

08,16

Оптические свойства слоев Al-H на кремниевых подложках

© А.П. Барабан¹, А.П. Войт¹, И.Е. Габис¹, В.А. Дмитриев^{1,¶}, В.Г. Кузнецов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: w.dmitriew@spbu.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2026 г.

В окончательной редакции 25 апреля 2026 г.

Принята к публикации 25 апреля 2026 г.

Исследованы оптические свойства слоев Al-H на кремниевых подложках. Использовался подход, позволяющий оценить коэффициент поглощения слоя, образованного на структуре Si|SiO₂, на основе спектров катодоллюминесценции. Продемонстрировано качественное согласие между экспериментально полученным спектром поглощения слоев Al-H на кремниевых подложках и теоретическим спектром поглощения дефектного кристалла AlH₃ с концентрацией вакансий атомов водорода 2.8%, рассчитанным по методу функционала плотности (DFT) с ВЗЛР. Количественное различие в спектрах поглощения обусловлено более высокой концентрацией вакансий водорода в синтезированных слоях AlH по сравнению с теоретической моделью дефектного AlH₃.

Ключевые слова: алюминиево-водородные пленки, водородные вакансии, катодоллюминесценция, фотолюминесценция, спектр поглощения, метод DFT.

DOI: 10.61011/FTT.2026.04.63325.8984

1. Введение

В связи с высоким массовым содержанием водорода (до 10 mass.%), гидрид алюминия является одним из интенсивно исследуемых материалов для водородной энергетики [1–4]. Одной из главных проблем, препятствующих его широкому применению, является то, что этот материал получают способом „мокрой химии“. Нами была предпринята попытка синтеза AlH₃ альтернативным методом магнетронного напыления с использованием мишени алюминия в атмосфере аргона с водородом. В работе [5] описана процедура синтеза тонкой алюминиево-водородной пленки на кремниевой подложке и результат ее аттестации с помощью ряда экспериментальных методов. Было показано, что гидрид алюминия действительно синтезируется. Но в пленке присутствуют также металлический алюминий и аморфный материал, в котором алюминий связан с водородом, приводя к тому, что интегрально на один атом алюминия приходится 1.1 атома водорода. Однако пленка оказалась диэлектрической, что позволило применить к ней люминесцентные методы исследования, успешно используемые при изучении полупроводников.

Так, совместный анализ спектров катодоллюминесценции (КЛ), фотолюминесценции и результатов методом функционала плотности (density functional theory, DFT) расчетов идеального AlH₃ позволил предложить механизм образования металлических зародышей, способствующих ускорению десорбции водорода [6]. При

этом особенности КЛ спектров были приписаны именно водородным вакансиям.

Оказалось, что спектры КЛ синтезированной пленки Al-H во многом совпадали со спектрами КЛ кристаллического гидрида алюминия. При этом в ходе экспериментальных исследований было отмечено, что при использовании в качестве подложек структур Si|SiO₂ при высоких энергиях возбуждающих электронов наблюдается люминесценция от окисного слоя, поток которой, очевидно, проходит сквозь синтезированный слой гидрида алюминия. Ранее это обстоятельство успешно использовалось для оценок поглощения пленками Ta₂O₅ и TiO₂ [7,8]. В настоящей работе аналогичный подход применяется к синтезированной пленке гидрида алюминия, а полученная спектральная зависимость поглощения сравнивается с результатами DFT расчетов дефектной структуры AlH₃.

2. Методика эксперимента

Пленки гидрида алюминия были синтезированы методом магнетронного распыления в одном цикле на чистой кремниевой подложке и подложке, содержащей подслоем термического SiO₂ толщиной 40 nm, как и в работе [5]. Алюминиевая мишень (чистотой 99.99 mass.%) помещалась в камеру магнетрона и предварительно нагревалась в вакууме для активации ее поверхности. После этого в камеру с постоянной скоростью вводились два отдельных газовых потока водорода (204.8 cm³/min) и аргона (204.8 cm³/min). Мощность магнетронного разряда

поддерживалась на уровне 100 W, а подложка при этом медленно вращалась для обеспечения равномерной толщины получаемого слоя, величина которой определялась временем осаждения. Формируемые пленки имели толщину 390 ± 20 nm и характеризовались относительным содержанием водорода в пленках $H:Al = 1.1 \pm 0.2$ [5].

Выбор подложки с подслоем SiO_2 был обусловлен возможностью качественной оценки поглощения слоев гидрида алюминия, как это показано в работах [7,8].

