ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 10, № 1 (2009) С. 149-156

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 10, № 1 (2009) P. 149-156

УДК 621.315

ISSN 1729-4428

Г.К. Жолудєв, С.Л. Хрипко

Вплив соляної кислоти на механізми утворення поруватого кремнію

Гуманітарний університет „ЗІДМУ”,
вул., Жуковського, 70-б, Запоріжжя, Україна, 69002
8(061)263-99-73, http://www.zhu.edu.ua

Досліджувався вплив концентрації HF та HCl в складі електролітів $HF:H_2O:C_2H_5OH$ та $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ на товщину, поруватість та морфологію поруватого кремнію. Встановлено, що реакція анодування в системі електроліт $HF:H_2O:C_2H_5OH$ – кремній протягом перших декілька секунд може відбуватися в однієї з трьох кінетичних ділянок: електрополірування – перехідна ділянка – пороутворювання. Анодування в системі електроліт $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ – кремній відбувається на ділянці пороутворення. Одержані результати демонструють можливість використовувати HCl як додатковий компонент для керування властивостями поруватого кремнію.

Ключові слова: поруватий кремній, поруватість, товщина, електроліт, морфологія.

Стаття поступила до редакції 07.01.2008; прийнята до друку 15.12.2008.

Вступ

Перше повідомлення про створення системи пор в монокристалічному кремнію за допомогою низки електрохімічнх реакцій, привернуло увагу дослідників до нового класу матеріалу – поруватого кремнію [1]. Надалі увага до поруватого кремнію значно зросла завдяки його різноманітному використанню в електроніці, наприклад, для створення повної діелектричної ізоляції елементів інтегральних схем [2,3], для гетерування точкових дефектів, як низькоомні ділянки високовольтних транзисторів, для створення поглинальної поверхні в сонячних елементах [4], в інтегральних оптичних хвильоводах [5], як детектори надвисокочастотного електромагнітного випромінювання [6], як газочутливі сенсори [7]. З того часу, як було виявлено ефект фотолюмінесценції в поруватому кремнії при кімнатній температурі [8] і з'явилась перспектива його використання в оптоелектроніці, цей матеріал знову привернув до себе не аби яку увагу серед значної кількості дослідників, вивчаючих властивості поруватого кремнію, одержаного за допомогою електрохімічного анодування [9-13]. Плівки поруватого кремнію, що одержані за допомогою електрохімічного травлення, є складним матеріалом, для якого такі фізичні параметри, як розмір пор, об'ємна пористість, товщина визначаються наступними умовами виготовлення: густиною струму, складом травника, часом травлення, рівнем освітлення, властивостями кремнію [14-25]. В цих роботах повідомляється про дослідження морфології, товщини, поруватості, оптичних властивостей шарів поруватого кремнію, виготовлених в звичайних спиртово-водних розчинах на основі HF. Проблема дослідження процесів пороутворення на первинному етапі електрохімічного розчинення, який триває протягом перших декілька секунд, важлива з точки зору визначення напрямку хімічних реакцій: електрополірування – перехідна ділянка – пороутворення, оцінки кількісних параметрів рельєфу поверхні, товщини, поруватості поруватого кремнію. Результати цих досліджень можуть бути використані, в тому числі, для одержання нанорозмірних багатошарових поруватих структур при створенні дифракційних граток [26].

Значна кількість досліджень по вивченню властивостей поруватого кремнію здійснюється на використанні традиційних компонентів електроліту $HF:H_2O:C_2H_5OH$ протягом тривалого часу анодування (1 хв.-2 год.). На думку авторів роботи [24], які проводили дослідження деградації фотолюмінісценції плівок поруватого кремнію товщиною 10-20 мкм, одержаного на слаболегованому кремнії в електроліті на основі $HF:HCl:C_2H_5OH$, підвищення сигналу на два порядки вищого в порівнянні з традиційною методикою та наближення форми сигналу фотолюмінісценції до гаусової, пов'язано з створенням оптимальних технологічних параметрів для одержання поруватого кремнію. Ці умови сприяють створенню структури

поруватого кремнію, яка складається з протяжних орієнтованих нанокристалітів, поверхня яких пасивована тонким шаром SiO_2, який суттєво зменшує кількість центрів безвипромінювальної рекомбінації [26].

Мета роботи полягає в дослідженні впливу концентрації HF та HCl в електролітах $HF:H_2O:C_2H_5OH$ й $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ на товщину, поруватість та морфологію шарів поруватого кремнію, створених на поверхні високолегованого p^+ кремнію в перші декілька секунд анодування.

