07

Оптическая ширина запрещенной зоны литированного композита Si@O@Al

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

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия
E-mail: rudy@uniyar.ac.ru

Поступило в Редакцию 26 августа 2025 г.
В окончательной редакции 14 октября 2025 г.
Принято к публикации 22 октября 2025 г.

Приведены результаты измерения оптической ширины запрещенной зоны анодного композитного материала Si@O@Al:Li$_x$ ($x = 0$, 5 и 9 at.%). По результатам измерения спектров поглощения тонких пленок Si@O@Al:Li$_x$ на кварцевой подложке построены графики Тауца и определены значения оптической ширины запрещенной зоны. Полученные значения $E_{g1} = 1.52$ eV, $E_{g2} = 1.15$ eV для $x = 0$ at.%, $E_{g1} = 1.93$ eV, $E_{g2} = 1.65$ eV для $x = 5$ at.% и $E_{g1} = 1.85$ eV, $E_{g2} = 1.62$ eV для $x = 9$ at.% отнесены к переходам зона–зона и примесь–зона. Увеличение оптической ширины запрещенной зоны при увеличении $x > 0$ объясняется эффектом Бурштейна–Мосса.

Ключевые слова: анодный материал, вырожденный полупроводник, ширина запрещенной зоны, диаграмма Тауца.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.04.62323.20483

Одним из перспективных анодных материалов для тонкопленочных твердотельных литий-ионных аккумуляторов является нанокомпозит кремния состава Si@O@Al [1,2]. Пленка композита наносится магнетронным распылением и в стандартных режимах нанесения имеет удельную емкость ~ 2500 mA · h/g. Изменяя параметры распыления мишени и ее состав, можно менять удельную емкость анода в пределах от 1000 до 3000 mA · h/g. В отличие от наноструктурированного кремния [3–6] Si@O@Al обладает высокой стабильностью, составляющей более 1000 циклов заряд-разряд без существенной потери емкости. Основным компонентом Si@O@Al является твердый раствор a-Si(Al) с небольшими включениями нанокристаллического кремния nc-Si(Al), где Si — растворитель, а в скобках указан растворенный компонент (Al). Содержание фазы nc-Si(Al) мало, поэтому далее она не упоминается.

При заряде-разряде аккумулятора зонная структура a-Si(Al) претерпевает значительные изменения. Так, вырожденный дырочный полупроводник a-Si(Al) при литировании сначала превращается в компенсированный, а затем в вырожденный электронный полупроводник a-Si(Al,Li). В соответствии с этим сопротивление композитного материала Si@O@Al претерпевает существенные изменения. Это подтверждают приведенные на рис. 1 вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры Ti|Si@O@Al|Ti и двух структур Ti|Si@O@Al:Li|Ti, взятых из центра и края подложки. Разброс ВАХ структур Ti|Si@O@Al:Li|Ti обусловлен неравномерностью магнетронного нанесения. Из рисунка видно, что при литировании сопротивление пленки уменьшается, а контакт Ti|Si@O@Al:Li становится омическим. В работах [7,8] изменения ВАХ при литировании объяснялись компенсацией акцепторной примеси Al с последующим формированием фазы вырожденного полупроводника a-Si(Al,Li). Там же были приведены оценки параметров барьера Шоттки в области контакта Ti|a-Si(Al). Цель настоящей работы состоит в подтверждении предположений относительно существования двух вырожденных фаз a-Si(Al) в делитированном состоянии и a-Si(Al,Li) в литированном состоянии. Подтверждением может

