

©1995 г.

О МЕХАНИЗМЕ САМОФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ БЕСТОКОВОМ ВОДНОМ ТРАВЛЕНИИ

М.Е.Компан, И.Ю.Шабанов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 8 февраля 1995 г. Принята к печати 27 февраля 1995 г.)

Рассмотрен механизм самоформирования структуры пористого кремния при бестоковом водном травлении. Показано, что определяющую роль при этом может играть электростатическое взаимодействие носителей заряда в распределенном двойном слое у границы травления.

Несмотря на то что пористый кремний (*por-Si*) известен с 1958 г. [1], а его свойство люминесценции в видимой области — с 1984 [2], совокупность проблем, связанных с этим материалом, стала осознаваться лишь в результате потока публикаций, следовавшего за работой [3], в которой для интерпретации была предложена модель регулярных квантово-размерных проволок. В большинстве работ основные усилия исследователей были направлены на выяснение природы видимого свечения и механизмов, обеспечивающих его аномально высокую эффективность. В этом направлении было получено много позитивных результатов, хотя по-прежнему ясная картина излучательных рекомбинационных процессов отсутствует (см., например, [4]).

Между тем пористый кремний представляет собой двойную загадку, так как непонятен и механизм самоформирования сложного конгломерата естественных наноразмерных объектов, каким является пористый кремний. Термин «самоформирование» введен нами, чтобы подчеркнуть различие между почти естественным зарождением структуры пористого кремния и «рукотворным» созданием структур в большинстве процессов полупроводниковой технологии. В последних работах по *por-Si* в отличие от работ первой волны эта ставшая привычной проблема обычно не анализируется. Однако само существование конгломерата квазиодномерных наноразмерных образований не подвергается сомнению, так как подобные структуры непосредственно наблюдались во многих работах (см., например, [4]). Поэтому проблема формирования структуры пористого кремния остается по-прежнему актуальной.

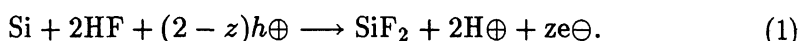
В последнее время авторами данной работы были обнаружены необычные релаксационные процессы в люминесценции и пропускании света пористым кремнием [5,6]. Была предложена интерпретация наблюдавшихся эффектов, существенно использовавшая понятия пространственного разделения и диффузии разделенных фотовозбужденных носителей в протяженных квазиодномерных структурах. Это в свою очередь активизировало интерес к образованию структуры *por-Si*. Кроме того, в своих работах для получения значительных количеств *por-Si* авторы постоянно использовали процесс бестокового травления в воде, не получивший еще объяснения и принципиально несовместимый с известными попытками объяснить формирование конгломерата наноразмерных проволок. Это заставило еще раз обратиться к проблеме происхождения таких структур.

В работе рассмотрен имеющийся материал по получению пористого кремния; основное внимание обращено на те аспекты процесса, которые ранее представлялись малосущественными. Предложена модель, объясняющая самоформирование наноразмерных структур пористого кремния при его бестоковом водном травлении.

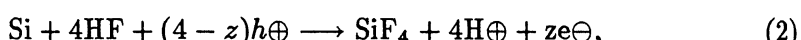
Химические процессы при образовании пористого кремния

Принято считать, что химические процессы при образовании пористого кремния описываются моделью TMS (Turner-Memming-Schwandt) [7,8].

Как показано в [7,8], пористый кремний образуется при анодном травлении кремния в режиме плотности тока ниже некоторой критической величины. При некотором расхождении в деталях авторы модели описывают начальную стадию процесса как образование гипохлорида кремния,



Здесь и далее z — эффективная валентность кремния [7,8]. При повышении критической плотности тока пленка пористого кремния не образуется, идет процесс электрополировки в соответствии с реакциями

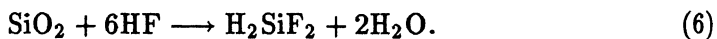
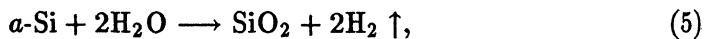


Переход от реакции образования гипохлорида к полирующему травлению происходит при анодных потенциалах порядка $2 \div 3$ В [7].

