

17. Tkhorik Yu. A., Hazan L. S. Plasticheskaya deformatsiya i dislokatsii nesootvetstviya v geteroepitaksial'nykh sistemakh [Plastic deformation and discrepancy dislocations in heteroepitaxial systems]. *Kiev: Naukova Dumka*, 1983. 135 p. (In Russ.)

18. Mil'vidskii M. G., Osvenskii B. V. Strukturnye defekty v epitaksial'nykh sloyakh poluprovodnikov [Structural defects in epitaxial layers of semiconductors]. *Moscow, Metallurgiya*, 1985. p. 51. (In Russ.)

19. LeGoues F. K. Self-aligned sources for dislocation nucleation: the key to low threading dislocation densities in compositionally graded thin films grown at low temperature. *Phys. Rev. Lett.* 1994, vol. 72, no. 6, pp. 876—879.

20. Strunk H., Hagen W., Bauser E. Low-density dislocation arrays at heteroepitaxial Ge/GaAs-interfaces investigated by high voltage electron microscopy. *J. Appl. Phys.* 1979, vol. 18, pp. 67—75.

21. LeGoues F. K., Meyerson B. S., Morar J. F., Kirchner P. D. Mechanism and conditions for anomalous strain relaxation in graded thin-films and superlattices. *J. Appl. Phys.* 1992, vol. 71, no. 9, pp. 4230—4243.

22. Vdovin V. I. Misfit dislocations in epitaxial heterostructures: Mechanisms of generation and multiplication. *Phys. status. solidi. (a)*. 1998, vol. 171, pp. 239—250.

23. Beanland R. Dislocation multiplication mechanisms in low-misfit strained epitaxial layers. *J. Appl. Phys.* 1995, vol. 77, no. 12, pp. 6217—6222.

24. Jasinski J., Lilientalweber Z., Washburn J., Tan H. H., Jagadish C., Krotkus A., Marcinkevicius S., Kaminska M. Structural, electrical and optical studies of GaAs implanted with MeV As or Ga ions. *J. Electronic Mater.* 1997, vol. 26, no. 5, pp. 449—458.

25. LeGoues F. K., Powell A., Iyer S. S. Relaxation of SiGe thin-films grown on Si/SiO<sub>2</sub> substrates. *J. Appl. Phys.* 1994, vol. 75, no. 11, pp. 7240—7246.

26. Rid V. T. Dislokatsii v kristallakh [Dislocations in crystals]. *Moscow: Gos. n.-t. izd-vo literatury po chernoi i tsv. metallurgii*, 1957. 114 p. (In Russ.)

27. Loshkarev I. D., Truhanov E. M., Romanyuk K. N., Kachanova M. M. Theoretical and experimental determination of the initial stage of plastic relaxation of misfit stresses in a (111) substrate-film islands heterosystem. *Izvestiya Rossiiskoi akademii nauk. Seriya fizicheskaya*. 2012, vol. 76, no 3, pp. 425—428. (In Russ.)

Received July 25, 2012

УДК 621.315.592

# О ГРАНИЧНЫХ ПРОЦЕССАХ В МЕЖФАЗНОЙ ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОЛИТ—КРЕМНИЙ ПРИ САМООРГАНИЗАЦИИ МОЗАИЧНОЙ СТРУКТУРЫ 3D-ОСТРОВКОВ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ АНОДНОМ ТРАВЛЕНИИ *p*-Si (100) В ЭЛЕКТРОЛИТЕ С ВНУТРЕННИМ ИСТОЧНИКОМ ТОКА

© 2013 г. К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Б. А. Рахыметов, Т. Айтмукан, Х. А. Абдуллин\*

Физико-технический институт МОН РК, г. Алматы, Казахстан

\*Казахский национальный университет им. Аль Фараби, г. Алматы, Казахстан

Рассмотрен процесс образования и самоорганизации мозаичной структуры поверхности пористого кремния (*por-Si*) при длительном анодном травлении Si (100) *p*-типа проводимости (*p-Si*) в электролитах с внутренним источником тока. Показано, что образование 3D-островков нанокристаллитов мозаичной структуры *por-Si* происходит с участием осажденных адсорбированных атомов кремния, образующихся в результате реакций диспропорционирования при травлении монокристалла кремния, как это имеет место в случае эпитаксиального роста нанокристаллитов при молекулярно-лучевом осаждении атомов кремния на поверхности полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и Si и их дальнейшем спонтанном самоупорядочении. При этом учтены квантово-размерные эффекты, имеющие место на локальных участках атомно-шероховатой поверхности реального кристалла кремния. Отмечена существенная роль окисления поверхности кремния в процессе образования и самоорганизации мозаичной структуры *por-Si* при длительном анодном травлении *p-Si* (100) в электролите HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** пористый кремний, межфазная граница, самоорганизация.