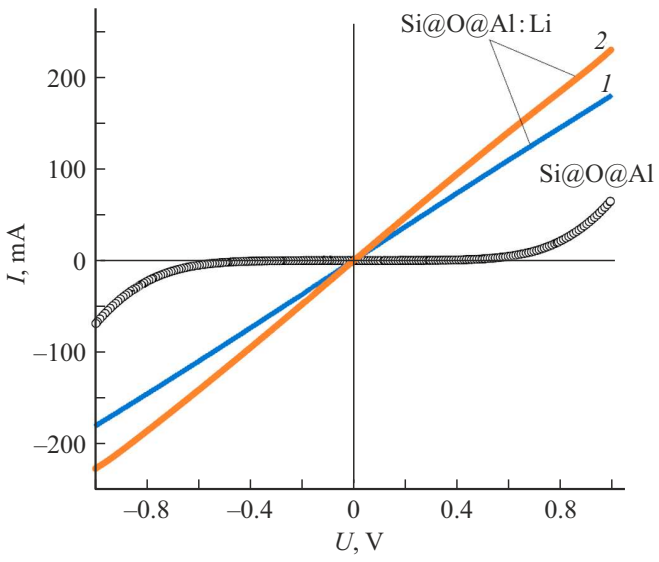

Рис. 1. ВАХ тестовых структур Ti|Si@O@Al|Ti (кружки) и Ti|Si@O@Al:Li|Ti (кривые *1* и *2*) в диапазоне от -1 до $+1$ V. Разброс характеристик литированных образцов обусловлен разным удалением от центра подложки (*1* — центр, *2* — край).