I. Експеримент

Для проведення досліджень були використані пластини монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральского, *p*-типу провідності, леговані бором з питомим опором 0,03 Ом· см, діаметром 75 мм, товщиною 380 мкм, з кристалографічною орієнтацією поверхні (100). Хімічна обробка пластин виконувалась в перекисно-кислотній ($HCl:H_2O_2:H_2O$ = 1:1:5) та перекисно-аміачній ($NH_4OH:H_2O_2:H_2O$ = 1:1:5) сумішах. Потім пластини промивались в деіонізованій воді та сушились в центрифузі. Металеві суцільні покриття на зворотному боці пластин утворювались за допомогою магнетронного напилення алюмінієвої плівки товщиною 1 мкм за тиском $7 \cdot 10^{-5}$ Па на автоматизованому агрегаті безперервної дії Ораторія 2М з наступним відпалом при температурі 550^0С протягом 15 хвилин. Підготовлені таким чином пластини, розрізались на прямокутні зразки площею 3 $см^2$, які розміщувались в спеціальному тримачу на дні електролітичної ванни, де забезпечувався надійний захист металізації та притискного контакту від електроліту.

Електролітичне анодування відбувалось в спеціальному пристрою, схема якого наведена на (рис. 1). В експериментах використовувались 40% фтористоводнева кислота та 96% етиловий спирт. Наявність спирту в складі електроліту в деякій мірі сприяє усуненню водню, що утворюються на поверхні поруватого кремнію. Як катод було використано платиновий дріт діаметром 0,3 мм. Електрохімічне травлення поверхні кремнієвих зразків здійснювалось в гальваностатичному режимі в електролітах з різними співвідношеннями $HF:H_2O:C_2H_5OH$ й $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$. Густина струму анодування становила 50 мА/$см^2$, а тривалість анодування – 8 с.

В електроліті $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ склад розчину змінювався від 1,0:3,0:1,0:5,0 до 2,0:3,0:0:5,0 ваг.ч. (для зразків I групи), та від 1,0:3,0:0:6,0 до 1,0:3,0:1,0:5,0 ваг.ч. (для зразків II групи). В цих розчинах змінювалась концентрація HCl в бік збільшення, а концентрація HF залишалась постійною на рівні 10 ваг.%.

Структура поверхні досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопу Nanoscope-3 у “tapping” моді (амплітудному й фазовому режимах). Методика базується на виявленні взаємодій між поверхнею зразка та тонкого вістря з діаметром близько 10 нм, виготовленого з вольфраму. Коли вістря підводиться зовсім близько до ділянок поверхні зразка з різними рівнями провідності, мають місце численні електромагнітні взаємодії, які характеризують морфологію, а саме: Ван дер Вальсові сили, електростатичні або магнітні сили, сили тертя та ін. Схема проведення вимірювань наведена на рис. 2.

Вістря закріплюється до вільного кінця гнучкої консольної балки, а їх сумісний рух, а також відстань між вістрям та досліджуваною поверхнею,

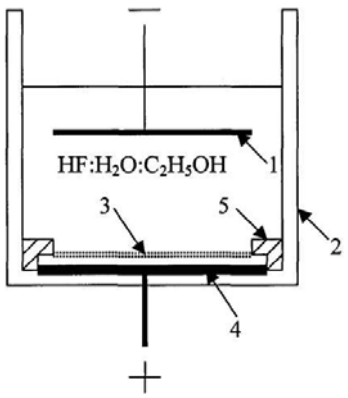


Рис. 1. Схема пристрою для електрохімічного травлення кремнію: 1 – Pt дріт; 2 – ванна з фторопласту; 3 – зразок кремнію, 4 – мідна пластина; 5 – ущільнювальне кільце.

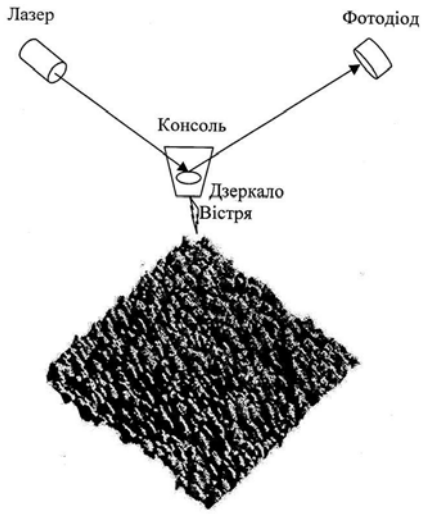


Рис. 2. Схема проведення вимірювань морфології поверхні зразків поруватого кремнію за допомогою атомного силового мікроскопу.

