

## 06 Зависимость фазового состава электродного материала Si@O@Al от концентрации кислорода

© А.С. Рудый, С.В. Курбатов, В.В. Наумов, М.Е. Лебедев, А.А. Мироненко, Е.А. Козлов, Е.И. Сидорова

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

Поступило в Редакцию 11 марта 2026 г.  
В окончательной редакции 10 мая 2026 г.  
Принято к публикации 20 мая 2026 г.

Удельная емкость и стабильность анодного материала Si@O@Al для твердотельных литий-ионных аккумуляторов определяются его фазовым составом. Приведены результаты исследования зависимости фазового состава от концентрации кислорода. Методом рамановской спектроскопии показано, что при концентрации кислорода менее 13.6 at.% Si@O@Al является двухфазной системой, состоящей из легированного нанокристаллического кремния *nc*-Si(Al) (50–70 vol.%) и легированного оксигенизированного аморфного кремния *a*-Si(Al):O. При концентрации кислорода  $\geq 13.6$  at.% доля *nc*-Si(Al) резко падает до 14 vol.%, а вольт-амперные характеристики контакта токоотвод–Si@O@Al становятся нелинейными. Такое изменение соотношения фаз аналогично переходу нанокристаллический–протокристаллический кремний, что объясняет изменение вольт-амперных характеристик контакта при переходе.

**Ключевые слова:** аморфный кремний, наноккомпозит, спектроскопия комбинационного рассеяния, протокристаллический кремний.

