

06

Определение зонной структуры и проводимости нанокompозита Si@O@Al

© А.С. Рудый, А.Б. Чурилов, С.В. Курбатов, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, Е.А. Козлов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
150003 Ярославль, Россия
e-mail: rudy@uniyar.ac.ru, abchurilov@mail.ru, kurbatov-93@bk.ru

Поступило в Редакцию 16 апреля 2023 г.
В окончательной редакции 27 июля 2023 г.
Принято к публикации 31 июля 2023 г.

Методом Тауца определена оптическая ширина запрещенной зоны нанокompозита Si@O@Al, составившая 1.52 eV для аморфной фазы (*a*-Si) и 1.15 eV для нанокристаллической (*nc*-Si). Ширины запрещенных зон образующих Si@O@Al фаз *a*-Si, *a*-SiO_x и *a*-Si(Al_x) составляют 1.38, 1.89 и 0.8 eV соответственно. На основании вольт-амперных характеристик контактов Ti|Si@O@Al и Ti|*a*-Si получена оценка электронного сродства. Показано, что высота барьера Шоттки контакта Ti|Si@O@Al $\phi_B \geq 1.0$ eV, а максимально возможное значение электронного сродства Si@O@Al — $\chi = 3.3$ eV. Полученные результаты позволяют оценить энергию Ферми нанокompозита и интерпретировать ступенчатые зарядные кривые тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе Si@O@Al как результат компенсации акцепторной примеси Al в процессе литирования.

Ключевые слова: нанокompозит, аморфный кремний, твердый раствор, оптическая ширина запрещенной зоны, график Тауца, вольт-амперная характеристика, барьер Шоттки, электронное сродство, варисторный эффект.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56283.93-23

Введение

Одним из наиболее перспективных материалов для отрицательного электрода твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) является нанокompозит Si@O@Al. В структуре ТТЛИА функциональные слои Si@O@Al и Ti (токоотвод) образуют переход металл–полупроводник. Зарядно-разрядные кривые таких ТТЛИА и вольт-амперные характеристики (ВАХ) перехода Ti–Si@O@Al имеют ряд особенностей, интерпретация которых невозможна без привлечения зонной структуры Si@O@Al. Целью настоящей работы является определение параметров зонной структуры и основных механизмов переноса заряда нанокompозита Si@O@Al и образующих его фаз в объеме и в области контакта с титановым токоотводом.

История современных ТТЛИА ведет начало с середины 90-х, когда был разработан твердый электролит — фосфор-оксинитрид лития или LiPON [1]. Первые ТТЛИА имели практически ту же электрохимическую систему, что и современные аккумуляторы. Наряду с LiPON, в качестве положительного электрода в них использовался кобальтит лития LiCoO₂, а в качестве отрицательного — металлический литий или графит. Эти материалы имеют ряд недостатков, например, теоретическая удельная емкость графита сравнительно невелика и составляет всего 372 mA·h. Что касается лития, то при большой теоретической емкости 3828 mA·h/g, его практическая емкость составляет всего лишь 380–800 mA·h/g. Причина кроется в инкап-

суляции лития, т.е. образовании при зарядке вокруг кристаллитов лития пассивирующей пленки. Кроме того, аккумуляторы с металлическим литием небезопасны при эксплуатации.

Поэтому поиски альтернативы графиту и литию продолжают и сегодня и, вероятнее всего, со временем их заменит кремний. Этот материал, кристаллическая решетка которого относится к наименее плотноупакованым (коэффициент упаковки $P = (\sqrt{3}\pi/16) \cdot 100\% = 34\%$), обладает рекордной теоретической емкостью относительно обратимого внедрения лития 4200 mA·h/g. Теоретически атом кремния может присоединять до четырех атомов лития с образованием интерметаллического соединения Li₂₂Si₅. На практике этого не происходит, так как, несмотря на низкую плотность упаковки, кристаллический кремний разрушается от внутренних напряжений задолго до достижения соответствующей стехиометрии.

Для повышения стабильности электрода на основе кремния был разработан нанокompозитный материал Si@O@Al [2,3]. Здесь в соответствии со сложившейся практикой, знак *at sign* или @ используется для обозначения композитного материала. При магнетронном нанесении емкость Si@O@Al может регулироваться в пределах от 1000 до 3000 mA·h/cm², он выдерживает более 1000 циклов заряд–разряд и может храниться на воздухе в течение нескольких лет. Однако при всех достоинствах Si@O@Al, на плато зарядной кривой ТТЛИА имеется ступенька (рис. 1), называемая в англоязычной литературе „хайком“. Такая зарядная кривая довольно

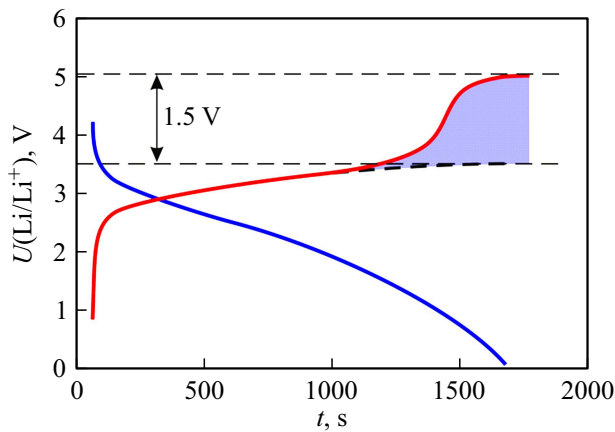


Рис. 1. Зарядно-разрядная кривая аккумуляторной ячейки со структурой $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{LiPON}|\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5|\text{Ti}$.

часто встречается у аккумуляторов с жидким электролитом. Для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) кривая с „хайком“ — явление всегда нежелательное, свидетельствующее о появлении дополнительного внутреннего сопротивления. Характерно, что ступенька проявляется полностью только в ячейках с катодом высокой емкости (например, с высшими оксидами ванадия). На зарядной кривой ячейки с кобальтитом лития присутствует только начальный участок ступеньки, так как высокого уровня литирования анода из-за малой емкости катода достичь не удается.

В работе [4] было показано, что ступенька на зарядной кривой появляется в результате смены типа проводимости $\text{Si}@O@Al$, который до литирования является полупроводником *p*-типа, а в результате компенсации акцепторной примеси Al литием становится полупроводником *n*-типа. В начале зарядки (литирования анода), когда $\text{Si}@O@Al$ — дырочный полупроводник, заряд переносится дырками, а ток через контакт $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al$ имеет рекомбинационный характер. После смены типа проводимости на электронный, заряд переносится электронами, преодолевая барьер Шоттки. В результате сопротивление перехода возрастает, а на зарядной кривой при гальваностатическом режиме заряда появляется ступенька (рис. 1).

В работе [5], где были исследованы ВАХ тестовой структуры $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$, экспериментально подтверждено, что твердый раствор *a*-Si(Al), составляющий основу нанокompозита, является дырочным полупроводником. При этом все оценки, сделанные в [4,5], строились на предположении, что зонная структура *a*-Si(Al) мало отличается от зонной структуры *a*-Si. При оценке высоты барьера Шоттки использовались следующие параметры: ширина запрещенной $E_g = 1.18 \text{ eV}$ зоны и электронное сродство $\chi = 2.38 \text{ eV}$ [6,7]. Эти данные были получены расчетным путем для кластера *a*-Si (4096 атомов в [6] и 16 атомов в [7]). Согласно этим данным и с учетом того, что уровень Ферми кремния E_{FS} находится почти на уровне E_{VS} — нижнего порога по-

движности $E_{\text{FS}} \simeq E_{\text{VS}}$, уровень Ферми *a*-Si(Al) на выше уровня Ферми Ti. В этом случае в области контакта $\text{Ti}|\text{a-Si(Al)}$ со стороны металла имеется барьер Шоттки высотой $q\phi_{\text{B}} = E_{\text{FM}} - \chi = 1.92 \text{ eV}$ и предложенная в [4] модель верна. Однако E_g и χ нанокompозита $\text{Si}@O@Al$ могут значительно отличаться от модельных параметров *a*-Si. Поэтому окончательный вывод о механизме формирования ступеньки на зарядной кривой (рис. 1) можно сделать только на основе экспериментальных значений ширины запрещенной зоны и электронного сродства $\text{Si}@O@Al$ и его основных фаз.