Один из возможных каналов дальнейшего преобразования SiF_2 описывается следующим рядом реакций:

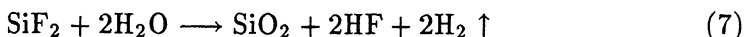


(и далее (3)),



(диспропорционирование с последующим окислением аморфного материала водой).

Другой канал — окисление гипохлорита водой:



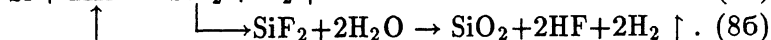
(и далее (6)).

Возможность дотравливания пористого кремния водой упоминается уже в [7] и связывается с большой активностью поверхности *por-Si*. В своей работе для получения значительных количеств пористого кремния мы использовали дотравливание водой образцов, прошедших предварительно 15-минутное анодирование при токах порядка 50 мА/см², и за время порядка суток получали слои люминесцирующего пористого кремния толщиной до 0.5 мм [9]. Подчеркнем, что материал в воде не просто стравливался (исходный кремний или пористый слой), но происходило образование пористого кремния в объеме исходного материала на большую глубину, т.е. поддерживалось самоформирование конгломерата наноструктурных объектов.

Насколько нам известно, немногие существующие попытки объяснить механизм самоформирования пористого кремния, как правило, используют рассуждения об определяющей роли внешнего электрического поля и тока [10,11]. Поэтому мы считаем чрезвычайно важным для объяснения самоформирования учет того, что процесс в воде не является чем-то второстепенным — это процесс, при котором формируется слой толщиной, на несколько порядков превышающей толщину исходного слоя, полученного при анодном процессе в HF. В контексте данной работы представляется важным сформулировать это следующим образом: механизм образования каналов в пористом кремнии должен быть таким, чтобы структура каналов сама поддерживала процесс формирования (разрастания) именно пористой структуры даже при столь кардинальной смене процесса, как переход от анодного травления в HF к дотравливанию в обычной дистиллированной воде. Более того, возможность получения пористого состояния других полупроводниковых материалов, например, арсенида галлия [10], указывает на то, что должен существовать универсальный по своей природе механизм формирования пористых структур.

В заключение рассмотрим, какие химические процессы могут обеспечить процесс длительного травления пористого кремния в воде (без внешнего источника тока и контакта с фтористо-водородной кислотой). Будем исходить из того, что за почти 40-летний период исследований и использования этого материала, в том числе в производственных масштабах [12], основные элементарные реакции (1)–(7) в данной химической системе уже выявлены. Поскольку ни одна из них не может сама по себе длительно протекать в условиях травления водой, задача состоит в подборе из (1)–(7) циклической группы, требующей для своего протекания только притока единственного имеющего реагента — воды.

Такая циклическая группа может включать реакции (1), (7):



При этом в двухступенчатом процессе расходуется кремний и вода, продуктами является окись кремния и водорода, выделение которого описано практически во всех работах, рассматривающих образование пористого кремния, и наблюдалось также и нами. (Заметим, что преобразование SiF_2 вместо (8) по цепочке реакций (3)–(5) с промежуточным образованием аморфного кремния не могло бы иметь места, так как при этом не происходил бы ресинтез фтористоводородной кислоты.)

Таким образом, схема (8) обеспечивает на уровне формальных уравнений химических реакций понимание того, какие именно процессы могут приводить к получению пористого кремния при бестоковом травлении водой, и это должно являться основой дальнейшего анализа.

Механизмы образования структурных особенностей пористого кремния

Формальной основой для построения модели процесса самоформирования может служить локальное уравнение для скорости химической реакции (V)

$$V = V(x) \sim k(x)n^a(x, e\Theta)n^b(x, h\oplus),$$

где k — константа скорости реакции, n — концентрации реагентов, a, b — показатели степени при соответствующих символах в уравнении реакции. При этом зависимость скорости реакции от координаты (x) должна возникнуть в результате того, что напряженность поля (E) зависит от рельефа поверхности в данной точке, $E = E(x)$. В свою очередь величина поля будет влиять на константу скорости реакции $k(E)$ и на концентрации реагентов (ионов фтора, $n_{F\ominus}$), дырок ($n_{h\oplus}$). При этом понятие рельефа должно включать в себя в том числе взаиморасположение рассматриваемой точки и уже сформированных пор.