регулюється за допомогою п'єзоелектричних елементів і ланцюга зворотного зв'язку. Через сканування вістря, одержується інформація про рельєф поверхні. Нелінійність та гістерезис у п'єзоелектричних елементах компенсується відповідними напругами прикладеними до них. При незначних відстанях між вістрям та поверхнею, сили взаємодії між ними сприяють відхиленню консолі та її коливанню, які реєструється за допомогою фотодіоду та лазеру.

Сила, що прикладена до вістря, пропорційна відхиленням консолі і її рух, зареєстрований фотодіодом, точно знаходиться до неї у відповідності. Таким чином, завдяки вертикальному та горизонтальному переміщуванням зонду над поверхнею, одержується тривимірне зображення поверхні зразку. У "tapping" моді використані коливання консолі з частотою 200-300 кГц та амплітудою 50-100 нм. Рельєф поруватої поверхні кількісно визначався за допомогою середнього квадратичного значення нерівностей ($H_{скз}$), яке є відхиленням величин x вздовж нормалі до поверхні всередині досліджуваної ділянки:

$$H_{скз} = \left(\frac{1}{m \cdot n} \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{n} \left(x_{ij} - \bar{x} \right)^2 \right)^{1/2} \qquad (1)$$

де $m \cdot n$ – розмір ділянки у кількості точок; x_{ij} – висота нерівності в точці ij; $\bar{x}$ –середнє значення величини x всередині ділянки. Разом з $H_{скз}$ розраховувалась величина $H_{макс}$, яка становила різницю між двома крайніми значеннями висоти нерівностей всередині ділянки. Ці обидва параметри ($H_{скз}$ та $H_{макс}$) хоча і не свідчать про характерні особливості морфології поверхні, але дають інформацію про кількісні значення нерівностей. Для вимірювання товщини та поруватості поруватого кремнію були використані еліпсометричні методики, які викладена в роботі [13].

II. Результати та обговорення

В таблиці 1 наведені виміряні значення параметрів поруватого кремнію, які були отримані під час досліджень зразків, які були оброблені в розчинах на основі $HF:H_2O:C_2H_5OH$. Для зразків характерно майже постійне зростання товщини (δ) від 9 нм до 49 нм та поруватості (Π) від 32% до 74%, але поки концентрація HF в електроліті не становила 12%. Далі спостерігається швидке зростання товщини до 108 нм та поруватості до 74%, яке триває до тих пір, поки концентрація HF в електроліті не досягає 14%. Потім зростання товщини ПК уповільнюється і вона майже лінійно зростає до 277 нм, а поруватість зменшується від 74% до 52%.

Відповідно до наших спостережень із зв'язку концентрації HF та морфології поверхні поруватого кремнію встановлено, що для сильнолегованого кремнію процес електрополірування відбувається за значними струмами (50 мА/см^2) та невеликою концентрацією HF (4%-6%) і супроводжується рівномірним розчиненням кремнію з майже дзеркальною поверхнею. В цьому випадку кількість генерованих дірок та таких, що є в наявності на поверхні перевищує кількість іонів фтору, тому процес травлення лімітований дифузією іонів фтору, які пересуваються вздовж електричного поля. На поверхні вони взаємодіють з виступами та згладжують їх. Ділянка електрополірування характеризується мінімальними значеннями нерівностей $H_{скз}$ та $H_{макс}$.

Процес травлення при збільшенні іонів фтору від 8% до 10% супроводжується частковим розчиненням поверхні кремнію, що теж пов'язано з недостатністю іонів фтору для вступу в реакцію з усіма поверхневими атомами кремнію. Розчинення кремнію, в першу чергу, переважно здійснюється на поверхневих дефектах структури та локальних концентраційних неоднорідностях. На цьому етапі електрохімічної взаємодії HF^--Si, який можна характеризувати, як перехідна ділянка, здійснюються два конкуруючих процеси, а саме: електрополірування-пороутворення.

Утворювання пор та характерної структури кристалів активується в той момент, коли концентрація HF в електроліті в нашому експерименті перевищує 12%. Електрохімічна реакція переміщується з боку електрополірування в бік пороутворення поверхні. Поруватість, товщина поруватого кремнію висота нерівностей тут швидко зростають. Електрохімічна реакція розчинення кремнію відбувається на стінках кристалітів, розмір нерівностей яких досягає максимального значення, а пори збільшуються у діаметрі (рис. 3).