Ниже приведено описание изготовления тестовых структур из нанокompозита $\text{Si}@O@Al$ и его основных фаз *a*-Si, *a*- $\text{Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ и $\text{SiO}_{0.8}$, а также методик и результатов определения ширины запрещенной зоны методом Тауца (Jan Tauc) [8]. Далее приведены ВАХ, по которым рассчитаны высота барьера Шоттки кремнийсодержащих фаз и их электронное сродство. Эти результаты подтверждают механизм и уточняют параметры зависимости сопротивления $\text{Si}@O@Al$ от состояния заряда аккумулятора и могут быть использованы при конструировании ТЛИА и разработке алгоритма управления процессом заряда–разряда.

1. Изготовление экспериментальных образцов

Для измерения ширины запрещенной зоны были изготовлены экспериментальные образцы в виде пленок $\text{Si}@O@Al$ толщиной ~ 100 и $\sim 200 \text{ nm}$ (образцы SiOAl-100 и SiOAl-200 соответственно), нанесенных на подложку из плавленого кварца марки КУ1 диаметром 40 мм и толщиной 1.1 мм (рис. 2).

Пленки наносились методом ВЧ магнетронного распыления мишени состава $\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ на установке SCR-651 „Tetra“. На той же установке были изготовлены образцы пленок состава *a*-Si, *a*- $\text{Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ и *a*- $\text{SiO}_{0.8}$. Все образцы изготавливались без нагревания подложки в процессе нанесения, без смещения на подложке и при давлении 1.75 Па. При нанесении пленок *a*-Si в качестве мишени использовался чистый кремний. Пленка *a*- $\text{Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ наносилась распылением мозаичной мишени $\text{Si}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ без подачи кислорода. Технологические параметры нанесения пленок приведены в табл. 1.

Для определения элементного состава пленок одновременно с ними были изготовлены образцы–свидетели. Их элементный состав контролировался методом энергодисперсионного микроанализа на приставке EDAX к микроскопу Quanta 3D200i. Чтобы минимизировать сигнал от подложки, анализ проводился при малой энергии электронного пучка 4 кВ. Атомные соотношения элементов, нормированные на 100%, представлены в табл. 2. Толщина пленки на всех образцах определялась по толщине пленки на сколе соответствующего образца–свидетеля с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra 40 (Carl Zeiss).



Рис. 2. Пленки Si@O@Al, *a*-Si, *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) и *a*-SiO_x на подложке из плавяного кварца и СЭМ изображение скола структуры Ti|Si@O@Al|Ti на кремниевой подложке. Элементный состав пленок указан на рисунке и в табл. 2.

Таблица 1. Основные параметры магнетронного нанесения пленок

Образец	SiOAl-100	SiOAl-200	<i>a</i> -Si	<i>a</i> -Si _{0.9} (Al _{0.1})	<i>a</i> -SiO _{0.8}
Расход газа, sccm*	Ar, 200 O ₂ , 0.6	Ar, 200 O ₂ , 0.6	Ar, 200	Ar, 200	Ar, 200 O ₂ , 0.6
Время нанесения, min	2	4	4	4	4
Толщина	100 nm	200 nm	200 nm	200 nm	200 nm

Примечание. *sccm — ml/min при 0°C, 101.3 kPa.

Для исследования ВАХ нанокompозита Si@O@Al, аморфного кремния, твердого раствора *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) и оксида кремния были изготовлены тестовые структуры Ti|Si@O@Al|Ti, Ti|*a*-Si|Ti, Ti|*a*-Si_{0.9}(Al_{0.1})|Ti и Ti|SiO_{0.8}|Ti. Технология их изготовления отличалась от описанной выше лишь тем, что процесс изготовления начинался и заканчивался операцией нанесения титановых слоев. Скол тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti и толщины слоев показаны на рис. 2.

Таблица 2. Элементный анализ пленки Si@O@Al

Элемент	at. %	Δ at. %
O, K _α	24.3	0.3
Al, K _α	16.8	0.2
Si, K _α	58.9	0.5

2. Измерение спектров пропускания и отражения

Для измерения коэффициента пропускания всех пленок использовался одноканальный спектрофотометр

СФ-56 (ЛОМО) с диапазоном 200–1100 nm. Коэффициент отражения при нормальном падении света измерялся с помощью оптического микроскопа Leitz MPV-SP со встроенным монохроматором в спектральном диапазоне 400–800 nm с разрешением 1 nm. Измерение спектра пропускания $T(\lambda)$ проводилось в диапазоне

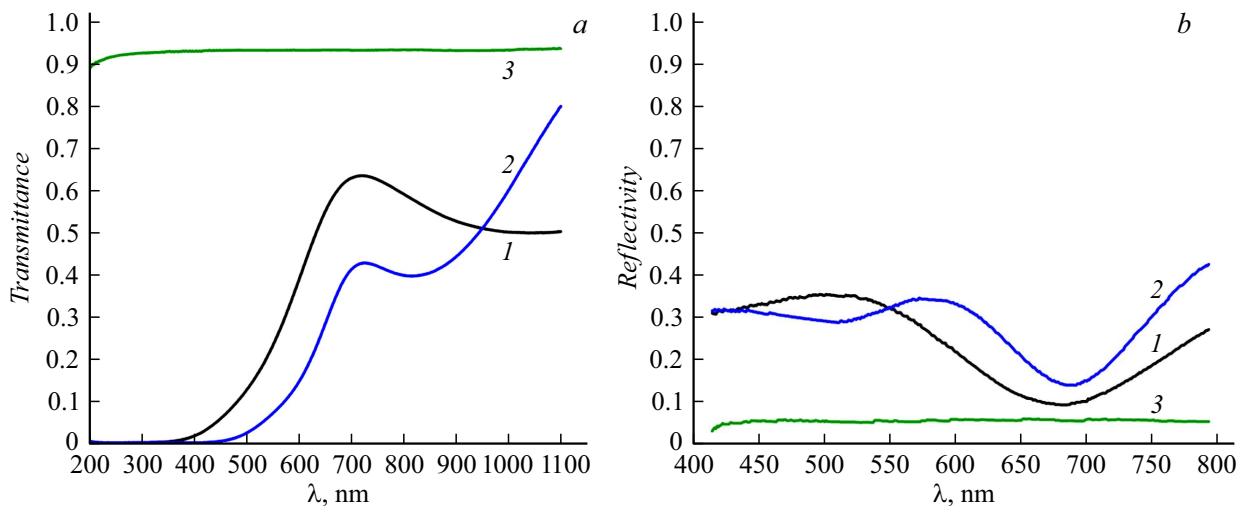


Рис. 3. Спектры пропускания (а) и отражения (b) пленок и кварцевых подложек: 1 — SiOAl-100, 2 — SiOAl-200, 3 — кварц.

200–1100 nm. Для контроля калибровки в процессе измерений характеристик образцов SiOAl-100 и SiOAl-200 регистрировались спектры кварцевой подложки. Полученные результаты приведены на рис. 3, а.

Спектры отражения образцов исследовались в диапазоне от 400 до 800 nm с шагом 1 nm. Калибровка микроскопа проводилась с использованием в качестве эталона полированной кремниевой пластины с известной зависимостью коэффициента отражения $R_{Si}(\lambda)$ [9]. Абсолютные значения коэффициента отражения $R_x(\lambda)$ рассчитывались из результатов измерений в относительных единицах R_x/R_{Si} с учетом результатов калибровки как произведение (R_x/R_{Si}) и $R_{Si}(\lambda)$ для каждой длины волны. Зависимости $R_x(\lambda)$ в диапазоне от 400–800 nm представлены на рис. 3, b. Коэффициент пропускания кварца марки KV1 лежит в пределах $T = 0.93–0.99$ для спектрального диапазона 210–1000 nm [10].

Для проверки достоверности результатов были выполнены измерения коэффициентов пропускания (кривая 3 на рис. 3, а) и отражения (кривая 3 на рис. 3, b) кварцевой пластины. Полученные значения $T \approx 0.93$ и $R \approx 0.06$ дают в сумме $T + R \approx 0.99$ — величину, близкую к единице. Таким образом, измерения на каждом из приборов дают достоверные абсолютные значения коэффициентов пропускания и отражения. Эти результаты позволяют рассчитать коэффициент поглощения пленок и определить ширину запрещенной зоны описанным ниже методом.

