

03,07

Формирование политипа 9R кремния в структурах Si/SiO₂/Si, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии

© Н.О. Кривулин, Д.А. Павлов[✉], Д.Ю. Черносков, А.И. Андрианов, В.А. Морозов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

[✉] E-mail: pavlov@phys.unn.ru

Поступила в Редакцию 11 июня 2026 г.

В окончательной редакции 18 июля 2026 г.

Принята к публикации 21 июля 2026 г.

Методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(100), покрытых естественным оксидным слоем, выращены структуры Si/SiO₂/Si. Показано, что при температуре роста 700 °С в приповерхностном слое кремния образуются области, обладающие структурой гексагонального политипа кремния 9R. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердили наличие дефектов двойникового, формирующих структуру 9R. Установлено, что объемная доля политипа 9R в образцах достигает 11 %. Предложена методика для определения типа некубической фазы кремния, основанная на анализе периодичности двойниковых границ и сопоставлении с кристаллографическими параметрами решетки.

Ключевые слова: молекулярно-лучевая эпитаксия, политип 9R, гексагональный кремний, дефекты двойникового, просвечивающая электронная микроскопия, структура Si/SiO₂/Si, гомоэпитаксия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.08.63669.10084

1. Введение

Кремний, обладающий алмазоподобной кубической структурой (3C), является непрямозонным полупроводником. Он не люминесцирует в видимом диапазоне [1]. Однако, как показано в ряде исследований [2,3], при определенных условиях кристаллизации возможно формирование альтернативных структурных модификаций кремния, в частности его гексагональных политипов, обладающих принципиально иными электронными свойствами.

При переходе от кубического кремния к гексагональным политипам изменение протяженности элементарных ячеек в направлении оси [111] приводит к обратному изменению зоны Бриллюэна [3]. Этот эффект свертки зоны Бриллюэна изменяет электронную структуру: приводит к переносу состояний из границ зоны в ее центр. В результате в центре формируются локальные минимумы зоны проводимости, энергия которых близка к глобальному минимуму, что создает „частичное выравнивание“ зонной структуры и повышает вероятность оптических переходов [4]. Теоретические расчеты предсказывают для гексагональных фаз кремния, включая 9R, улучшенные оптические характеристики по сравнению с кубическим кремнием [5]. Например, для политипа 4H-Si было показано, что коэффициент поглощения в видимой области значительно выше, чем у кубического Si [6]. Недавние работы демонстрируют возможность создания прямозонных гетероструктур на основе гексагональных SiGe сплавов с излучением вплоть до комнатной температуры [4,7], а также стимулированное излучение в гексагональном SiGe [8].

Стоит отметить, что образование ромбоэдрической фазы 9R характерно не только для кремния. В недавней работе [9] была продемонстрирована возможность эпитаксиального роста гексагонального германия (hex-Ge) на подложках со структурой вюрцита (CdS) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В отличие от этого подхода, в работе [10] было показано, что фаза 9R-Si образуется в виде включений в обычном алмазоподобном кремнии.

Даже если фаза 9R-Si не будет обладать прямозонной люминесценцией, она может служить подложкой для последующего эпитаксиального роста гексагональных слоев германия (9R-Ge) или твердых растворов SiGe.

На рис. 1 представлена построенная модель перехода кремния из кубической фазы в 9R.

Кристаллическая решетка кубического кремния (3C-Si) описывается трехслойной упаковкой с последовательностью слоев ...AaBbCc..., где каждый слой состоит из двух плотноупакованных моноатомных плоскостей. При переходе к политипу 9R происходит изменение порядка укладки из-за введения регулярных дефектов двойникового. Политип 9R-Si характеризуется ромбоэдрической элементарной ячейкой, содержащей три периода повторения. Каждый период включает один слой с кубической упаковкой (*k*) и два слоя с гексагональной упаковкой (*h*), что обозначается как (*hkh*)₃. Данная последовательность соответствует ...ABACACBCB... упаковке вдоль направления [111]. Кристаллографический анализ показывает, что такая конфигурация приводит к 66.7% гексагональности структуры, что определяется отношением числа гексагонально упакованных слоев к общему числу слоев в эле-

