

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 наноккомпозит 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 α -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 α -Si(Al) претерпевает значительные изменения. Так, вырожденный дырочный полупроводник α -Si(Al) при литировании сначала превращается в компенсированный, а затем в вырожденный электронный полупроводник α -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 рабо-

тах [7,8] изменения ВАХ при литировании объяснялись компенсацией акцепторной примеси Al с последующим формированием фазы вырожденного полупроводника α -Si(Al,Li). Там же были приведены оценки параметров барьера Шоттки в области контакта Ti| α -Si(Al). Цель настоящей работы состоит в подтверждении предположений относительно существования двух вырожденных фаз α -Si(Al) в делитированном состоянии и α -Si(Al,Li) в литированном состоянии. Подтверждением может

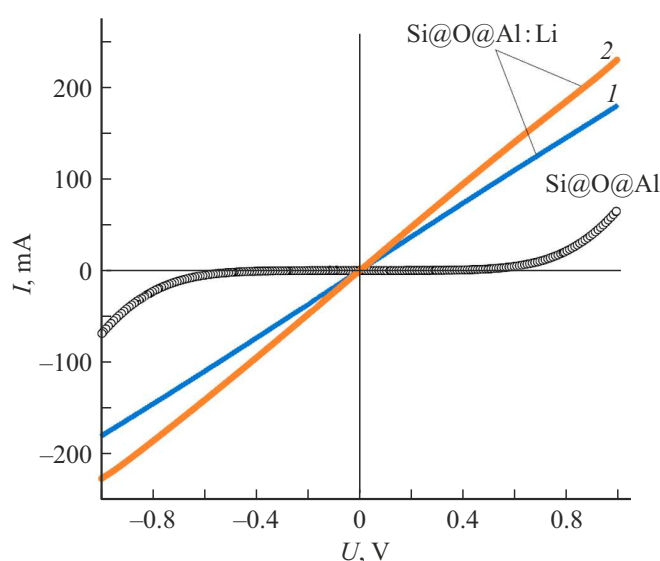


Рис. 1. ВАХ тестовых структур Ti|Si@O@Al|Ti (кружки) и Ti|Si@O@Al:Li|Ti (кривые 1 и 2) в диапазоне от -1 до $+1$ В. Разброс характеристик литированных образцов обусловлен разным удалением от центра подложки (1 — центр, 2 — край).