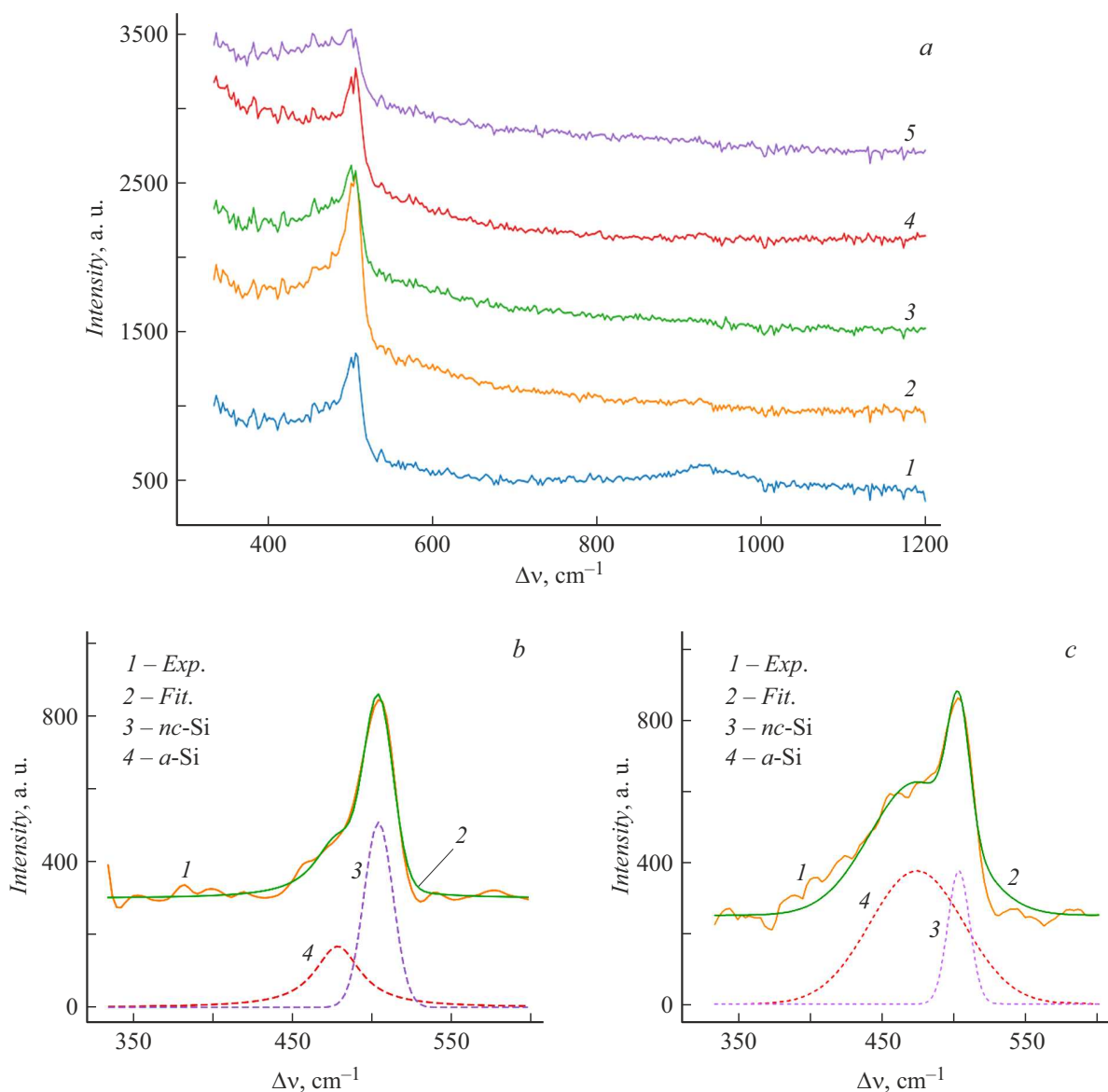
DOI: 10.61011/PJTF.2026.16.63429.20676

Кристаллический и аморфный кремний широко используются в микроэлектронике и солнечной энергетике. Относительно новой областью применения этих материалов в последнее время стали твердотельные тонкопленочные литий-ионные аккумуляторы (ТТЛИА), в которых кремний используется в качестве анодного материала. Высокая практическая емкость кремния (до 3000 mA · h/g) позволяет изготавливать ТТЛИА с толщиной анода не более 1  $\mu\text{m}$ . Основной недостаток кремния — его низкая стабильность — связан с увеличением удельного объема при литировании. Для полного литированного кремния расчеты предсказывают увеличение объема фазы *c*-Si на 334 %, а *a*-Si — на 296 % [1]. При комнатной температуре единственным низкотемпературным силицидом является гетерофазная система *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>/*a*-Li<sub>4.33</sub>Si. В работе [2], где исследовались свободные кристаллические кремниевые нанопроволоки, сообщается, что образование гетерофазной структуры *c*-Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>/*a*-Li<sub>x</sub>Si сопровождается увеличением объема на 300 %. Столь существенное увеличение удельного объема приводит к разрушению анода и его отслоению от токоотвода.

Для стабилизации тонкопленочных кремниевых анодов было предложено множество технических решений [3–7], которые в основном сводятся к аморфизации, наноструктурированию или использованию наноккомпозитов кремния. Более простым и эффективным способом стабилизации кремниевого анода представляются легирование и аморфизация кремния за счет его частичного окисления [6,8]. Результатом реализации такого подхода стал материал состава Si ~ 60–65 at.%, Al ~ 20 at.% и O ~ 15–20 at.%. Первоначально этот материал рассмат-

ривался как наноккомпозит и соответственно обозначался как Si@O@Al. Однако последние эксперименты показали, что Si@O@Al не является наноккомпозитом в том смысле, что не содержит каких-либо фаз, кроме легированного нанокристаллического кремния *nc*-Si(Al) и легированного аморфного оксигенизированного кремния *a*-Si(Al):O [9]. Здесь символ Si(Al) означает твердый раствор, где Al — растворенный компонент, Si — растворитель.

Тонкопленочный анод Si@O@Al наносится методом вакуумного магнетронного распыления мишени состава Si<sub>3</sub>Al в потоке кислорода и имеет толщину порядка 1  $\mu\text{m}$ . Управляя потоком кислорода, можно регулировать содержание в пленке силоксановых цепочек, которые образуют прочные связи (~ 3.2 eV с учетом экранирования) и не участвуют в образовании интерметаллидов Li<sub>x</sub>Si. Удельная емкость таких пленок может варьироваться в пределах от 1000 до 3000 mA · h/g. Хотя номинальное напряжение ТТЛИА системы Si@O@Al|LiPON|LiCoO<sub>2</sub> существенно ниже, чем у аккумуляторов Li|LiPON|LiCoO<sub>2</sub> (3.1–3.2 V против 4.0 V), они имеют удельные емкостные характеристики, сопоставимые с аналогичными характеристиками промышленных ТТЛИА. Например, пленки состава Si ~ 60 at.%, Al ~ 20 at.% и O ~ 20 at.% с толщиной 1  $\mu\text{m}$  имеют удельную емкость ~ 50  $\mu\text{A} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$  при плотности тока 25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  и выдерживают более 1000 циклов заряд-разряд при снижении удельной емкости ~ 0.04 % за цикл. Циклируемость пленок с концентрацией кислорода *c*<sub>O</sub> менее 14 at.% заметно ниже, а снижение емкости составляет ~ 0.1 % за цикл. Очевидно, что емкость и стабильность пленок Si@O@Al зависят от содержания аморфной фазы крем-