роста наблюдается диффузия атомов кремния через оксидный слой с образованием области, обогащенной кремнием (SiO₂, где $x < 2$) [21]. При подобранной температуре происходит частичное восстановление оксида с образованием летучего монооксида SiO, что приводит к локальной дестабилизации оксидного слоя. Образующаяся неоднородная поверхность содержит области с монокристаллическим Si, где происходит эпитаксиальное наращивание [22], и области, содержащие нестехиометрический оксид кремния (SiO₂, где $x < 2$), который выступает в качестве центров образования дефектов [23,24]. Высокая плотность дефектов в таких областях приводит к ситуации, когда кристаллическая решетка не может быть описана в терминах трехслойной упаковки и возникает новая, гексагональная фаза.

Целью настоящей работы является исследование возможности формирования политипа 9R кремния в структурах Si/SiO₂/Si методом МЛЭ и количественная оценка объемной доли образовавшейся гексагональной фазы. Важнейшей задачей также является разработка методики идентификации образовавшейся фазы на основе анализа периодичности двойникования и кристаллографических параметров.

2. Методика эксперимента

Рост слоев Si/SiO₂/Si осуществлялся методом молекулярно-лучевой эпитаксии на базе установки ВУП-4, оснащенной камерой роста с остаточным давлением, не превышающим $5 \cdot 10^{-7}$ Торг.

В качестве источника кремния применялся монокристаллический брусок марки КДБ-0.02 с размерами $0.5 \times 2 \times 90$ мм. Нагрев источника до температуры 1270–1350 °С осуществлялся резистивным методом путем пропускания постоянного тока. Контроль температуры источника выполнялся с помощью оптического пирометра с точностью ± 5 °С.

В качестве подложек использовался монокристаллический кремний ориентации (100). Перед осаждением подложки не подвергались термическому отжигу или химической обработке для удаления оксидного слоя. Это было сделано с целью сохранения исходного оксидного слоя, который в дальнейшем выступал в роли источника напряжений для формирования дефектов.

Процесс эпитаксиального роста проводили при температуре 700 °С в течение 10 min. Выбор температуры обусловлен необходимостью активации диффузионных процессов и частичного восстановления оксида кремния для создания центров дефектообразования. Исследование выращенных таким образом слоев производилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Япония). Препарирование образцов производилось по стандартной технологии, разработанной Gatan [25].

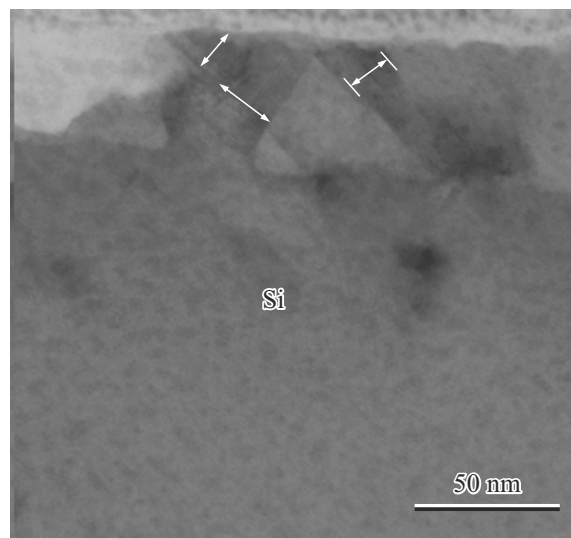


Рис. 3. Структура Si/SiO₂/Si с массивами дефектов двойникования.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведен обзорный снимок поперечного среза структуры, выращенной при описанных условиях. Наблюдаются большие массивы дефектов двойникования, образованные нестехиометрическим окислом. Это происходит из-за неоднородности поверхности: происходит чередование областей SiO_x и Si, что создает градиенты механических напряжений, которые релаксируют с помощью генерации двойниковых границ.