## Введение

Известно [1, 2], что самоорганизация наноразмерных систем с образованием периодически упорядоченных структур на реальной поверхности твердого тела определяется квантовыми эффектами, которые обусловлены атомными шероховатостями [3] в виде атомных ступеней и выступов и определяют возникновение дальнедействующих капиллярно-упругих сил поверхностных натяжений [4—6]. Эффекты самоорганизации

наноразмерных структур на поверхности твердого тела под действием этих сил отчетливо проявляются, например, в процессах их эпитаксиального роста [7—9].

Помимо действия дальнедействующих капиллярно-упругих сил [4—6] в процессах самоорганизации наноструктур на реальной поверхности твердого тела. существенную роль играют также дефектно-деформационные силы упорядочения поверхностных точечных дефектов, возникающих при низкоэнергетических воз-

**Тыныштыкбаев Курбангали Байназарович** — доктор техн. наук, главный научный сотрудник, e-mail: kt011@sci.kz, **Рябикин Юрий Алексеевич** — кандидат физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, **Токмолдин Серекбол Жарылкапович** — доктор физ.-мат. наук, директор, **Рахыметов Багдат Ахметович** — инженер, **Айтмукан Талант** — инженер, Физико-технический институт МОН РК, 040907, Казахстан, Алматы, пос. Алатау, ул. Ибрагимов, д. 11; **Абдуллин Халиб Абдуллаевич** — доктор физ.-мат. наук, главный научный сотрудник, Казахский национальный университет им. Аль Фараби, 050013, Казахстан, Алматы, ул. Сатпаева, д. 22а.

действиях [10] и электрохимическом травлении [11]. Кроме этих сил, в процессах самоорганизации наноструктур на поверхности твердого тела существенную роль играют капиллярно-флуктуационные силы [12, 13], возникающие на границе с электропроводящей жидкостью.

Совместные действия всех этих сил при наноструктурировании исходной поверхности твердого тела приводят к самоорганизации наноструктур на реальной дефектной поверхности этой матрицы. Эффект от совместного действия этих сил в процессах самоорганизации наноструктур на реальной поверхности твердого тела зависит от условий конкретного эксперимента по модификации поверхности, в которых не всегда реализуется их квантовый характер, что может иметь место при проявлении их дальнедействующих свойств. Учет совместного действия упомянутых выше сил может создать новые подходы к пониманию природы процессов самоорганизации в целом [7] и открыть новые возможности в разработке технологий наноматериалов и наноприборов [8].

В связи с этим представляет интерес изучение процессов самоорганизации наноструктур на поверхности твердого тела в практически легко реализуемом эксперименте по образованию нанопор в кремнии, получаемых электрохимическим методом травления монокристаллов Si с ориентацией (100) и *p*-типом проводимости (*p*-Si) в электролитах с сильным окислителем (так называемых электролитах с внутренним источником тока) [14].

В проведенных ранее экспериментах [15, 16] по длительному травлению монокристаллического *p*-Si (100) в электролите HF (49 %) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 %) наблюдали процесс образования и самоорганизации мозаичной структуры (МС) поверхности пористого кремния (**por-Si**) в виде ансамбля 3D-островков нанокристаллитов (НК) Si. Это обусловлено тем, что сама граница раздела «электролит/*por*-Si/*c*-Si», содержащая нанопоры (соответственно, НК), является сложной гетерофазной системой [17, 18]. На этой границе раздела в тонком (100 нм) приповерхностном слое, помимо упруго-капиллярных и дефектно-деформационных сил, возникают, как уже упоминалось выше, капиллярно-флуктуационные силы, связанные с временными флуктуациями интенсивности электрического поля микроскопических объемов твердого тела [19], что приводит к флуктуации потенциала электрического поля микроскопического участка интерфейса «электролит/*por*-Si/*c*-Si» и, следовательно, к образованию МС поверхности *por*-Si [16].

Экспериментальные данные по самоорганизации МС поверхности *por*-Si при электрохимическом травлении *p*-Si (100) в электролитах с внутренним источником тока могут позволить уточнить и развить отдельные аспекты теории процесса самоорганизации низкоразмерных объектов и могут быть

использованы при разработке новых приборов и приборных структур.

Ниже приведены результаты исследования процесса образования и самоорганизации МС поверхности *por*-Si из ансамбля 3D-островков НК-Si при длительном анодном травлении *p*-Si (100) в электролите с внутренним источником тока.

### Методика эксперимента

Для образцов *por*-Si МС поверхности получали при длительном анодном травлении в электролите HF (49 %) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (40 %) = 1 : 1 при естественном освещении. Исследовали образцы *p*-Si марки КДБ-0,01 с ориентацией (100) и удельным сопротивлением  $\rho = 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (серия 1) и марки КДБ-10 с ориентацией (111) и  $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (серия 2). Плотность анодного тока травления составляла  $j_a = 3 \text{ мА/см}^2$  для образцов серии 1 и  $j_a = 0,5 \text{ мА/см}^2$  для образцов серии 2. Подробности эксперимента приведены в работах [15, 16].

