

CƠ CHẾ ĂN MÒN ANÓT LÀM XÓP SiC TRONG DUNG DỊCH AXÍT HYDROFLORIT LOÃNG TRONG ETHYLEN GLYCOL HOẶC NƯỚC

Mechanisms of SiC porous anodic etching in the dilute solution of hydrofluoric acid in either ethylene glycol or water

Ngày nhận bài: 27/5/2016; ngày phản biện: 07/6/2016; ngày duyệt đăng: 20/6/2016

Cao Tuấn Anh^{*}, Nguyễn Thúy Nga^{*}

Đào Trần Cao^{**}, Lương Trúc Quỳnh Ngân^{**}, Kiều Ngọc Minh^{**}

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả thực nghiệm để chỉ ra cơ chế ăn mòn anốt trực tiếp SiC trong dung dịch hydroflorit (HF) loãng. Một lớp SiC xốp đã được tạo ra trên màng SiC vô định hình (aSiC) bằng ăn mòn anốt ở chế độ ổn dòng trong dung dịch axit hydroflorit loãng với dung môi ethylen glycol (HF/EG) hoặc nước (HF/H₂O). Kết quả cho thấy sự phụ thuộc của hình thái lớp aSiC xốp vào mật độ dòng anốt trong hai trường hợp trên là khác nhau cho mỗi trường hợp. Các nghiên cứu tiếp theo cho thấy rằng nguyên nhân của sự khác biệt này nằm ở điểm gần như không có nước trong dung dịch HF/EG loãng. Do sự khan hiếm nước trong dung dịch điện phân, ở tất cả các mật độ dòng anốt aSiC phản ứng trực tiếp với HF của dung dịch điện phân, tạo ra một hợp chất giữa Si và HF, hòa tan vào dung dịch và cacbon tự do. Sau đó, một phần của cacbon được oxy hóa thành oxit cacbon bằng nước có trong HF và bay hơi đi, trong khi một phần khác còn lại trên bề mặt ăn mòn, tạo thành một bề mặt giàu cacbon. Trong khi đó, trong dung dịch HF/H₂O loãng, với sự gia tăng của mật độ dòng anốt, sự ăn mòn anốt aSiC thông qua phản ứng trực tiếp của aSiC với HF đã dần dần được thay thế bởi sự ăn mòn thông qua quá trình oxy hóa, diễn ra bởi phản ứng của aSiC với nước trong dung dịch điện phân.

Từ khóa: SiC xốp; ăn mòn anốt, oxy hóa anốt, HF, Ethylen glycol.

ABSTRACT

In this paper, we present the experimental results to indicate the anodic etching mechanism directly SiC in the dilute hydrofluoric (HF) solution. A porous layer has been created in amorphous SiC (aSiC) thin films by constant current anodization in a dilute solution of hydrofluoric acid in either ethylene glycol (HF/EG) or water (HF/H₂O). The results showed that the dependence of the morphology of the porous aSiC layer on the anodic current density in the two cases is different from each other. The follow-up study showed that the cause of this difference lies in the almost absence of water in the dilute HF/EG solution. Due to scarcity of water in the electrolyte, at all current densities aSiC reacted directly with HF of the electrolyte, creating a compound between Si and HF which is dissolved into the solution and free carbon. Then a portion of the carbon was oxidized to carbon oxide by water which is contained in the HF and evaporated away, while another part was left on the etched surface, forming a carbon-rich surface. Meanwhile, in the dilute HF/H₂O solution

^{*} Tiến sĩ, Thạc sĩ, Đại học Tân Trào

^{**} GS.TS, Tiến sĩ, Thạc sĩ, Viện Khoa học Vật liệu, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

with the increase of the anodic current density, the aSiC anodic etching through the direct reaction of aSiC with HF has gradually been replaced by the etching through the oxidation, which has taken place by the reaction of aSiC with water of the electrolyte.

Keywords: *porous SiC; anodic etching; anodic oxidation; HF; Ethylene glycol.*

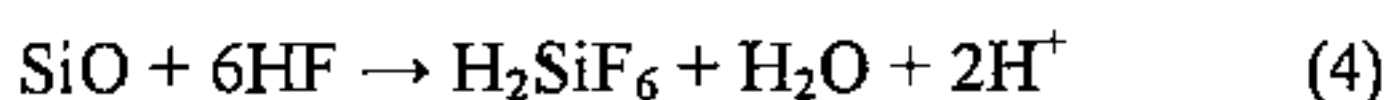
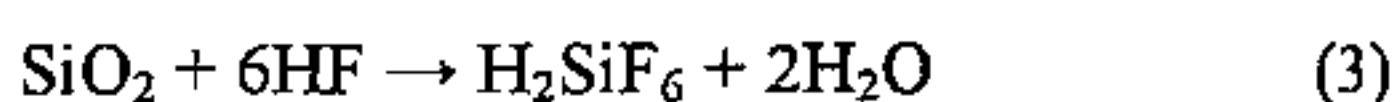
1. Giới thiệu

Silic cacbua (SiC) vẫn đang tiếp tục giành được sự chú ý từ các nhà nghiên cứu trên toàn thế giới khi họ cố gắng để điều chỉnh nó cho các ứng dụng mới. SiC có nhiều lợi thế hơn silic (Si), bao gồm vùng cấm rộng hơn, sự ổn định tuyệt vời hơn, chống lại sự ăn mòn của hóa chất, điện trường đánh thủng cao, độ dẫn nhiệt lớn và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Giống như Si, nếu SiC được thực hiện để trở nên xốp ở cấp độ nano, nó sẽ có tính chất đặc biệt mà trước đó, trong trạng thái khối, nó không có, chẳng hạn như sự tăng cường phát sáng quang [1] và sự tăng độ nhạy với một số loại hóa chất nhất định [2, 3]. Vì lý do này, vật liệu SiC xốp đã thu hút sự chú ý của rất nhiều các nhóm nghiên cứu. Trên thế giới, việc nghiên cứu để chế tạo SiC xốp được bắt đầu từ đầu những năm 1990, đến năm 1993 Shor là các đồng nghiệp [4] đã công bố các kết quả nghiên cứu về ăn mòn anốt để tạo ra lớp SiC xốp. Sau Shor các nhà nghiên cứu tiếp theo hầu hết đã sử dụng kỹ thuật ăn mòn anốt SiC trong dung dịch điện hóa là dung dịch của axit hydrofloric pha loãng bằng nước (dung dịch HF/H₂O)

