approx 900^\circ\text{C}$  увеличение температуры отжига SiO ведет к повышению концентрации зародышей кремниевой фазы, диспергированных в оксидной матрице, но начиная с  $900^\circ\text{C}$  их концентрация снижается на фоне достаточно резкого увеличения размеров формирующихся кластеров. Этот результат согласуется с данными

**Таблица 4.** Параметры кремниевых кристаллитов, найденные из рентгенодифракционных данных

$T$ , $^\circ\text{C}$	$D$ , нм	$V_p$ , $\text{нм}^3$	$m_p$ , $10^{-17} \text{ мг}$	$M_{\text{Si}}$ , $\text{мг/см}^3$	$N$ , $10^{18} \text{ см}^{-3}$	$v$ , $\text{нм}^3$	$L$ , нм	$D/L$
ini	3.6	24.4	5.7	142.7	2.5	400	9.1	0.40
800	3.3	18.8	4.4	219.4	5.0	200	7.3	0.45
900	3.5	22.4	5.2	404.7	7.7	129.9	6.3	0.56
1000	4.3	41.6	9.7	532.5	5.5	181.8	7.0	0.61
1100	7.8	248.3	57.9	602.8	1	1000	12.4	0.63
1200	13.4	1259.2	293.4	737	0.3	4000	19.7	0.68



**Рис. 10.** Изменение среднего размера кристаллитов Si по мере увеличения температуры диспропорционирования SiO согласно результатам рентгенодифракционных исследований.



**Рис. 11.** Изменение концентрации кремниевых преципитатов в зависимости от температуры отжига SiO.

работы [12], в которой было обнаружено, что увеличение времени отжига при  $T = 900^\circ\text{C}$  приводит к росту числа преципитатов без изменения их размера. Полученная зависимость показывает, что при относительно низких температурах сегрегация атомов кремния, сопровождающая процессы перестройки взаимосвязанных структурных модулей  $\text{Si}(\text{Si}_{4-y}\text{O}_y)$ ,  $y = 1-3$ , в матрице аморфной SiO обеспечивает появление многочисленных центров нуклеации, которые, однако, обладают узкими, слабо перекрывающимися полями сбора мигрирующих атомов Si. Дальнейшее повышение температуры, ускоряющее диффузионный массоперенос и делающее возможными обратные переходы атомов кремния из преципитатов в

**Таблица 5.** Результаты обработки ТЕМ-изображений

Кристаллиты	Изображение на рис. 2	Задаваемый диапазон $D_{\text{ТЕМ}}$ , нм	$D_{\text{ТЕМ}}$ , нм	$L_{\text{ТЕМ}}$ , нм
Si	e	0.5–50	3.8	5.3
Si	f	3–50	13.8	22.5
SiO <sub>2</sub>	g	0.5–50	2.4	7.5
SiO <sub>2</sub>	h	0.5–50	1.9	6.2

ростовую среду, создает более благоприятные условия для разрастания наиболее крупных преципитатов за счет растворения мелких. При этом расстояние между частицами фазовых выделений увеличивается. Важно отметить, что во всем температурном интервале отношение  $D/L$  с ростом температуры возрастает монотонно, т.е. процесс диспропорционирования SiO идет непрерывно, увеличивая степень заполнения пространства кремниевой фазой.

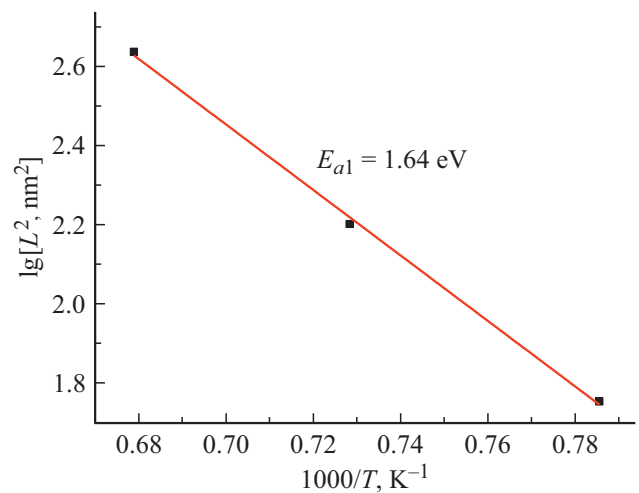
Параллельно с анализом данных рентгенодифракционных исследований изображения анализируемых образцов SiO, полученные в электронном микроскопе, были обработаны при помощи программы ImageJ [23] для заданных диапазонов размера кристаллических частиц (табл. 5). Отметим, что полученные при этом средние значения  $D_{\text{ТЕМ}}$  и  $L_{\text{ТЕМ}}$  для кремниевых преципитатов неплохо согласуются с величинами  $D$  и  $L$  (табл. 4), определенными из данных рентгеновской дифрактометрии.