### Результаты и их обсуждение

Образование и самоорганизацию трехмерных (3D) островков НК МС поверхности *por*-Si наблюдали в экспериментах, проведенных в работе [16], по длительному (в течение  $t_{\text{etch}} = 240 \text{ мин}$ ) травлению образцов *p*-Si (100). Такая МС поверхности *por*-Si выявлена впервые. Формирование четкой картины МС *por*-Si с высокой степенью упорядоченности (рис. 1) наблюдали при длительном анодном травлении *p*-Si только с ориентацией поверхности (100) и только в электролитах, содержащих перекись водорода. Островки НК МС *por*-Si представляют собой усеченные четырехгранные пирамиды (рис. 2). Формирование 3D-островков НК *por*-Si в виде четырехгранных пирамид при длительном травлении *p*-Si (100) в электролите с внутренним источником

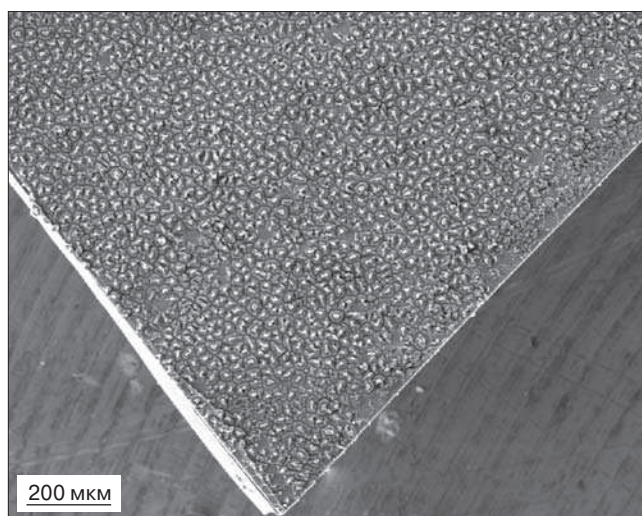


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение МС поверхности *por*-Si после травления образца *p*-Si (100) в электролите HF : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в течение времени  $t_{\text{etch}} = 240 \text{ мин}$

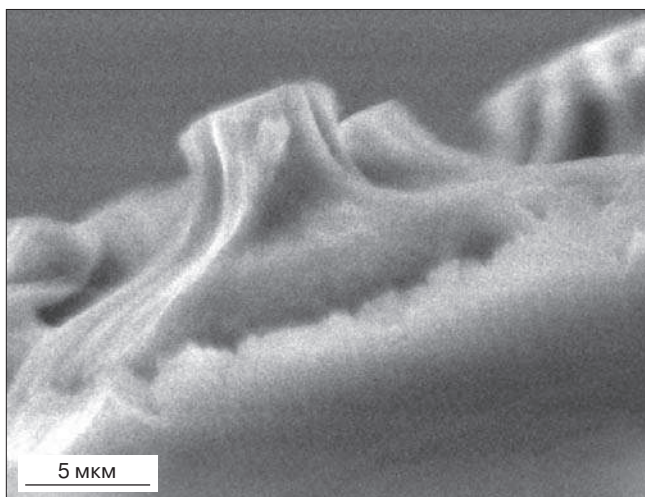


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного скола образца с МС поверхности  $\text{por-Si}$  с 3D-островками  $\text{Si-HK}$  после травления  $p\text{-Si}$  (100) в электролите  $\text{HF} : \text{H}_2\text{O}_2$  в течение  $t_{\text{etch}} = 240$  мин

тока происходит, что очень важно, аналогично образованию 3D-островков  $\text{Si-HK}$  при их эпитаксиальном росте [7, 8].

В процессе длительного анодного травления  $p\text{-Si}$  раствор электролита постоянно насыщается свободными атомами кремния ( $\text{Si}^0$ ), образующимися в результате реакции диспропорционирования. При осаждении этих атомов  $\text{Si}^0$  на поверхность  $\text{por-Si}$  формируется вторичный пористый слой [17] из осажденных, адсорбированных атомов кремния (адатомов) (рис. 3, см. вторую стр. обложки). На рис. 3 (см. вторую стр. обложки) видны два участка поверхности  $\text{por-Si}$ : одна часть поверхности покрыта осажденными адатомами кремния, а другая, периферийная часть, где скорость травления меньше, еще не полностью покрыта ими. Как правило, этот слой состоит из аморфной и рекристаллизованной фаз [17]. При этом поверхность агрегатов адсорбированных атомов кремния покрыта сложными соединениями продуктов реакции анодирования и адсорбции из окружающей среды в виде гидридов и оксидов кремния [20], в том числе и оксидами кремния [18]. Этот слой совместно с первичным пористым слоем образует единый пористый слой, являющийся напряженной системой из-за рассогласования параметров решеток окисленных  $\text{HK por-Si}$  и  $c\text{-Si}$  матрицы.