Для реализации метода КЛ использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss SUPRA 40VP с системой регистрации КЛ Gatan MonoCL3+ в диапазоне 250–800 nm в режиме непрерывного сканирования электронным пучком поверхности образца. Каждый спектр регистрировался на новом месте образца. Ширина области сканирования $30 \mu m$. Линия сканировалась в течение 1.67 s. Точка на спектре регистрировалась в течение 2 s. Спектральное разрешение — 2 nm. Энергия электронов, возбуждающих люминесценцию, составляла 5, 10 и 15 keV, ток пучка — 2–15 nA.

3. Теоретическое моделирование спектра оптического поглощения гидрида алюминия с вакансиями водорода

Ранее в работе [6] нами были выполнены расчеты спектра оптического поглощения идеального кристалла гидрида алюминия AlH_3 методом DFT в обобщенном градиентном приближении (gradient generalized approximation, GGA) с обменно-корреляционным функционалом Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [9] и сохраняющими норму псевдопотенциалами с помощью пакета программ CASTEP [10,11], реализованного на базе плоских волн.

В работе [5] было проведено сравнение спектров КЛ слоев AlH и алана (AlH_3), демонстрирующее полное совпадение вида спектров в диапазоне 380–850 nm и большую интенсивность спектра КЛ слоев AlH в ультрафиолетовой области спектра (250–380 nm). Это обстоятельство, согласно выводам работы [6], указывает на повышенную концентрацию вакансий водорода в слоях AlH по сравнению с кристаллическим AlH_3 .

Пленка гидрида алюминия в первом приближении может быть представлена в виде кристалла алана, содержащего значительное число водородных вакансий [5]. В расчетах оптических спектров поглощения кристалла методом DFT с полулокальными обменно-корреляционными (XC) функционалами, в частности, PBE, надо иметь в виду одно обстоятельство. Поскольку значения ширины запрещенной зоны в расчетах с локальными и полулокальными XC-функционалами оказываются недооцененными на 50–60% по сравнению с экспериментальными из-за неполного исключения нефизического самодействия электрона [12,13], то для того, чтобы рассчитанный оптический спектр

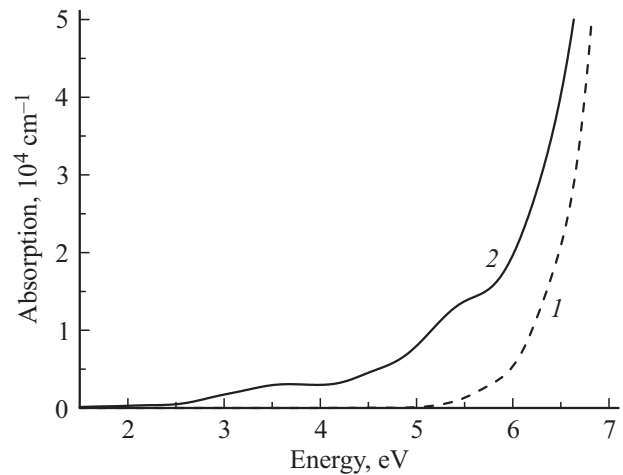


Рис. 1. Спектры оптического поглощения идеального кристалла гидрида алюминия [5] (кривая 1) и кристалла с вакансиями водорода (2).

оказался в нужной области энергий, обычно используют так называемую технику „scissors operator“, то есть „жесткого“ сдвига рассчитанной зоны проводимости как единого целого вверх до совпадения щели либо с ее экспериментальным значением, либо с теоретическим, полученным прецизионным методом расчета, например, GW-методом.

Более последовательным и корректным является использование в расчетах т.н. гибридных нелокальных обменно-корреляционных функционалов, содержащих примесь энергии точного нелокального обмена Хартри–Фока [14]. В отличие от локальных (полулокальных) XC-функционалов, приводящих к сильной недооценке величины запрещенной зоны, гибридные нелокальные XC-функционалы воспроизводят ее экспериментальное значение с хорошей точностью благодаря добавлению в функционал к локальной обменной части примеси точного нелокального хартри-фовского обмена. В результате этого происходит некоторая компенсация эффектов недооценки величины щели в расчетах с LDA (GGA) XC-функционалами и ее переоценки, характерной для хартри-фовских расчетов кристаллов.

В настоящей работе DFT-расчеты зонной структуры и оптического спектра поглощения дефектного кристалла AlH_3 , содержащего водородные вакансии, были выполнены с трехпараметрическим гибридным XC-функционалом B3LYP [15] с помощью пакета программ CASTEP.