#### 4.4. Энергии активации процессов диффузии атомов Si в матрице SiO<sub>x</sub> и энергии перекристаллизации выделяющихся в матрице кластеров

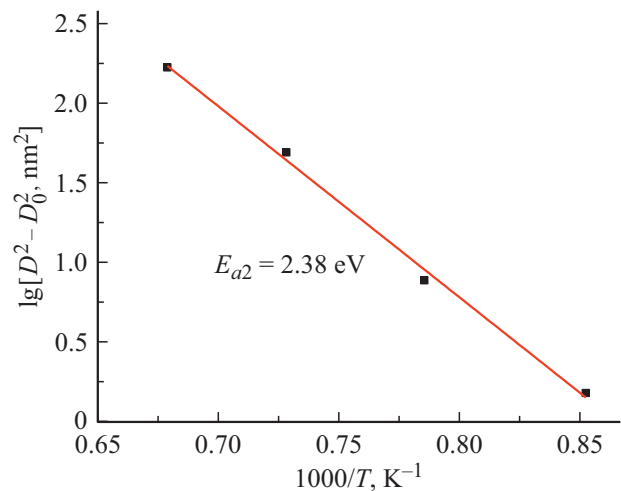
Температурная зависимость коэффициента диффузии выражается формулой Аррениуса  $D_{\text{Si}} = D_{\text{Si}0} \exp(-E_a/kT)$ . Если считать, что процесс разрастания кластеров Si определяется исключительно скоростью диффузионного массопереноса, энергию активации диффузии атомов кремния  $E_a$  в аморфной матрице субоксида можно определить либо из температурной зависимости диффузионной длины  $L_{\text{Si}} = \sqrt{D_{\text{Si}}t}$ , либо из зависимости размера кристаллитов  $D$ . Будем считать, что найденные расстояния между кристаллитами  $L$  пропорциональны  $L_{\text{Si}}$ . Тогда, из наклона зависимости  $\lg(L^2) = f(1000/T)$  для  $T \geq 1000^\circ\text{C}$  (рис. 12) следует, что  $E_{a1} = 1.64$  эВ. В то же время энергия активации  $E_{a2}$ , полученная исходя из зависимости  $\lg(D^2 - D_0^2) = f(1000/T)$ , где  $D_0$  — начальное значение диаметра кристаллита, в нашем случае определенное для  $T = 800^\circ\text{C}$  (рис. 13), оказывается намного выше,  $E_{a2} = 2.38$  эВ. Заметим, что первое значение,  $E_{a1}$ , ближе к литературным данным (1.1 эВ [11], 1.9 эВ [15]) и попадает в диапазон величин 1.3–1.8, полученных в [14].

Сравнивая полученные значения энергии активации, нужно иметь в виду, что определяемая на основании