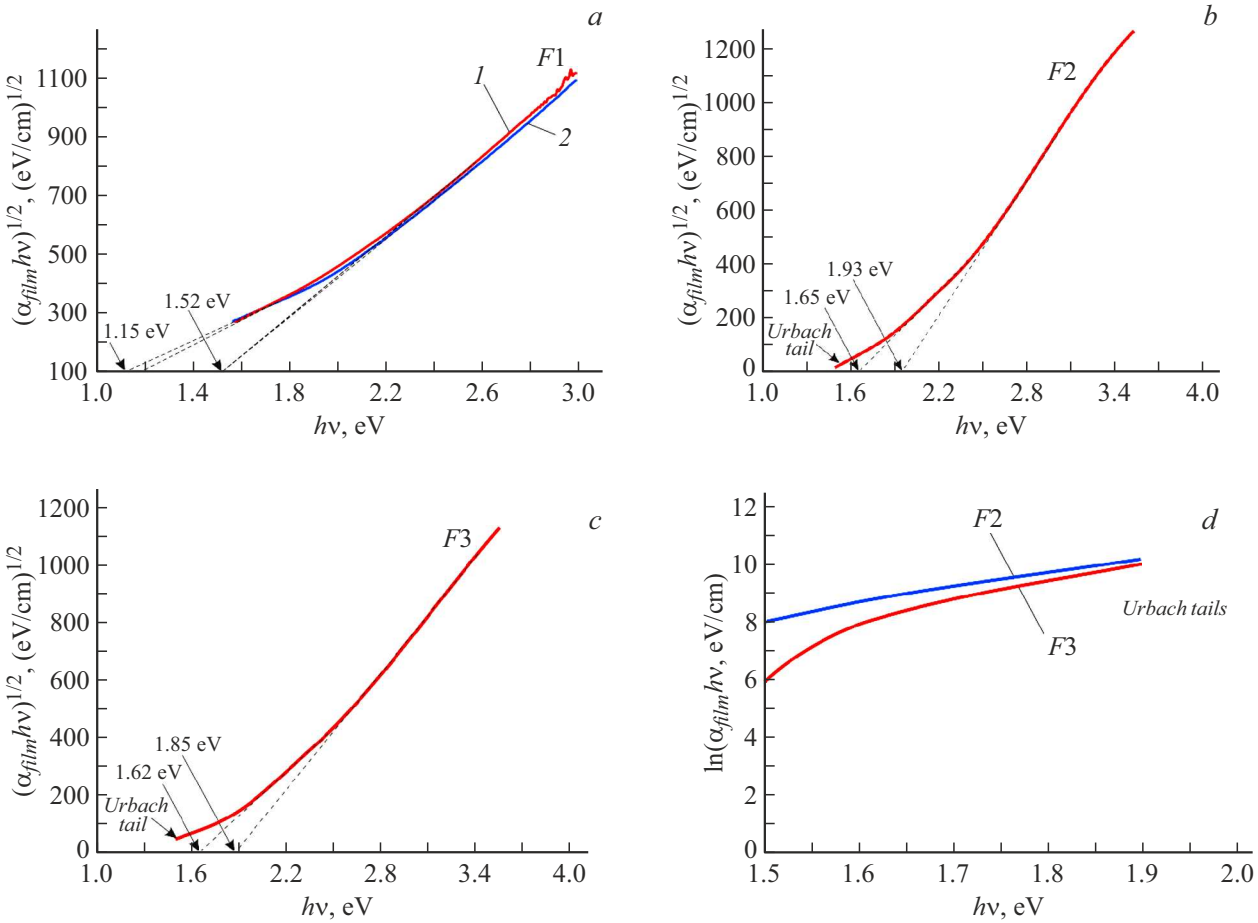

Рис. 2. Зависимости $(\alpha_{film}h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ для определения E_g методом Тауца. *a* – графики Тауца для образцов $F1$ с толщиной пленки 200 (*1*) и 100 nm (*2*) с экстраполяцией линейных участков; *b* — график Тауца для образца $F2$; *c* — для образца $F3$; *d* — хвосты Урбаха в координатах $\ln(\alpha_{film}h\nu)-h\nu$.

служить наличие электронных переходов зона–зона и примесь–зона в спектрах поглощения Si@O@Al.

Тонкие пленки Si@O@Al толщиной 100 и 200 nm и Si@O@Al:Li толщиной 100 nm были нанесены на подложки из плавленого кварца ($D = 40$ mm, толщина 1.1 mm) методом высокочастотного магнетронного распыления. Безлитиевые пленки (далее $F1$) наносились распылением мишени Si_3Al. Пленка с малым содержанием лития (далее $F2$) наносилась распылением мишени $Si_3Al_{0.64} \cdot 0.12Li_2O$, а пленка с большим содержанием лития (далее $F3$) — распылением мишени $Si_3Al_{0.28} \cdot 0.24Li_2O$. Мишени распылялись в одинаковых условиях в смеси газов Ar/O_2. Элементный состав пленок определялся методом энергодисперсионного микроанализа с помощью приставки EDAX к микроскопу Quanta 3D 200i (FEI). На основании полученных атомных соотношений элементов (за исключением лития) состав пленок $F1$ можно определить как $Si_{66}Al_{20}O_{14}$, $F2$ — как $Si_{63}Al_4O_{28}Li_5$, $F3$ — как $Si_{54}Al_3O_{34}Li_9$.

Спектры поглощения рассчитывались на основании спектров пропускания и отражения образцов, которые измерялись на одноканальном спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 350 до 1100 nm. Коэффициент поглощения пленки α_{film} рассчитывался по формуле $\alpha_{film} = 4\pi k/\lambda$, где λ — длина волны падающего света, k — коэффициент экстинкции исследуемой пленки. Для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g использовалась зависимость

$$(\alpha_{film}h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

известная как диаграмма Тауца [9]. Здесь $h\nu$ — энергия фотона, соответствующая длине волны падающего излучения, B — параметр Тауца. Параметр Тауца связан с шириной хвостов плотности локализованных состояний валентной зоны и зоны проводимости [10,11].

Зависимости $(\alpha_{film}h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ для слоев $F1$, $F2$ и $F3$ показаны на рис. 2. На зависимостях имеется два линейных участка, которые аппроксимировались линейными функциями вида

$$(\alpha_{film}h\nu)^{1/2} = Bh\nu - A. \quad (2)$$

Значения ширины запрещенной зоны E_g, рассчитанные с помощью соотношения $E_g = A/B$, показа-

Результат измерений оптической ширины запрещенной зоны

Структура	Толщина, nm	Состав	Оптическая ширина запрещенной зоны, eV	Переход
$F1$	200 100	$Si_{66}Al_{20}O_{14}$	1.19 1.52 1.15 1.52	Примесь–зона Зона–зона Примесь–зона Зона–зона
$F2$	100	$Si_{63}Al_4O_{28}Li_5$	1.65 1.93	Примесь–зона Зона–зона
$F3$	100	$Si_{54}Al_3O_{34}Li_9$	1.62 1.85	Примесь–зона Зона–зона