Механизм, приводящий к зависимости константы скорости реакции от локальной напряженности поля, достаточно подробно рассмотрен в [10] — это уменьшение поверхностного барьера и соответствующее увеличение транспорта дырок сквозь барьер при увеличении локальной напряженности электрического поля $E = E(x)$. Для случаев слабого легирования и вырожденного материала в [10] выделены отличающиеся варианты этого механизма, но в обоих случаях он должен приводить к ускорению реакции в точках максимальной напряженности поля. Поскольку неоднородность в свою очередь является концентратом поля, очевидное следствие существования этого механизма — неустойчивость фронта травления, тенденция к образованию узких каналов, являющихся концентраторами тока и поля.

Рассмотрим сечение модельной поверхности, находящейся в контакте с электролитом и под анодным потенциалом (рис. 1). Как уже указывалось выше, ускорение травления в точках усиления напряженности поля E обеспечит неустойчивость фронта травления, с тенденцией к протравливанию узких и глубоких каналов (неоднородность типа A). Для неоднородности типа B действие обсуждавшегося механизма неоднозначно, так как результат будет зависеть от соотношения проводимостей травителя и полупроводника вблизи точки B . Если

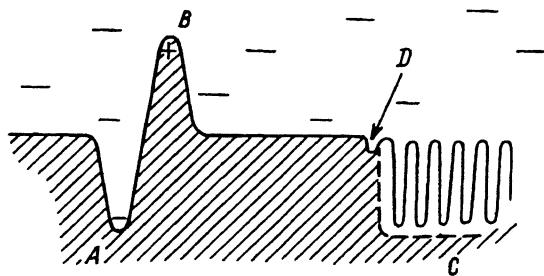


Рис. 1. Иллюстрация к модели — различные типы неоднородностей на поверхности формирования *por-Si*.

проводимость полупроводника не мала по сравнению с проводимостью травителя, то усиление напряженности, возникающее в окрестности *B*, приведет к эффективному стравливанию неоднородности, т.е. к электрополировке. В частности, это может объяснить переход к режиму электрополировки и даже стравливанию пористого кремния при низких концентрациях кислоты [8]. (Кроме того, процесс электрополировки должен дополнительно усиливаться на неоднородностях за счет того, что вблизи неоднородностей поле выше, а в соответствии с законами химической кинетики [13] в уравнение скорости для реакции (2) концентрация дырок n_{h+} входит в более высокой степени, чем для реакции (1)).

В случае, если проводимость твердого материала окажется существенно ниже проводимости травителя, то неоднородность типа *B* эффективно будет представлять собой изолирующую полость в проводящем материале. Тогда в силу законов электростатики полость *B* будет экранирована, напряженность поля на границе будет равна нулю и стравливание ее остановится, так как кремний не взаимодействует с HF без анодного смещения. Это очень важный случай, так как он дает ключ к объяснению того, почему квантовые проволоки в слое уже сформированного *por-Si* становятся устойчивыми против дальнейшего стравливания фтористоводородной кислотой.

Исходно проводимость травителя и объемного полупроводникового материала отличаются мало (проводимость травителя порядка $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, кремний чаще всего используется с проводимостью порядка $10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). Однако, вследствие увеличения запрещенной зоны E_g за счет квантово-размерного эффекта и, дополнительно, за счет распространения в проволоках области обеднения, их проводимость падает на много порядков, так что макроскопическая проводимость *por-Si* оказывается на уровне $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и менее [10]. Остановка травления, таким образом, происходит сама собой при достижении выпуклой неоднородностью размеров, обеспечивающих проявление квантово-размерных эффектов.

До сих пор это считалось одной из нерешенных проблем [11]. В частности, высказывались предположения, что химическая пассивность *por-Si* во фтористоводородной кислоте есть результат адсорбции на поверхности, предположительно, протонов [14]. Безусловно, поверхностная адсорбция имеет место. Однако она не защищает пористый кремний от стравливания слабой кислотой, и, следовательно, адсорбционная пассивация не является существенным фактором.