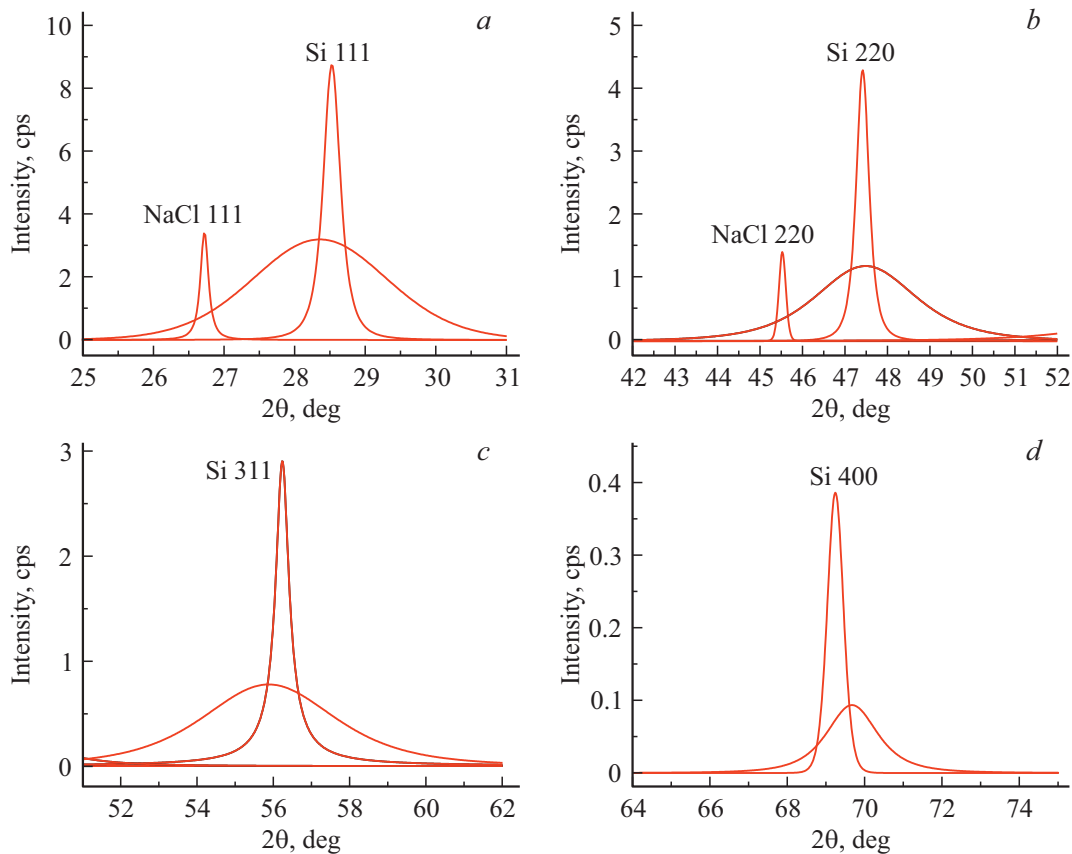
экспериментальных данных энергия активации  $E_a$  относится к процессу, лимитирующему скорость изменения анализируемого параметра. В нашем случае рассматривался диапазон условий ( $T > 900^\circ\text{C}$ ), при которых процесс нуклеации кремниевых преципитатов сменяется процессом их конкурентного разрастания. Если величина  $L$  характеризует только эффективный размер области собирания растущим кристаллитом мигрирующих атомов Si, независимо от источника их происхождения (диссоциирующая аморфная матрица или сформировавшийся ранее преципитат), то изменение средних размеров кристаллитов  $D(T)$  предполагает активацию процесса обратного перехода атомов из кристаллической фазы Si в аморфную SiO<sub>x</sub>, из которой они в конечном счете встраиваются в наибольшие по размеру



**Рис. 12.** Зависимость квадрата среднего расстояния между Si-преципитатами в матрице SiO<sub>x</sub> от обратной температуры, определяемая энергией активации диффузии Si в SiO<sub>x</sub>.



**Рис. 13.** Температурная зависимость приращения квадрата диаметра Si-частиц в матрице SiO<sub>x</sub> в результате изохронного отжига при температурах  $> 900^\circ\text{C}$ , определяемая энергией активации выхода атома Si из преципитата.



**Рис. 14.** Компоненты разложения, показывающие сдвиг широких дифракционных рефлексов от преципитатов Si в матрице SiO исходного материала относительно узких рефлексов от свободных наночастиц кремния для образца с добавкой 2.5% Si в рефлексах: 111 (a), 220 (b), 311 (c) и 400 (d).

преципитаты. Эти преципитаты должны также обладать оптимальной огранкой, обеспечивающей им наименьший уровень свободной поверхностной энергии. Тогда изменения анализируемых нами усредненных параметров отражают различные процессы: температурные изменения в пространственном распределении фазовых выделений кремния при изохронном отжиге SiO на поздних стадиях ее диспропорционирования в большей степени определяются энергией активации диффузии атомов Si в оксидной матрице, тогда как изменение размеров конкурирующих преципитатов — энергией активации перехода атомов кремния из кристаллической фазы в окружающую среду субоксида SiO<sub>x</sub>. Таким образом, полученное для энергии активации значение  $E_{a1} = 1.64$  эВ нужно соотносить с процессом диффузии атомов кремния в среде аморфного субоксида переменного состава SiO<sub>x</sub>, тогда как величину  $E_{a2} = 2.38$  эВ — с процессом выхода атомов кремния из кристаллического преципитата в среду SiO<sub>x</sub>.