3. Определение ширины запрещенной зоны

Структура пленка-подложка имеет три границы: воздух–пленка, пленка–подложка и подложка–воздух с собственными коэффициентами отражения. Вследствие многократного отражения от границ и интерференции расчет оптических констант тонкой пленки усложняется.

Строгий вывод формул для расчета коэффициента поглощения можно найти в литературе [11,12]. При условии сильного поглощения в пленке и пренебрежимо малого поглощения в подложке, что чаще всего реализуется на практике, коэффициент поглощения пленки α_{film} можно рассчитать по упрощенной формуле [13]:

$$\alpha_{\text{film}} = \frac{1}{d_{\text{film}}} \ln \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - R_3)}{T_{\text{tot}}}, \quad (1)$$

где d_{film} — толщина пленки, R_1 , R_2 и R_3 — коэффициенты отражения на границе воздух–пленка, пленка–подложка и подложка–воздух соответственно и T_{tot} — коэффициент пропускания через структуру пленка–подложка. Однако отражение на границе пленка–подложка R_2 в формуле (1) чаще всего до проведения эксперимента не известно. В этом случае для расчета коэффициента поглощения используют соотношения, полученные для свободной пленки (без подложки) [14,15]. При условии $T_{\text{tot}} > 10\%$ показатель поглощения можно представить в виде

$$\alpha_{\text{film}} = \frac{1}{d_{\text{film}}} \ln \left(\frac{(1 - R_{\text{tot}})^2}{2T_{\text{tot}}} + \sqrt{\frac{(1 - R_{\text{tot}})^4}{4T_{\text{tot}}^2} + R_{\text{tot}}^2} \right), \quad (2)$$

а при условии сильного поглощения, когда $T_{\text{tot}} < 10\%$, можно пренебречь последним слагаемым:

$$\alpha_{\text{film}} = \frac{1}{d_{\text{film}}} \ln \frac{(1 - R_{\text{tot}})^2}{2T_{\text{tot}}}. \quad (3)$$

Здесь R_{tot} и T_{tot} — экспериментальные значения отражения и пропускания структуры пленка–подложка. Примеры использования формулы (2) для расчета показателя поглощения пленок TiN, CdTe, ZnSe различной толщины ($\sim 100–600$ nm) можно найти в [16,17].

Другой подход был предложен авторами [18], где показатель поглощения пленки рассчитывается по формуле

$$\alpha_{\text{film}} = \frac{d_{\text{sub}}}{d_{\text{film}}} \ln(\alpha_{\text{tot}} - \alpha_{\text{sub}}), \quad (4)$$

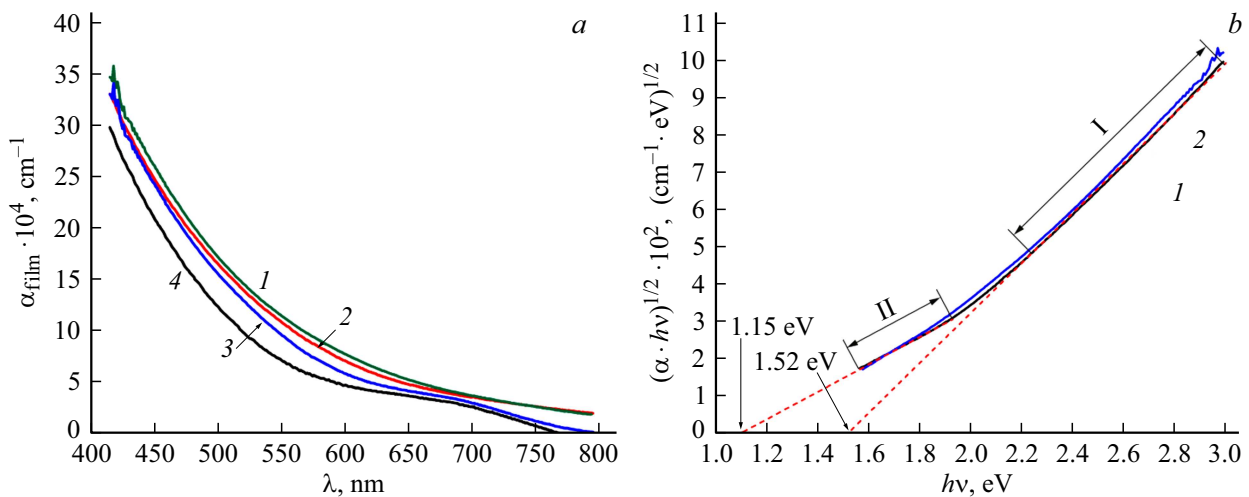


Рис. 4. *a* — коэффициенты поглощения пленок Si@O@Al, вычисленные по формулам (4)–(6): 1 — SiOAl-200, 2 — SiOAl-100 и по формулам (2), (3): 3 — SiOAl-200, 4 — SiOAl-100; *b* — графики Тауца для образцов SiOAl-200 (кривая 1) и SiOAl-100 (кривая 2) с экстраполяцией линейных участков.

a показатели поглощения подложки α_{sub} и структуры пленка–подложка α_{tot} вычисляются как

$$\alpha_{sub} \approx \frac{1}{d_{sub}} \ln \left(\frac{1 - R_{sub}}{T_{sub}} \right), \quad (5)$$

$$\alpha_{tot} \approx \frac{1}{d_{film} + d_{sub}} \ln \left(\frac{1 - R_{tot}}{T_{tot}} \right), \quad (6)$$

где R_{tot} и T_{tot} — коэффициенты отражения и пропускания системы пленка–подложка, T_{sub} — коэффициент пропускания подложки и R_{sub} — коэффициент отражения от подложки. Формулы (4)–(6) непосредственно следуют из закона Бугера–Ламберта без учета вторичных отражений и справедливы только для однопроходной схемы. При этом однопроходная схема может вносить значительную погрешность в расчет показателя поглощения и, как следствие, в оптическую ширину запрещенной зоны, особенно для пленок тоньше 100 nm [17].

На рис. 4, *a* представлены спектральные зависимости коэффициентов поглощения пленок, рассчитанные по формулам (2), (3) и (4)–(6). Расчет первым способом дает меньшие значения коэффициента поглощения (кривые 3, 4 по сравнению с зависимостями 1, 2). Далее для расчета оптической ширины запрещенной зоны использовался второй способ (формулы (4)–(6)).

Для экспериментального определения E_g в аморфных полупроводниках, в случае непрямых разрешенных переходов, используется зависимость, предложенная Тауцем [8,19]:

$$(\alpha_{film} \cdot hv)^{1/2} = B(hv - E_g), \quad (7)$$

где hv — энергия фотона, соответствующая длине волны падающего излучения, B — параметр Тауца. Иногда параметр B связывают со степенью упорядоченности в аморфных и поликристаллических материалах [20].

Для определения E_g линейный участок на зависимости $(\alpha_{film} \cdot hv)^{1/2}$ от hv экстраполируется до пересечения с осью энергии. Точка пересечения дает искомую величину E_g , так как при $\alpha = 0$ имеет место равенство $hv = E_g$. В свою очередь, тангенс угла наклона прямой равен параметру Тауца B .