Liên quan đến cơ chế ăn mòn anốt làm xốp SiC trong dung dịch nước của HF, Shor và đồng nghiệp cũng là những người đầu tiên đề xuất cơ chế ăn mòn hai bước: bước 1 là quá trình oxy hóa của SiC thành silic oxit và cacbua oxit, bước 2 là sự hòa tan/bốc hơi của oxit đã được tạo thành [5]. Sau đó, cơ chế này đã nhận được sự ủng hộ của nhiều tác giả khác [6-9] thông qua các kết quả thực nghiệm. Theo giả thuyết của Shor, quá trình oxy hóa SiC xảy ra thông qua các phản ứng sau:



Lưu ý rằng ở đây các lỗ trống (h⁺) là cần thiết cho quá trình oxy hóa SiC xảy ra. Sau quá trình oxy hóa, trong khi CO₂ hoặc CO bay hơi thì SiO₂ hoặc SiO từ các phản ứng này sẽ được hòa tan trong dung dịch HF trong dạng thức H₂SiF₆ thông qua các phản ứng sau:



Như vậy, theo giả định của Shor và đồng nghiệp thì khi ăn mòn anốt SiC trong dung dịch HF/H₂O, silic bị ăn mòn gián tiếp (thông qua quá trình oxy hóa). Trong khi đó, như đã được biết, khi ăn mòn anốt Si trong dung dịch HF/H₂O, silic được hòa tan theo hai cơ chế ăn mòn trực tiếp và ăn mòn gián tiếp (xem tài liệu [10]). Trong cơ chế thứ hai tất cả mọi thứ là tương tự như những gì đã được trình bày ở trên, cụ thể là đầu tiên silic được oxy hóa thành oxit silic, tiếp theo là sự hòa tan của oxit vào dung dịch bởi phản ứng của nó với HF, trong cơ chế đầu tiên silic được giải thể trực tiếp thông qua phản ứng của nó với HF của dung dịch điện hóa dưới phản ứng sau đây:



Bởi vì nhiều tính chất vật lý và hóa học của SiC là tương tự với Si, một câu hỏi được đặt ra, đó là sự hòa tan trực tiếp của silic trong SiC có thể xảy ra hay không trong khi ăn mòn anốt SiC? Chúng tôi muốn tìm hiểu vấn đề này bằng thực nghiệm và kết quả của những nghiên cứu này được trình bày trong bài báo này. Lưu ý rằng theo các phương trình phản ứng (1) và

(2), quá trình oxy hóa xảy ra chỉ khi có nước trong dung dịch điện phân. Do đó, để giảm thiểu khả năng oxy hóa của dung dịch điện phân (tức là cũng hạn chế tối đa khả năng hòa tan gián tiếp silic trong SiC), chúng tôi đã sử dụng dung dịch ăn mòn hầu như không chứa nước, cụ thể là dung dịch của axit hydroflorit trong ethylen glycol (HF/EG). Hơn nữa, bởi vì HF thuần túy thương mại luôn luôn chứa một tỷ lệ lớn nước (khoảng 40-50%), do đó để làm giảm lượng nước trong dung dịch điện phân, chúng tôi sử dụng dung dịch HF rất loãng. Các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng trong dung dịch điện phân pha loãng của HF bằng EG, silic trong SiC được hòa tan trực tiếp vào dung dịch như chúng ta mong đợi. Ngoài ra, vì không có đủ nước trong dung dịch điện phân để oxy hóa cacbon, nên bề mặt SiC sau ăn mòn đã trở thành một bề mặt giàu cacbon. Thực tế, trước đây, một số tác giả cũng sử dụng dung dịch HF/EG cho ăn mòn anốt SiC [11-13], nhưng không giống như chúng tôi, họ đã sử dụng nồng độ HF tương đối cao (tỷ lệ khối lượng HF/EG sử dụng là của 1/3 đến 1/1).

Liên quan đến sự ăn mòn anốt SiC trong dung dịch HF/H₂O loãng, các kết quả chính của nghiên cứu về vấn đề này đã được chúng tôi trình bày trong tài liệu tham khảo [14]. Trong báo cáo này chúng tôi sẽ chỉ trình bày các kết quả của nghiên cứu về ăn mòn anốt SiC trong dung dịch HF/H₂O loãng với nồng độ HF giống như trong dung dịch HF/EG loãng, để tạo thuận lợi cho việc so sánh các cơ chế ăn mòn SiC trong hai loại dung dịch với nhau.