Расчеты были проведены для конфигурации дефектов в виде 2-х слабо взаимодействующих друг с другом водородных вакансий в суперячейке кристалла AlH_3 с расширением $2 \times 2 \times 1$, содержащей исходно 72 атома водорода. Спектр поглощения дефектного кристалла AlH_3 , таким образом, соответствует концентрации вакансий, равной 2.8% от общего числа атомов водорода. На рис. 1 приведены для интересующей нас области спектра

результаты расчетов поглощения кристалла AlN с водородными вакансиями методом DFT с гибридным XC-функционалом B3LYP.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры интенсивности катодолуминесценции слоев AlN , L^{CL} , полученные при энергиях возбуждения 5, 10 и 15 keV, представлены на рис. 2, *a* для структур Si|AlN и на рис. 2, *b* для структур $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ (L^{CL} приводится в произвольных единицах для удобства сравнения формы зависимости).

В обоих случаях люминесценция наблюдалась в диапазоне 250–850 nm (1.45–4.96 eV). Вид спектрального распределения КЛ зависел от энергии возбуждающих электронов, а интенсивность КЛ во всем спектральном диапазоне была пропорциональна току возбуждения (1–15 nA). Зависимость вида приведенных спектров КЛ от энергии возбуждающих электронов (рис. 2) является следствием ее перераспределения между слоем AlN , областью межфазовой границы слой–кремний (для структур Si|AlN), слоем SiO_2 (для структур $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$) и объемом кремния. Как было установлено ранее [16], КЛ кремния в этой спектральной области можно пренебречь.

Анализ экспериментальных данных показал, что КЛ, возбуждаемая электронами с энергией 5 keV в случае структур Si|AlN , практически полностью обусловлена диссипацией энергии в слое AlN . В пользу такого вывода свидетельствует вид разности спектров КЛ слоев AlN , полученных при энергиях 10 и 15 keV (рис. 3, кривая 1), который полностью идентичен спектру КЛ структуры Si-AlN при 5 keV (рис. 2, *a*, кривая 1). Это означает, что наблюдаемые различия в виде спектров структур Si|AlN (рис. 2, *a*) при увеличении энергии возбуждения обусловлены изменениями доли энергии, диссипирующей в слое AlN , и появлением дополнительной люминесценции, интенсивность которой не зависит от энергии возбуждения КЛ. Последнее указывает, что источником такой люминесценции является область межфазовой границы слой–кремний протяженностью порядка нанометра. Разность спектров КЛ, полученных при 10 и 5 keV, в этом случае в основном содержит информацию о спектре КЛ соответствующий области межфазной границы (рис. 3, кривая 2). Анализ вида этого спектра показал наличие полос излучения, характерных для слоев SiO_2 на кремнии [17]. Это позволяет предположить, что основой области межфазной границы является слой SiO_2 .

Сопоставление спектров катодолуминесценции для структур Si|AlN и $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ (рис. 2) при энергии возбуждения 5 keV показало их хорошее совпадение, что позволило сделать вывод о практически полной диссипации энергии электронного пучка в слое AlN и в случае структур $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$.

В спектре КЛ структур $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ при увеличении энергии возбуждения явно проявляется типичная для спектров КЛ слоев SiO_2 полоса в области 650 nm (1.9 eV), но отсутствуют характерные для SiO_2 полосы 288 nm (4.3 eV) и 565 nm (2.2 eV) [17] (рис. 3, кривая 3). Последнее обстоятельство связано с поглощением люминесценции от слоя SiO_2 в наружном слое AlN . Дополнительных полос излучения, отсутствующих в спектрах слоев SiO_2 и AlN , в спектрах КЛ структур $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ не обнаружено.