На рис. 4, *b* представлены экспериментальные зависимости $f(hv) = (\alpha_{film} \cdot hv)^{1/2}$, рассчитанные по формуле (4). На зависимостях хорошо различимы две области, которые обозначены как I и II. Область I — протяженный практически линейный участок, принадлежащий отрезку $hv > 2.2$ eV, область II — короткий линейный участок $hv < 2.0$ eV. Эти участки аппроксимировались линейной зависимостью $f(hv) = a(hv) + b$, параметры которой подбирались методом наименьших квадратов. Экстраполяция линейных участков I дает следующие значения:

для образца SiOAl – 100 : $E_{g1} = 1.52 \pm 0.01$ eV

$$\text{и } B_1 = 667.7 \text{ cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2};$$

для образца SiOAl – 200 : $E_{g1} = 1.52 \pm 0.01$ eV

$$\text{и } B_2 = 679.6 \text{ cm}^{-1/2} \cdot \text{eV}^{-1/2};$$

что очень близко к литературным данным. Например, для *a*-Si $E_g = 1.55$ eV [21]. Экстраполяция линейного участка II дает значение $E_{g2} = 1.15 \pm 0.01$ eV, на основании чего участок II можно отнести к вкладу в поглощение, обусловленное нанокристаллическим кремнием. Наличие небольшой доли кремниевых нанокристаллитов в нанокompозите Si@O@Al подтверждается данными рентгенофазового анализа [22] и результатами настоящего исследования. В области $hv < E_{g2}$, согласно [23], должен находиться участок спектра, обусловленный структурными дефектами, принадлежащими межзеренной границе. Однако судя по полученным результатам,

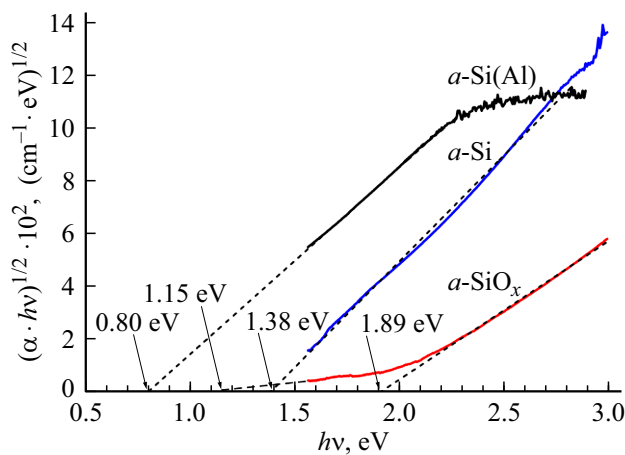


Рис. 5. Графики Тауца для пленок $a\text{-Si}$, $a\text{-SiO}_{0.8}$, $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$.

эта область находится значительно ниже значения E_{g2} и не попадает в диапазон измерений.

Для уверенной интерпретации графиков Тауца для нанокompозита $\text{Si}@O@Al$ требовалось сопоставить их с соответствующими графиками для соединений, составляющих нанокompозит. Графики зависимости $f(h\nu) = (\alpha_{\text{film}} \cdot h\nu)^{1/2}$ для пленок $a\text{-Si}$, $a\text{-SiO}_{0.8}$, $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ приведены на рис. 5. График Тауца для $a\text{-SiO}_{0.8}$ так же, как и график на рис. 4, *b*, состоит из двух линейных областей. Область с максимальной шириной запрещенной зоны $E_{g3} = 1.89 \pm 0.01$ eV, скорее всего, соответствует поглощению в SiO_2 , тогда как область с $E_{g2} = 1.15 \pm 0.04$ eV относится к $nc\text{-Si}$. На это указывает совпадение точек пересечения линейных участков графиков Тауца для $a\text{-Si}$ и $a\text{-SiO}_{0.8}$ с осью абсцисс (рис. 5). Этот результат достаточно закономерен, поскольку условия нанесения этих пленок отличаются только напуском кислорода при магнетронном нанесении $a\text{-SiO}_{0.8}$ (табл. 1). При этом формируется аморфный кремний $a\text{-SiO}_{0.8}$, состоящий из матрицы $a\text{-Si}$ с включенными в нее нанокластерами SiO_2 и $nc\text{-Si}$.

В работе [24] отмечалось, что присутствие нанокластеров кремния $a\text{-Si}:\text{H}$ в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ должно приводить к росту плотности разрешенных состояний выше потолка валентной зоны E_V , который для SiO_2 составляет ~ 6 eV. То есть рост концентрации нанокластеров $a\text{-Si}:\text{H}$ в матрице SiO_2 должен сопровождаться подъемом потолка валентной зоны и уменьшением ширины запрещенной зоны. Оптическая ширина запрещенной зоны в пленках $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ в работе [24] составляет 3.2–3.3 eV при пятидесятипроцентной концентрации кремниевых нанокластеров. В рассматриваемом случае имеет место обратная ситуация — концентрация SiO_2 в $a\text{-Si}$ составляет 10–15 mol.%, поэтому ширина запрещенной зоны $a\text{-SiO}_{0.8}$ ниже, чем композита $a\text{-SiO}_x:\text{H}$ и составляет 1.89 eV.

Экстраполяция графика Тауца для $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ дает значение $E_{g3} = 0.8 \pm 0.003$ eV, что меньше шири-

ны запрещенной зоны не только аморфного, но и кристаллического кремния. Одной из причин сужения запрещенной зоны твердого раствора $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ может быть сильное легирование и даже вырождение полупроводника. Полученные значения ширины запрещенной зоны позволяют построить зонную структуру $\text{Si}@O@Al$ и образующих его кремнийсодержащих фаз, если известно положение верхней границы зоны или электронное средство. Для определения электронного средства использовались ВАХ тестовых структур, описание и моделирование которых приведено в следующем разделе.

4. Оценка электронного средства пленок $\text{Si}@O@Al$, $a\text{-Si}$, $\text{SiO}_{0.8}$, $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$

Для определения электронного средства нанокompозита $\text{Si}@O@Al$, твердого раствора $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$, аморфного кремния $a\text{-Si}$ и оксида кремния $a\text{-SiO}_{0.8}$ использовались тестовые структуры $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$, $\text{Ti}|a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})|\text{Ti}$, $\text{Ti}|a\text{-Si}|\text{Ti}$ и $\text{Ti}|\text{SiO}_{0.8}|\text{Ti}$. Их ВАХ, полученные методом циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 5 mV/s, показаны на рис. 6.

В силу симметрии тестовых структур, их ВАХ также имеют симметричную форму, хотя сопротивления переходов металл–полупроводник и полупроводник–металл для одной полярности могут сильно различаться. Если, согласно [6,7], работа энергии Ферми титана $E_{\text{FM}} = -4.3$ eV по модулю больше энергии Ферми аморфного кремния E_{FS} , как это показано на рис. 7, *a*, то для дырочного кремния контакт $\text{Ti}|a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ будет омическим.

При смещении в прямом направлении (плюс на полупроводнике), как показано на рис. 7, *c*, сопротивление структуры $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al|\text{Ti}$ определяется только сопротивлением объема нанокompозита, а ВАХ линейна. Таким образом, ВАХ на рис. 6 относится к переходу, включенному в обратном направлении (плюс на металле), ток через который создается неосновными носителями заряда.

4.1. ВАХ $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al$

ВАХ $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al$ имеет вид экспоненты и в отличие от ВАХ других тестовых структур не содержит линейного участка. Это означает, что ток через обратносмещенный переход имеет только одну составляющую — ток через барьер Шоттки (БШ). Из этого следует, что плотность локализованных состояний в $\text{Si}@O@Al$ очень мала, так как в противном случае имел бы место линейный туннельный ток через ловушки (trap-assisted tunnelling или TAT). Этот ток является основной причиной утечек в так называемых МИМ (Metal–Insulator–Metal) структурах и затворах полевых