**Рис. 1.** *a* — исходные спектры комбинационного рассеяния образцов Si@O@Al с содержанием кислорода 4.0 (1), 5.8 (2), 6.7 (3), 9.9 (4), 13.6 at.% (5); *b* — разложение спектра КРС образца № 1 (содержание кислорода 4.0 at.%); *c* — разложение спектра КРС образца № 5 (содержание кислорода 13.6 at.%).

ния, которая определяется концентрацией кислорода. Далее приведено описание результатов эксперимента по определению зависимости фазового состава Si@O@Al от содержания кислорода.

Для исследования фазового состава пленок Si@O@Al были изготовлены тестовые структуры размером  $20 \times 20$  mm на кремниевых пластинах, покрытых слоем оксида кремния. Нанесение пленок Si@O@Al осуществлялось на установке магнетронного распыления „Tetra-651“ (Alcatel) в потоке аргона и кислорода. Всего было изготовлено пять пластин с содержанием кислорода в слое Si@O@Al от 4.0 до 13.6 at.%. Для определения фазового состава Si@O@Al использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния. Измерения проводились с помощью спектрометра EnSpectr R532

(ООО „Спектр-М“, Россия), оснащенного полупроводниковым лазером мощностью 20 mW с длиной волны 532 nm. Спектры образцов измерялись при экспозиции 3.0 s, а количество измерений в точке составляло 30.

Исходные спектры комбинационного рассеяния света (КРС) представлены на рис. 1, *a*. Наибольший интерес в спектрах КРС пленок Si@O@Al представляют пики в районе  $330\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . В данной области, согласно литературным данным [10–12], находятся характерные для кремния линии:  $380\text{ cm}^{-1}$  (*a*-Si, LO),  $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$  (*a*-Si, TO),  $500\text{--}510\text{ cm}^{-1}$  (*nc*-Si, TO) и  $520\text{ cm}^{-1}$  (*c*-Si, TO), соответствующие фононам аморфной, нанокристаллической и кристаллической фаз. Отдельные пики были разрешены методом подгонки функций Лоренца (*nc*-Si) и Гаусса (*a*-Si) к экспериментальному

Параметры пиков в спектрах КРС для образцов Si@O@Al с различным содержанием кислорода

Фаза	Параметр пика	Номер образца				
		1	2	3	4	5
<i>a</i> -Si	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$478 \pm 2$	$488 \pm 2$	$490 \pm 4$	$479 \pm 2$	$473 \pm 2$
	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	$35 \pm 5$	$18 \pm 3$	$18 \pm 3$	$34 \pm 5$	$78 \pm 1$
	Интенсивность, кcps	$0.17 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.03$	$0.15 \pm 0.04$	$0.171 \pm 0.005$	$0.125 \pm 0.005$
	$I_{a\text{-Si}}$	9236	5966	4328	9133	2398
<i>nc</i> -Si	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$504.0 \pm 0.3$	$505.0 \pm 0.4$	$504.0 \pm 0.7$	$504.0 \pm 0.4$	$502.0 \pm 0.5$
	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	$22.0 \pm 0.8$	$19.0 \pm 0.8$	$17 \pm 1$	$21.0 \pm 0.9$	$18 \pm 1$
	Интенсивность, кcps	$0.51 \pm 0.05$	$0.78 \pm 0.06$	$0.39 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.05$	$0.125 \pm 0.05$
	$I_{nc\text{-Si}}$	11891	15809	7584	11284	10296
$c_{\text{O}}, \text{at.}\%$	$4.0 \pm 0.1$	$5.8 \pm 0.7$	$6.7 \pm 0.1$	$9.9 \pm 0.4$	$13.6 \pm 0.9$	
$\chi_{nc\text{-Si}}$	0.49	0.67	0.57	0.48	0.14	

спектру. Перед подгонкой спектры сглаживались. Примеры разложения спектров для образцов № 1 (содержание кислорода 4.0 at.%) и № 5 (13.6 at.%) показаны на рис. 1, *b, c*. Параметры подгоночных пиков занесены в таблицу.