Таким образом, из изложенного следует, что основные особенности процесса перехода от активации травления к пассивации можно объяснить на основе законов электростатики и того известного факта, что кремний устойчив к действию HF в отсутствие смещения.

Необходимо также учесть, что под действием поля будет изменяться не только константа скорости реакции. Приложение поля изменит и концентрации заряженных частиц по обе стороны границы. В нашем случае при анодном смещении на образце со стороны полупроводника на границе появятся избыточные дырки, со стороны травителя — избыточные ионы фтора. Поскольку именно эти частицы и есть активные компоненты реакции травления, их избыток также будет приводить к ускорению травления, так что итоговое увеличение скорости реакции будет обеспечиваться суммой двух механизмов.

Однако не везде ускорение травления за счет концентрационного механизма и за счет понижения поверхностного барьера происходит одинаково, и реально фиксируется лишь результат суммарного действия. Именно этот фактор может обеспечить достаточно высокую равномерность расположения каналов травления. (Подчеркнем, что при типичной плотности каналов порядка 10^{17} м^{-2} не может идти речи о том, что каналы травления инициируются дефектами материала, так как плотность дефектов в используемом кремнии на много порядков ниже.)

Рассмотрим область C (рис. 1) сечения модельной поверхности, на которой участок со сформированными каналами травления соседствует с невытравленной поверхностью. В силу законов электростатики угол невытравленной поверхности (D) является концентратором поля и должен был бы явиться точкой ускорения травления. Однако в силу наличия слоя обеднения вдоль канала травления дырки будут отесняться вдоль свободной поверхности от уже существующего канала. Поэтому новый канал травления начнет развиваться не строго в точке с максимальным значением поля E , но на расстоянии порядка толщины слоя обеднения от точки D , т.е. там, где одновременное увеличение поля и концентрации обеспечит максимум V согласно (9). В результате образование следующей поры будет происходить не в случайной точке, а на расстоянии от соседней поры порядка толщины слоя обеднения.

Таким образом, одновременный учет влияния изменений концентраций и кулоновских эффектов позволяет объяснить возникновение основных особенностей структуры пористого кремния при анодном процессе. Это дает основание применить данный подход для объяснения наименее понятного процесса — самоподдерживающегося формирования пористой (канальной) структуры без контакта с резервуаром кислоты и без приложения внешнего источника электрического поля.

Самоформирование структуры при бестоковом травлении в воде

Последовательное рассмотрение явлений на границе прорастания каналов травления в массивный кремний требует учесть, что в нашем случае граница полупроводник-электролит является распределенной гетерограницей между средами с ионной и электронной (дырочного типа) проводимостями. Нельзя не отметить, что подобные системы

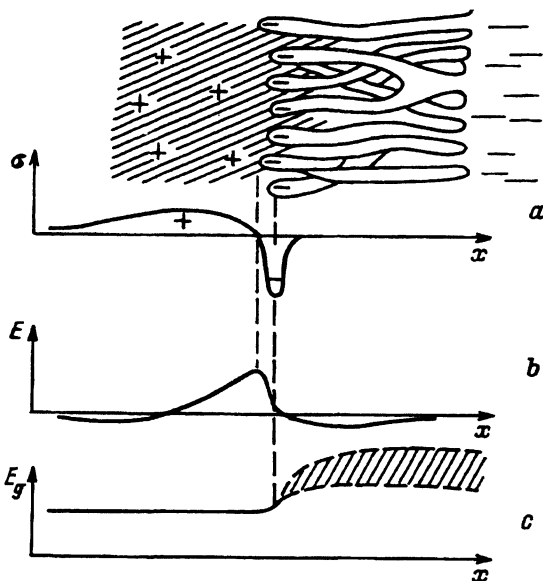


Рис. 2. Иллюстрация к модели — структура вблизи границы пористый кремний-кремний и пространственные распределения по нормали к границе объемного заряда подвижных носителей σ (а), напряженности электрического поля E (б) и величины запрещенной зоны материала E_g (с) (относительные единицы).