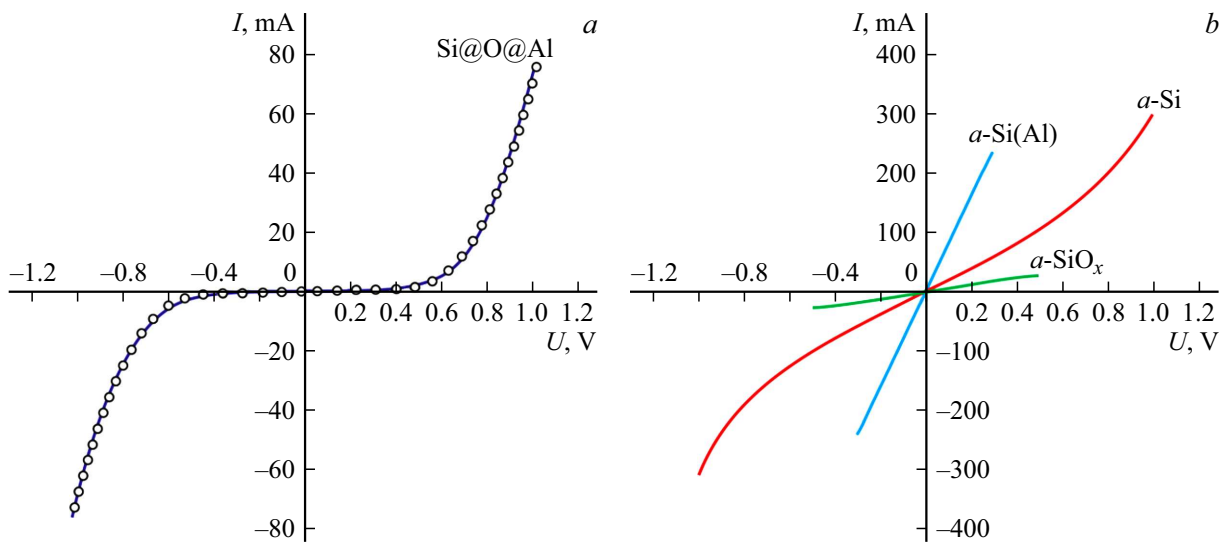


Рис. 6. *a* — ВАХ тестовой структуры Ti|Si@O@Al|Ti площадью 1 cm^2 (сплошная кривая), полученная при скорости сканирования 5 mV/s , и график зависимости (3) (белые кружки) для параметров $I_S = 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $R^* = 1.56 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$; $\alpha = 0.45$. *b* — ВАХ тестовых структур *a*-Si (200 nm), *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) (200 nm) и *a*-SiO_{0.8} (200 nm).

транзисторов. В ряде работ, посвященных моделированию ТАТ, рассматриваются переходы зона–зона (band-to-band), например, в работе [25], где приведены модельные ВАХ для структур AlGaN/GaN.

В отсутствие ТАТ плотность полного тока через переход металл–полупроводник можно представить в виде

$$I = I_S [\exp(q(U - U_V)/kT) - 1], \quad (8)$$

где $I_S = AT^2 \exp(-q\phi_B/kT)$ — плотность тока насыщения, A — термоэлектрическая постоянная (постоянная Ричардсона), $q\phi_B$ — высота БШ, U — напряжение смещения (рис. 7, *d*), U_V — падение напряжения на слое Si@O@Al [5]. Поскольку ВАХ на рис. 6 имеет нелинейный характер, естественно предположить, что это связано с нелинейностью сопротивления объема нанокompозита или варисторным эффектом. Нелинейная зависимость напряжения от тока может быть описана выражением

$$U_V = R^* I^\alpha + R_0 I, \quad (9)$$

где R^* — коэффициент размерности $\Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$, R_0 — остаточное сопротивление, α — величина, обратная коэффициенту нелинейности ВАХ

$$\beta = \frac{U}{I} \frac{dI}{dU}.$$

Остаточное сопротивление R_0 учитывает очевидный факт, что при $\alpha < 1$ и $I \rightarrow \infty$ сопротивление варистора конечно. Если пренебречь слагаемым $R_0 I$ ввиду его малости, то выражение (7) примет вид

$$I = I_S [\exp(q(U - R^* I^\alpha)/kT) - 1]. \quad (10)$$

Зависимость (9) наилучшим образом аппроксимирует экспериментальную кривую при следующих параметрах: $I_S = 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $R^* = 1.56 \Omega \cdot \text{A}^{1-\alpha}$ и $\alpha = 0.45$.

Сопротивление материала с варисторным эффектом зависит от тока как $R = R^* I^{\alpha-1} + R_0$, что создает известные трудности при сравнении с другими материалами. Для определенности можно взять значение сопротивления при токе 1 А, тогда $R \approx R^* = 1.56 \Omega$. Этому сопротивлению соответствует проводимость $\sigma = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ и параметр $\mu n = 7.2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-1} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, где μ — подвижность дырок, а n — их концентрация.

Значение тока насыщения I_S , позволяет вычислить высоту БШ

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\lambda_R AT^2}{I_S} \right) = 1.0 \text{ eV}, \quad (11)$$

где λ_R — поправочный коэффициент, зависящий от материала, который обычно имеет величину порядка 0.5. Соответствующее значение электронного сродства можно найти при помощи правила Шоттки–Мотта $\chi = A_M - q\phi_B$, которое, в свою очередь, дает $\chi = 3.3 \text{ eV}$. Этот результат отличается от данных теоретических работ [6,7], где было получено значение электронного сродства $\sim 2.3 \text{ eV}$, и ближе к общепринятому для *a*-Si:Н значению $\chi = 3.93$ [26].

Следует отметить, что в силу ряда причин (силы электрического изображения, наличие поверхностных состояний и т.д.), полученное значение высоты БШ может оказаться заниженным, а электронного сродства — завышенным. Отметим также, что в *a*-Si:Н потолок валентной зоны смещен вниз относительно *a*-Si из-за замены связи Si–Si на более сильную связь Si–Н. В твердом растворе *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) этого не происходит, поэтому увеличение электронного сродства относительно модельных значений [6,7] следует отнести на счет снижения БШ. С учетом этих замечаний полученное

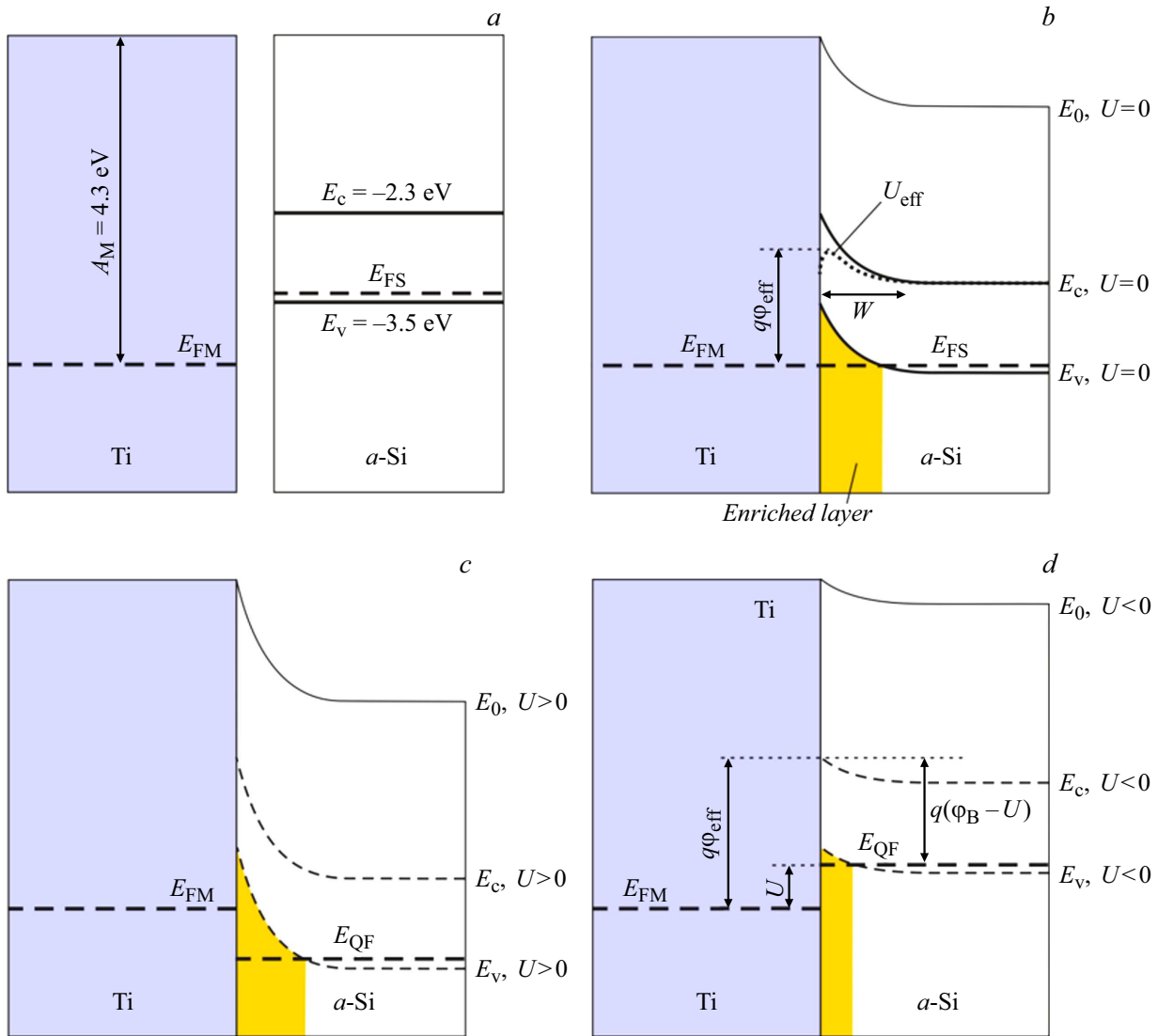


Рис. 7. Зонная структура контакта Ti| $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$: *a* — зонная структура Ti и $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$, где $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ — твердый раствор замещения с низкой плотностью локализованных состояний; *b* — зонная структура контакта Ti| $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ без смещения; *c* — зонная структура Ti| $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ при прямом смещении (плюс на $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$); *d* — при обратном смещении контакта (минус на $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$); A_M — работа выхода металла; E_{FM} — уровень Ферми металла, E_{FS} — уровень Ферми полупроводника; E_{QF} — квазиуровень Ферми $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$; E_0 — уровень вакуума; E_c — дно зоны проводимости; E_v — потолок валентной зоны; U — напряжение смещения.