Скорость роста, рассчитанная по конечной толщине слоя, составила 5 nm/min. Сравнительный анализ других образцов показал, что при меньших скоростях осаждения кремния доля нестехиометрического оксида на поверхности подложки уменьшается. Это связано с тем, что при более интенсивном потоке атомов кремния процесс диффузии через оксидный слой не успевает достичь равновесного состояния. Происходит образование локальных областей с избыточной концентрацией кремния в оксидном слое, где соотношение Si:O отклоняется от стехиометрического.

На рис. 4 представлено изображение массива дефектов двойникования. Кремний кристаллизуется в гранцентрированной кубической решетке ($Fd\bar{3}m$), описываемой как трехслойная плотнейшая упаковка с заполнением 50% тетраэдрических пустот. Последовательность упаковки плоскостей {111} соответствует циклу ...ABCABC... Дальнейшая релаксация механических напряжений приводит к образованию характерных для структуры алмаза двойниковых дефектов в плоскости {111}. Данная система представляет собой фрагмент гексагональной фазы кремния [26].

Измеренный период составил 0.95 ± 0.02 nm, что соответствует утроенному межплоскостному расстоянию

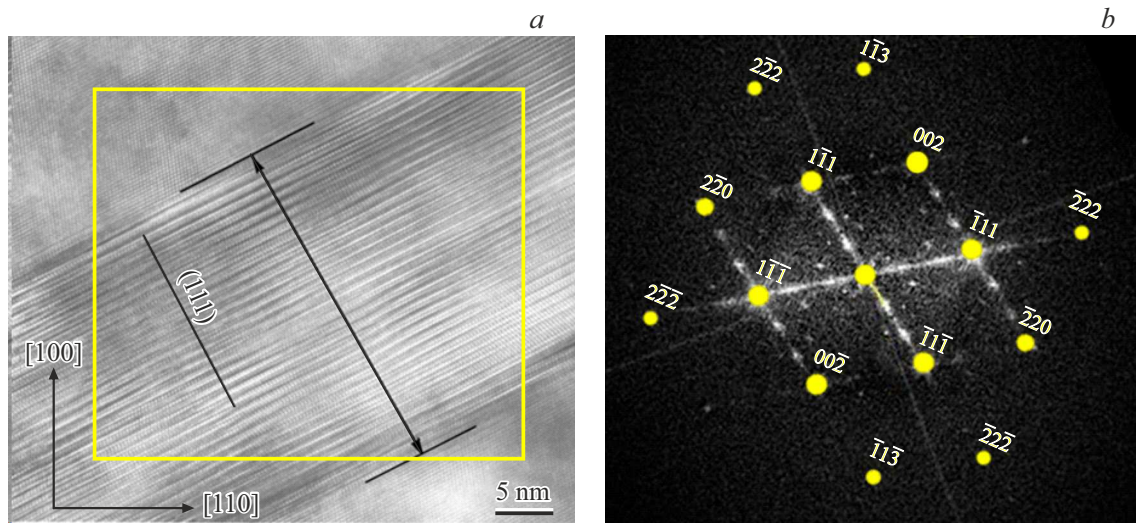


Рис. 4. Массив дефектов двойникового, образующий политип кремния 9R-(a) и быстрое преобразование Фурье выделенной области (b).

(111) алмазоподобного кремния. Данный период характерен для политипа 9R [27]. Также было получено быстрое преобразование Фурье (рис. 4, b) выделенной области рис. 4, a. На нем проиндексированы рефлексы алмазоподобного кремния, между которыми на расстояниях $1/3$ и $2/3$ наблюдаются дополнительные рефлексы, соответствующие макропериоду 0.95 ± 0.02 nm, что также подтверждает наличие фазы 9R [26].

Предлагаемая методика идентификации фазы 9R основана на анализе периодичности двойниковых границ и их сопоставлении с параметрами элементарной ячейки 9R. Параметр $a_{9R} = 0.384$ nm соответствует половине длины вектора [110] в кубической алмазной решетке ($a_{9R} = 1/2[110]_{3C}$) и согласуется с проекцией базисных векторов ромбоэдрической системы на плоскость (111). Параметр $c_{9R} = 2.82$ nm отражает три полных периода упаковки (9 атомных слоев) вдоль направления [111], где каждый период составляет $c/3 = 0.94$ nm, что эквивалентно трем межплоскостным расстояниям $d_{111} = 0.313$ nm в кубическом кремнии [28].