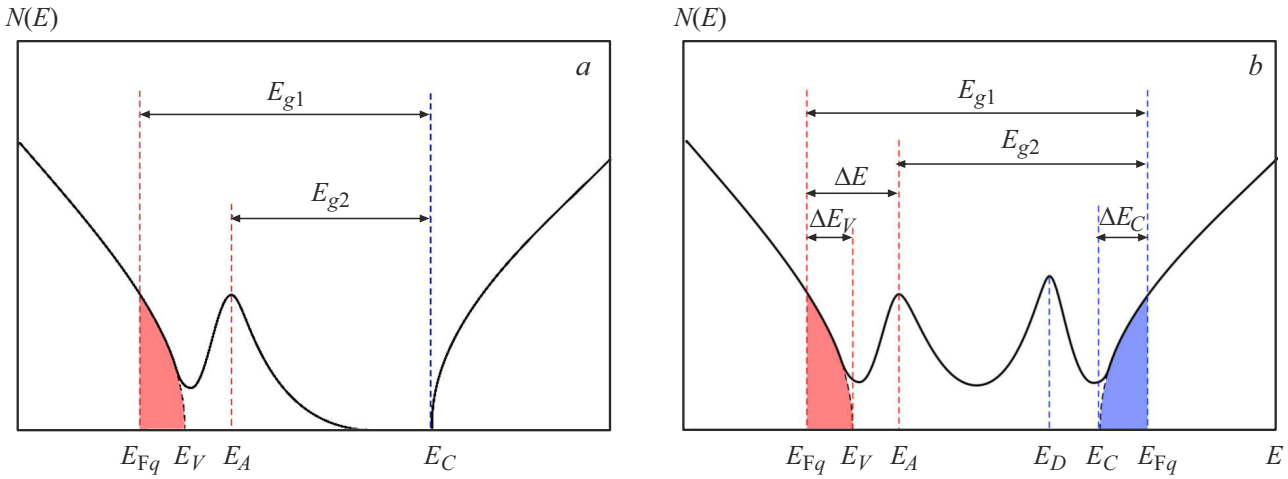

Рис. 3. Приблизительный вид плотности электронных состояний в твердых растворах a-Si(Al) и a-Si(Al,Li). a — образование примесной зоны в вырожденном a-Si(Al) (показаны переходы, соответствующие E_g на рис. 2, a). b — примесные зоны в a-Si(Al,Li) (показаны возможные переходы зона–зона и примесь–зона в неравновесной системе и увеличение оптической ширины запрещенной зоны $\Delta E_{\text{BM}} = \Delta E_V + \Delta E_C$ в силу эффекта Бурштейна–Мосса).

ны на рис. 2, a–c. В области слабого поглощения ($\alpha_{film} < 10^4\,\text{cm}^{-1}$, $h\nu < 1.87\,\text{eV}$) находится „хвост“ Урбаха, который связан с переходами электронов из хвоста плотности состояний валентной зоны в зону проводимости и из валентной зоны в хвост локализованных состояний зоны проводимости [12]. Согласно теории [12], в области хвоста Урбаха коэффициент поглощения зависит от энергии фотона как

$$\alpha_{film} \propto \frac{\exp(h\nu/E_0)}{h\nu}, \tag{3}$$

где E_0 — энергия Урбаха. На рис. 2, d приведены зависимости $\ln(\alpha_{film}h\nu)$ от $h\nu$ для образцов $F2$ и $F3$. Эти зависимости являются линейными (зависимость $F3$ линейна на отрезке 1.6–1.87 eV), что согласуется с формулой (3). Результаты измерений оптической ширины запрещенной зоны приведены в таблице.

Согласно существующим представлениям об энергетической структуре вырожденного полупроводника [13], при концентрации примеси $n_{imp} > r_{\text{B}}^{-3}$, где r_{B} — боровский радиус примеси в полупроводнике, происходит объединение собственной и примесной зон. Тогда функция плотности состояний фазы a-Si(Al), которая составляет основу Si@O@Al, должна иметь вид, схематически показанный на рис. 3, a. При последующем литировании a-Si(Al) происходит компенсация акцепторной примеси с последующим объединением донорной примесной зоны с зоной проводимости кремния. Соответствующие функции плотности состояний схематически показаны на рис. 3, b.