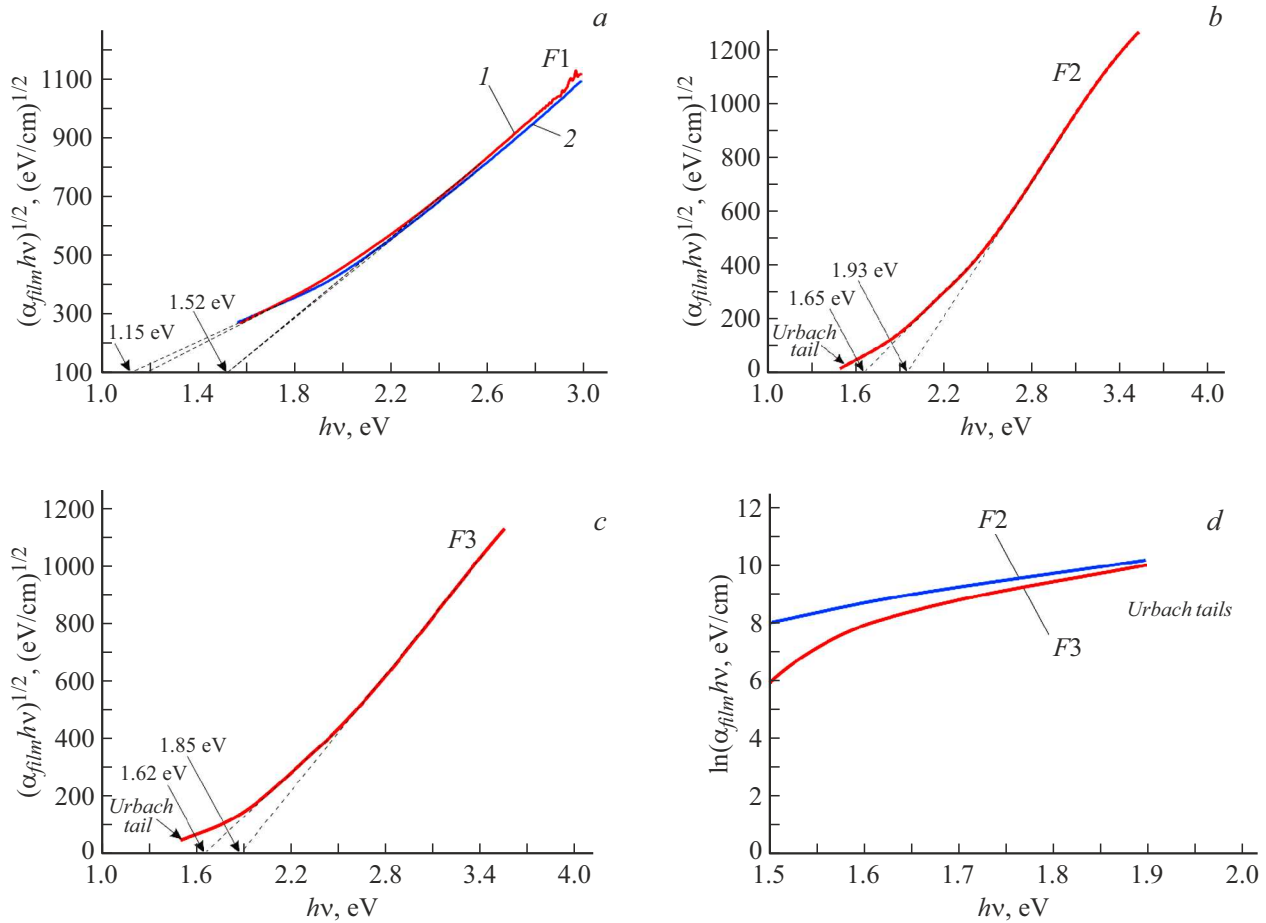


Рис. 2. Зависимости $(\alpha_{film} h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ для определения E_g методом Тауца. *a* — графики Тауца для образцов *F1* с толщиной пленки 200 (1) и 100 nm (2) с экстраполяцией линейных участков; *b* — график Тауца для образца *F2*; *c* — для образца *F3*; *d* — хвосты Урбаха в координатах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

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 $\text{Si}_3\text{Al}_{0.64} \cdot 0.12\text{Li}_2\text{O}$, а пленка с большим содержанием лития (далее *F3*) — распылением мишени $\text{Si}_3\text{Al}_{0.28} \cdot 0.24\text{Li}_2\text{O}$. 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 $\text{Si}_{66}\text{Al}_{20}\text{O}_{14}$, *F2* — как $\text{Si}_{63}\text{Al}_4\text{O}_{28}\text{Li}_5$, *F3* — как $\text{Si}_{54}\text{Al}_3\text{O}_{34}\text{Li}_9$.

Спектры поглощения рассчитывались на основании спектров пропускания и отражения образцов, которые

измерялись на одноканальном спектрофотометре СФ-56 (ЛЮМО, 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 $E_g = A/B$, показаны

Результат измерений оптической ширины запрещенной зоны

Структура	Толщина, nm	Состав	Оптическая ширина запрещенной зоны, eV	Переход
F1	200	Si ₆₆ Al ₂₀ O ₁₄	1.19	Примесь—зона
			1.52	Зона—зона
			1.15	Примесь—зона
			1.52	Зона—зона
F2	100	Si ₆₃ Al ₄ O ₂₈ Li ₅	1.65	Примесь—зона
			1.93	Зона—зона
F3	100	Si ₅₄ Al ₃ O ₃₄ Li ₉	1.62	Примесь—зона
			1.85	Зона—зона