При подальшому збільшення концентрації фтору

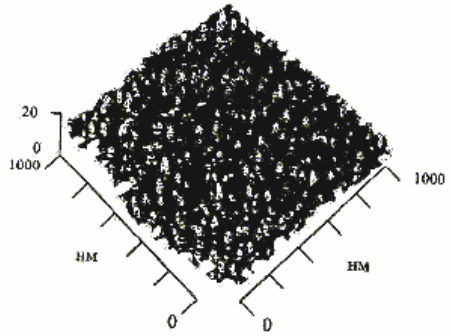


Рис. 3. Морфологія поверхні зразка поруватого p^+ кремнію, виготовленого в розчині $HF:H_2O:C_2H_5OH$ з 24 % HF.

до 24% в розчині, процес розчинення кремнію зсувається з стінок кристалітів на ті ділянки поверхні, де скупчуються дірки. Розчинення кремнію лімітується дифузією дірок, які скупчуються переважно на верхівках кристалітів та на дні пор, і саме там відбуваються з найбільшою швидкістю процеси дисоціації, які супроводжуються розчиненням вершин кристалітів та зменшенням

Таблиця 1.

Результати вимірювання поруватості (Π), товщини (δ), середнього квадратичного значення нерівностей ($H_{скз}$), максимальне значення розкиду вершин нерівностей всередині ділянки $(H_{макс})$ поруватого кремнію виготовленого в електроліті $HF:H_2O:C_2H_5OH$

Склад електроліту, (ваг.ч.)	Π, (%)	δ, (нм)	$H_{скз}$, (нм)	$H_{макс}$, (нм)	Ділянка розчинення кремнію
0,4:2,6:7	32	8	0,11	7,2	Електрополірування
0,6:2,4:7	48	16	0,46	18,51	
0,8:2,2:7	58	23	1,16	23,92	Перехідна
1:2:7	66	32	2,0	35,06	
1,2:2:6,8	69	54	3,6	47,12	Пороутворення
1,4:2,2:6,4	74	108	5,46	64,29	
1,6:2,4:6	70	132	4,16	55,52	
1,8:2,6:5,6	63	155	2,04	37,11	
2:2,8:5,2	58	191	1,17	24,38	
2,2:3:4,8	54	234	0,85	23,22	
2,4:3:4,6	52	277	0,53	22,57	

Таблиця 2.

Результати вимірювання поруватості й товщини у зразках поруватого кремнію I групи, виготовлених в розчині $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$

Склад електроліту, (ваг.ч.)	Π, (%)	δ, (нм)	Ділянка розчинення кремнію
1:3:1:5	75	160	Пороутворення
1,1:3:0,9:5	72	166	
1,2:3:0,8:5	70	172	
1,3:3:0,7:5	67	177	
1,4:3:0,6:5	65	183	
1,5:3:0,5:5	63	186	
1,6:3:0,4:5	62	200	
1,7:3:0,3:5	61,5	176	
1,8:3:0,2:5	61	155	
1,9:3:0,1:5	60	168	
2:3:0:5	59	174	

$H_{скз}$ від 5,46 нм до 0,53 нм й $H_{макс}$ від 64,29 нм до 22,57 нм. Товщина поруватого кремнію зростає, як можна бачити з таблиці від 108 нм до 277 нм, а структура поверхні, яка зображена на рис. 4, характеризується квазіоднорідним розподілом пор.

Найбільш вірогідні хімічні взаємодії під час формування поруватого кремнію, які відбуваються на межі електроліт-кремній, описуються за допомогою моделі анодної дисоціації кремнію [27] (рис. 5).

До цієї моделі слід додати деякі уточнення. Під час анодування кремнію дірки з об'єму кремнію досягають поверхні, на наш погляд, двома шляхами. Перший шлях – це рух дірок безпосередньо до дна поруватого кремнію, а другий шлях – це рух дірок крізь структуру кремнієвих ниток до поверхні. В першому випадку дірки рухаються без значного опору і швидко досягають межі кремній-електроліт на дні пор, де приймають участь в реакції. В іншому випадку діркам необхідно подолати опір між об'ємним кремнієм та поруватим шаром. Таким чином, дірки, рухаючись крізь систему кремнієвих