Полученные спектры катодолуминесценции позволили качественно оценить спектр поглощения пленки AlN . Для получения спектра поглощения были использованы модельный спектр для структуры $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ (S_M), экспериментально полученный спектр КЛ $\text{Si|SiO}_2|\text{AlN}$ (S_R) и соотношение $S_R = e^{-kd}S_M$, где k (cm^{-1}) — коэффициент поглощения, d — толщина слоя AlN (390 nm). Модельный спектр представлял собой сумму спектров катодолуминесценции слоя SiO_2 и слоя AlN (без самопоглощения) с учетом весовых коэффициентов. Весовые коэффициенты были рассчитаны с использованием программы CASINO (моделирование квантовым методом Монте-Карло) [18,19], которая была адаптирована для применения в катодолуминесценции с добавлением распределений поглощенной энергии и большей

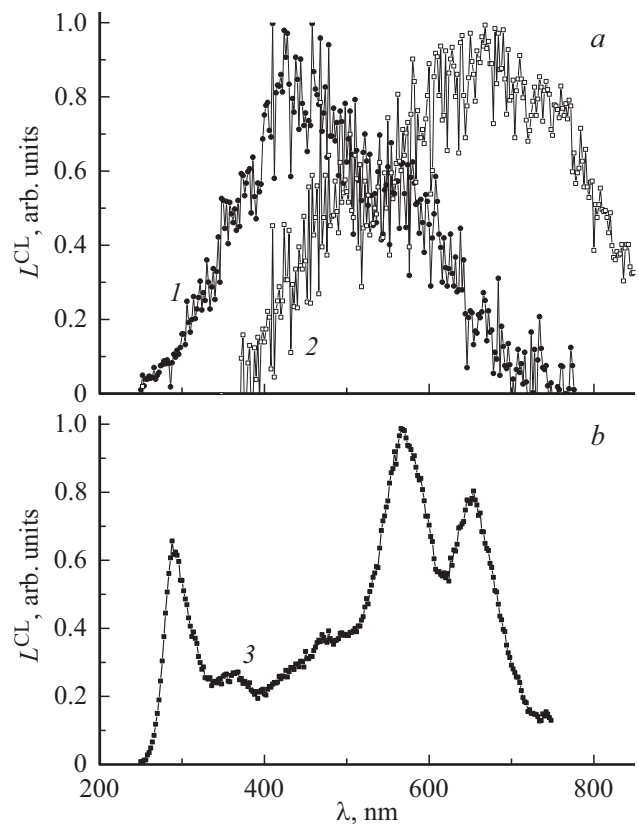


Рис. 3. Разность спектров интенсивности КЛ, полученных при энергиях: кривая 1 — 10 и 15 keV, 2 — 10 и 5 keV, 3 — спектр КЛ (5 keV, 2 nA) используемой в качестве подложки структуры Si|SiO_2 .

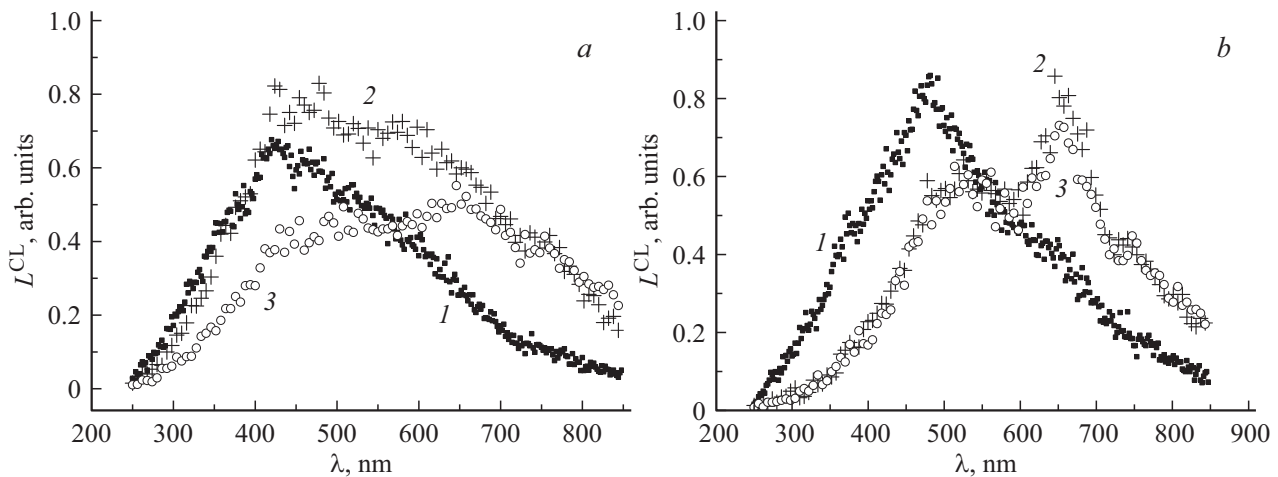


Рис. 2. Спектры интенсивности КЛ, полученные при энергии возбуждения 5 (кривая 1), 10 (2) и 15 keV (3) и токе 5 nA для структур а) Si|AlN; б) Si|SiO₂|AlN.