#### 4.5. Анизотропная деформация Si-преципитатов

Следует обратить внимание на то, что максимум дифракционного рефлекса 111 от кластеров Si малого

размера в исходных образцах SiO сдвинут в сторону меньших углов относительно рефлекса для реперных частиц кремния большего размера ( $D \approx 40$  нм), для которых максимум располагается при  $2\theta = 28.50^\circ$  (см. рис. 7). Анализ разложения других рефлексов Si в исходном материале показывает, что для рефлексов 220 и 400 широкие пики также смещены относительно узких, но уже в сторону больших углов, хотя для рефлекса 311, как и для 111, в сторону меньших. Это прослеживается на дифрактограммах для всех образцов SiO с разным количеством добавленного кремния (см. табл. 6) и хорошо видно на рис. 14.

В табл. 6 приведены угловые положения максимумов рефлексов, полученные деконволюцией кривых дифракционного отражения, для четырех рефлексов Si от образцов с разной концентрацией добавленного свободного кремния, усредненные по трем образцам значения  $2\theta_{av}$  и сдвиг средних значений для широких рефлексов относительно узких  $\Delta 2\theta = 2\theta_{av}(w) - 2\theta_{av}(n)$ . Найденные сдвиги свидетельствуют о разнонаправленных изменениях межплоскостных расстояний в решетке кремниевых выделений, существующих в исходной SiO, относительно кристаллической решетки свободных частиц кремния: межплоскостные расстояния для плоскостей (111)

**Таблица 6.** Положения  $2\theta$  максимумов узких ( $n$ ) и широких ( $w$ ) рефлексов Si на дифрактограммах исходной SiO с добавлением свободного нанодисперсного кремния, полученные подгонкой с помощью программы Fituk

Образец →	1.25% Si	2.5% Si	3.75% Si	$2\theta_{av}$ , град	$\Delta 2\theta$ , град
Рефлекс ↓	$2\theta$ , град				
28n(111)	28.46	28.53	28.50	28.50	-0.16
28w(111)	28.31	28.36	28.35	28.34	
47n(220)	47.34	47.41	47.38	47.38	0.10
47w(220)	47.50	47.48	47.45	47.48	
56n(311)	56.20	56.24	56.20	56.21	-0.32
56w(311)	55.83	55.88	55.95	55.89	
69n(400)	69.20	69.24	69.20	69.21	0.41
69w(400)	69.57	69.67	69.60	69.62	

**Таблица 7.** Зависимости от температуры изохронного отжига межплоскостных расстояний  $d$  в решетке преципитатов Si для различных кристаллографических плоскостей

$T$ , °C	$d$ , Å (111)	$d$ , Å (220)	$d$ , Å (311)	$d$ , Å (400)
ini	3.141	1.913	1.637	1.350
800	3.153	1.912	1.639	1.352
900	3.143	1.909	1.636	1.353
1000	3.142	1.912	1.637	1.353
1100	3.134	1.915	1.636	1.356
1200	3.132	1.917	1.636	1.356
Свободный Si (40 нм)	3.128	1.917	1.635	1.356

и (311) увеличены (решетка растянута), а для плоскостей (220) и (400) они сокращены (решетка сжата). При этом мы полагаем, что угловые положения узких рефлексов от добавленного порошка кремния соответствуют положениям дифракционных линий объемного материала. Таким образом, обнаруживается анизотропия упругой деформации, возникающая в кристаллитах Si малого размера, выделяющихся в матрице SiO<sub>x</sub>.

Проследим за тем, как изменяются угловые положения дифракционных рефлексов, межплоскостные расстояния и деформация решетки по мере увеличения температуры отжига и возрастания размера кластеров Si. В табл. 7 приведены межплоскостные расстояния  $d$  для кремниевых рефлексов от  $d$ -SiO, рассчитанные по формуле Вульфа-Брэгга, а в нижней строке соответствующая величина для свободных частиц Si в нанопорешке. Видно, что по мере возрастания температуры отжига  $d$  для всех четырех рефлексов от кластеров Si в матрице SiO<sub>x</sub> сдвигаются к значениям для свободных кристаллитов большего размера. На рис. 15 показано, как изменяются угловые положения дифракционных рефлексов кремния и относительные деформации решетки

его преципитатов вдоль соответствующих кристаллографических направлений от температуры отжига. Для плоскостей (111) и (311) с ростом температуры отжига углы Брэгга  $2\theta$  увеличиваются и соответственно  $\Delta d/d$  уменьшаются, а для плоскостей (220) и (400) происходят обратные изменения. Однако во всех случаях углы приближаются к значению для свободного Si, а  $\Delta d/d$  стремятся к нулю.