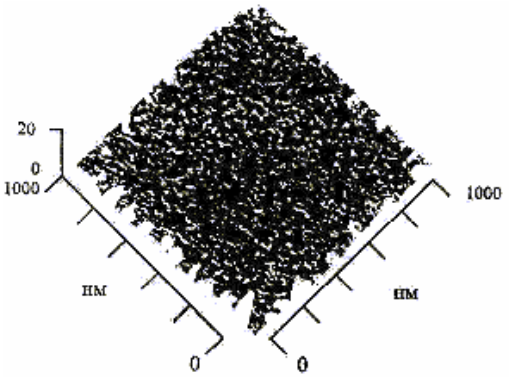
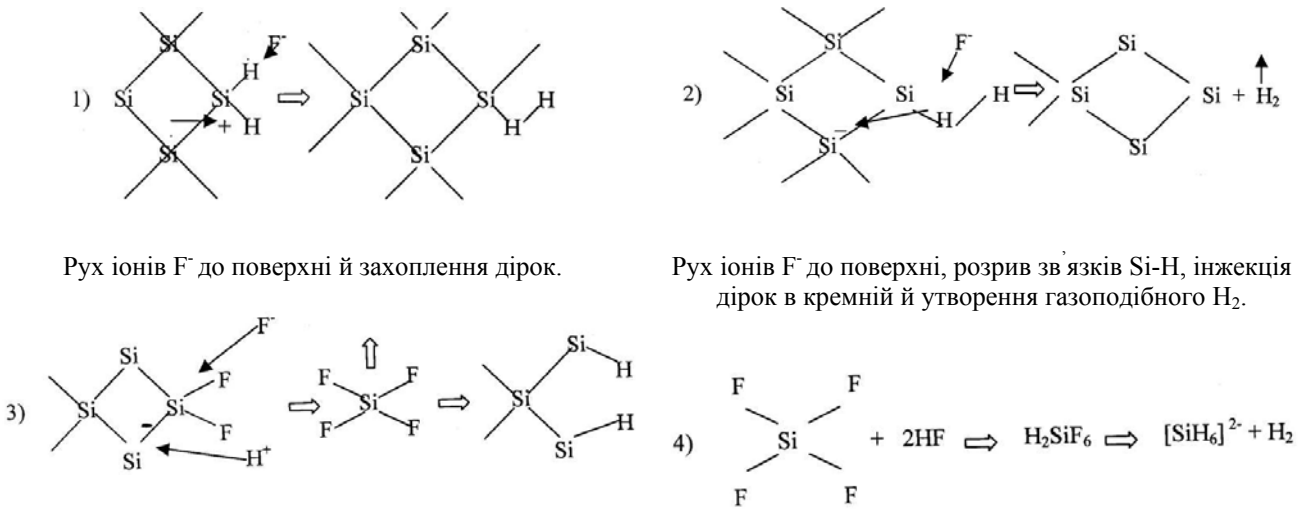


Рис. 4. Морфологія поверхні зразка поруватого p^+ кремнію, виготовленого в розчині $HF:H_2O:C_2H_5OH$ з 14 % HF.

ниток, утворюють незначну густину струму на поверхні пор через їх високу ефективну площу поверхні. Внаслідок цього електрохімічне травлення



Рух іонів F^- до поверхні й захоплення дірок.

Рух іонів F^- до поверхні, розрив зв'язків Si-H, інжекція дірок в кремній й утворення газоподібного H_2.

Розрив зв'язків Si-Si, утворення молекул SiF_4 і дифузія їх в розчин. Утворення зв'язків Si-H з поверхневими атомами кремнію.

Утворення водорозчинного комплексу.

Рис. 5. Модель анодного розчинення кремнію

більш активно відбувається на дні поруватої структури.

В таблицях 2 й 3 наведені результати вимірювань поруватості та товщини плівок поруватого кремнію I та II груп в залежності від концентрації HF та HCl в електроліті.