При достижении критической толщины [3—5] напряженного слоя  $\text{por-Si}$  на нем происходит спонтанное образование трещин с кристаллографическими ориентациями [001] и [010] в виде плоской сетчатой текстуры поверхности [16]. Образование трещин происходит в результате морфологической неустойчивости напряженного слоя под действием совместных сил [16] упругой деформации из-за рассогласования параметров решеток пленки  $\text{por-Si}$  и материала  $\text{Si}$ -подложки [8], поверхностно-упругих сил капиллярного натяжения [6], сил дефектно-деформационного упорядочения межузельных ( $I_{\text{Si}}$ ) и вакансионных ( $V_{\text{Si}}$ ) атомов кремния [11] и действия

капиллярно-флуктуационных сил, возникающих на границе раздела «электролит/ $\text{por-Si}/c\text{-Si}$ » [12]. Параметры сетчатой текстуры (размеры), как было показано авторами ранее [16], в основном определяются капиллярно-флуктуационными силами [12, 13].

При дальнейшем травлении происходит образование 3D-островков  $\text{HK MC por-Si}$  за счет минимизации их поверхностной и объемной энергии [8]. Формирование островков  $\text{HK por-Si}$  в виде усеченных четырехгранных пирамид (см. рис. 2) происходит за счет энергетического выигрыша при уменьшении величины упругих деформаций поверхности 3D-островков в области их вершин [21]. Такая четырехгранная форма пирамидальных островков соответствует минимуму энергии их образования на поверхности (100) упругоанизотропного сложного кристалла  $\text{Si}$  кубической формы [8]. Отметим, что встречаются и другие формы островков  $\text{HK por-Si}$ , в частности квазигексагональные, которые наблюдали в работе [11]. Такая форма островков  $\text{HK por-Si}$  обусловлена особенностями процесса электрохимического травления в изотропной жидкой среде электролита, когда минимуму энергии островков должна соответствовать гексагональная форма их основания [8]. Наблюдаемые промежуточные формы островков  $\text{HK por-Si}$  между четырехугольной и гексагональными формами, вероятно, определены наличием двух сред: упругоанизотропного кубического кристалла  $\text{Si}$ -матрицы и упругоизотропной среды электролита. Когда влияние изотропной среды электролита становится существенным, это приводит к образованию квазигексагональной формы островков. Об этом свидетельствует экспериментальный факт понижения поверхностной энергии при росте напряженной гетероэпитаксиальной пленки в контакте с жидкой фазой [22], что приводит к образованию островков  $\text{HK}$  микрометровых размеров [21].

Образование МС высокой степени упорядоченности поверхности  $\text{por-Si}$  при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока определяется совокупностью самосогласованных параметров совместного действия сложных процессов, имеющих место на границе раздела такой сложной гетерофазной электрохимической системы, как «электролит/ $\text{HK por-Si}/c\text{-Si}$ ». И оно зависит от макроскопических условий эксперимента — особенности всей совокупности электрохимической системы, включая характеристики электродов и параметры ячейки.

Образование МС  $\text{por-Si}$  в виде 3D-островков  $\text{HK}$  на поверхности  $p\text{-Si}$  с плоскостью (100) и отсутствие формирования МС  $\text{por-Si}$  на  $p\text{-Si}$  с плоскостью поверхности (111) при тех же условиях травления объясняется, во-первых, различием скоростей их электрохимического травления [23]. Скорость травления минимальна в направлении [111] из-за максимальной плотности упаковки атомов в кристаллической решетке  $\text{Si}$  и в 10—15 раз меньше скорости травления



Si в направлении [100]. Это определяет большую плотность потоков атомов кремния, участвующих в формировании массива островков НК  $\text{por-Si}$  на поверхности Si с плоскостью (100), а также форму и размеры островков [9].

Кроме того, известно [21], что грани поверхности атомов кремния в кристаллографическом направлении [111] имеют в 5 раз большую энергию, чем в плоскости (100) [24]. Это является основной причиной, способствующей большей атомарной гладкости поверхности (111) по сравнению с поверхностью (100) и, следовательно, большей морфологической устойчивости этой грани [21]. И это, по-видимому, в первую очередь обуславливает то, что MC  $\text{por-Si}$  на поверхности Si (111) в процессе длительного электрохимического травления не формируется из-за повышенной энергии образования ступеней и изломов атомарно-шероховатой поверхности (111) по сравнению с поверхностью (100).

Необходимо отметить, что поверхность Si (100) также является наиболее благоприятной для образования когерентных наноструктур большой плотности при формировании их с помощью метода молекулярно-лучевой эпитаксии [21].