Из этих данных видно, что в преципитатах малого размера, заключенных в аморфной матрице, решетка кремния оказывается растянутой вдоль диагональных направлений и сжатой в направлении базовых плоскостей. Таким образом, нельзя говорить об однородной деформации нанокристаллов кремния, выделившихся в матрице SiO<sub>x</sub>, как полагали авторы работы [14], проследив за положением лишь одного рефлекса 111. С ростом температуры отжига и соответствующего увеличения размера кристаллитов уменьшается как сама деформация, так и ее анизотропия.

Причину деформации кристаллических кластеров кремния, формирующихся в твердой изотропной аморфной среде переменного состава, можно найти в разности удельных объемов кристаллического кремния и сопряженной с ним аморфной фазы SiO<sub>x</sub>, обогащающейся двуокисью кремния по мере потери ею атомов Si. Как известно, длины простых химических связей Si-Si и Si-O значительно различаются:  $l_{Si-Si} = 0.235$  нм и  $l_{Si-O} = 0.162$  нм. Это означает, что упаковка асимметричных смешанных структурных модулей Si(Si<sub>4-y</sub>O<sub>y</sub>), взаимосвязанных в объеме SiO, в принципе более дефектная (имеющая оборванные связи) и менее плотная, чем упаковка модулей Si(Si<sub>4</sub>) в кристаллах кремния и модулей Si(O<sub>4</sub>) в кристаллических решетках SiO<sub>2</sub> и даже в структуре кварцевого стекла. В табл. 8 приведены плотности  $\rho$  и молярные объемы возможных конечных фаз, возникающих при диспропорционировании SiO, в пересчете на 1 грамм-атом вещества  $V_{at} = M/n\rho$  ( $M$  — молярная масса,  $n$  — число атомов на формульную единицу), а также относительные изменения занимаемого объема  $\Delta V_{at}(i) = \{[V_{at}(i) - V_{at}(SiO)]/V_{at}(SiO)\} \cdot 100\%$  в результате их разделения. Видно, что при кристаллизации атомы кремния занимают существенно больший объем, чем то же количество атомов Si и O в исходной аморфной SiO. Остающиеся атомы группируются в

**Таблица 8.** Молярный объем, приведенный к 1 грамм-атому вещества, и изменение объема относительно SiO

Вещество	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{at}$ , см <sup>3</sup> /г-атом	$\Delta V_{at}$ , %
SiO	2.13	10.329	—
Si	2.33	12.017	16.34
SiO <sub>2</sub> , кристаллический кварц	2.65	7.547	-26.93
SiO <sub>2</sub> , кристобалит	2.34	8.547	-17.25
SiO <sub>2</sub> , кварцевое стекло	2.21	9.050	-12.38