Идентификация фазы осуществляется следующим образом. Для начала определяются границы областей двойникового на изображениях ПЭМ, после чего измеряется расстояние между ними. Полученное значение нормируется на постоянную элементарной ячейки 9R вдоль направления [111]. Целочисленный результат деления указывает на принадлежность к фазе 9R, характеризующейся строгой периодичностью упаковки. В случае нецелочисленного соотношения проводится дополнительный анализ: расстояние между границами делится на межплоскостное расстояние d_{111} кубического кремния, что позволяет определить количество атомных слоев в исследуемой области и идентифицировать фазовое состояние материала. Данный подход обеспечивает однозначное различение фазы 9R от других политипов и

дефектных структур на основе количественного анализа кристаллографических параметров.

Применение указанной методики позволяет идентифицировать массив дефектов двойникового (рис. 4) как 9R-фазу, содержащую 11 периодически повторяющихся элементарных ячеек.

Анализ снимков высокоразрешающей просвечивающей ПЭМ (ВР ПЭМ) позволяет провести количественную оценку объемной доли политипа 9R-Si путем анализа пространственного распределения областей с алмазной и гексагональной структурой. Максимальная концентрация 9R-фазы локализована в приповерхностной области Si/SiO₂/Si. Расчеты показывают, что объемная доля гексагональной модификации составляет $\sim 11\%$ от общего объема материала.

4. Заключение

Были получены слои Si/SiO₂/Si с формированием гексагональной фазы 9R, что говорит о возможности получения данной фазы при гомоэпитаксии. Установлено, что при температуре роста 700 °C на окисленной подложке образуются области с политипом 9R, объемная доля которого достигает 11%. Разработанная методика идентификации фазы на основе анализа периодичности двойниковых границ и параметров элементарной ячейки подтвердила наличие 9R-структуры, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии.

Список литературы

- [1] J. Bandet, B. Despax, M. Caumont. J. Phys. D: Appl. Phys. **35**, 234 (2002).
- [2] C. Rodl, T. Sander, F. Bechstedt, J. Vidal, P. Olsson, S. Laribi, J.-F. Guillemole. Phys. Rev. B **92**, 045207 (2015).