Пики от *nc*-Si в спектре КРС Si@O@Al сдвинуты в область низких частот относительно линии TO ( $520 \text{ cm}^{-1}$ ) монокристаллического кремния. Причиной сдвига может быть как локализация фононов (размерный эффект) [13,14], так и влияние примеси [13,15]. Принимая размерный эффект в качестве доминирующего фактора спектрального сдвига, диаметр кристаллитов кремния можно оценить как  $\sim 2 \text{ nm}$  по данным работы [14] и как  $\sim 3.5 \text{ nm}$  по данным [13].

Используя интегральные интенсивности подгоночных пиков ( $I_{a\text{-Si}}$  и  $I_{nc\text{-Si}}$ ), можно оценить объемную долю нанокристаллической фазы в Si@O@Al с использованием соотношения

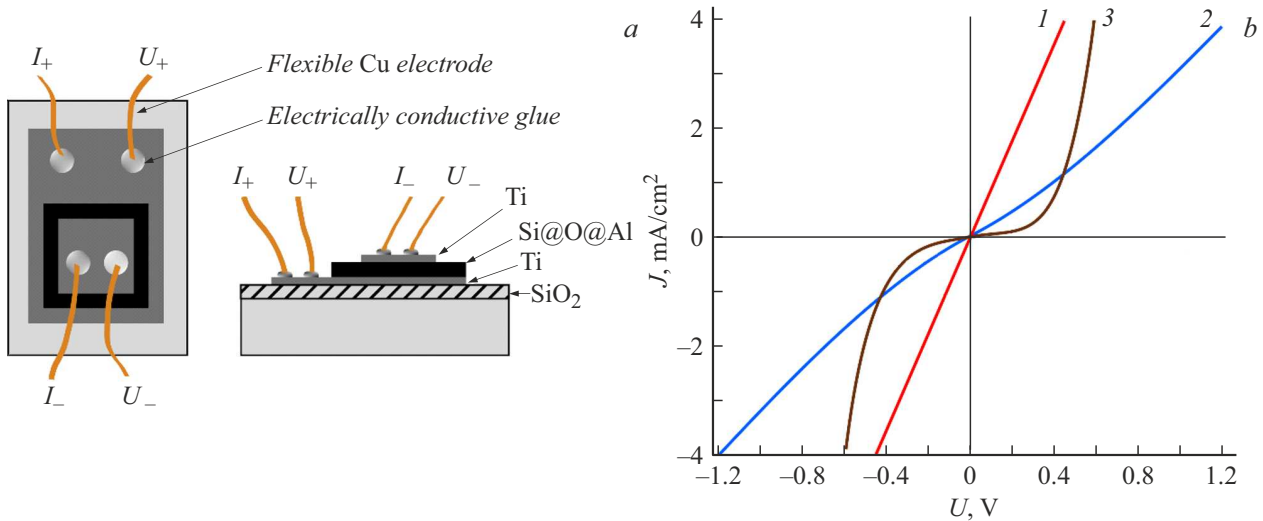
$$\chi_{nc\text{-Si}} = \frac{I_{nc\text{-Si}}}{I_{nc\text{-Si}} + yI_{a\text{-Si}}}, \quad (1)$$

где  $y$  — поправочный коэффициент, зависящий от отношения интегральных сечений рассеяния аморфной и нанокристаллической фаз [16]. Поправочный коэффициент может изменяться в широких пределах (от 0.1 до 3) [11]. Эмпирическое соотношение, предложенное в работе [11], позволяет оценить поправочный коэффициент как  $y \approx 1.33$  для среднего размера кристаллитов 3 nm. Согласно уравнению (1), доля *nc*-Si колеблется в диапазоне от 50 до 70 vol.% для пленок с содержанием кислорода 4.0–9.9 at.% и резко уменьшается до 14 vol.% для образца № 5 с содержанием кислорода 13.6 at.%.