Зразки I групи виявляють зростання товщини та стійке зменшення поруватості. Вони виготовлялись за умовами зниження вагової концентрації HCl і збільшення концентрації HF у рівних долях. Невеличкі зміни товщини та поруватості у порівнянні із даними таблиці 1 свідчать, що зменшення концентрації HCl у деякій мірі компенсується збільшенням концентрації HF у електроліті. Зразки II групи були виготовлені в електроліті з постійною концентрацією HF (10 ваг.% HF). Збільшення концентрації HCl (див. табл. 3) сприяє поступовому зростанню товщини і зменшенню поруватості зразків. Ці дані надають змогу стверджувати про активну роль HCl у процесі пороутворення. За цим ефектом можна спостерігати, якщо дослідити динаміку зміни товщини у таблиці 2, де HCl повільно заміщує HF, особливо, якщо ці результати порівняти з даними таблиці 1. Така ж тенденція у зміні рівня поруватості спостерігається на цих же зразках. Змінювання поруватості на зразках II групи (табл. 3), особливо коли концентрація HCl збільшується від 0 до 2 ваг.%, менша ніж при відповідних змінах на зразках з табл. 1. В той же час тут можна бачити відносно значну зміну у товщині поруватого кремнію. Однак варіація концентрації HF (табл. 1) стає причиною значної зміни у товщині та поруватості. Таким чином, суміші цих двох кислот можна використовувати для більшої контрольованості процесу пороутворення, ніж у звичайній практиці з використанням стандартного

Таблиця 3.

Результати вимірювання поруватості у зразках поруватого кремнію II групи, виготовлених в розчині $HF:HCl:H_2O:C_2H_5OH$

Склад електроліту, (ваг.ч.)	П, (%)	δ, (нм)	Ділянка розчинення кремнію
1:0:3:6	65	31	Пороутворення
1:0,1:3:5,9	66	31	
1:0,2:3:5,8	68	31	
1:0,3:3:5,7	73	56	
1:0,4:3:5,6	78	84	
1:0,5:3:5,5	77	108	
1:0,6:3:5,4	76	120	
1:0,7:3:5,3	75	129	
1:0,8:3:5,2	74	137	
1:0,9:3:5,1	72	144	
1:1:3:5	71	152	

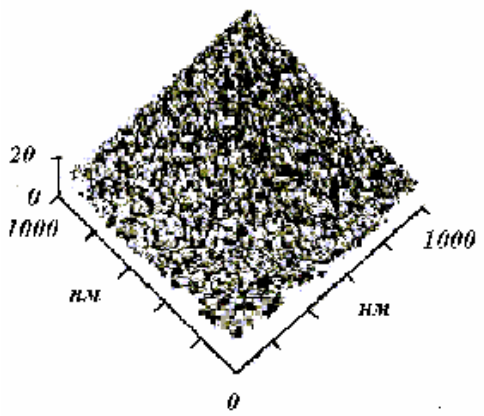


Рис. 6. АСМ зображення поверхні зразка поруватого кремнію, отриманого в електроліті із складом HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1,2:3:0,8:5. $x = 0,2 мкм/дел, z = 20 нм/дел.$( )

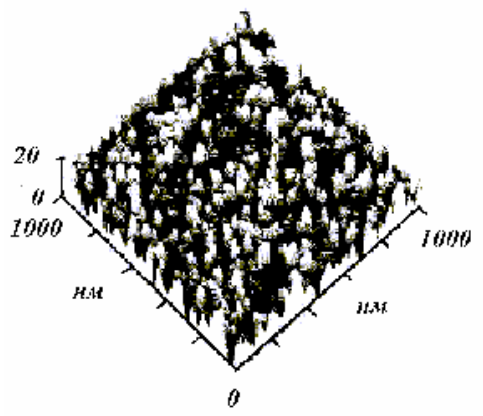


Рис. 7. АСМ зображення поверхні зразка поруватого кремнію, отриманого в електроліті із складом HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1:3:0.4:5,6. $x = 0,2 мкм/дел, z = 20 нм/дел.$

розчину HF:H_2O:C_2H_5OH.

Тепер звернемо увагу на поруватість зразків виготовлених за відповідними складами електроліту: HF:H_2O:C_2H_5OH = 1,6:2,4:6 (табл. 1) та HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1,2:3:0,8:5 (табл. 2), а також HF:H_2O:C_2H_5OH = 1,4:2,2:6,4 (табл. 1) та HF:HCl:H_2O:C_2H_5OH = 1:0,8:3:5,2 (табл. 3).

Можна бачити, що поруватості відповідних зразків практично рівні. Звідки випливає, що поруватість у зразках, які виготовлялись у стандартному розчині (табл. 1), може бути відтворена електролітом, що містить HCl.

Це може бути записано у наступному вигляді:

$$[HF]_{I,II} + \frac{[HCl]_{I,II}}{2} \Leftrightarrow [HF]_{ст} \qquad (2)$$

де $[HF_{I,II}]$ та $[HCl]_{I,II}$ – концентрації HF та HCl у вагових відсотках у розчинах під час виготовлення зразків I та II груп, $[HF]_{ст}$ – концентрація HF у вагових відсотках під час виготовлення зразків у стандартному розчині. Таким чином, згідно з цим виразом HF може бути замінена подвійною кількістю HCl, для отримання подібного результату у поруватості, як під час використання стандартного розчину.