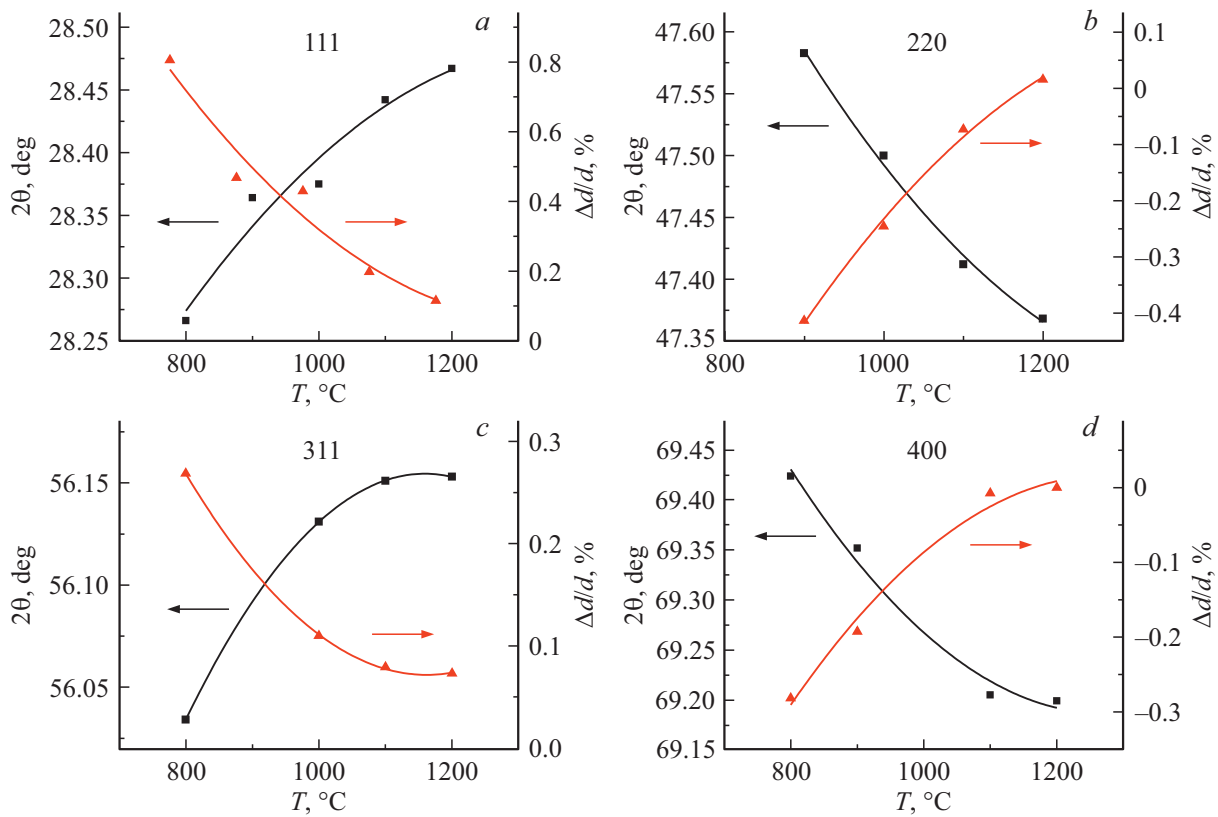


Рис. 15. Угловые положения максимумов и относительных изменений межплоскостных расстояний  $\Delta d/d$  кремниевых рефлексов 111 (a), 220 (b), 311 (c) и 400 (d) в зависимости от температуры отжига  $\text{SiO}_2$ .

модули  $\text{SiO}_4$ , стремящиеся к более плотной упаковке с повышением температуры отжига.

Следовательно, в ходе кристаллизации формирующийся кремниевый преципитат должен испытывать в направлениях роста сжимающую деформацию со стороны материнской фазы, отчасти компенсирующую ее собственным сжатием при увеличении концентрации в ней более компактных структурных модулей  $\text{SiO}_4$  и их более плотной упаковки. При этом важно, что поверхность растущего кристалла кремния, по крайней мере, частично сохраняет химические связи  $=\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  с континуумом связей в оксидной матрице. В этом случае существенное влияние на характер деформации кристалла может оказать наличие у него огранки.

Полученные TEM-изображения преципитатов кремния в матрице  $\text{SiO}_x$  действительно показывают, что кристаллиты стремятся быть ограненными плотноупакованными плоскостями (111) (см. пример на рис. 16, где нанокристалл кремния представлен в проекции вдоль оси зоны типа  $\langle 110 \rangle$ ). Эти плоскости имеют наименьшее число на единицу площади потенциально возможных связей с ростовой средой  $\text{SiO}_x$ , и соответственно диффундирующие в этой среде атомы Si достигают их с наименьшей вероятностью. В то же время пришедшие адатомы кремния, обладая максимально возможной подвижностью, стремятся зафиксироваться на смежных

с (111) поверхностях, в узлах решетки с большим числом связей. Поэтому наибольшими скоростями роста обладают направления типа  $\langle 100 \rangle$ , и они же становятся

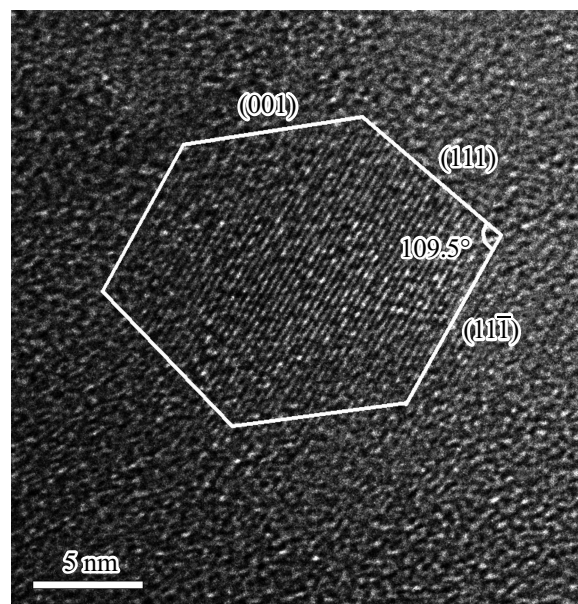


Рис. 16. Огранка преципитата Si: TEM-изображение высокого разрешения для образца d-SiO, отжигавшегося при  $T = 1225^\circ\text{C}$ .