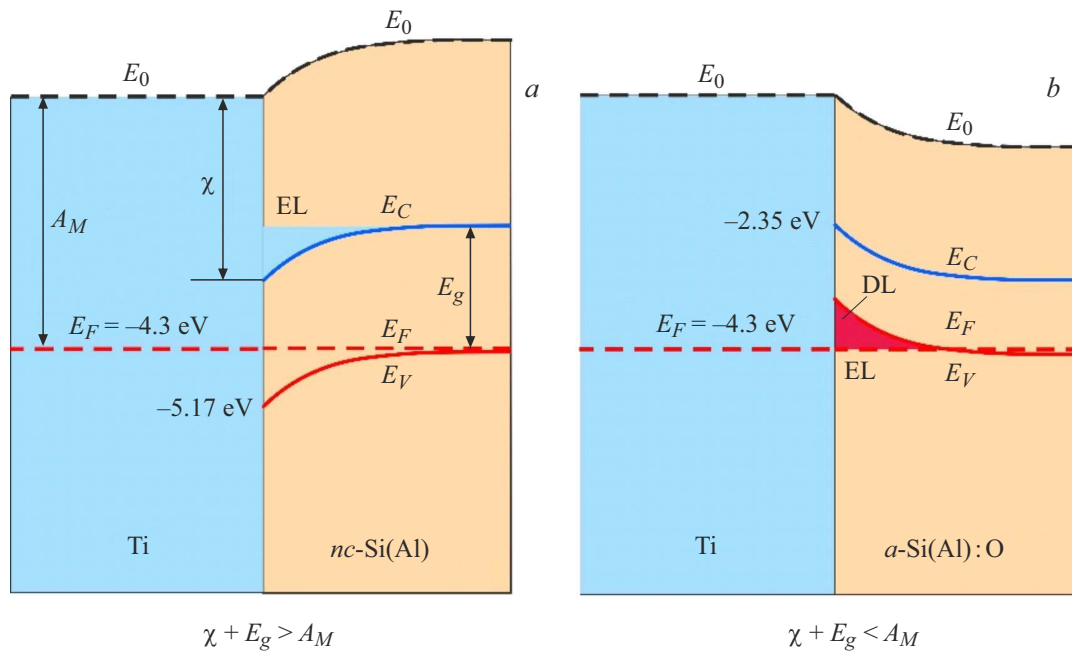
По мере увеличения концентрации кислорода в пленке Si@O@Al происходит насыщение оборванных связей Si за счет образования силоксановых мостиков Si–O–Si. Поскольку связь Si–O (1.64 Å) короче связи Si–Si (2.35 Å), очевидно, в *nc*-Si(Al):O по мере окисления идет

накопление искажений кристаллической решетки. При концентрации кислорода 13.6 at.% происходит скачкообразное перестроение кристаллической решетки. Этот процесс аналогичен переходу аморфного гидрогенизированного кремния *a*-Si(X):H, где X — легирующая примесь, в протокристаллический кремний *pc*-Si(X):H. Особенность этого процесса в том, что фаза *a*-Si(X):H образуется из *nc*-Si(X) при определенных параметрах нанесения пленки [17]. Если условия осаждения пленки выбираются на границе формирования фаз *a*-Si(X):H и *nc*-Si(X), то образуется протокристаллический кремний *pc*-Si(X):H — двухфазная пленка гидрогенизированного кремния, объемная доля кристаллической фазы в которой не превышает нескольких процентов. Таким образом, снижение объемной доли *nc*-Si(Al) с 50–70 до 14 vol.% можно рассматривать как фазовый переход гетерофазной системы *nc*-Si(Al):O/*a*-Si(Al):O в протокристаллический кремний *pc*-Si(Al):O. Фазу *a*-Si(Al):O по аналогии с аморфным гидрогенизированным кремнием можно обозначать как легированный аморфный оксигенизированный кремний.