значение электронного сродства Si@O@Al следует рассматривать как верхний предел, т.е. $\chi \leq 3.3$ eV.

4.2. ВАХ Ti| $a\text{-Si}$

ВАХ тестовой структуры Ti| $a\text{-Si}$ |Ti на рис. 6, *b* в отличие от ВАХ на рис. 6, *a* имеет линейный участок в диапазоне от -0.45 до $+0.45$ В. Наличие линейного участка в рассматриваемой модели объясняется эффектом ТАГ, поэтому далее ВАХ на рис. 6, *b* рассматривается как сумма двух токов $I = I_{ТАГ} + I_{ScB}$, где $I_{ТАГ}$ — линейный ток через ловушки, а I_{ScB} — ток через БШ. Линейный ток хорошо аппроксимируется зависимостью $I_{ТАГ} = CU + I_0$, где $C = 198.71$ mA · V⁻¹; $I_0 = 0.939$ mA.

Вычитание линейной зависимости из экспериментальной $I(U)$ на рис. 6, *b* дает кривую, которая имеет вид экспоненты. Для ее аппроксимации необходимо найти зависимость тока через БШ от напряжения на всей тестовой структуре $I_{ScB}(U)$. Для этого использовалась эквивалентная схема, показанная на рис. 8, *a*. Согласно схеме, сопротивление слоя $a\text{-Si}$ шириной L складывается из сопротивления слоя шириной $L-W$ и сопротивления области пространственного заряда (ОПЗ) шириной W и может быть представлено как $R_V = R_{L-W} + R_{ТАГ}$. При этом слой L однороден, а сопротивления R_{L-W} и $R_{ТАГ}$ пропорциональны $L-W$ и W соответственно. Это допущение справедливо в силу неопределенности параметра W . Достаточно простые вычисления позволя-

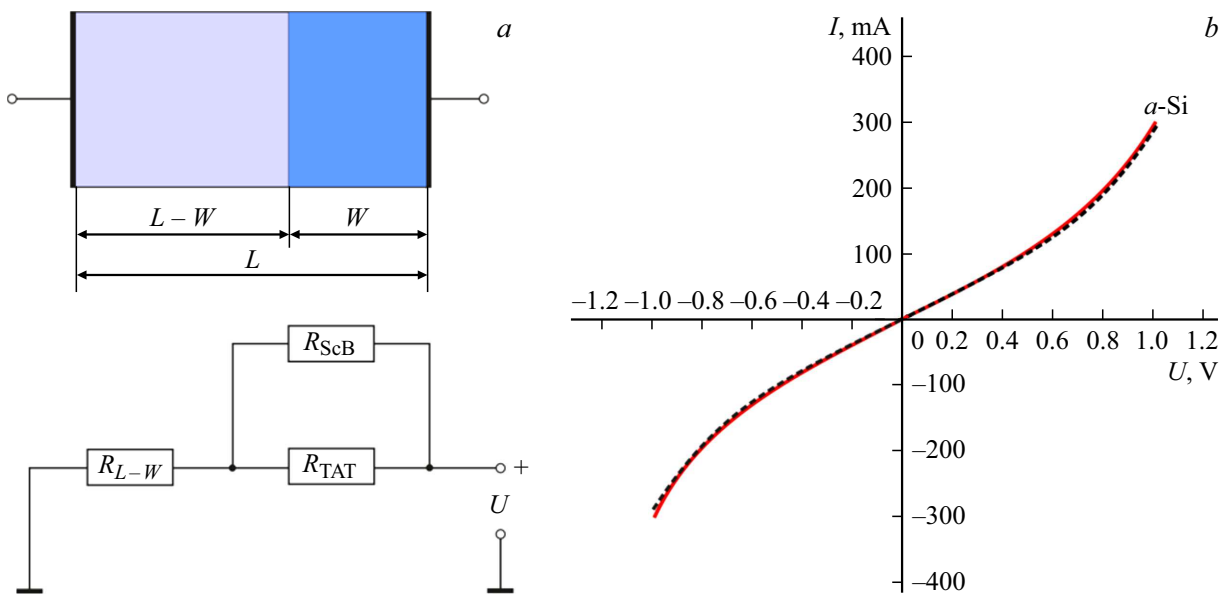


Рис. 8. *a* — эквивалентная схема тестовой структуры Ti|*a*-Si|Ti; *b* — аппроксимирующая зависимость (9) при значениях параметров $I_S = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $R_V = 5.1 \text{ } \Omega$; $L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$; $W = 0.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

ют получить следующее выражение для ВАХ тестовой структуры, где ток — независимая переменная

$$U = \phi \ln \left(1 + \frac{I_{ScB}}{I_S} \right) \left[1 + \frac{L-W}{W} \left(1 + \frac{R_V I_{ScB}}{\phi \ln \left(1 + \frac{I_{ScB}}{I_S} \right)} \frac{W}{L} \right) \right]. \tag{12}$$

Если обратить зависимость (11) и добавить к току линейную составляющую $I = I_{TAT} + I_{ScB}$, то можно получить график аппроксимирующей зависимости. Этот график показан на рис. 8, *b* пунктирной линией для значений параметров $I_S = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $R_V = 5.1 \text{ } \Omega$; $L = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$; $W = 0.95 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$. Полученное значение тока насыщения соответствует высоте БШ $\phi_B = 0.81 \text{ eV}$. Величина электронного сродства в этом случае составляет 3.5 eV , что достаточно близко к литературным данным 3.93 eV для *a*-Si:H [26]. Еще раз отметим, что электронное сродство определяется на основании правила Шоттки–Мотта $\chi = A_M - q\phi_B$, где в качестве A_M берется среднее значение работы выхода Ti, равное 4.3 eV . Отметим также, параметр W в общем случае не соответствует ширине ОПЗ. Такое соответствие возможно только если удельное сопротивление отрезков $L-W$ и W одинаково.

Возвращаясь к ВАХ Ti|Si@O@Al, необходимо отметить, что отсутствие туннельного тока через обратносмещенный переход может означать низкую плотность хвостов локализованных состояний в щели подвижности. В работе [4] отмечалось, что твердый раствор *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) в составе нанокompозита Si@O@Al может быть как раствором внедрения, так и раствором замещения. В последнем случае Al по аналогии с водородом в *a*-Si:H пассивирует оборванные связи. Переходя в *sp*³-гибридизированное состояние, Al встраивается в кристаллическую решетку кремния, частично

восстанавливая его кристаллическую структуру. Ввиду относительно небольшой концентрации атомов замещения $10^{21} - 10^{22} \text{ m}^{-3}$, структура *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) при этом остается аморфной, о чем свидетельствуют результаты рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии.