2. Thí nghiệm

Vật liệu ban đầu là các màng SiC vô định hình (aSiC) không pha tạp dày 3 μm , chế tạo bằng lắng đọng hóa học pha hơi tăng cường plasma (PE-CVD) trên đế đơn tinh thể Si (100). Vật liệu ban đầu này được chế tạo tại

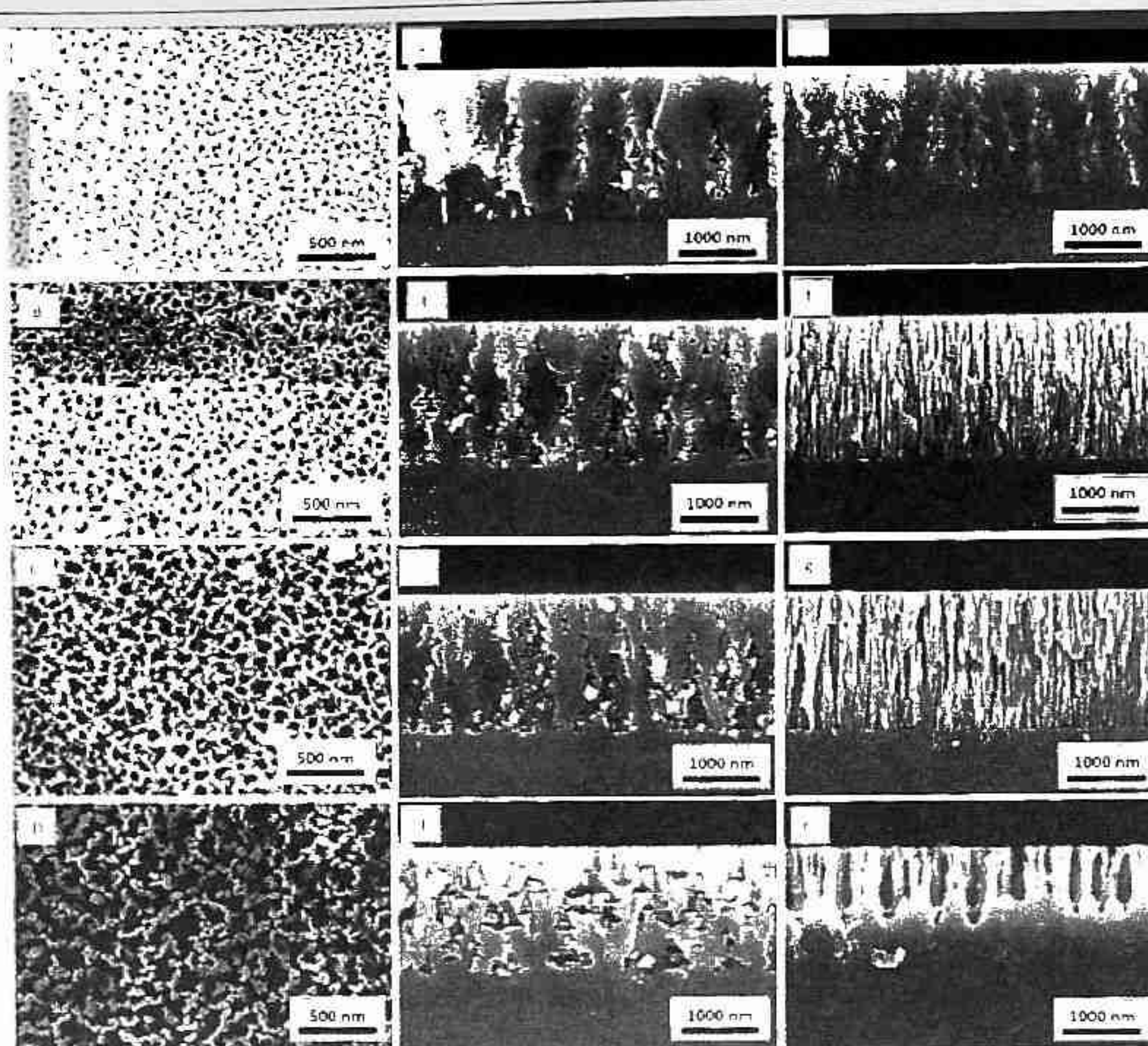
Viện Dimes, Đại học Công nghệ Delft, Hà Lan [15]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo một lớp xốp ở bề mặt của màng mỏng aSiC bằng ăn mòn anốt, với một dòng điện không đổi, trong dung dịch axit HF hòa tan trong ethylen glycol (HF/EG) với nồng độ HF 0,5% theo thể tích. Các chất hóa học được sử dụng là các chất tinh khiết với nồng độ như sau: HF - 40 %, EG - 100 % theo thể tích. Cần chú ý rằng trong dung dịch HF/EG sử dụng vẫn còn một lượng nhỏ nước, bởi vì trong axit hydroflorit được sử dụng, nồng độ HF chỉ là 40%, còn lại là nước. Cụ thể hơn, trong dung dịch 0,5% HF/EG trên, nồng độ của nước là 0,3% theo thể tích. Trong thí nghiệm, điện cực anốt aSiC được đặt song song với điện cực catốt lưới bạch kim, hai điện cực được đặt cách nhau 2 cm. Trước khi anốt một lớp nhôm được bốc lên trên mặt sau của mẫu để tạo ra sự tiếp xúc ôm míc, quá trình này cho phép các mẫu aSiC để được sử dụng như một điện cực. Để đảm bảo rằng chỉ có bề mặt aSiC được tiếp xúc với dung dịch điện phân trong khi ăn mòn anốt, mặt sau và các cạnh của các mẫu được bảo vệ bằng một lớp polytyren, như đã thực hiện trong công bố trước đó của chúng tôi [16]. Hình thái bề mặt của các mẫu sau khi chế tạo được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) S4800 của hãng Hitachi. Mặt cắt của các mẫu này được khảo sát bằng cách bẻ gãy các mẫu sau đó chụp SEM mặt cắt ngang. Hệ phổ kế tia X phân tán theo năng lượng (EDX) gắn liền với máy SEM là hệ được sử dụng để phân tích thành phần nguyên tố của các mẫu aSiC trước và sau khi ăn mòn. Phổ hồng ngoại truyền qua (FTIR) phổ của các mẫu aSiC cũng được ghi nhận bằng hệ IRAffinity-1S (Shimadzu, Nhật Bản) để phân tích các liên kết hóa học của các mẫu aSiC xốp và mẫu aSiC ban đầu.