направлениями наибольшего сжатия. Ответной реакцией на анизотропное сжатие вдоль направлений  $\langle 100 \rangle$  становится эффективное увеличение межплоскостных расстояний в направлениях  $\langle 111 \rangle$ . С увеличением размеров преципитатов вклад в их габитус плоскостей (111) с минимальной скоростью нормального роста должен возрастать. В то же время эффективное внутреннее сжатие теряющей атомы кремния среды  $\text{SiO}_x$  должно усиливаться, приводя к отрыву ее как минимум от поверхности граней (111). В результате сцепление преципитатов с ростовой средой ослабляется. Это в свою очередь снижает сопротивление развитию пластической деформации в окружающих растущие кристаллиты напряженных областях аморфной массы  $\text{SiO}_x$ , структура которой приближается в ходе обеднения кремнием к структуре кварцевого стекла. Следствием „растекания“  $\text{SiO}_x$  вдоль поверхности преципитатов становится выравнивание давления на них со стороны среды по всей поверхности раздела фаз и исчезновение анизотропной деформации. Описанные эффекты проявляются тем отчетливее, чем выше температура отжига. (Использованные температуры отжига достаточно высоки, чтобы активировать вязкое течение в объеме напряженных стекол  $\text{SiO}_2$ ).

## 5. Заключение

— В исходном аморфном материале  $\text{SiO}$  обнаружен избыточный кремний, присутствующий в форме нанокристаллов со средним диаметром 3.6 нм. Содержание первичных кремниевых преципитатов составляют  $\sim 6.7\%$  от общей массы термически не обработанного материала.

— Концентрация выделившегося кристаллического кремния в исследуемом материале монотонно возрастает с повышением температуры изохронного (1-часового) отжига и при температуре  $1200^\circ\text{C}$  достигает  $\sim 35\%$ , при этом отношение кислорода к кремнию в среде  $\text{SiO}_x$ , окружающей кремниевые преципитаты, увеличивается до  $x = 1.8$ .

— Установлены температурные диапазоны двух качественно различных этапов формирования кристаллических преципитатов кремния в среде аморфной монооксида кремния: зародышеобразования и конкурентного разрастания появившихся зародышей. Ниже  $T \approx 900^\circ\text{C}$  доминирует процесс зародышеобразования, лимитируемый скоростью диффузии атомов в аморфной матрице, а выше этой температуры — процесс переноса атомов кремния между появившимися зародышами, лимитируемый выходом его атомов из кристаллической решетки в окружающую среду  $\text{SiO}_x$ .

— На основании зависимостей от температуры отжига среднего расстояния между преципитатами кремния и их усредненного диаметра определены энергии активации процессов, контролирующих изменения этих

параметров:  $E_{a1} = 1.64$  эВ, ассоциирующаяся с процессом диффузионного переноса атомов Si в аморфном субоксиде  $\text{SiO}_x$ , и  $E_{a2} = 2.38$  эВ, относящаяся к процессу обратного перехода атомов кремния из выделившихся нанокристаллов в окружающую оксидную среду.

— Выявлено наличие анизотропной деформации кристаллической решетки кремниевых преципитатов, кристаллизующихся в твердой аморфной среде  $\text{SiO}_x$ . Изменение межплоскостных расстояний имеет различный знак в направлениях [100] (сжатие) и [111] (растяжение) и может достигать  $\sim 0.8\%$ . Повышение температуры отжига ведет к монотонному снижению деформаций решетки и практически полной их релаксации при  $1200^\circ\text{C}$ . Объяснение этого эффекта связывается с различиями удельных объемов исходной монооксида кремния и продуктов ее диспропорционирования, анизотропией скорости роста выделяющихся кристаллитов кремния, а также с возрастанием пластичности аморфной среды  $\text{SiO}_x$  с повышением температуры отжига.