Слои Si@O@Al исследовались методом вольт-амперных характеристик (ВАХ) в составе тестовых структур Ti|Si@O@Al|Ti. Кривые ВАХ получались с помощью потенциостата-гальваностата Elins P-40X. Схема подключения тестовой структуры показана на рис. 2, *a*. Индикатором фазового перехода служит проявление нелинейности ВАХ при концентрации кислорода выше критической, в данном случае 13.6 at.% (рис. 2, *b*). Если ВАХ образцов с низким содержанием кислорода линейны (кривая 1 на рис. 2, *b*), то при  $c_{\text{O}} = 13.6 \text{ at.}\%$  на ВАХ появляется слабая нелинейность (кривая 2 на рис. 2, *b*). При  $c_{\text{O}} = 20.4 \text{ at.}\%$  ВАХ уже существенно нелинейна (кривая 3 на рис. 2, *b*). Если исходить из того, что ВАХ определяется преобладающей фазой, то такой фазой при  $c_{\text{O}} < 13.6 \text{ at.}\%$  является *nc*-Si(Al). Кристаллический кремний имеет электронное сродство  $\chi = 4.05 \text{ eV}$  и



**Рис. 2.** Измерение ВАХ структур  $\text{Ti}|\text{Si@O@Al}|\text{Ti}$  с различным содержанием кислорода. *a* — тестовая структура и схема ее подключения к потенциостату P-40X; *b* — ВАХ тестовых структур с концентрацией кислорода 4.0 (1), 13.6 (2), 20.4 at.% (3).



**Рис. 3.** Зонные диаграммы фаз  $nc\text{-Si(Al)}$  (*a*) и  $a\text{-Si(Al):O}$  (*b*).  $A_M$  — работа выхода металла,  $\chi$  — сродство кремния к электрону,  $E_F$  — энергия Ферми, EL — обогащенный слой, DL — вырожденный слой.

ширину запрещенной зоны  $E_g = 1.12 \text{ eV}$ . При глубине акцепторной примеси  $E_{Al} = 67 \text{ meV}$  от потолка валентной зоны и концентрации примеси  $c_{Al} = 9.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  уровень Ферми практически совпадает с потолком валентной зоны:  $E_F \approx E_V = -5.17 \text{ eV}$ . Если работа выхода титана составляет  $4.3 \text{ eV}$ , то выполняется неравенство  $\chi + E_g > A_M$ . В этом случае зоны в объеме кремния выгнуты вверх относительно контакта (рис. 3, *a*), а контакт является омическим, что и наблюдается на практике (кривая 1 на рис. 2, *b*).

При  $c_O > 13.6 \text{ at.}\%$  доля  $nc\text{-Si(Al)}$  не превышает 14%, поэтому свойства контакта  $\text{Ti}|\text{Si@O@Al}$  определяются

фазой  $a\text{-Si(Al):O}$ . Ввиду отсутствия экспериментальных данных об энергетической структуре этой фазы можно воспользоваться теоретическими результатами [18,19], которые дают  $E_C = -2.375 \text{ eV}$ ,  $E_g = 1.18 \text{ eV}$ , откуда следует, что  $E_V = -3.555 \text{ eV}$ . При закреплении уровня Ферми в центре запрещенной зоны расчет дает  $E_F = -2.965 \text{ eV}$ . Это означает, что в области контакта  $\text{Ti}|\text{Si@O@Al}$  зоны внутри кремния опускаются вниз и образуют на границе барьер Шоттки (рис. 3, *b*). Таким образом, при любой полярности ток через один из контактов — это надбарьерный ток неосновных носителей заряда, поэтому зависимость тока от напряжения долж-

на быть экспоненциальной. Именно такая зависимость наблюдается для образцов с высокой ( $c_O = 20.4 \text{ at.}\%$ ) концентрацией кислорода, в которых доля  $nc\text{-Si(Al)}$  не превышает  $14 \text{ vol.}\%$ .

Таким образом, анодный материал Si@O@Al представляет собой двухфазную систему  $nc\text{-Si(Al):O/a-Si(Al):O$ , в которой соотношение фаз зависит от содержания кислорода. Скачкообразное снижение доли нанокристаллического кремния при  $c_O > 13.6 \text{ at.}\%$  можно рассматривать как объемный фазовый переход с образованием легированного протокристаллического кремния. Повышение стабильности анодного материала Si@O@Al при  $c_O > 13.6 \text{ at.}\%$  объясняется увеличением доли аморфного кремния, менее подверженного разрушению при литировании, чем нанокристаллический кремний.