4.3. ВАХ Ti|*a*-Si_{0.9}(Al_{0.1})

При низкой плотности локализованных состояний твердого раствора *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) его ВАХ так же, как и ВАХ Ti|Si@O@Al|Ti, должна иметь вид экспоненты. Тем не менее ВАХ линейна во всем диапазоне измерений от -1 до $+1 \text{ V}$. Линейность ВАХ и уменьшение ширины запрещенной зоны с $E_{g1} = 1.52 \pm 0.01 \text{ eV}$ до $E_{g3} = 0.8 \pm 0.003 \text{ eV}$ могут быть признаками вырождения полупроводника *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}). Критическая концентрация примеси, при которой происходит слияние валентной и примесной зон, составляет для кремния $6 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$. Доля электрически активной примеси (атомы замещения) может достигать нескольких процентов от концентрации растворенного компонента. Таким образом, при концентрации алюминия $N_{Al} = 5.53 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ условие слияния зон в *a*-Si_{0.9}(Al_{0.1}) может быть выполнено.

Согласно ВАХ на рис. 6, *b*, сопротивление тестовой структуры составляет $R = 1.07 \text{ } \Omega$, что соответствует проводимости $\sigma = 1.88 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. При критическом значении концентрации атомов примеси подвижность дырок равна $1.96 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, что на пять порядков меньше холловской подвижности дырок в *a*-Si:H $\mu = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [27]. Это можно объяснить тем, что в вырожденных полупроводниках преобладает

прыжковый транспорт заряда по примесным локализованным состояниям. При критической концентрации примеси $6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ среднее межатомное расстояние Al составляет 11.9 \AA . С учетом разброса энергетических уровней примеси подвижность вполне может быть на порядок меньше дрейфовой.

Менее понятна роль атомов Al, которые находятся в междоузлиях. Их концентрация в девять раз меньше концентрации кремния, а среднее межатомное расстояние составляет 5.72 \AA . Эти атомы внедрения должны образовать примесную зону, поэтому возможно, что вид ВАХ обусловлен проводимостью именно этой зоны, т.е. электронной проводимостью. Однако это не отменяет факта вырождения $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$, на что указывает сужение щели подвижности. Тогда объяснить дырочную проводимость $\text{Si}@O@Al$ можно только уменьшением концентрации Al в фазе $a\text{-Si}(\text{Al})$ до величины, при которой атомы внедрения не образуют примесной зоны. Уменьшение концентрации электрически активной примеси одновременно приводит к снятию вырождения, на что указывает ширина запрещенной зоны $\text{Si}@O@Al$ $E_{g1} = 1.52 \pm 0.01 \text{ eV}$ и $E_{g2} = 1.15 \pm 0.01 \text{ eV}$.

4.4. ВАХ $\text{Ti}|a\text{-SiO}_{0.8}$

ВАХ тестовой структуры $\text{Ti}|a\text{-SiO}_{0.8}|\text{Ti}$, так же, как и ВАХ $\text{Ti}|a\text{-Si}|\text{Ti}$, имеет линейный участок. Очевидно, что природа омического участка ВАХ та же, что и у аморфного кремния — тунелирование через ловушки. На границах линейного участка ВАХ наблюдается тенденция к выходу на насыщение, что может быть связано с насыщением дрейфовой проводимости. К сожалению, исследовать ВАХ $\text{Ti}|a\text{-SiO}_{0.8}|\text{Ti}$ в более широком диапазоне напряжений не представлялось возможным из-за электрического пробоя.

Резюмируя полученные результаты, необходимо отметить адекватность математических моделей, аппроксимирующих ВАХ тестовых структур. Методом подгонки параметров аппроксимирующих зависимостей определена высота БШ для контакта Ti с $\text{Si}@O@Al$ и с кремнийсодержащими фазами нанокompозита. Показано, что аппроксимация ВАХ $\text{Si}@O@Al$ возможна только при учете варисторного эффекта. На основании правила Шоттки–Мотта получена оценка электронного сродства $\text{Si}@O@Al$ и $a\text{-Si}$.

5. Обсуждение результатов

Полученные значения ширины запрещенной зоны целесообразно сравнить со значениями E_g аморфного $a\text{-Si}$ и гидрогенизированного $a\text{-Si}:\text{H}$ кремния. Согласно литературным данным, ширина запрещенной зоны $a\text{-Si}$ находится в пределах $1.4\text{--}1.6 \text{ eV}$ [28,29]. Ширина запрещенной зоны $a\text{-Si}:\text{H}$ варьируется в широких пределах от $1.55\text{--}1.58$ [28] до 1.7 eV [19], т.е. при добавлении водорода E_g , как правило, увеличивается по сравнению

с $a\text{-Si}$ [24]. Уширение E_g в $a\text{-Si}:\text{H}$ объясняется сдвигом максимума валентной зоны „вниз“ в результате замещения связей Si–Si более сильной связью Si–H [19]. Полученное значение ширины запрещенной зоны $\text{Si}@O@Al$ $E_g = 1.52 \text{ eV}$ лежит в области значений, характерных как для аморфного, так и аморфного гидрогенизированного кремния, но резко отличаются от E_g твердого раствора $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ ($E_g = 0.80 \text{ eV}$).

В исследованных пленках $a\text{-Si}$ оптическая ширина запрещенной зоны составляет 1.38 eV , что практически совпадает с ее нижней границей, приведенной в [26,28]. В результате добавки $\sim 10 \text{ ат.}\% \text{ Al}$ оптическая ширина запрещенной зоны уменьшается до 0.80 eV , а аморфный кремний становится вырожденным полупроводником с металлической проводимостью. Соответственно изменяются коэффициенты отражения и поглощения света. Окисление $a\text{-Si}$ до $\text{SiO}_{0.8}$ приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до $E_g = 1.89 \text{ eV}$, что существенно меньше оптической ширины запрещенной зоны SiO_2 , составляющей 3 eV [29]. Добавка Al к $\text{SiO}_{0.8}$, как и в случае с $a\text{-Si}$, уменьшает E_g , но не столь радикально, а до величины 1.52 eV . Примечательно, что, в силу неоднородности нанокompозита, результаты измерений дают только два значения E_g , соответствующие аморфному $E_g = 1.52 \text{ eV}$ и нанокристаллическому $E_g = 1.15 \text{ eV}$ кремнию. Никаких линейных участков, соответствующих другим компонентам $\text{Si}@O@Al$, на графиках Тауца не наблюдается. Таким образом, полученные значения ширины запрещенной зоны основных фаз нанокompозита $\text{Si}@O@Al$ соответствуют литературным данным.

Как уже отмечалось, в твердом растворе $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ растворенный компонент Al может находиться как в междоузлиях, так и в узлах кристаллической решетки. Во втором случае он является легирующей примесью, повышающей дырочную проводимость аморфного кремния. Линейность ВАХ $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$, малая величина E_g , интенсивное поглощение света и высокая концентрация дырок $9.79 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ указывают на то, что $a\text{-Si}_{0.9}(\text{Al}_{0.1})$ — аморфный вырожденный полупроводник. Следовательно, $\text{Si}@O@Al$ — композитный материал с варисторным эффектом, в котором локальная концентрация Al может сильно изменяться, образуя области разной проводимости — от металлической до собственной. Области высокой проводимости являются наполнителем, тогда как области низкой проводимости, а также поры, молекулярные кластеры SiO_2 и другие диэлектрические фазы играют роль диспергатора. Как уже отмечалось, рентгеновские дифрактограммы $\text{Si}@O@Al$ содержат рефлексы $nc\text{-Si}(\text{Al})$, которые, скорее всего, образуются в результате локального упорядочивания структуры при пассивации оборванных связей sp^3 -гибридизированным Al. Частицы $a\text{-Si}(\text{Al})$ образуют перколяционный кластер, проводимость которого определяет особенности ВАХ $\text{Si}@O@Al$ [5].

Возвращаясь к цели настоящей работы — построению зонной структуры контакта $\text{Ti}|\text{Si}@O@Al$, необходимо

оценить энергию Ферми и электронное сродство нанокompозита. В качестве ширины запрещенной зоны следует взять минимально возможное значение $E_g = 0.80$ eV, а за величину электронного сродства принять его максимальное возможное значение $\chi = 3.3$ eV. Тогда с учетом $E_{FS} \simeq E_{VS}$ для энергии Ферми Si@O@Al можно записать условие $E_{FS} \geq -4.1$ eV. При работе выхода титана $A_{Ti} = 4.3$ eV в области контакта Ti|Si@O@Al образуется БШ $q\varphi = E_{FM} - \chi \geq 1$ eV. В работах [4,5], основанных на модельных расчетах [6,7], высота барьера составляла 2 eV, что не противоречит результатам настоящей работы. Таким образом, модель формирования ступеньки на зарядных кривых ТТЛИА на основе кремния, предложенная в работе [4], верна, а причиной скачка напряжения является компенсация литием донорной примеси Al.