Інший випадок при розгляданні впливу HCl на товщину зразків поруватого кремнію. Кислота HCl сприяє збільшенню товщини поруватого кремнію для зразків, поруватість яких описується відповідно з виразом (2). Такий факт вказує на те, що HCl активно реагує не тільки на стінках пор, але й на межі поруватий кремній-кремній. Вивчення процесу анодного окислення поруватого кремнію у розчинах HCl [24] підтверджує, що оксид утворюється переважно на інтерфейсі поруватий кремній/кристалічний кремній внаслідок наявності носіїв заряду в цій області. Утворення оксиду на інтерфейсі навіть під час його травленні фтористоводневою кислотою може бути пояснено конкуруючою роллю HCl у процесі травлення. На рис. 1 та 2 відповідно, наведені АСМ зображення морфології поверхні поруватого кремнію, які були створені за наступними концентраціями: HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1,2:3:0,8:5 та HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH = 1:3:0.4:5,6. Можна бачити, що розміри пор і кремнієвих стовпчиків зразків менші за розміром ніж на рис. 3 і рис. 4. Це свідчить про присутність у складі розчину HCl. Проте кількість HCl у розчині може змінювати не тільки поруватість й товщину, але і розподіл пор за розмірами. Для того, щоб в цьому пересвідчитись треба уважно розглянути рис. 3 й рис. 4. та рис. 1 й 2.

Значеннями нерівностей $H_{скз}$ та $H_{макс}$ для зразків, зображених на рис. 6 становлять 3,54 нм та 32,17 нм, відповідно. Ці ж значення нерівностей для зразків, зображених на рис. 7 становлять 7,26 нм та 96,47 нм, відповідно.

Висновки

В роботі вперше проаналізовано початковий період електрохімічної обробки високолегованого p^+-Si в електроліті із різною концентрацією плавикової кислоти. Протягом перших 8 с відбуваються електрохімічні процеси в межах кінетичних механізмів електрополірування – пороутворювання, які відповідальні за морфологію поруватого кремнію. Результати експериментів показали, що HCl виграє важливу роль у механізмі утворення поруватого кремнію. Змінювання концентрації HF у електролітах, які не містять HCl сприяють варіаціям товщини та поруватості, але співвідношення HCl/HF відіграє більш значний вплив на морфологію поверхні поруватого кремнію.

Жолудев Г.К. – канд. фіз.-мат. наук, професор, Лауреат Державної премії СРСР;
Хрипко С.Л. – канд. фіз.-мат. наук, доцент.

[1] A. Uhlir. Electrolytic shaping of germanium and silicon // *Bell Syst. Techn. Jour*., **35,** pp. 333-347 (1956).

[2] K. Imai, H. Unno. Full isolation by porous oxidized silicon: technology and its application to LSI's // *IEEE Transactions on Electron Devices,* **ED-31(**3), pp. 297-302, (1984).

[3] K. Imai. A new dielectric isolation method using porous silicon // *Solid-state electronics*, **V.24,** pp. 159-164 (1981).

[4] М.М. Мельниченко, К.В. Свеженцова, О.М. Шмирєва. Використання субмікронних шарів поруватого кремнію в сонячних елементах // *Электроника и связь,* (20), сс. 204-207 (2003).

[5] В.П. Бондаренко, В.А. Яковцева, Л.И. Долгий и др. Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов // *Письма в ЖТФ*, **25**(17), сс. 69-73 (1999).

[6] С. Ашмонтас, И. Градаускас, В. Загадский и др. Детектори сверхвысокочастотного електромагнитного излучения из пористого кремния // *Письма в ЖТФ*, **32**(14), сс. 8-14 (2006).

[7] A. Bratkowski, A. Korcala, Z. Lukasiak etc. Novel gas sensor based on porous silicon measured by photovoltage, photoluminescence and admittance spectroscopy // *Opto-Electronics review*, **13**(1), pp. 35-38 (2005).

[8] T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett*., **57**(10), pp. 1046-1048 (1990).

[9] Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, И.И. Кириллова и др. Исследование структур пористый кремний–кремний методом температурных зависимостей фотоэдс // *ФТП,* **33**(11), сс. 1330-1333 (1999).

[10] А.В. Андрианов, Д.И. Ковалев, И.Д. Ярошецкий. Поляризованная фотолюминесценция пористого кремния // *ФТТ*, **35**(10), сс. 2677-2683(1993).