Образование 3D-островков НК  $\text{por-Si}$  MC наблюдается при электрохимическом травлении  $p\text{-Si}$  (100), когда в электролите присутствует сильный окислитель  $\text{H}_2\text{O}_2$ , что указывает на принципиальную роль окисления поверхности в процессе формирования MC  $\text{por-Si}$ . Вероятно, отдельные этапы процесса образования 3D-островков НК  $\text{por-Si}$  в процессе травления имеют аналогию с процессом эпитаксиального роста массива островков Si–НК малых размеров ( $<10$  нм) и высокой плотности ( $10^{12}$ – $10^{13}$   $\text{см}^{-2}$ ) при молекулярно-лучевом осаждении атомов кремния на предварительно окисленную поверхность Si [25]. В случае эпитаксиального роста НК–Si на окисленной поверхности Si механизм островкового зародышеобразования включает процесс прямого взаимодействия осажденного атома кремния с атомарно-чистой поверхностью Si, образующейся после удаления атомов кислорода. В пользу такой точки зрения свидетельствуют данные работы [17], где было показано, что при добавлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  в стандартный HF–электролит образуется  $\text{por-Si}$  с меньшими размерами НК и меньшей их дисперсией, чем при порообразовании в стандартном электролите без  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Меньшие размеры НК  $\text{por-Si}$ , по мнению авторов работы [17], обусловлены более сильным окислением НК в присутствии сильного окислителя и последующим растворением оксидов. Таким сильным окислителем при травлении Si в HF–электролите с  $\text{H}_2\text{O}_2$  является синглетный кислород [17], который образуется при освещении НК  $\text{por-Si}$ , находящихся в контакте с растворенным в электролите кислородом. Не исключено, что в электролитах с добавкой  $\text{H}_2\text{O}_2$  может иметь место интенсивный процесс окисления (доокисления) поверхности кремния за счет образо-

вания синглетного кислорода без освещения из-за каталитического влияния развитой поверхности [26], какой и является поверхность  $\text{por-Si}$ . Таким образом, не исключена роль синглетного кислорода в процессе формирования MC  $\text{por-Si}$  при длительном анодном травлении  $p\text{-Si}$  (100) в HF :  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Кроме того, образование высокоупорядоченной MC  $\text{por-Si}$  наблюдается при длительном травлении  $p\text{-Si}$  (100) только в электролите с внутренним источником тока. Это указывает на то, что при таком режиме травления происходит саморегуляция самосогласованного параметра тока травления, требуемого для образования подобной MC  $\text{por-Si}$ . При этом в условиях «мягкого» воздействия, каким является травление в электролите с внутренним источником тока, имеет место квазиравновесное, околопороговое по энергии образование точечных дефектов ( $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$ ) путем разрыва химических связей атомов и смещения их в междоузлия. В результате дальнейшей их миграции к различным стокам и создаются условия для пространственно-временного самоупорядочения  $I_{\text{Si}}$  и  $V_{\text{Si}}$  и для возникновения дефектно-деформационных сил [10].

Можно отметить, что таким «мягким» воздействием может быть и низкоэнергетическое лазерное, электронное и ионное облучение, тепловое, механические и другие виды воздействия. Этого, по-видимому, невозможно достичь при травлении с внешним источником тока, когда не возникают условия для самосогласованного режима травления и формирования квазиравновесных точечных дефектов с образованием упорядоченной MC  $\text{por-Si}$ .

### Заключение

Показано, что основные закономерности образования и самоорганизации MC поверхности  $\text{por-Si}$  с 3D-островками Si–НК обусловлены квантово-размерными эффектами, имеющими место на локальных микроскопических участках атомно-шероховатой поверхности реального кристалла Si при травлении, так же как и в случае эпитаксиального роста массива островков наноструктур на поверхности полупроводников  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  и Si. Во всех этих процессах существенную роль играют поверхностные дальнodelствующие силы — упругокапиллярные, упругодеформационные, дефектно-деформационные и капиллярно-флуктуационные.

Обнаружено, что в механизме образования и самоорганизации MC  $\text{por-Si}$  большое значение имеет процесс доокисления поверхности кремния при длительном анодном травлении  $p\text{-Si}$  (100) в электролитах с внутренним источником тока. Сделано предположение, что в процессе интенсивного окисления поверхности кремния большую роль играет синглетный кислород, образованный в электролите HF с добавкой  $\text{H}_2\text{O}_2$  за счет каталитического влияния развитой поверхности  $\text{por-Si}$ .

Образование наблюдаемой морфологии высокоупорядоченной МС  $\text{por-Si}$ , протекающее на наномасштабном уровне с проявлением квантово-размерных эффектов, зависит от условий конкретного эксперимента по модификации поверхности. Установлено, что таким подходящим условием конкретного эксперимента для образования высокоупорядоченной МС  $\text{por-Si}$  при длительном анодном травлении  $p\text{-Si}$  (100) является электролит с внутренним источником тока, в котором при участии флуктуационного электрического поля устанавливается самосогласованный режим «мягкого» травления.