традиционно изучаются ионикой твердого тела. Например, система, изображенная на рис. 2, почти точно соответствует заряженному ионистору — техническому устройству, используемому для длительного хранения заряда [15]. Разработаны и методы строгого описания таких систем (см., в частности, [16]). В нашем случае, когда сам механизм явления еще не может считаться установленным, мы пренебрежем строгостью рассмотрения и некоторыми деталями реально происходящих процессов, чтобы по возможности ясно представить картину на качественном уровне и выявить ключевые места модели.

Рассмотрим вначале участок узкой непроводящей границы между полупроводником и концентрированным раствором HF. Пусть к полупроводнику приложено анодное смещение. В пренебрежении проводимостью границы поле будет сконцентрировано в области границы; прилегающие к границе поверхности каждой из сред будут иметь равные и противоположные по знаку заряды, так что суммарно граница останется электрически нейтральной. Распределение зарядов и полей в такой одномерной задаче для каждого из полупространств будет описываться обычными уравнениями, описывающими связь избыточной плотности заряда и поля, и условием стационарности концентраций:

$$\operatorname{div} \mathbf{E} = 4\pi n(x)q; \quad (9)$$

$$dn(x)/dt = D[\nabla n(x)] - Emn(x) = 0. \quad (10)$$

Здесь E — напряженность электрического поля, q — заряд носителя, $n(x)$ и $\nabla n(x)$ — концентрация носителей и ее градиент, m — подвижность, D — коэффициент диффузии.

Система уравнений (9), (10) будет иметь хорошо известное решение в виде двух экспоненциальных распределений концентраций — дырок у поверхности полупроводника и ионов фтора со стороны травителя. При этом для типичного случая — кремний с концентрацией порядка

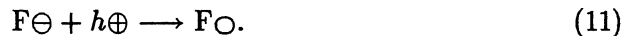
10^{16} см⁻³ и кислота с концентрацией порядка 10^{22} см⁻³ — некомпенсированный заряд дырок будет сосредоточен в слое толщиной порядка радиуса Дебая, около 500 Å, что примерно в 10^3 раз больше, чем толщина слоя объемного заряда анионов в травителе.

Перейдем теперь к случаю, когда канальная система в объеме материала сформирована. В этом случае избыточный заряд дырок в полупроводнике также будет распределен в объемном кремнии в слое толщиной порядка дебаевского радиуса. В среде травителя из-за большой концентрации подвижных зарядов радиус экранирования будет мал, и поэтому избыточный заряд будет сосредоточен лишь в вершинах каналов травления. Схематически это показано на рис. 2. Такое распределение зарядов будет иметь целый ряд очень существенных следствий.

Прежде всего по сравнению с плоской поверхностью это приведет к концентрации заряда в вершинах каналов и к усилению локальных полей. Следовательно, необходимая для травления разность потенциалов локально будет достигаться при меньших плотностях заряда. Очень существенно, что такая конфигурация зарядов устойчива. Действительно, поскольку заряд дырок преимущественно находится вне слоя заряда анионов, между объемными зарядами двух знаков действует кулоновское притяжение, так что в силу чисто геометрического фактора два слоя объемных зарядов прижаты к границе. При травлении материала (протравливании каналов в глубину) слой объемного заряда дырок должен отступить в глубь полупроводника, вытесненный перемещением обедненного слоя вместе с границей. Отрицательно заряженные вершины каналов также будут продвигаться с границей. Сформированные ранее слои пористого кремния оказываются расположенными в области обеднения и заэкранированы электролитом; дырки ($h\oplus$) туда не поступают, травления этой части нет. Таким образом, конфигурация рядов и полей устойчива и перемещается внутрь материала при травлении.

Наконец, самое существенное: подобная конфигурация зарядов будет иметь тенденцию к сохранению и после отсоединения внешнего источника электрического поля. Кулоновские силы взаимного притяжения не позволят зарядам просто разойтись вследствие диффузии носителей. Поэтому в области вершин каналов в такой системе всегда будет встроенное электрическое поле, под действием которого травление и рост каналов должны продолжаться и при снятии анодного смещения.