3. Kết quả

Trên cột bên trái và giữa Hình 1 là những hình ảnh SEM bề mặt (các hình ảnh từ A đến D) và mặt cắt ngang (hình ảnh từ điểm a đến d) của bốn mẫu aSiC được ăn mòn anốt 30 phút trong dung dịch 0,5% HF/EG, với mật độ dòng anốt tương ứng là 0,5; 1,0; 2,0 và 2,5 mA/cm². Các ảnh SEM này cho thấy rằng tất cả các mật độ dòng anốt đều đã tạo ra các lỗ xốp với các độ sâu gần như nhau, khi ăn sâu xuống các lỗ xốp này tách thành các nhánh, dẫn đến sự hình thành các cụm lỗ xốp kiểu đám rễ cây (cluster-root-like). Khi mật độ dòng anốt tăng, mật độ lỗ cũng tăng tương ứng, cùng với các kích thước lỗ xốp cũng trở nên lớn hơn. Những kết quả này có sự khác biệt so với các kết quả của ăn mòn anốt aSiC trong dung dịch 0,5% HF/H₂O. Để so sánh, ảnh SEM mặt cắt của bốn mẫu aSiC xốp ăn mòn anốt 50 phút trong dung dịch 0,5% HF/H₂O với mật độ dòng anốt tương ứng là 0,5, 1,0, 2,0 và 2,5 mA/cm² cũng được thể hiện trên Hình 1, trong cột bên phải (hình e đến h, tương ứng). Như chúng ta thấy, trên cột này, khi aSiC được ăn mòn trong dung dịch HF/H₂O, với sự gia tăng mật độ dòng anốt hình thái của lớp xốp thay đổi dần dần. Lúc đầu (ở mật độ dòng thấp, cụ thể là ở mức 0,5 mA/cm²), hình thái mặt cắt của lớp lỗ xốp có dạng cụm rễ cây giống như của lớp aSiC xốp ăn mòn trong dung dịch 0,5% HF/EG, sau đó bị thay thế bởi cấu trúc hình cột (columnar) (với mật độ dòng anốt ở mức trung bình, cụ thể là ở mức 1,0 hoặc 2,0 mA/cm²), tiếp sau các cột xốp được mở rộng và đồng thời rút ngắn lại (với mật độ dòng cao, cụ thể là 2,5 mA/cm²). Những kết quả này đã được trình bày trong [13] và sự thay

đổi hình thái của các lớp aSiC xốp khi mật độ dòng anốt tăng đã được giải thích bởi sự gia tăng của quá trình oxy hóa aSiC để tạo ra silic và cacbon ôxit, kết hợp với sự không thay đổi của tỷ lệ ôxit silic bị hòa tan. Lý thuyết này của chúng tôi đã được kiểm chứng bởi C. Chen và đồng nghiệp [17] khi nghiên cứu ăn mòn anốt 4H-SiC trong dung dịch HF·C₂H₅OH:H₂O₂ = 3:6:1.

Kết quả thể hiện trong Hình 1 gợi ý rằng có lẽ ở mật độ dòng anốt thấp, ví dụ như ở mức 0,5 mA/cm², cơ chế ăn mòn của aSiC trong dung dịch HF/EG và HF/H₂O là tương tự nhau, sau đó ở mật độ dòng cao hơn, sự ăn mòn chắc chắn xảy ra dưới các cơ chế khác nhau. Như đã nói ở trên, trong dung dịch HF/H₂O ở mật độ dòng anốt đủ lớn thì sự ăn mòn của aSiC xảy ra theo cơ chế ăn mòn hai bước. Tuy nhiên, trong dung dịch 0,5% HF/EG chỉ có rất ít nước cho quá trình oxy hóa (chỉ có 0,3 % nước trong dung dịch 0,5% HF/EG), nhưng sự ăn mòn aSiC vẫn diễn ra, do đó, chắc chắn là sự ăn mòn của silic trong aSiC xảy ra theo cơ chế ăn mòn trực tiếp. Như vậy, chúng tôi đã được chứng minh bằng thực nghiệm rằng, khi không có nước trong dung dịch điện phân, như trong trường hợp của dung dịch 0,5% HF/EG, silic của aSiC đã được ăn mòn bởi sự hoà tan trực tiếp vào dung dịch. Liên quan đến cacbon trong aSiC, như đã biết, cacbon chỉ có thể được loại bỏ thông qua quá trình oxy hóa, vì vậy nếu không có đủ nước để oxy hóa cacbon, thì một phần của cacbon là sẽ tồn tại trên bề mặt mà không bị loại bỏ. Do đó, bề mặt của mẫu sau khi ăn mòn sẽ trở thành một bề mặt giàu cacbon.



Hình 1. Các ảnh SEM bề mặt (cột bên trái) và mặt cắt (cột giữa) của bốn mẫu aSiC được ăn mòn anốt 30 phút trong dung dịch 0,5% HF/EG với mật độ dòng điện hòa (A, a) 0,5; (b, b) 1,0; (C, c) 2,0 và (D, d) 2,5 mA/cm², cũng như ảnh SEM mặt cắt (cột bên phải) của bốn mẫu aSiC đã được ăn mòn anốt 50 phút trong dung dịch 0,5% HF/H₂O với mật độ dòng anốt (e) 0,5; (f) 1,0; (g) 2,0 và (h) 2,5 mA/cm².