- [3] C. Raffy, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Phys. Rev. B **66**, 075201 (2002).
- [4] A.A. Chizhova, A.A. Nikolskaya, E.V. Zaitseva, A.A. Konakov. St. Petersburg. State Polytech. Univ. J.: Phys. Math. **17**, 9 (2024).
- [5] B. Wen, J. Zhao, M.J. Bucknum, P. Yao, T. Li. Diamond Relat. Mater. **17**, 356 (2008).
- [6] X. Zhang, E. Kioupakis. arXiv: 2309.16501 (2023).
- [7] W.H.J. Peeters, V.T. van Lange, A. Belabbes, M.C. van Hemert, M. Marco Jansen, R. Farina, M.A.J. van Tilburg, M.A. Verheijen, S. Botti, F. Bechstedt, J.E.M. Haverkort, E.P.A.M. Bakkers. Nature Communications **15**, 5252 (2024).
- [8] M.A.J. van Tilburg, R. Farina, V.T. van Lange, W.H.J. Peeters, S. Meder, M.M. Jansen, M.A. Verheijen, M. Vettori, J.J. Finley, E.P.A.M. Bakkers, J.E.M. Haverkort. Commun. Phys. **7**, 328 (2024).
- [9] R. Koolen, T.O. Goedkoop, S.P. Ramanandan, M.A. Verheijen, E.P.A.M. Bakkers. J. Vac. Sci. Technol. **44**, 032703 (2026).
- [10] D.A. Pavlov, A.V. Pirogov, N.O. Krivulin, A.I. Bobrov. Semiconductors **49**, 95 (2015).
- [11] D.S. Korolev, A.A. Nikolskaya, N.O. Krivulin, A.I. Belov, A.N. Mikhaylov, D.A. Pavlov, D.I. Tetelbaum, N.A. Sobolev, M. Kumar. Tech. Phys. Lett. **43**, 767 (2017).
- [12] A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A.I. Belov, A.A. Sushkov, N.O. Krivulin, K.R. Muhamatchin, A.A. Elizarova, M.O. Marychev, A.A. Konakov, D.I. Tetelbaum, D.A. Pavlov. Appl. Phys. Lett. **113**, 182103 (2018).
- [13] A.A. Nikolskaya, D.S. Korolev, A.N. Mikhaylov, A. Konakov, A. Okhrapkin, S. Kraev, A. Sushkov, D. Pavlov, D. Tetelbaum. Mater. Lett. **342**, 134302 (2023).
- [14] А.А. Никольская, Д.С. Королёв, А.Н. Михайлов, А.А. Ко-наков, А.И. Охапкин, С.А. Краев, А.И. Андрианов, А.Д. Моисеев, А.А. Сушков, Д.А. Павлов, Д.И. Тетель-баум. Вестник Московского университета. Сер. 3: Физика. Астрономия **3**, 110 (2023).
- [15] M. Bikerouni, A. Marzegalli, D. Spirito, G.J.K. Schaffar, C. Bongiorno, F. Rovaris, M. Zaghloul, A.A. Corley-Wiciak, L. Miglio, V. Maier-Kiener, G. Capellini, A.M. Mio, E. Scalise. Small Struct. **6**, 2405052 (2024).
- [16] L.A. Smillie, M. Niihori, L. Rapp, B. Haberl, J.S. Williams, J.E. Bradby, C.J. Pickard, A.V. Rode. Phys. Rev. Mater. **4**, 093803 (2020).
- [17] Т.А. Гордеева, Д.А. Овсянников, М.Ю. Попов, Б.А. Куль-ницкий, В.Д. Бланк. ФТТ **62**, 1597 (2020).
- [18] I. Bollier, F. Balduini, M. Sousa, M. Vettori, W.H.J. Peeters, E.P.A.M. Bakkers, H. Schmid. Appl. Phys. Lett. **126**, 162101 (2025).
- [19] T. Liang, L. Xiong, H. Lou, F. Lan, J. Zhang, Y. Liu, D. Li, Q. Zeng, Z. Zeng. Scr. Mater. **220**, 114936 (2022).
- [20] Д.А. Павлов, П.А. Шиляев, Н.О. Кривулин, А.И. Боб-ров, А.В. Пирогов. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского **4**, 38 (2013).
- [21] T. Hattori, T. Suzuki. Appl. Phys. Lett. **43**, 470 (1983).
- [22] H. Ishiwara, H. Yamamoto, S. Furukawa, M. Tamura, T. Tokuyama. Appl. Phys. Lett. **43**, 1028 (1983).
- [23] В.Г. Литовченко, Р.И. Марченко, Г.Ф. Романова. Элек-тронные процессы на поверхности полупроводников и на границе раздела полупроводник-диэлектрик / Под ред. И.Г. Неизвестного. Изд-во Ин-та физики полупровод-ников СО АН СССР, Новосибирск (1974). 293 с.
- [24] Y. Yang, K. Chen, X. Xue, T. Song, Z. Zhao, X. Zhou, Y. Zhang, R. Qin, F. Li, X. Ding, J. Sun, H. Wu. Nanoscale Adv. **7**, 5377 (2025).
- [25] User's Guide: Precision Ion Polishing System, Gatan inc. Revision 3, 11.1998, 118 p.
- [26] X. Liu, D. Wang. Nano Res. **2**, 575 (2009).
- [27] H. Cerva. Mater. Res. **6**, 2324 (1991).
- [28] C. Cayron, M. Den Hertog, L. Latu-Romain, C. Mouchet, C. Secouard, J.L. Rouviere, E. Rouviere, J.P. Simonato. J. Appl. Crystallogr. **42**, 242 (2009).

Редактор А.Н. Смирнов