#### Библиографический список

1. Андреев, А. Ф. Стрикционные сверхструктуры в двумерных фазовых переходах / А. Ф. Андреев // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 32. – С. 654–656.
2. Марченко, В. И. Возможные структуры и фазовые переходы на поверхности кристаллов / В. И. Марченко // Там же. – 1981. – Т. 33. – С. 397–399.
3. Андреев, А. Ф. О равновесной форме и колебаниях поверхности квантовых кристаллов / А. Ф. Андреев, А. Я. Паршин // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 75. – С. 1511.
4. Марченко, В. И. Об упругих свойствах поверхности кристаллов / В. И. Марченко, А. Я. Паршин // Там же. – 1980. – Т. 79. – С. 257.
5. Марченко, В. И. К теории равновесной формы кристаллов / В. И. Марченко // Там же. – 1981. – Т. 81. – С. 1141.
6. Андреев, А. Ф. Капиллярные явления в теории упругости / А. Ф. Андреев, Ю. А. Косевич // Там же. – 1981. – Т. 81. – С. 1435.
7. Леденцов, Н. Н. Упорядоченные массивы квантовых точек в полупроводниковых матрицах / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, С. В. Иванов, Б. Я. Мельцер, М. В. Максимов, П. С. Копьев, Д. Бимберг, Ж. И. Алферов // УФН. – 1996. – Т. 166, № 10. – С. 423–428.
8. Леденцов, Н. Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры / Н. Н. Леденцов, В. М. Устинов, В. А. Шукин, П. С. Копьев, Ж. И. Алферов, Д. Бимберг // ФТП. – 1998. – Т. 32, № 4. – С. 385–410.
9. Кукушкин, С. А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // УФН. – 1998. – Т. 168, № 10. – С. 1083–1116.
10. Емельянов, В. И. Самоорганизация упорядоченных ансамблей наночастиц при лазерно-управляемом осаждении атомов / В. И. Емельянов // Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – С. 489–507.
11. Емельянов, В. И. Нелинейная динамика самоорганизации гексагональных ансамблей пор при окислении и травлении металлов и полупроводников / В. И. Емельянов, В. В. Старков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2006. – Т. 36, № 11. – С. 53–68.
12. Valance, A. Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon–electrolyte interface / A. Valance // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – P. 8323–8336.
13. Климов, А. В. О нелинейном капиллярно-флуктуационном периодическом волновом движении в тонкой пленке жидкости на твердой подложке / А. В. Климов, А. И. Григорьев // ЖТФ. – 2009. – Т. 79, № 10. – С. 14–21.
14. Горячев, Д. Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д. Н. Горячев, Л. В. Беляков, О. М. Сресели // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494–498.
15. Тыныштыкбаев, К. Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, С. Ж. Токмолдин, Т. Айтмукан, Б. А. Рахыметов, Р. Б. Верменичев // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 11. – С. 104–110.
16. Тыныштыкбаев, К. Б. Динамика формирования мозаичной структуры пористого кремния при длительном анодном травлении в электролитах с внутренним источником тока / К. Б. Тыныштыкбаев, Ю. А. Рябикин, К. А. Мить, Б. А. Рахыметов, Т. Айтмукан // ФТП. – 2011. – Т. 53, № 8. – С. 1498–1504.
17. Беляков, Л. В. Роль синглетного кислорода при образовании нанопористого кремния / Л. В. Беляков, Д. Н. Горячев, О. М. Сресели // ФТП. – 2007. – Т. 41, вып. 12. – С. 1473–1476.
18. Ельцов, К. Н. Модификация пористого кремния в сверхвысоком вакууме и вклад нанокристаллитов графита в фотолюминесценцию / К. Н. Ельцов, В. А. Караванский, В. В. Мартынов // Письма в ЖЭТФ. 1996. – Т. 63. – С. 106–111.
19. Дерягин, Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М.: Наука, 1986. – 405 с.
20. Леньшин, А. С. Влияние естественного старения на фотолюминесценцию пористого кремния / А. С. Леньшин, В. М. Кашкаров, С. Ю. Турицев, М. С. Смирнов, Э. П. Домашевская // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, вып. 17. – С. 1–8.
21. Пчеляков, О. П. Кремний–германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // О. П. Пчеляков, Ю. Б. Болховитянов, А. В. Двуреченский, Л. В. Соколов, А. И. Никифоров, А. И. Якимов, Б. Фойхтлендер // ФТП. – 2000. Т. 34, вып. 11. – С. 1281–1299.
22. Bolkhovityanov, Yu. B. The initial stages of heteroepitaxy from the liquid phase at a low misfit: InGaAsP on GaAs / Yu. B. Bolkhovityanov, V. I. Yudaev, A. K. Gutakovskiy // Thin solid films. – 1986. – V. 137. – P. 111–121.
23. Тимохов, Д. Ф. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления // Д. Ф. Тимохов, Ф. П. Тимохов // ФТП. – 2009. Т. 43, № 1. – С. 95–99.
24. Eaglesham, D. J. Equilibrium shape of Si / D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya, D. C. Jacobson // Phys. Rev. Lett. – 1993. V. 70, iss. 11. – P. 1643.
25. Шкляев, А. А. Предельно плотные массивы наноструктур германия и кремния / А. А. Шкляев, М. Ичикава // УФН. – 2008. – Т. 178. – С. 139–169.
26. Киселев, В. Ф. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В. Ф. Киселев, О. В. Крылов. – М.: Наука, 1979. – 232 с.