Để kiểm tra tính chính xác của các kết quả trên, chúng tôi đã nghiên cứu thành phần hóa học của bề mặt mẫu sau khi ăn mòn, bằng cách sử dụng phân tích EDX. Các kết quả được trình bày ở Bảng 1. Kết quả EDX cho thấy rằng khi sự ăn mòn aSiC được thực hiện trong dung dịch HF/H₂O, nồng độ oxy trên bề mặt các mẫu tăng dần cùng với sự tăng lên của mật độ dòng anốt (từ 3,9% ở mức 0,5 mA/cm² đến 8,8% ở mức 2,5 mA/cm²). Kết quả này phản ánh thực tế rằng khi tăng mật độ điện hóa, silic oxit sẽ còn lại trên bề mặt ngày càng trở nên nhiều hơn. Ngược lại, khi sự ăn mòn aSiC được tiến hành trong dung dịch HF/EG, nồng độ oxy trên bề mặt mẫu luôn rất thấp ở tất cả các mật độ dòng anốt (khoảng 1-2%) và thấp hơn nhiều (thấp hơn khoảng 4 lần) so với của các mẫu ăn mòn trong dung

dịch HF/H₂O ở mật độ dòng tương ứng. Thực tế này chứng tỏ rằng trên bề mặt các mẫu ăn mòn trong dung dịch HF/EG luôn có rất ít oxit silic, nói cách khác, thực tế này cũng chứng minh rằng các mẫu ăn mòn trong dung dịch HF/EG xảy ra không phải theo con đường của quá trình oxy hóa. Liên quan đến nồng độ cacbon trên bề mặt, Bảng 1 cho thấy rằng trong khi luôn có một lượng dư cacbon (dư thừa so với tỷ lệ nguyên tử Si/C gần 1/1 của mẫu không ăn mòn) trên bề mặt của mẫu ăn mòn trong HF/EG, sự dư thừa này không được quan sát thấy trên các mẫu được ăn mòn trong dung dịch HF/H₂O. Chúng tôi muốn nói thêm rằng các cacbon dư thừa trên bề mặt của tất cả các mẫu ăn mòn trong dung dịch HF/EG, ở tất cả các mật độ dòng luôn là hơn

Bảng 1. Hàm lượng nguyên tử (theo%) của nguyên tố O, Si và C cho các mẫu aSiC đã được ăn mòn anốt 30 phút trong 0,5% HF/EG và 50 phút trong dung dịch 0,5% HF/H₂O với mật độ dòng anốt 0,5; 1,0; 2,0 và 2,5 mA/cm², tương ứng.

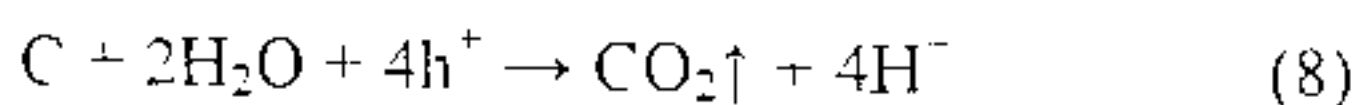
Nguyên tố	Hàm lượng nguyên tử trung bình (theo %)								
	Mẫu so sánh (mẫu không ăn mòn)	Mật độ dòng anốt 0,5 mA/cm ²		Mật độ dòng anốt 1,0 mA/cm ²		Mật độ dòng anốt 2,0 mA/cm ²		Mật độ dòng anốt 2,5 mA/cm ²	
		Dung dịch HF/EG	Dung dịch HF/H ₂ O	Dung dịch HF/EG	Dung dịch HF/H ₂ O	Dung dịch HF/EG	Dung dịch HF/H ₂ O	Dung dịch HF/EG	Dung dịch HF/H ₂ O
O	0,3	1,0	3,9	1,2	4,1	2,0	6,9	2,2	8,8
Si	49,4	37,9	49,9	38,2	50,3	38,8	51,3	39,1	54,2
C	50,3	61,1	46,2	60,6	45,6	59,2	41,8	58,8	37,0

hai mươi phần trăm. Do đó, các dữ liệu thể hiện trong Bảng 1 chứng minh tính hợp lý của các phán đoán của chúng tôi về cơ chế ăn mòn trực tiếp SiC trong dung dịch HF như đã trình bày ở trên.

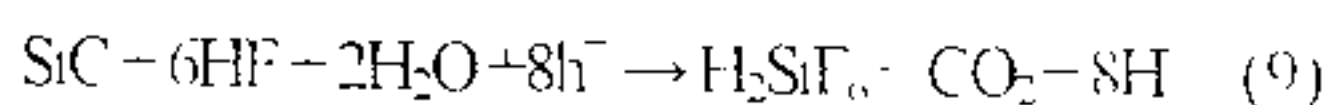
Khả năng hòa tan trực tiếp của silic trong SiC bởi HF trong dung dịch ăn mòn cùng với việc tạo ra cacbon tự do là một điều hợp lý về mặt nhiệt động lực học. Lý thuyết này đã được Rerbal và đồng nghiệp đề cập tới trong tài liệu tham khảo [18], ở đây sự ăn mòn diễn ra thông qua phản ứng sau:



Sau khi phản ứng này, nếu có nước trong dung dịch điện phân, cacbon có thể bị oxy hóa thành cacbon đioxit và bay hơi đi theo phản ứng [23]:

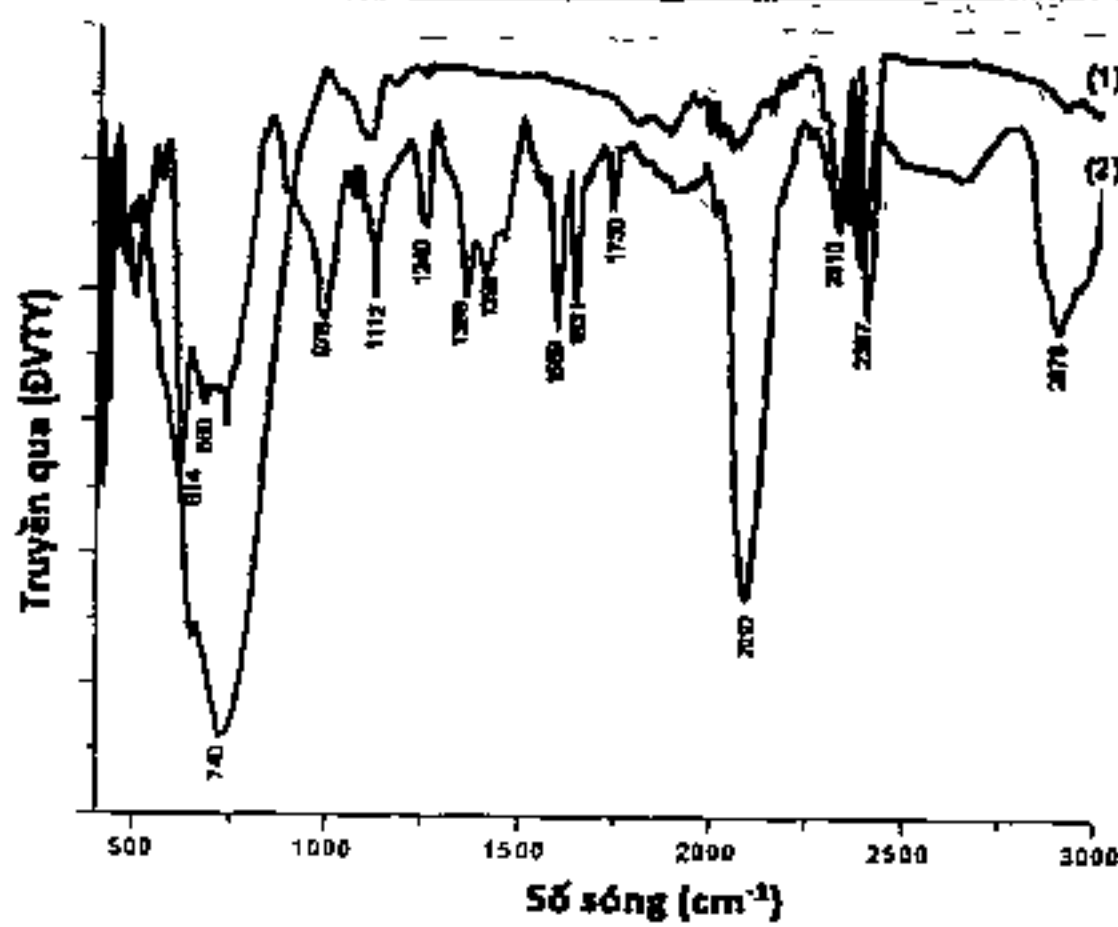


Cũng trong [23], Rerbal và đồng nghiệp đã chỉ ra một số phản ứng khác cũng có thể xảy ra chẳng hạn như:



Phản ứng này cũng đã được đề xuất bởi Shiskin trong [19]. Phản ứng (9) có thể được

coi là tổng của hai phản ứng (7) và (8), với điều kiện là tất cả các cacbon thu được sau phản ứng (7) hoàn toàn bị oxy hóa dưới sự phản ứng (8). Từ các kết quả thực nghiệm thu được, chúng tôi cho rằng trong dung dịch nước của HF (tức là trong các dung dịch của HF/H₂O), phản ứng (9) sẽ diễn ra, trong khi trong một dung dịch không chứa nước (chẳng hạn như trong các dung dịch HF/EG loãng) các phản ứng xảy ra chủ yếu là phản ứng (7) và chỉ một phần của cacbon thu được từ phản ứng (7) sẽ tham gia các phản ứng (8). Các lập luận trên là đúng cho sự ăn mòn trong dung dịch HF/EG ở tất cả các mật độ hiện tại anốt, còn khi ăn mòn trong dung dịch HF/H₂O nó chỉ phù hợp với mật độ dòng anốt nhỏ. Trong dung dịch HF/H₂O ở mật độ dòng lớn SiC sẽ phản ứng với nước để tạo ra silic và cacbon oxit, sau đó oxit sẽ được hòa tan vào dung dịch hoặc bốc hơi, vì vậy các phản ứng (9) sẽ không diễn ra nữa.



Hình 2. Phổ FTIR của mẫu aSiC mẫu không ăn mòn (đường cong (1)), mẫu aSiC ăn mòn ở mật độ anốt là $0,5 \text{ mA/cm}^2$, 30 phút, trong dung dịch 0,5% HF/EG (đường cong (2)).

Để chứng minh chắc chắn sự dư của cacbon trên bề mặt và dạng tồn tại của nó trên các mẫu aSiC xốp ăn mòn anốt trong dung dịch 0,5% HF/EG, chúng tôi tiến hành ghi phổ FTIR của các mẫu aSiC xốp. Cụ thể, trên Hình 2 là phổ FTIR của hai mẫu aSiC, đường cong (1) là phổ FTIR của một mẫu trước khi ăn mòn, đường cong (2) là của mẫu ăn mòn trong dung dịch 0,5% HF/EG với mật độ dòng $1,0 \text{ mA/cm}^2$ trong 30 phút. Trong phổ FTIR, mối quan tâm đầu tiên của chúng tôi là đỉnh nằm ở khoảng 2876 cm^{-1} , đỉnh này liên quan đến các kiểu dao động kéo dãn (stretching mode) của liên kết CH_2 hoặc CH_3 [20-22]. Sự hiện diện của đỉnh ở 2876 cm^{-1} cho thấy trên bề mặt của lớp aSiC xốp ăn mòn trong dung dịch HF/EG tồn tại các liên kết hóa học của cacbon với hydro. Việc gia tăng cường độ đỉnh này sau khi ăn mòn cho thấy rằng số lượng các nguyên tử cacbon trên bề mặt mẫu đã tăng lên, có nghĩa là một lớp giàu cacbon đã xuất hiện. Các đỉnh trong phổ FTIR khác như các đỉnh ở 1368 và 1396 cm^{-1} tương ứng với các kiểu dao động uốn (bending mode) của liên kết CH_2 và CH_3 [21], các đỉnh nằm ở 1589 và 1631 cm^{-1} tương ứng với kiểu dao động kéo dãn của liên kết C-C [28], đỉnh nhỏ quan sát thấy ở 1730 cm^{-1} được cho là của kiểu dao động kéo dãn của liên kết C=O [24]. Lưu ý rằng tất cả các đỉnh đề cập ở trên đều có liên quan đến cacbon. Hay nói cách khác đây chính là một bằng chứng thực