В таком полупроводнике возможны два вида переходов: зона–зона и примесь–зона. Эти переходы дают два значения оптической ширины запрещенной зоны E_{g1} (переход зона–зона) и E_{g2} (переход примесь–зона). Поскольку фаза a-Si(Al,Li) представляет собой

полупроводник, сильно легированный акцепторной и донорной примесями, эффект Бурштейна–Мосса [14] может быть связан со сдвигом уровня Ферми как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Тогда можно ввести два квазиуровня Ферми $E_{\mathrm{F}q}$ — для валентной зоны и зоны проводимости, как это показано на рис. 3, *b*. Если система близка к равновесию, то все состояния в валентной зоне заполнены и $\Delta E_V = 0$.

Таким образом, спектры поглощения структур $F1$, $F2$ и $F3$ с разным содержанием лития позволяют получить более детальную картину изменения зонной структуры в отдельных фазах Si@O@Al в процессе литирования, а именно при переходе a-Si(Al)$\rightarrow$ a-Si(Al,Li). Построения Тауца указывают на существование двух переходов: зона–зона и примесь–зона в фазе a-Si(Al,Li). Это означает, что образуются две примесные зоны: акцепторная и донорная. Большая величина сдвига Бурштейна–Мосса указывает на сильное вырождение a-Si(Al,Li).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова FENZ-2024-0005.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] T.L. Kulova, A.A. Mironenko, A.M. Skundin, A.S. Rudy, V.V Naumov, D.E. Pukhov, Int. J. Electrochem. Sci., **11** (2), 1370 (2016). DOI: 10.1016/S1452-3981(23)15928-1

[2] A.A. Mironenko, I.S. Fedorov, A.S. Rudy, V.N. Andreev, D.Y. Gryzlov, T.L. Kulova, A.M. Skundin, Monatsh. Chem., **150** (10), 1753 (2019). DOI: 10.1007/s00706-019-02497-1

[3] A.P. Nugroho, N.H. Hawari, B. Prakoso, A.D. Refino, N. Yulianto, F. Iskandar, E. Kartini, E. Peiner, H.S. Wasisto, A. Sumboja, Nanomaterials, **11** (11), 3137 (2021). DOI: 10.3390/nano11113137

[4] A.D. Refino, N. Yulianto, I. Syamsu, A.P. Nugroho, N.H. Hawari, A. Syring, E. Kartini, F. Iskandar, T. Voss, A. Sumboja, E. Peiner, H.S. Wasisto, Sci. Rep., **11** (1), 19779 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-99173-4

[5] H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, Adv. Mater., **21** (45), 4593 (2009). DOI: 10.1002/adma.200901710

[6] H. Li, H. Li, Y. Lai, Z. Yang, Q. Yang, Y. Liu, Z. Zheng, Y. Liu, Y. Sun, B. Zhong, Z. Wu, X. Guo, Adv. Energy Mater., **12** (7), 2102181 (2022). DOI: 10.1002/aenm.202102181

[7] 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 [A.S. Rudy, A.B. Churilov, A.A. Mironrenko, V.V. Naumov, S.V. Kurbatov, E.A. Kozlov, Tech. Phys. Lett., **48** (9), 7 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.09.55072.19276].

[8] А.С. Рудый, А.А. Мироненко, В.В. Наумов, А.Б. Чурилов, С.В. Курбатов, Ю.С. Егорова, Е.А. Козлов, ЖТФ, **93** (9), 1329 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56220.120-23 [A.S. Rudy, A.A. Mironenko, V.V. Naumov, A.B. Churilov, S.V. Kurbatov, Yu.S. Egorova, E.A. Kozlov, Tech. Phys., **68** (9), 1235 (2023). DOI: 10.61011/TP.2023.09.57363.120-23].

[9] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Phys. Status Solidi B, **15** (2), 627 (1966). DOI: 10.1002/pssb.19660150224

[10] F.L. Martínez, M. Toledano-Luque, J.J. Gandía, J. Cárabe, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, I. Mártil, J. Phys. D, **40** (17), 5256 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/17/037

[11] 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

[12] *Amorphous and liquid semiconductors*, ed. by J. Tauc (Springer, 2012).

[13] П.К. Кашкаров, В.Ю. Тимошенко, *Оптика твердого тела и систем пониженной размерности* (Физический факультет МГУ, М., 2009).

[14] T. Moss, Proc. Phys. Soc. B, **67** (10), 775 (1954). DOI: 10.1088/0370-1301/67/10/306