[11] С.П. Зимин. Классификация электрических свойств пористого кремния // *ФТП*, **34**(3), сс. 359-363 (2000).

[12] V.A. Makara, V.A. Odarych, O.V. Vakulenko, O.I. Dacenco, etc. Effect of boron diffusion of silicon on the micromechanical and luminescence properties of porous layers // *Thin solid films*, **312**(1-2), pp. 202-206 (1998).

[13] V.A. Makara, V.A. Odarych, O.V.Vakulenko, O.I.Dacenco. Ellipsometric studies of porous silicon // *Thin solid films*, **342** (1-2), pp. 230-237 (1999).

[14] Д.И. Биленко, Н.П. Абаньшин, Ю.Н. Калашникова и др. Электрофизические и оптические свойства пористого кремния // *ФТП*, **17**(11), сс. 2090-2092 (1983).

[15] В.П. Бондаренко, А.М. Дорофеев , Л.В. Табулина Влияние режимов анодной обработки и высокотемпературного отжига на удельную поверхность пористого кремния // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **№10**, С. 64-69 (1985).

[16] С.Л. Хрипко. Комбінаційне розсіяння світла в поруватому кремнії на пластинах р-типу // *Ученые записки Национального Таврического университета им. В.И. Вернадского. Серия "физика",* **20**(59), сс. 147-155 (2007).

[17] T. Unagami Formation mechanism of porous silicon layer by anodization in HF solution // *Journal of the electrochemical society*, **127**(2), pp. 476-483 (1980).

[18] К.Н. Николаев, Л.Н. Немировский. Особенности получения и области применения пористого кремния в электронной технике // *Обзоры по электронной технике. Сер. 2. Полупроводниковые приборы,* № 9, 59 с. (1989).

[19] R.L. Smith, S.D. Collins Porous silicon formation mechanisms // *Journ. Appl. Phys,* **V.71**(8), pp. R1-R22 (1992).

[20] S. Billat, M. Thonissen, R. Arens-Fisher etc. Influence of etch stop on the microstructure of porous silicon // *Thin solid films,* **297**(1-2), pp. 22-25 (1997).

[21] Е.А. Тутов, М.Н. Павленко, Е.Е. Тутов и др. Равновесные и неравновесные электродные процессы на пористом кремнии // *Письма в ЖТФ*, **32**(13), сс. 6-11 (2006).

[22] С.Л. Хрипко. Исследование структуры слоев пористого кремния методом просвечивающей микроскопии // *Вісник Запорізького державного університету: Збірник наукових статей. Фізико-математичні науки*, (1), сс. 154-157 (1999).

[23] Б.М. Костишко, С.В. Апполонов, С.Я. Саломатин и др. Особенности окисления пористого кремния при водном дотравливании // *Письма в ЖТФ*, **30**(7), сс. 1-6 (2006).

[24] А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита HF:HCl:C_2H_5OH // *ФТП*, **33**(2), сс. 199-203 (1999).

[25] L. Monastyrskii, T. Lesiv, I. Olenich. Composition and properties of thin solid films on porous silicon surface // *Thin Solid Films,* **343-344**, pp. 335-337 (1999).

[26] K. Kordas, S. Beke, A. Pap etc. Optical properties of porous silicon. Part II. Fabrication and investigation of multilayer structures // *Optical Materials,* **25**, pp. 257-260 (2003).

[27] V. Lehmann, U. Gosele. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl. Phys. Lett.*, **58**(8), pp. 856-858 (1991).

G.K. Zholudev, S.L. Khrypko

Influence of a Hydrochloric Acid on Mechanisms of Creation of Porous Silicon

University of the Humanities "Zaporizhja Institute of Public and Municipal Administration"
70-b Zhykovsky str.,Zaporizhzhya,Ukraine,69002

Effect of change HF and HCl concentration in the compound electrolytes $HF:H_2O:C_2H_5OH$ and $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ on thickness, porosity and morphology of the porous silicon was investigated. The results show that anodic reaction in system electrolyte $HF:H_2O:C_2H_5OH$ – silicon during first few seconds may take place on one of kinetic regions: electro polishing – transition – pore formation. Anodization in system electrolyte $HF:H_2O:HCl:C_2H_5OH$ – silicon taking place on pore formation region. The results provide possibility to be use HCl as additional component for control of properties porous silicon.

Keywords: porous silicon, porosity, thickness, electrolyte, morphology.