nghiệm nữa cho sự giàu cacbon trên mẫu aSiC xốp sau khi ăn mòn trong dung dịch HF/EG. Nó cũng chính là bằng chứng cho cơ chế ăn mòn trực tiếp đã được chứng minh ở trên. Ngoài ra, một đỉnh trong phổ FTIR được quan sát thấy rất mạnh ở khoảng 2092 cm^{-1} . Theo Wieder và đồng nghiệp thì đỉnh này là của kiểu dao động kéo dài của liên kết C-Si-H trong các màng mỏng hydro silic cacbua vô định hình (aSiC: H) [22, 25]. Nguyên nhân tồn tại liên kết này là vì màng mỏng aSiC sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất bằng phương pháp PE-CVD từ silane (SiH_4) và metan (CH_4) nên màng mỏng aSiC có dạng aSiC: H. Thực tế này giải thích tại sao các đỉnh núi FTIR có liên quan đến hydro đều là khá lớn. Dải phổ mạnh quan sát thấy xung quanh 740 cm^{-1} trên mẫu aSiC không ăn mòn chính là kiểu dao động kéo dãn trong liên kết của SiC [21]. Dưới tác động của các hóa chất trong quá trình ăn mòn, dải này đã trở nên thấp hơn về cường độ và chia thành nhiều đỉnh nhỏ.

Như vậy, thực tế là chúng tôi đã có được một bề mặt giàu cacbon sau khi ăn mòn anốt aSiC trong dung dịch HF/EG loãng ở nhiệt độ phòng, đây là một kết quả quan trọng. Điều này mở ra triển vọng tạo ra một màng mỏng cacbon trên SiC, cái sẽ có rất nhiều các ứng dụng như đã được phân tích trong tài liệu [26]. Kết quả của chúng tôi về một lớp bề mặt SiC giàu cacbon tương tự như kết quả mà Senthilnathan và đồng nghiệp đã thu được khi họ tiến hành ăn mòn anốt 4H-SiC trong một dung dịch HF với dung môi là ethanol (HF/EtOH) với tỷ lệ 1/4,6 ở mật độ dòng điện hóa 20 mA/cm^2 [26]. Chúng tôi muốn nhấn mạnh rằng ở đây chúng tôi đã có được một bề mặt giàu cacbon sau một quá trình ăn mòn đơn giản ở nhiệt độ phòng, trong khi các nghiên cứu khác đòi hỏi mật độ dòng anốt thường là rất cao. Hơn nữa, chúng tôi đã chứng minh được một cơ chế ăn mòn đơn giản và hợp lý để tạo ra một lớp giàu cacbon trên bề mặt aSiC sau khi ăn mòn anốt trong một dung dịch HF/EG loãng.

4. Kết luận

Tóm lại, ăn mòn anốt aSiC trong dung dịch HF/EG loãng của đã tạo ra một lớp xốp với hình thái lỗ xốp kiểu đám rễ cây ở tất cả các mật độ dòng anốt. Thực tế này chứng tỏ rằng khi ăn mòn anốt aSiC trong dung dịch HF/EG loãng chỉ có chỗ cho một cơ chế ăn mòn duy nhất, độc lập với mật độ dòng anốt. Bởi vì trong dung dịch này có rất ít nước cho quá trình oxy hóa, chúng tôi đã chứng minh được rằng aSiC phản ứng trực tiếp với HF của dung dịch để tạo H_2SiF_6 và các nguyên tử cacbon tự do. H_2SiF_6 được hòa tan vào dung dịch, trong khi một phần của cacbon tạo ra được oxy hóa bởi nước (được chứa trong HF) tạo ra oxit cacbon và bốc hơi đi, phần khác còn lại trên bề mặt mẫu, tạo thành một bề mặt giàu cacbon. Các dữ liệu phân tích EDX và FTIR đã xác nhận kết quả này. Trong khi đó, aSiC ăn mòn anốt trong một dung dịch loãng của HF/ H_2O tạo ra một lớp SiC xốp với hình thái mà

thay đổi dần dần với sự gia tăng của mật độ dòng anốt. Cụ thể, hình thái đầu tiên là một mạng lưới các lỗ xốp kiểu đám rễ cây, tiếp theo là các cấu trúc cột xốp thẳng, và cuối cùng nó là hình thái học với các cột xốp mở rộng và ngắn lại. Kết quả này cho thấy trong trường hợp của aSiC ăn mòn trong dung dịch HF/ H_2O loãng, với sự gia tăng của mật độ dòng anốt đã diễn ra một sự thay đổi của cơ chế ăn mòn. Theo chúng tôi, ở mật độ dòng anốt thấp, cơ chế ăn mòn là giống như khi ăn mòn trong dung dịch HF/EG loãng, vì hình thái của các lớp xốp là như nhau. Tuy nhiên, khi mật độ dòng anốt tăng, cơ chế ăn mòn thông qua quá trình oxy hóa trở nên nổi trội.