— В исследованном диапазоне температур диспропорционирования  $\text{SiO}$  кристаллизация двуоксида кремния оказывается заторможенной настолько, что плотность и размер нанокристаллов  $\text{SiO}_2$ , обнаруженных в исходном материале, остаются почти неизменными. Тем не менее форма и угловое положение широких дифракционных пиков аморфной матрицы  $\text{SiO}_x$  изменяются с температурой отжига, приближаясь к значениям, присущим кристобалиту. Кроме того, в результате высокотемпературного отжига ( $1225^\circ\text{C}$ ) обнаружены дополнительные выделения тримита.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность Л.П. Мясниковой за помощь в освоении программы Fityk. Работа проводилась в рамках государственного задания по теме 0040-2019-0012. Рентгеновские и электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] L. Pavesi, D.J. Lockwood. *Silicon Photonics* (Berlin, Springer, 2004).
- [2] U. Kahler, H. Hofmeister. *Appl. Phys. A*, **74**, 13 (2002).
- [3] Z. Liu, Q. Yu, Yu. Zhao, R. He, M. Xu, Sh. Feng, Sh. Li, L. Zhou, L. Mai. *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 285 (2019).
- [4] U. Schubert, T. Weider. In: *Silicon chemistry*, ed. by P. Jutzi, U. Schubert (Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2003) chap. 18.
- [5] H. Hofmeister, U. Kahler. In: *Silicon chemistry*, ed. by P. Jutzi, U. Schubert (Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2003) chap. 19.

- [6] G.W. Brady. *J. Phys. Chem.*, **63** (7), 1119 (1959).
- [7] R.J. Temkin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **17**, 215 (1975).
- [8] H.R. Philipp. *J. Phys. Chem.*, **32**, 1935 (1971).
- [9] A. Hohl, T. Wieder, P.A. van Aken, T.E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, H. Fuess. *J. Non-Cryst. Sol.*, **320**, 255 (2003).
- [10] A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita, M. Chen. *Nature Commun.*, **7**, 11591 (2016).
- [11] M. Mamiya, H. Takeia, M. Kikuchi, C. Uyeda. *J. Cryst. Growth*, **229** (1), 457 (2001).
- [12] M. Mamiya, M. Kikuchi, H. Takei. *J. Cryst. Growth*, **23**, 1909 (2002).
- [13] *Silicon chemistry*, ed. by P. Jutzi, U. Schubert (Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
- [14] D. Comedi, O.H. Zalloum, E.A. Irving, J. Wojcik, T. Roschuk, M.J. Flynn, P. Mascher. *J. Appl. Phys.*, **99** (2), 023518 (2006).
- [15] L.A. Nesbit. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 38 (1985).
- [16] S. Gates-Rector, T. Blanton. *Powder Diffr.*, **34**, 1 (2019).
- [17] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Luttermann, M. Quirós, N.R. Serebryanaya, P. Moeck, R.T. Downs, A. Le Bail. *Nucleic Acids Res.*, **40**, D420 (2012).
- [18] C.-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J.-H. Kim, G. Jeong, H.-J. Sohn. *J. Mater. Chem.*, **20** (23), 4854 (2010).
- [19] T. Tan, P.-K. Lee, D.Y.W. Yu. *J. Electrochem. Soc.*, **166** (3), A5210 (2019).
- [20] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto. *Solid State Ion.*, **152–153**, 125 (2002).
- [21] B. Ding, H. Xuanning, C. Zhenfei, M. Yangzhoua, S. Guangshenga, Y. Weidong, W. Cuie. *Inorgan. Chem. Commun.*, **113**, 107771 (2020).
- [22] M. Wojdyr. *J. Appl. Cryst.*, **43**, 1126 (2010).
- [23] T.J. Collins. *BioTechniques*, **43**, S25 (2007)

Редактор Л.В. Шаронова

## Formation of silicon nanoclusters upon disproportionation of silicon monoxide

*D.A. Lozhkina, E.V. Astrova, R.V. Sokolov,  
D.A. Kirilenko, A.A. Levin, A.V. Parfeneva, V.P. Ulin*

Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** In this work, the processes of disproportionation of solid-phase silicon monoxide, accompanied by formation of nanocrystalline silicon precipitates in the medium of amorphous  $\text{SiO}_x$  suboxide (initial composition  $\text{SiO}_{0.9}$ ), have been studied. Based on the data of X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, the dynamics of changes in the amount, concentration and size of phase precipitates of silicon with an increase in the temperature of isochronous annealing from 800 to 1200°C is traced. It was found that with a monotonic increase in the total mass of the precipitated silicon, the number of its crystallization centers per unit volume nonmonotonically depends on temperature. The activation energy of diffusion of silicon atoms in the  $\text{SiO}_x$  matrix was determined to be  $E_{a1} = 1.64$  eV, and the activation energy of their transfer from the formed precipitates to the growth medium of  $\text{SiO}_x$  was  $E_{a2} = 2.38$  eV. Anisotropic deformation of silicon crystallites precipitated during the disproportionation of SiO has been revealed for the first time. This phenomenon is associated with the difference in the specific volumes of the separated phases and the anisotropy of the growth rate of silicon precipitates formed in a solid amorphous medium.