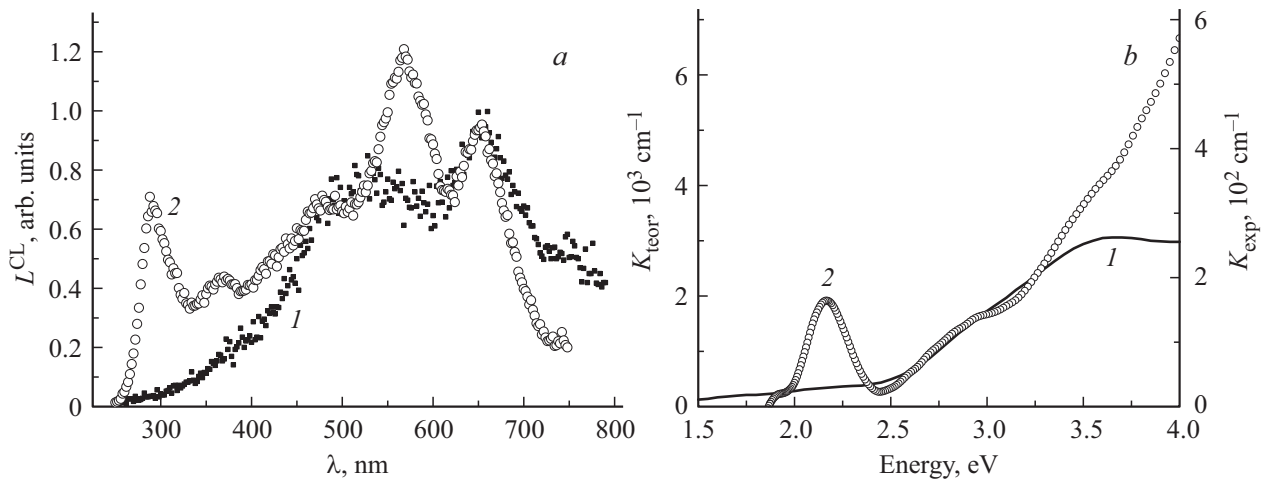


Рис. 4. а) Экспериментально измеренный спектр (S_R) интенсивности КЛ структур Si|SiO₂|AlN (кривая 1), модельный спектр (S_M) (2); б) спектральная зависимость рассчитанного коэффициента поглощения (кривая 1) и полученного на основе экспериментальных данных (2).

гибкостью для моделирования более реалистичных образцов для сканирующей электронной микроскопии [20]. Весовые коэффициенты обеспечили равенство поглощенной энергии в слоях SiO₂ и AlN в модельном и экспериментально полученном спектрах КЛ. В качестве реально измеренного спектра был использован спектр КЛ структуры Si|SiO₂|AlN, полученный при энергии 10 keV. В модельном спектре были использованы спектр КЛ структуры Si|SiO₂|Si, измеренный при 5 keV, и в качестве второго слагаемого спектр катодоллюминесценции подложки SiO₂|Si при энергии возбуждающего пучка электронов 5 keV. На рис. 4, а представлено сравнение модельного спектра с экспериментальным спектром, на рис. 4, б — спектральная зависимость рассчитанного коэффициента поглощения (кривая 1) и полученного на основе экспериментальных данных (2).

Спектральные зависимости коэффициентов поглощения, приведенные на рис. 4, б, демонстрируют качественное совпадение в области энергий 1.7–3.3 eV (375–730 nm). Для более детальной оценки спектральной зависимости коэффициента поглощения, полученного на основе экспериментальных данных в коротковолновой области спектра и в области 550 nm, необходимо использовать слой AlN толщиной 10–100 nm. Количественные отличия коэффициентов поглощения (примерно в 8.5 раз) обусловлены меньшей концентрацией вакансий водорода, использованной в расчетах модели дефектного кристалла, по сравнению с реальной концентрацией водородных вакансий в синтезируемых слоях AlN.