Lời cảm ơn

Các kết quả nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) thông qua đề tài số 103.02-2013.42.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J Y Fan, X L Wu, P K Chu (2006), Low-dimensional SiC nanostructures: Fabrication, luminescence, and electrical properties, *Progr. Mat. Sci.*, 51 (8), 983-1031
2. E J Connolly, H T M Pham, J Groeneweg, P M Sarro, P J French (2004), Relative humidity sensors using porous SiC membranes and Al electrodes, *Sensor Actuator B*, 100 (1-2), 216-220
3. E J Connolly, B Timmer, H T M Pham, J Groeneweg J, P M Sarro, W Olthuis, P J French (2005), A porous SiC ammonia sensor, *Sensor Actuator B*, 109 (1), 44-46
4. J S Shor, I Grimberg, B-Z Weiss, A D Kurtz (1993), Direct observation of porous SiC formed by anodization in HF, *Appl Phys Lett*, 62 (22), 2836-2838
5. J S Shor, A D Kurtz (1994), Photoelectrochemical etching of 6H-SiC, *J Electrochem Soc*, 141 (3), 778-781
6. G Gautier, F Cayrel, M Capelle, J Billoue, X Song, J-F Michaud (2012), Room light anodic etching of highly doped n-type 4H-SiC in high-concentration HF electrolytes: Difference between C and Si crystalline faces. *Nanoscale Res Lett*, 7 (1), 367-372
7. T Omiya, A Tanaka, M Shumomura (2012), Morphological study on porous silicon carbide membrane fabricated by double-step electrochemical etching, *Jpn J Appl Phys*, 51 (7R), 075501(5pp)
8. G Gautier, J Biscarrat, D Valente, T Defforge, A Gary, F Cayrel (2013), Systematic study of anodic etching of highly doped n-type 4H-SiC in various HF based electrolytes, *J Electrochem Soc*, 160 (9), D372-D379
9. W Lu, Y Ou, P M Petersen, and H Ou (2016), Fabrication and surface passivation of porous 6H-SiC by atomic layer deposited films, *Optical materials express*, 6 (6), 1956-1963

10. X.G Zhang (2004), Morphology and Formation Mechanisms of Porous Silicon, *J. Electrochem. Soc.* 151(1), C69-C80
11. V.P Parkhutik, F. Namavar, E. Andrade (1997), Photoluminescence from thin porous films of silicon carbide, *Thin Solid Films*, 297 (1-2) 229-232
12. A. Keffous, K. Bourenane, M. Kechouane, N. Gabouze, T Kerdja, L. Guerbous, S Lafane (2007), Effect of anodization time on photoluminescence of porous thin SiC layer grown onto silicon, *J. Lumin.*, 126 (2), 561-565
- 13 K Bourenane, A. Keffous, M Kechouane, A Bourenane, G Nezzal, A. Boukezzata (2008), A study on the photoluminescence properties of porous 6H-SiC(p) and SiC film on p-Si substrate, *Mod Phys. Lett. B*, 22(6), 415-424
- 14 A T Cao, Q.N T Luong, C T Dao (2014), Influence of the anodic etching current density on the morphology of the porous SiC layer, *AIP Adv.*, 4(3), 037105 (6pp)
- 15 H T M Pham, PECVD silicon carbide – a structural material for surface micromachined devices, *PhD Thesis* 2004 (Delft University of Technology, Delft)
16. D T Cao, C.T Anh, N T T Ha, H T Ha, B Huy, P T M Hoa, P H Duong, N T T Ngan, N X Dai (2009), Effect of electrochemical etching solution composition on properties of porous SiC Film, *J Phys Conf Ser*, 187, 012023 (7pp)
- 17 C Chen, S. Chen, M Shang, F Gao, Z Yang, Q Liu, Z He and W Yang 2016, Fabrication of highly oriented 4H-SiC gourd-shaped nanowire arrays and their field emission properties, 4, 5195-5201
- 18 K Rerbal, F Jomard, J-N Chazalviel, F Ozanam, I. Solomon (2003), Visible luminescence of porous amorphous $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ due to selective dissolution of silicon, *Appl. Phys. Lett*, 83 (1), 45-51
- 19 Y Shishkin, Y Ke, R P Devaty, W J Choyke (2005), Fabrication and morphology of porous p type SiC, *J Appl Phys* 97 (4), 044908 (5pp)
20. V. Petrova-Koch, O Sreseli, G Polisski, D Kovalev, T Muschik, F Koch (1995), Luminescence enhancement by electrochemical etching of SiC (6H), *Thin Solid Films*, 255 (1-2), 107-110
- 21 J Bullo, M P Schmidt (1987), Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys, *Phys. Status Solidi B*, 143 (2), 345-418
- 22 F Demichelis, F Giorgis, C F Pirri, E Tresso (1995), Bonding structure and defects in wide band gap a- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ films deposited in Hz diluted $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ gas mixtures, *Philos Mag B*, 71 (5), 1015-1033
- 23 K Bourenane, A Keffous, G Nezzal, A Boukezzata, S Naama (2007), Chemical etching of hot-pressed p-type polycrystalline SiC surfaces by $\text{HF}/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ solutions, *Surf Interface Anal*, 39 (5), 392-396
- 24 S A Alekeev, V N Zaitsev, J Botsoa, D Barbier (2007), Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Temperature-Programmed Desorption Mass Spectrometry Study of Surface Chemistry of Porous 6H-SiC *Chem Mater* 19 (9), 2189-2194
- 25 H Wieder, M Cardona C R Guarnieri (1979) Vibrational spectrum of hydrogenated amorphous Si-C films, *Phys Status Solidi B*, 92 (1), 99-112
- 26 J Senthilnathan, C-C Weng, W-T Tsai, Y Gogotsi M Yoshimura (2014), Synthesis of carbon films by electrochemical etching of SiC with hydrofluoric acid in nonaqueous solvents *Carbon*, 71 (3) 181-189