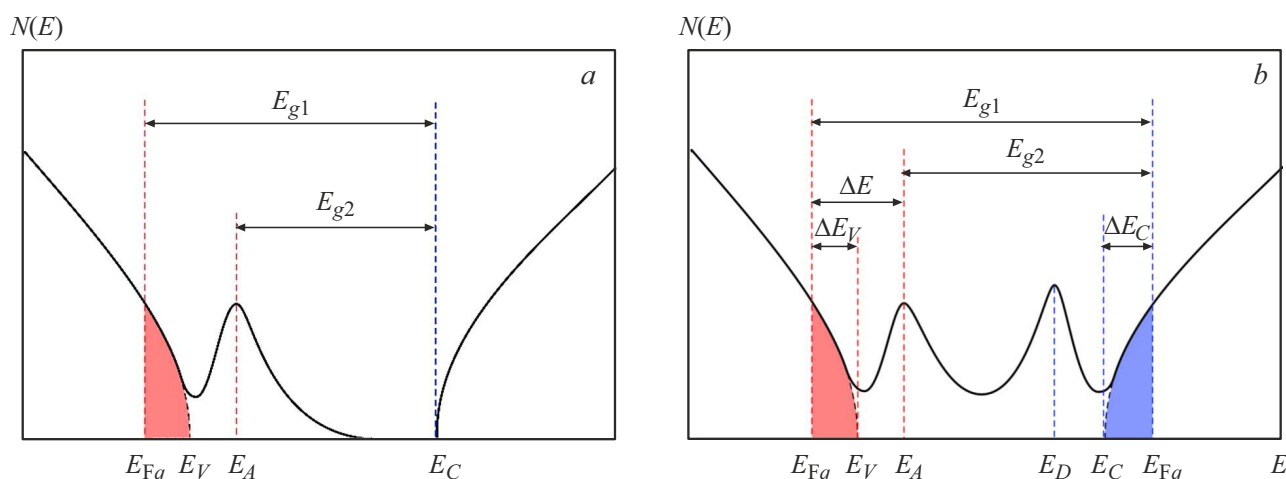


Рис. 3. Приблизительный вид плотности электронных состояний в твердых растворах $a\text{-Si(Al)}$ и $a\text{-Si(Al,Li)}$. a — образование примесной зоны в вырожденном $a\text{-Si(Al)}$ (показаны переходы, соответствующие E_g на рис. 2, a). b — примесные зоны в $a\text{-Si(Al,Li)}$ (показаны возможные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

ны на рис. 2, a – c . В области слабого поглощения ($\alpha_{\text{film}} < 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $h\nu < 1.87 \text{ eV}$) 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

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

где E_0 — энергия Урбаха. На рис. 2, d приведены зависимости $\ln(\alpha_{\text{film}} h\nu)$ 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 $n_{\text{imp}} > r_{\text{В}}^{-3}$, где $r_{\text{В}}$ — боровский радиус примеси в полупроводнике, происходит объединение собственной и примесной зон. Тогда функция плотности состояний фазы $a\text{-Si(Al)}$, которая составляет основу Si@O@Al, должна иметь вид, схематически показанный на рис. 3, a . При последующем литировании $a\text{-Si(Al)}$ 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 $a\text{-Si(Al,Li)}$ 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_{Fq} — для валентной зоны и зоны проводимости, как это показано на рис. 3, б. 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 $\text{Si}@O@Al$ в процессе литирования, а именно при переходе $a\text{-Si}(Al) \rightarrow a\text{-Si}(Al, Li)$. Построения Тауца указывают на существование двух переходов: зона–зона и примесь–зона в фазе $a\text{-Si}(Al, Li)$. Это означает, что образуются две примесные зоны: акцепторная и донорная. Большая величина сдвига Бурштейна–Мосса указывает на сильное вырождение $a\text{-Si}(Al, Li)$.

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. Mironenko, V.V. Naumov, S.V. Kurbatov, E.A. Kozlov, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (9), 7 (2022). DOI: 10.21883/TP.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