### 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] H. Kim, C.Y. Chou, J.G. Ekerdt, G.S. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, **115** (5), 2514 (2011). DOI: 10.1021/jp1083899
- [2] X.H. Liu, L.Q. Zhang, L. Zhong, Y. Liu, H. Zheng, J.W. Wang, S.A. Daye, S.T. Picraux, J.P. Sullivan, S.X. Mao, Z.Z. Ye, J.Y. Huang, *Nano Lett.*, **11** (6), 2251 (2011). DOI: 10.1021/nl200412p
- [3] M. Khan, S. Yan, M. Ali, F. Mahmood, Y. Zheng, G. Li, J. Liu, X. Song, Y. Wang, *Nano-Micro Lett.*, **16**, 179 (2024). DOI: 10.1007/s40820-024-01388-3
- [4] X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.J. Cheng, *Nano Energy*, **31**, 113 (2017). DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.11.013
- [5] B. Liang, Y. Liu, Y. Xu, *J. Power Sources*, **267**, 469 (2014). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096
- [6] R. Miyazaki, N. Ohta, T. Ohnishi, K. Takada, *J. Power Sources*, **329**, 41 (2016). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.070
- [7] D. Cao, T. Ji, A. Singh, S. Bak, Y. Du, X. Xiao, H. Xu, J. Zhu, H. Zhu, *Adv. Energy Mater.*, **13** (14), 2203969 (2023). DOI: 10.1002/aenm.202203969
- [8] А.Е. Бердников, В.Н. Герашченко, В.Н. Гусев, Т.Л. Кулова, А.В. Метлицкая, А.А. Мироненко, А.С. Рудый, А.М. Скундин, *Письма в ЖТФ*, **39** (7), 73 (2013). [A.E. Berdnikov, V.N. Gerashchenko, V.N. Gusev, T.L. Kulova, A.V. Metlitskaya, A.A. Mironenko, A.S. Rudyi, A.M. Skundin, *Tech. Phys. Lett.*, **39** (4), 350 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013040032].
- [9] A.S. Rudy, E.A. Kozlov, S.V. Kurbatov, N.Yu. Yurchenko, *Russ. Microelectron.*, **54** (8), 1175 (2025). DOI: 10.1134/S1063739725601766
- [10] D.Y. Wei, S.Q. Xiao, S.Y. Huang, C.S. Chan, H.P. Zhou, L.X. Xu, Y.N. Guo, J.W. Chai, S.J. Wang, S. Xu, *J. Phys. D*, **46** (21), 215501 (2013). DOI: 10.1088/0022-3727/46/21/215501
- [11] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin, *Appl. Phys. Lett.*, **113** (2), 023101 (2018). DOI: 10.1063/1.5037008
- [12] G. Yang, X. Li, Y. Cheng, M. Wang, D. Ma, A.P. Sokolov, S.V. Kalinin, G.M. Veith, J. Nanda, *Nat. Commun.*, **12** (1), 578 (2021). DOI: 10.1038/s41467-020-20691-2
- [13] W. Wei, G. Xu, J. Wang, T. Wang, *Vacuum*, **81** (5), 656 (2007). DOI: 10.1016/j.vacuum.2006.09.006
- [14] В.А. Володин, В.А. Сачков, *ЖЭТФ*, **143** (1), 100 (2013). DOI: 10.7868/S0044451013010100 [V.A. Volodin, V.A. Sachkov, *JETP*, **116** (1), 87 (2013). DOI: 10.1134/S1063776112130183].
- [15] P. Lengsfeld, N.H. Nickel, *J. Non-Cryst. Solids*, **299**, 778 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00982-6
- [16] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов, *ФТТ*, **39** (8), 1348 (1997). [V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, N.A. Feoktistov, *Phys. Solid State*, **39** (8), 1197 (1997). DOI: 10.1134/1.1130042].
- [17] D.L. Williamson, *MRS Online Proc. Libr.*, **377**, 251 (1995). DOI: 10.1557/PROC-377-251
- [18] D.A. Drabold, U. Stephan, J. Dong, S.M. Nakhmanson, *J. Mol. Graph. Mod.*, **17** (5-6), 285 (1999). DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00036-4
- [19] Б.А. Голоденко, А.Б. Голоденко, *Вестн. ВГУИТ*, № 2, 65 (2014). DOI: 10.20914/2310-1202-2014-2-65-70