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований МОН РК (грант № 3.8.2/257).

Статья поступила в редакцию 07 ноября 2012 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 31–36.

#### Boundary Processes in Electrolyte — Silicon Interface Area during Self–Organization of Mosaic Structure of 3D–islands of Porous Silicon Nanocrystallites at Long–Term Anode Etching of $p\text{-Si}$ (100) in Electrolyte with an Internal Source of Current

Tynyshtykbayev Kurbangali Baynazarovich<sup>1</sup> — Doctor of Engineering, Chief Researcher, e-mail: kt011@sci.kz; Ryabikin Yuri Alekseevich<sup>1</sup> — Candidate of Physico–Mathematical Sciences, Leading Researcher; Tokmoldin Serebol Zharylkapovich<sup>1</sup> — Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Director; Rakymetov Bagdat

Akhmetovich<sup>1</sup> — Engineer; Aytmukan Talant<sup>1</sup> — Engineer, Abdullin Habib Abdullayevich<sup>2</sup> — Doctor of Physico–Mathematical Sciences, Chief Researcher

<sup>1</sup>Institute of Physics and Technology, 050032, Kazakhstan, Almaty, Ibragimov st. 11; <sup>2</sup>Al–Farabi Kazakh National University, 050040, Kazakhstan, Almaty, Al–Farabi av., 71.

**Abstract.** The formation and self–organization of porous silicon (por–Si) surface mosaic structure at long anodic etching of  $p\text{-type}$  conductivity Si (100) ( $p\text{-Si}$ ) in electrolytes with an internal power source has been considered. We show that the formation of 3D islets of mosaic structure nanocrystallites of por–Si occurs with the participation of the

adsorbed deposited silicon atoms formed as a result of disproportioning reactions at etching of silicon single crystals, as is the case for epitaxial growth of nanocrystallites with molecular beam deposition of silicon atoms on  $A^3B^5$  and Si semiconductor surface and their further spontaneous self-organization. We note the significant role of oxidation of the silicon surface in the formation and self-organization of a mosaic structure of por-Si during long-term anodic etching of  $p$ -Si (100) in  $HF : H_2O_2$  electrolyte quantum-size and effects occurring in local areas of atomic rough surfaces real crystal silicon.