На первый взгляд кажется, что это не так, что ненулевая проводимость границы (т.е. преодоление дырками поверхностного барьера) должна приводить к разрядке двойного слоя и разрушению устойчивой конфигурации зарядов и «встроенного поля». Однако это должно соответствовать электрохимической реакции перезарядки (нейтрализации) анионов фтора



Вместе с тем о реакции с выделением фтора в таких условиях никем не сообщалось. Реально протекающие процессы с дырками — активация кремния по (1), (2). Присутствующая во всех моделях формулировка о преодолении дырками поверхностного барьера должна пониматься в том смысле, что преодоление поверхностного барьера необходимо для выхода дырки к поверхностному слою атомов кремния и последующей

локализации в этом слое вблизи отдаленного атома Si. Это делает возможным начало атаки ионов фтора на атом кремния и явится стартовой фазой реакции (1).

Однако и это само по себе не объясняет возможность травления без участия внешнего источника тока, так как процесс по-прежнему требует заряда $2h\oplus$ для стравливания каждого атома кремния. Ключом к окончательной разгадке ситуаций является наблюдаемое выделение водорода на поверхности кремния. Этот процесс наблюдается и при травлении *por-Si* водой, и при анодном процессе [7,8]. Но выделение водорода, в независимости от конкретной химической реакции, должно обеспечиваться электрохимическим процессом перезарядки



Поскольку этот процесс действительно наблюдается на поверхности кремния, есть основание считать, что дырки, полученные из кремния для реакции (8а), в реакции (12) уходят в кремний, обеспечивая в итоге сохранение заряда.

Фактическая модель предполагает существование замкнутых токов. На стадии (8а) дырки локализуются в поверхностном слое атомов кремния, изменяя его валентность и инициируя образование промежуточного гипофторида кремния. Затем, в составе нейтрального гипофторида, дырки диффундируют к поверхности в растворе по градиенту концентрации SiF_2 ; в ходе реакций (8б), (12) в узком канале избыточный заряд катионов $H\oplus$ уходит на стенки. Обратно, в глубь материала, дырки диффундируют по кремнию, в том числе по квантовым проволокам. Это не противоречит данным о высоком удельном сопротивлении пористого кремния, так как его изолирующие свойства обеспечиваются малой концентрацией носителей. При этом на этапе движения из слоя пористого кремния к области активного травления — к вершинам каналов — дырки диффундируют по направлению действия электрического поля, а в узком граничном слое у вершин каналов травления — по направлению уменьшения запрещенной зоны (рис. 2).

Конечно, существование замкнутых токов требует источника энергии. Однако этот аспект в данном случае не представляет проблемы, так как на обеих стадиях травления, (8а) и (8б), дырки переносятся из среды в среду за счет энергии химических реакций.

Определяющее влияние кулоновского взаимодействия на процессы травления не ограничивается изложенным выше. Очень существенно, на наш взгляд, соотношение между дебаевскими радиусами для подсистем свободных дырок и ионов травителя

$$E_{h\oplus} \gg R_{F\ominus}, \quad (13)$$

так как именно это может обеспечивать взаимное отталкивание и ветвление каналов. Действительно, кулоновская подсистема дырок в силу большого радиуса Дебая будет не в состоянии заэкранировать проникнувшие внутрь полупроводника каналы травления. Вершины окажутся отрицательно заряженными и будут отталкиваться. Такое отталкивание не сможет изменить структуру уже сформированных каналов. Однако в процессе роста отталкивание вершин каналов сможет обеспечить своеобразную регулярность структуры. Непересечение каналов при этом явится следствием множителя $1/r^2$ в законе Кулона. Это же взаимодействие может приводить и к ветвлению каналов, которое наблюдалось экспериментально [10].

Подобное поведение системы можно считать следствием общих термодинамических принципов. Если вершины каналов травления заряжены и дырочная подсистема их не экранирует, то система в целом будет стремиться рассредоточить заряд, чтобы уменьшить запасенную энергию электростатического взаимодействия.