5. Заключение

Экспериментально и теоретически исследованы оптические свойства слоев Al-H на кремниевых подложках. Использован подход, позволяющий на основе спектров КЛ оценить спектральную зависимость коэффициента поглощения полупроводникового или диэлектрического слоя, сформированного на структуре Si|SiO₂. На примере слоя гидрида алюминия, синтезированного на подложке Si|SiO₂ продемонстрировано качественное согласие экспериментально полученного спектра поглощения с теоретическим спектром поглощения дефектного кристалла AlH₃ с концентрацией вакансий, равной 2.8% от общего числа атомов водорода, рассчитанным методом DFT с гибридным обменно-корреляционным функционалом V3LYP. Расчеты были проведены для теоретической модели дефектного кристалла AlH₃, представляющей собой конфигурацию из 2-х слабо взаимодействующих друг с другом водородных вакансий в супер-ячейке с расширением 2×2×1, содержащей исходно 72 атома водорода. Количественное различие спектров поглощения мы связываем с более высокой концентрацией вакансий водорода в синтезированных слоях AlH по сравнению с концентрацией вакансий в теоретической модели дефектного кристалла AlH₃.

Продемонстрирована возможность экспериментального доказательства на основе спектров КЛ существования переходного слоя в слоистых структурах путем выделения соответствующей ему люминесценции.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ „Междисциплинарный центр по направлению нанотехнологии“, расчеты были выполнены с использованием компьютерных ресурсов Вычислительного центра Санкт-Петербургского государственного университета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Graetz, J.J. Reilly, J.J. Yartys, J.P. Maehlen, B.M. Bulychev, V.E. Antonov, B.P. Tarasov, I.E. Gabis. *J. Alloys. Compounds* **509**, *Suppl. 2*, S517 (2011).
- [2] I. Gabis, M. Dobrotvorskii, E. Evard, A. Voyt. *J. Alloys. Compounds* **509**, *Suppl. 2*, S671 (2011).
- [3] G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W-M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn. *J. Alloys. Compounds* **421**, *1-2*, 185 (2006).
- [4] M.J. van Setten, V.A. Popa, G.A. de Wijs, G. Brocks. *Phys. Rev. B* **75**, 3, 035204 (2007).
- [5] A.P. Baraban, M.A. Dobrotvorskii, D.I. Elets, I.E. Gabis, V.G. Kuznetsov, V.A. Piven, A.P. Voyt, A.A. Selivanov. *Thin Solid Films* **709**, 138217 (2020).
- [6] I.E. Gabis, A.P. Baraban, V.G. Kuznetsov, D.I. Elets, M.A. Dobrotvorskii, A.P. Voyt. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 28, 15844 (2014).
- [7] A.P. Baraban, V.A. Dmitriev, V.E. Drozd, V.A. Prokofiev, S.N. Samarin, E.O. Filatova. *J. Appl. Phys.* **119**, 5, 055307 (2016).
- [8] А.П. Барабан, А.А. Селиванов, В.А. Дмитриев, А.В. Дрозд, В.Е. Дрозд. Письма в ЖТФ **45**, 6, 13 (2019). [A.P. Baraban, A.A. Selivanov, V.A. Dmitriev, A.V. Drozd, V.E. Drozd. *Tech. Phys. Lett.* **45**, 3, 256 (2019).]
- [9] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 18, 3865 (1996).
- [10] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11, 2717 (2002).
- [11] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. *Z. Krist. Cryst. Mater.* **220**, 5-6, 567 (2005).
- [12] J.P. Perdew. *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 497 (2009).
- [13] J.P. Perdew, A. Zunger. *Phys. Rev. B* **23**, 10, 5048 (1981).
- [14] А.В. Арбузников. Журнал структурной химии **48**, 7, S5 (2007). [A.V. Arbuznikov. *J. Struct. Chem.* **48**, *Suppl. 1*, S1 (2007).]
- [15] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 7, 5648 (1993).
- [16] А.П. Барабан, В.А. Дмитриев, Ю.В. Петров, К.А. Тимофеева. Изв. вузов. Электроника **2** (100), 71 (2013). [A.P. Baraban, V.A. Dmitriev, Yu.V. Petrov, K.A. Timofeeva. *Semiconductors* **47**, 13, 1711 (2013).]
- [17] A.P. Baraban, S.N. Samarin, V.A. Prokofiev, V.A. Dmitriev, A.A. Selivanov, Y.V. Petrov. *J. Luminescence* **205**, 102 (2019).
- [18] R.J. Needs, M.D. Towler, N.D. Drummond, P. López Ríos. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 2, 023201 (2010).
- [19] R.J. Needs, M.D. Towler, N.D. Drummond, P. López Ríos, J.R. Trail. *J. Chem. Phys.* **152**, 15, 154106 (2020).
- [20] D. Drouin. *Microscopy & Microanalysis* **12**, S02, 1512 (2006).

Редактор Е.В. Толстякова