**Keywords:** porous silicon, interphase border, self-organization.

### References

1. Andreev A. F. Strictive superstructures in two-dimensional phase transitions. *Pis'ma v ZhETF = JETP Letters*. 1980, vol. 32, pp. 654—656. (In Russ.).
2. Marchenko V. I. Possible structures and phase transitions to surfaces of crystals. *Pis'ma v ZhETF = JETP Letters*. 1981, vol. 33, pp. 397—399. (In Russ.).
3. Andreev A. F., Parshin A. Ya. About an equilibrium form and fluctuations of a surface of quantum crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1978, vol. 75, pp. 1511. (In Russ.).
4. Marchenko V. I., Parshin A. Ya. About elastic properties of a surface of crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1980, vol. 79, pp. 257. (In Russ.).
5. Marchenko V. I. To the theory of an equilibrium form of crystals. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1981, vol. 81, pp. 1141. (In Russ.).
6. Andreev A. F., Kosevich Yu. A. The capillary phenomena in the elasticity theory. *Zhurnal eksperimental'noi i teoreticheskoi fiziki*. 1981, vol. 81, pp. 1435. (In Russ.).
7. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Ivanov S. V., Mel'cer B. Ya., Maksimov M. V., Kop'ev P. S., Bimberg D., Alferov Zh. I. Ordered quantum-dot arrays in semiconducting matrices. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1996, vol. 166, no. 4, pp. 423—428. (In Russ.). DOI: 10.3367/UfNr.0166.199604d.0423
8. Ledentsov N. N., Ustinov V. M., Shchukin V. A., Kop'ev P. S., Alferov Zh. I., Bimberg D. Quantum dot heterostructures: fabrication, properties, lasers (review). *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 1998, vol. 32, no. 4, pp. 385—410. (In Russ.).
9. Kukushkin, S. A., Osipov A. V. Thin-film condensation processes. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1998, vol. 168, no. 10, pp. 1083—1116. (In Russ.). DOI: 10.3367/UfNr.0168.199810b.1083
10. Emel'yanov V. I. Self-organization of the ordered ensembles of nanoparticles at laser operated sedimentation of atoms. *Kvantovaya elektronika*. 2006, vol. 36, pp. 489—507. (In Russ.).
11. Emel'yanov V. I., Starkov V. V. Nonlinear dynamics of self-organization of hexagonal ensembles of a time at oxidation and pickling of metals and semiconductors. *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniya*. 2006, vol. 36, no. 11, pp. 53—68. (In Russ.).
12. Valance A. Porous silicon formation: Stability analysis of the silicon-electrolyte interface. *Phys. Rev. B*. 1995, vol. 52, pp. 8323—8336.
13. Klimov A. V., Grigor'ev A. I. About nonlinear capillary and fluctuation periodic wave movement in a thin film of liquid on a firm substrate. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2009, vol. 79, no. 10, pp. 14—21. (In Russ.).
14. Goryachev D. N., Belyakov L. V., Sreseli O. M. Electrolytic fabrication of porous silicon with the use of internal current source. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2003, vol. 37, no. 4, pp. 494—498. (In Russ.).
15. Tynyshtykbaev K. B., Ryabikin Yu. A., Tokmoldin S. Zh., Aitmukan T., Rakymetov B. A., Vermenichev R. B. Morfologiya of porous silicon at long anode etching in electrolyte with an internal source of current. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2010, vol. 36, no. 11, pp. 104—110. (In Russ.).
16. Tynyshtykbaev K. B., Ryabikin Yu. A., Mit' K. A., Rakymetov B. A., Aitmukan T. Dynamics of formation of the mosaic structure of porous silicon during prolonged anodic etching in electrolytes with an internal current source. *Fizika tverdogo tela*. 2011, vol. 53, no. 8, pp. 1498—1504. (In Russ.).
17. Belyakov L. V., Goryachev D. N., Sreseli O. M. Role of singlet oxygen in formation of nanoporous silicon. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2007, vol. 41, iss. 12, pp. 1473—1476. (In Russ.).
18. El'tsov K. N., Karavanskii V. A., Martynov V. V. Modifikation of porous silicon in ultrahigh vacuum and contribution of graphite nanocrystallites to photoluminescence. *Pis'ma v ZhETF = JETP Letters*. 1996, vol. 63, pp. 106—111. (In Russ.).
19. Deryagin B. V. Teoriya ustoychivosti kolloidov i tonkikh plenok [Teoriya of stability of colloids and thin films]. Moscow: Nauka, 1986. 405 p. (In Russ.).
20. Len'shin A. S., Kashkarov V. M., Turishchev S. Yu., Smirnov M. S., Domashevskaya E. P. Influence of natural aging on a photoluminescence of porous silicon. *Pis'ma v zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2011, vol. 37, iss. 17, pp. 1—8. (In Russ.).
21. Pchelyakov O. P., Bolkhovityanov Yu. B., Dvurechenskii A. V., Sokolov L. V., Nikiforov A. I., Yakimov A. I., Foikhtlender B. Silicon-germanium nanostructures with quantum dots: formation mechanisms and electrical properties. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2000, vol. 34, iss. 11, pp. 1281—1299. (In Russ.).
22. Bolkhovityanov Yu. B., Yudaev V. I., Gutakovskiy A. K. The initial stages of heteroepitaxy from the liquid phase at a low misfit: InGaAsP on GaAs. *Thin solid films*. 1986, vol. 137, pp. 111—121.
23. Timokhov D. F., Timokhov F. P. Influence of crystallographic orientation of silicon on formation of silicon nanoclusters in the course of anode electrochemical etching. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. 2009, vol. 43, iss. 1, pp. 95—99. (In Russ.).
24. Eaglesham D. J., White A. E., Feldman L. C., Moriya N., Jacobson D. C. Equilibrium shape of Si. *Phys. Rev. Lett.* 1993, vol. 70, iss. 11, pp. 1643.
25. Shklyayev A. A., Ichikava M. Extremely dense arrays of germanium and silicon nanostructures. *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2008, vol. 178, no. 2, pp. 139—169. (In Russ.). DOI: 10.3367/UfNr.0178.200802b.0139
26. Kiselev V. F., Krylov O. V. Elektronnye yavleniya v adsorbtsii i katalize na poluprovodnikakh i dielektrikakh [The electronic phenomena in adsorption and a catalysis on semiconductors and dielectrics]. Moscow: Nauka, 1979. 232 p. (In Russ.).

**Acknowledgements:** Work is performed within the program of basic researches of MOHPK (No. grant 3.8.2/257).

Received November 07, 2012