Заключение

В результате исследования получены новые данные о зонной структуре нанокompозита Si@O@Al. Определена ширина запрещенной зоны и дана оценка электронного сродства нанокompозита и образующих его кремнийсодержащих фаз. Показано, что Si@O@Al является нанокompозитным материалом с перколяционным (варисторным) эффектом. Перколяционные кластеры образуют фазы α -Si(Al) с дырочной проводимостью, разделенные диэлектрическими фазами и порами. Зонная структура Si@O@Al в объеме нанокompозита и в области контакта с металлом определяется в основном фазой α -Si(Al). Полученные данные о зонной структуре позволяют сделать вывод, что литирование Si@O@Al в процессе заряда приводит к компенсации акцепторной примеси Al и изменению зонной структуры нанокompозита, его проводимости и характеристик перехода металл–Si@O@Al. Эти особенности Si@O@Al должны учитываться при конструировании ТТЛИА и разработке алгоритма управления процессами заряда–разряда.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием „Диагностика микро- и наноструктур“.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова № 0856-2020-0006.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] X. Yu, J. Bates, G. Jellison, F. Hart. *J. Electrochem. Soc.*, **144** (2), 524 (1997). DOI: 10.1149/1.1837443
- [2] A.A. Mironenko, I.S. Fedorov, A.S. Rudy, V.N. Andreev, D.Yu. Gryzlov, T.L. Kulova, A.M. Skundin. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **150** (10), 1753 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1
- [3] T.L. Kulova, A.A. Mironenko, A.S. Rudy, A.M. Skundin, *All Solid State Thin-Film Lithium-Ion Batteries. Materials, Technology, and Diagnostics* (CRC Press, Boca Raton, 2021), DOI: 10.1201/9780429023736
- [4] А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов. *Письма в ЖТФ*, **48** (12), 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTf.2022.12.52676.19188.
- [5] А.С. Рудый, А.Б. Чурилов, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, С.В. Курбатов, Е.А. Козлов. *Письма в ЖТФ*, **48** (17), 9 (2022). DOI: 10.21883/PJTf.2022.17.53279.19276
- [6] D.A. Drabold, U. Stephan, J. Dong, S.M. Nakhmanson. *J. Mol. Graphics Mod.*, **17** (5–6), 285 (1999). DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00036-4
- [7] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко. *Вестн. ВГУИТ*, **2**, 65 (2014). <https://cyberleninka.ru/article/n/modelirovanieelektronnoy-struktury-i-raschyot-osnovnyh-elektro-fizicheskikhparametrov-amorfnogo-kremniya>
- [8] J. Tauc, R. Grigorovic, A. Vancu. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **15** (2), 627 (1966). DOI: 10.1002/pssb.19660150224
- [9] D.E. Aspnes, A.A. Studna. *Phys. Rev. B*, **27** (2), 985 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.985
- [10] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, М.Е. Бродов, М.В. Быстров, Б.В. Виноградов, Л.И. Винокурова, Э.Б. Гельман, А.П. Геппе, И.С. Григорьев, К.Г. Гуртовой, В.С. Егоров, А.В. Елецкий, Л.К. Зарембо, В.Ю. Иванов, В.Л. Ивашинцева, В.В. Игнатев, Р.М. Имамов, А.В. Инюшкин, Н.В. Кадобнова, И.И. Карасик, К.А. Кирилин, В.А. Криворучко, В.М. Кулаков, С.Д. Лазарев, Т.М. Лифшиц, Ю.Э. Любарский, С.В. Марин, И.А. Маслов, Е.З. Мейлихов, А.И. Мигачев, С.А. Миронов, А.Л. Мусатов, Ю.П. Никитин, Л.А. Новицкий, А.И. Обухов, В.И. Ожогин, Р.В. Писарев, Ю.В. Писаревский, В.С. Птускин, А.А. Радциг, В.П. Рудаков, Б.Д. Сумм, Р.А. Сюняев, М.Н. Хлопкин, И.Н. Хлюстикова, В.М. Черепанов, А.Г. Чертов, В.Г. Шапиро, В.М. Шустряков, С.С. Якимов, В.П. Яновский. *Физические величины: Справочник*. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991)
- [11] W. Jacob, A. von Keudell, T. Schwarz-Selinger. *Braz. J. Phys.*, **30** (3), 508 (2000). DOI: 10.1590/S0103-97332000000300006
- [12] I.P. Herman. *Optical Diagnostics for Thin Film Processing* (Academic Press, NY., 1996), DOI: 10.1016/B978-0-12-342070-1.X5000-1
- [13] Ю.И. Уханов. *Оптические свойства полупроводников* (Наука, М., 1977)
- [14] Л.П. Павлов. *Методы измерения параметров полупроводниковых материалов* (Высшая школа, М., 1987)
- [15] М.Н. Солован, В.В. Брус, Э.В. Майструк, П.Д. Марьянчук. *Неорг. матер.*, **50** (1), 46 (2014). DOI: 10.7868/S0002337X14010175 [M.N. Solovan, V.V. Brus, E.V. Maistruk, P.D. Maryanchuk. *Inorg. Mater.*, **50** (1), 40 (2014). DOI: 10.1134/S0020168514010178]

- [16] Z. Ghorannevis, E. Akbarnejad, M. Ghorannevis. *J. Theor. Appl. Phys.*, **10**, 25 (2016). DOI: 10.1007/s40094-016-0219-7
- [17] M.F. Hasaneen, Z.A. Alrowaili, W.S. Mohamed. *Mater. Res. Express*, **7** (1), 016422 (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/ab6779
- [18] M. Cesaria, A.P. Caricato, M. Martino. *Appl. Phys. Lett.*, **105** (3), 031105 (2014). DOI: 10.1063/1.4890675
- [19] R.A. Street. *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991), DOI: 10.1017/CBO9780511525247
- [20] F.L. Martínez, A. Prado, I. Mártil, G. González-Díaz, B. Selle, I. Sieber. *J. Appl. Phys.*, **86** (4), 2055 (1999). DOI: 10.1063/1.371008
- [21] D.E. Carlson, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **28** (11), 671 (1976). DOI: 10.1063/1.88617
- [22] Л.А. Мазалецкий. *Исследование влияния структуры и фазового состава нанокмозитов на основе кремния на процессы внедрения и экстракции лития*. Канд. дисс. (МИФИ, Москва, 2022)
- [23] T. Searle (ed.). *Properties of Amorphous Silicon and its Alloys* (London, INSPEC, IEE, 1998)
- [24] Е.В. Паринова. *Электронно-энергетическое строение и фазовый состав аморфных нанокмозитных пленок $a\text{-SiO}_x - a\text{-Si:H}$* . Канд. дисс. (ВГУ, Воронеж, 2016)
- [25] J. Racko, J. Pecháček, M. Mikolášek, P. Benko, A. Grmanová, L. Harmatha, J. Breza. *Radioengineering*, **22** (1), 240 (2013).
- [26] C.I. Ukan, R.V. Kruzelecky, D. Racansky, S. Zukotynski, J.M. Perz. *J. Non-Cryst. Solids*, **103** (1), 131 (1988). DOI: 10.1016/0022-3093(88)90425-5
- [27] S. Dinca, G. Ganguly, Z. Lu, E.A. Schiff, V. Vlahos, C.R. Wronski, Q. Yuan. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **762**, A7.1.1 (2003). <https://core.ac.uk/reader/215686760>
- [28] R.J. Loveland, W.E. Spear, A. Al-Sharbaty. *J. Non-Cryst. Solids*, **13** (1), 55 (1974). DOI: 10.1016/0022-3093(73)90035-5
- [29] С.С. Некрашевич, В.А. Грищенко. *ФТТ*, **56** (2), 209 (2014). [S.S. Nekrashevich, V.A. Gritsenko. *Phys. of the Solid State*, **56** (2), 207 (2014). DOI: 10.1134/S106378341402022X]