Выводы

Таким образом, в работе предложен механизм, который может лежать в основе получения пористого кремния при бестоковом водном травлении. Кратко суть его сформулируем следующим образом: в результате анодного травления на начальном этапе образуется система каналов со специфическим распределением зарядов и концентраций реагентов травления. Сложившаяся конфигурация зарядов и полей создает «встроенное» электрическое поле, которое в свою очередь обеспечивает протекание стартовой фазы реакции травливания кремния — образование гипофторида. Нейтральные продукты реакции выносят дырки из области отрицательного объемного заряда, а в ходе последующих фаз реакции, по-видимому, уже в вытравленном канале, дырки уходят в кремний, замыкая цикл зарядовых превращений. Существование последнего процесса следует из наблюдения выделения водорода на поверхности кремния. Конфигурация зарядов в двойном слое с распределенным кислотным электродом является устойчивой и самовоспроизводится в ходе процесса вытравливания пористого кремния.

Объясняя возможный механизм самоформирования пористой структуры, авторам пришлось ограничиться и оставить без рассмотрения часть существующего материала по свойствам и получению пористого кремния. Не анализировались травление в смеси кислот, получение *por-Si* из материала *n*-типа проводимости при освещении. Не рассматривались также некоторые процессы, протекающие при всех вариантах технологий и несомненно оказывающие влияние на формирование *por-Si*, например — диффузия в канальной структуре. Тем не менее авторы надеются, что во-первых, для анализа были отобраны наиболее существенные и принципиально важные факты, и, во-вторых, удалось показать, что кулоновские эффекты могут иметь определяющее значение в процессе самоформирования пористого кремния.

Описанная выше модель строилась применительно к процессу бестокового водного травления. Отчасти это обусловлено полным отсутствием каких-либо предположений о природе этого процесса; с другой стороны, существование большого количества способов получения *por-Si* делает вообще маловероятной возможность создания универсальной модели. Тем не менее необходимо подчеркнуть, что при формулировке модели не использовались специфические предположения, отвечающие именно бестоковому водному получению *por-Si*. Правильно считать, что анализ особенностей последнего процесса позволил предложить модель, может быть, недостаточно детальную, но адекватную и в других случаях. То, что наблюдавшаяся в наших опытах скорость травления до 10 нм/с оказывается порядка скоростей травления при анодном процессе [12], также свидетельствует в пользу такой точки зрения.

Список литературы

- [1] A. Uhlir. *Bell Syst. Techn. J.*, **35**, 333 (1956).
- [2] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef. *J. Phys. C*, **17**, 6535 (1984).
- [3] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 1046 (1990).
- [4] A.G. Cullis, L.T. Canham. *Nature*, **353**, 335 (1991).
- [5] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *Письма ЖЭТФ*, **59**, 678 (1994).
- [6] М.Е. Компан, И.И. Новак, И.Ю. Шабанов. *ФТТ*, **37** (1995).
- [7] D.R. Turner. *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 402 (1958).
- [8] R. Memming, G. Schwandt. *Surf. Sci.*, **4**, 109 (1966).
- [9] М.Е. Компан, И.Ю. Шабанов. *ФТТ*, **36**, 2381 (1994).
- [10] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis. *J. Cryst. Growth*, **73**, 622 (1985).
- [11] V. Lemann, U. Gesele. *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 856 (1991).
- [12] *Зарубежная электроника* (М., МЭП, 1978) вып. 15 (185).
- [13] Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. *Введение в электрохимическую кинетику* (М., Высш. шк., 1975).
- [14] Y. Kato, T. Ito, A. Hiraki. *Japan. J. Appl. Phys.*, **27**, L1406 (1988).
- [15] Е. Гайлиш, М. Дьяконов, В. Кузнецов, В. Вольфсон. *Радио*, **59**, вып. 5 (1978).
- [16] Б.М. Графов, Е.А. Укше. *Электрохимические цепи переменного тока* (М., Наука, 1973).

Редактор Л.В. Шаронова

On the mechanism of self-formation of nano-dimensional structures of porous silicon under currentless etching in water

M.E. Kompan, I.Yu. Shabanov

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia