

NGHIÊN CỨU TẠO LỚP XỐP TRÊN BỀ MẶT MÀNG MỎNG SiC, BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĂN MÒN ĐIỆN HOÁ

Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

Đền Tòa soạn 19-11-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

Abstract

Porous SiC thin films doped amorphous increasingly been widely used in many fields, especially in industrial Electronics - Electronics are used as semiconductors, insulators, insulation good... Because there SiC thin films ability to enhance and stabilize the fluorescence of the sample SiC porous, so they are doing fluorescence applications in the LED... To make porous SiC thin films doped amorphous not (i - aSiC) often use measures electrochemical corrosion. In this paper is fabricated research results porous SiC membranes doped amorphous not by means of electrochemical corrosion i - aSiC use corrosive HF solution, if more H₂O₂ in the corrosion solution, fluorescence results optical gain of the SiC sample will increase a hundred times or more high, the fluorescence of the sample is also stable with time. The research results are the basis for the application of science to the practical production process technology.

Keywords. Porous SiC thin films, fluorescence, corrosion.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu bán dẫn SiC ngày càng được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực Điện - Điện tử, bởi chúng có nhiều đặc tính vượt trội như: vùng cấm rộng, điện trường đánh thủng lớn, độ dẫn nhiệt tốt, nóng chảy ở nhiệt độ cao và đặc biệt rất trơ đối với các tác động hóa học, nên vật liệu bán dẫn SiC, nhất là màng mỏng SiC xốp được ứng dụng nhiều trong thực tiễn.

Tuy nhiên, vật liệu SiC có vùng cấm xiên giống như Si, nên SiC khối phát xạ rất yếu và không ổn định, chính vì vậy Si hoặc SiC khối không được sử dụng để làm các thiết bị phát quang [1, 3, 5].

Năm 1990, nhà khoa học Canham đã phát hiện màng mỏng Si xốp có tính chất phát quang rất mạnh trong vùng ánh sáng đỏ với hiệu suất lớn. Kết quả nghiên cứu này, đã thực sự mở ra triển vọng cho việc sử dụng Si cũng như các hợp chất của Si trong các thiết bị phát quang.

Do hiệu suất phát quang của SiC xốp lớn hơn rất nhiều lần, so với SiC thông thường, nên SiC xốp thường được dùng để chế tạo điốt phát quang ở dải sáng xanh dương hoặc vùng tử ngoại. Ngoài ra, SiC xốp còn được dùng để chế tạo các sensor hóa học, sinh học sử dụng trong các điều kiện môi trường khắc nghiệt [1, 2, 4].

Để tạo ra lớp xốp trên bề mặt màng mỏng của vật liệu SiC, người ta đã sử dụng phương pháp ăn mòn điện hóa, dùng dung dịch HF với nồng độ thích hợp để ăn mòn màng mỏng i-aSiC, làm cho quá trình ăn mòn trở nên dễ dàng hơn, độ xốp của màng

mỏng i-aSiC thu được sẽ trở nên xốp hơn rất nhiều. Khi được chiếu sáng thích hợp vào các mẫu nghiên cứu, thì sự phát huỳnh quang của các mẫu nghiên cứu này trở nên tốt hơn rất nhiều lần, điều này có ý nghĩa rất lớn trong thực tiễn [5].

Khi thêm dung dịch H₂O₂ vào trong dung dịch ăn mòn điện hóa, thì sự ăn mòn màng mỏng i-SiC trở nên dễ dàng hơn và các mẫu thu được có độ xốp tốt hơn, đồng thời chúng có độ phát quang rất mạnh và ổn định. Thực nghiệm đã chỉ ra rằng: Độ phát quang của các mẫu màng mỏng SiC xốp, phụ thuộc vào cấu trúc của các lỗ xốp, các lỗ xốp có cấu tạo hình cầu, thì huỳnh quang của chúng phát ra là lớn nhất [3, 5].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu tạo lớp xốp trên bề mặt màng mỏng SiC bằng phương pháp ăn mòn điện hóa, sử dụng dung dịch ăn mòn HF và H₂O₂. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng vào các quá trình công nghệ.

2. THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA, do hãng Merck của CHLB Đức sản xuất. Các mẫu SiC ban đầu là các mẫu màng mỏng SiC vô định hình không pha tạp (i-aSiC), với chiều dày khoảng 1 μm, được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học CVD (*Chemical Vapor Deposition*), thường được dùng trong lĩnh vực điện tử và chế tạo nhiều loại màng mỏng bán dẫn khác nhau, với những tính năng cũng khác nhau.

Nghiên cứu bề mặt các mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), đo trên máy SEM S-4800 do hãng Hitachi, (Nhật Bản).

Đo huỳnh quang các mẫu nghiên cứu, được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao, tại bước sóng 325 nm từ nguồn laser He-Cd (Nhật Bản).

Việc ăn mòn điện hoá i-aSiC được thực hiện bằng nguồn ổn áp loại TYP 051 do Hungary sản xuất. Thông thường, người ta hay tiến hành ăn mòn điện hoá SiC ở chế độ ổn dòng, nhưng trong công trình nghiên cứu này, tiến hành ăn mòn điện hoá ở chế độ ổn áp.

Vùng biến thiên điện thế của các nguồn ổn dòng thông thường chỉ khoảng vài chục vôn, trong khi đó, nếu làm việc với các màng mỏng i-aSiC có điện trở suất rất lớn. Nếu muốn ổn dòng ngay từ đầu, thì vùng biến thiên điện thế có thể lên đến nhiều trăm vôn là không phù hợp trong nghiên cứu này.

Để tiện so sánh các mẫu với nhau, quá trình điện hoá đối với tất cả các mẫu ăn mòn trong các dung dịch có nồng độ khác nhau, đều được tiến hành trong khoảng thời gian là 30 phút với nguồn điện ổn định 150 V, người ta mắc nối tiếp thêm một điện trở 90 kΩ với các mẫu nghiên cứu để bảo vệ nguồn điện.

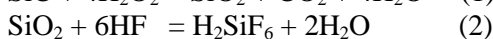
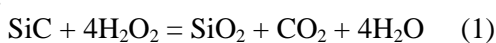
Trong quá trình điện hoá như trên, lúc đầu thường có sự sụt áp trên mẫu là khoảng 130 V, tương ứng với dòng điện 0,22 mA và sụt áp này sẽ giảm dần, đến phút thứ 30 chỉ còn khoảng 20 V, tương ứng với dòng điện 1,44 mA. Sau khi ăn mòn điện hoá làm xốp, các mẫu được cắt làm đôi, một nửa được đưa đi chụp ảnh bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy SEM S-4800 do hãng Hitachi Nhật Bản sản xuất, một nửa còn lại được đo huỳnh quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ăn mòn màng mỏng i-aSiC bằng dung dịch H₂O/HF/H₂O₂

Các mẫu nghiên cứu trước khi ăn mòn điện hoá đều được xử lý rất phẳng nhẵn và không hề có các lỗ khuyết tật.

Cơ chế ăn mòn điện hoá [5] như sau: SiC trên bề mặt mẫu phản ứng với H₂O₂ trong dung dịch điện hoá, sinh ra bọt khí CO₂ thoát ra khỏi bề mặt mẫu, SiO₂ được sinh ra, thì phản ứng ngay với HF có trong dung dịch, tạo thành H₂SiF₆ theo các phản ứng sau:

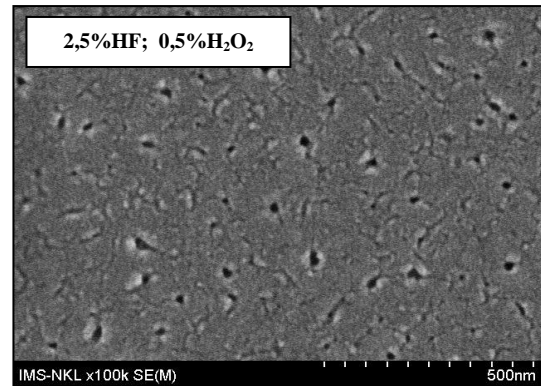


Cứ như vậy phản ứng tiếp tục diễn ra, kết quả là màng mỏng SiC bị ăn mòn dần, tạo thành các lỗ xốp trên bề mặt màng mỏng.

Tiến hành ăn mòn điện hoá các mẫu nghiên cứu i-aSiC, trong dung dịch điện hoá theo tỷ lệ H₂O:HF:H₂O₂ = 205:5:1. Tức là trong dung dịch chứa 2,5 % HF và 0,5 % H₂O₂. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 1 cho thấy:

Ảnh SEM của các mẫu nghiên cứu có độ xốp thu được rất thấp, các lỗ xốp nhỏ và mật độ lỗ xốp cũng không cao.

Như vậy, việc sử dụng H₂O₂ vào trong dung dịch điện hoá đã giúp cho sự ăn mòn điện hoá các mẫu i-SiC trở nên dễ dàng hơn.



Hình 1: Ảnh SEM của mẫu i-aSiC sau khi ăn mòn điện hoá trong dung dịch chứa nồng độ 2,5 % HF và 0,5 % H₂O₂

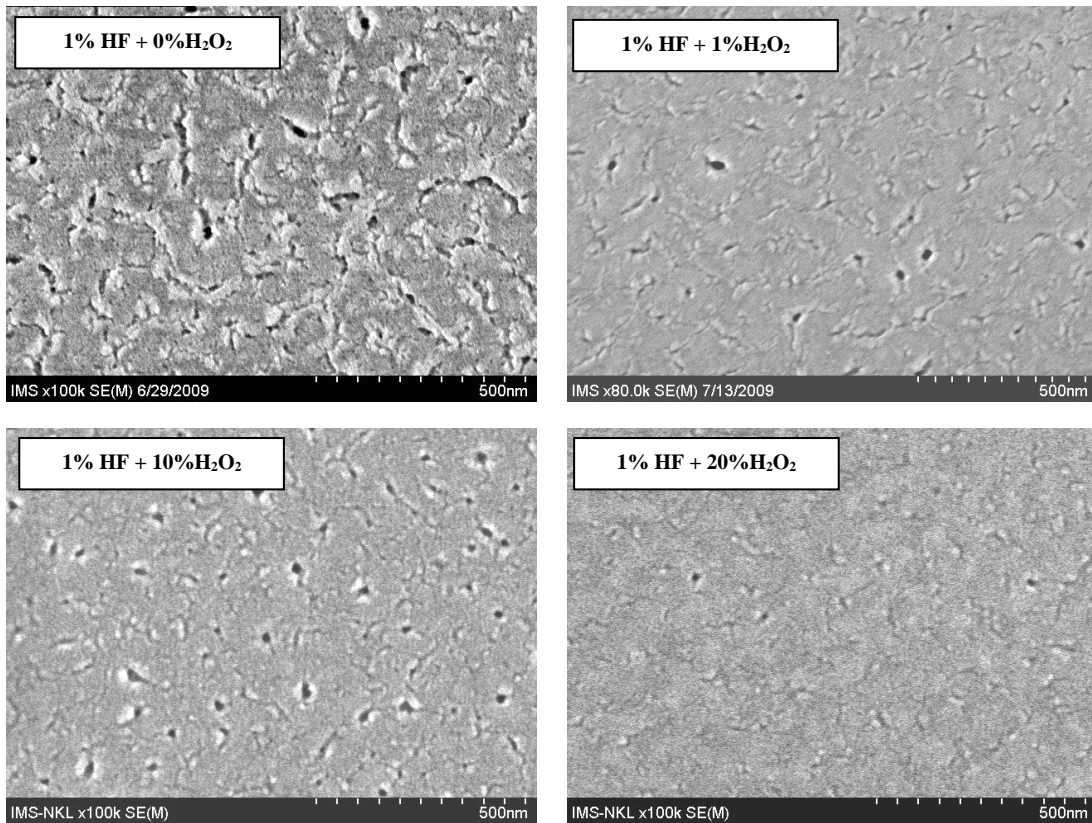
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đến cấu trúc của mẫu xốp aSiC

Nghiên cứu các mẫu màng mỏng trong các dung dịch điện hoá khác nhau, thay đổi nồng độ dung dịch HF và H₂O₂. Từ đó tìm ra điều kiện tối ưu cho khả năng ăn mòn màng mỏng i-aSiC. Kết quả nghiên cứu cho thấy: với nồng độ HF 1 % là có thể ăn mòn được màng mỏng aSiC xốp.

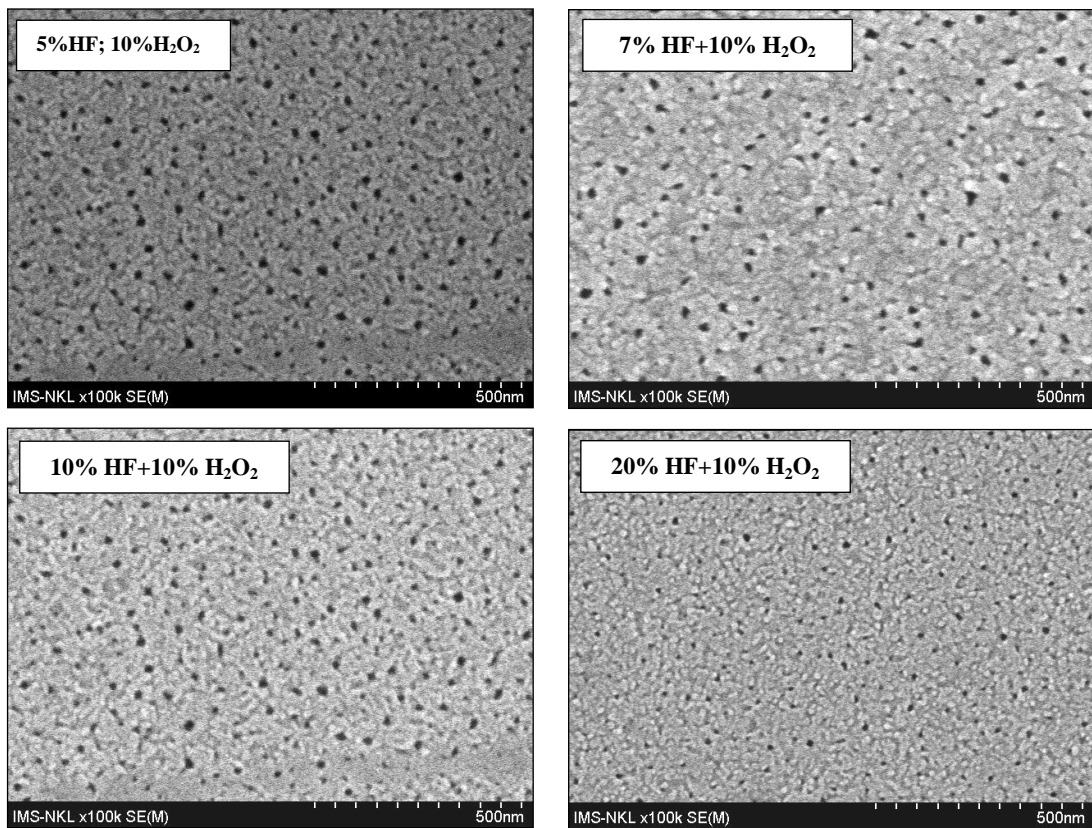
Nghiên cứu các mẫu màng mỏng i-aSiC trong dung dịch điện hoá có chứa 1 % HF, nhưng thay đổi nồng độ H₂O₂ khác nhau, kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 2 cho thấy, các mẫu màng mỏng ở trong dung dịch chứa 10 % H₂O₂ có khả năng ăn mòn màng mỏng aSiC xốp tốt nhất, kích thước của các lỗ xốp và mật độ lỗ xốp cũng lớn hơn nhiều so với các mẫu xốp khác. Tuy nhiên, độ xốp của lớp xốp ăn mòn cũng chưa cao. Như vậy, với nồng độ 1 % HF cũng chưa phải là điều kiện tối ưu cho chế độ ăn mòn điện hoá.

3.3. Ảnh hưởng của nồng độ HF đến độ xốp của mẫu SiC

Tiến hành nghiên cứu ở điều kiện: Cố định nồng độ dung dịch H₂O₂ là 10 %, nhưng thay đổi nồng độ dung dịch HF. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 3 cho thấy:



Hình 2: Ảnh SEM của các mẫu α -SiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các dung dịch có nồng độ 1 % HF và nồng độ H₂O₂ khác nhau

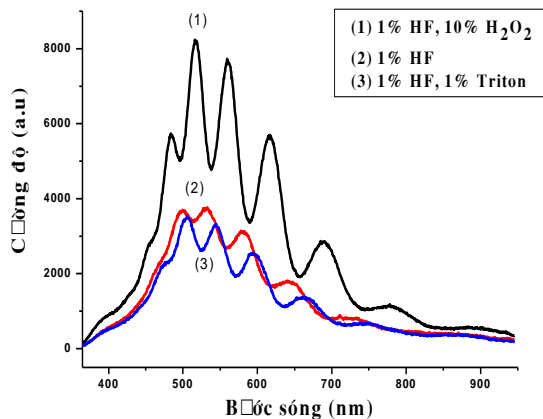


Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu α -SiC sau khi ăn mòn điện hoá trong các dung dịch có nồng độ HF khác nhau và chứa 10 % H₂O₂ (các điểm đen là các vị trí α -SiC bị ăn mòn – các lỗ xốp)

Mẫu nghiên cứu trong dung dịch điện hóa chứa 5 % HF và 10 % H₂O₂ có khả năng ăn mòn màng mỏng i-aSiC xốp tốt nhất, các lỗ xốp khá dày, hình dạng các lỗ xốp trở nên tròn đều hơn, kích thước của các lỗ xốp có đường kính từ 10 đến 40 nm, khoảng cách giữa các lỗ xốp từ 10 đến 100 nm. Độ xốp của các lớp xốp ăn mòn khoảng 20 %.

Như vậy, chúng ta nồng độ HF ảnh hưởng rất lớn đến độ xốp của các mẫu nghiên cứu, khi nồng độ HF càng lớn thì kích thước lỗ xốp càng nhỏ dần và mật độ lỗ xốp thưa hơn. Việc sử dụng HF cũng như H₂O₂ đã giúp cho việc ăn mòn mẫu a-SiC trở nên dễ dàng hơn, độ xốp của mẫu nghiên cứu tốt hơn, với mật độ lỗ xốp lớn.

3.4. Ảnh hưởng của H₂O₂ lên huỳnh quang của các mẫu i-aSiC xốp



Hình 4: Phổ huỳnh quang kích thích bằng bước sóng 325 nm của các mẫu i-aSiC trong dung dịch điện hóa có nồng độ 1% HF, nhưng nồng độ H₂O₂ khác nhau, thời gian ăn mòn trong 30 phút

3.5. Ảnh hưởng của nồng độ HF lên huỳnh quang của các mẫu i-aSiC xốp

Tiến hành đo huỳnh quang của các mẫu màng mỏng i-aSiC xốp, đã ăn mòn trong dung dịch chứa 10% nồng độ H₂O₂, nhưng thay đổi nồng độ HF khác nhau. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 5 cho thấy:

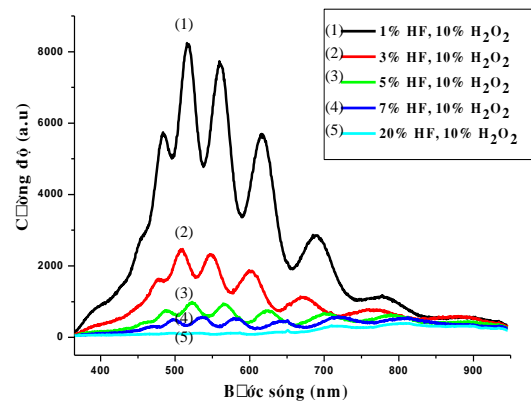
Mẫu được ăn mòn trong dung dịch chứa 5 % HF + 10 % H₂O₂ cho độ xốp là tốt nhất hình 3, nhưng lại phát quang yếu hơn nhiều, ứng với đường cong số (3), so với mẫu ăn mòn trong dung dịch 1 % HF + 10% H₂O₂, ứng với đường cong số (1).

Nguyên nhân là do sự phát quang của các mẫu SiC xốp, còn phụ thuộc vào hình dạng của các lỗ xốp được tạo thành, khi hình dạng của lỗ xốp có dạng hình cầu thì độ phát quang sẽ là lớn nhất.

Tiến hành đo huỳnh quang của các mẫu nghiên cứu ở cùng một chế độ ăn mòn như nhau, nhưng được ăn mòn trong các dung dịch điện hóa khác nhau như: 1 % HF; 1 % HF + 1 % Triton và dung dịch 1 % HF + 10 % H₂O₂. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 4 cho thấy:

Mẫu nghiên cứu được ăn mòn trong dung dịch điện hóa chứa 1 % HF + 10 % H₂O₂, có cường độ huỳnh quang là lớn nhất, ứng với đường cong số (1) và mẫu được ăn mòn trong dung dịch chứa 1 % HF + 1% Triton, có cường độ huỳnh quang nhỏ nhất, ứng với đường cong số (3).

Như vậy, việc cho thêm H₂O₂ vào dung dịch điện hóa đã làm tăng độ xốp của màng mỏng, đồng thời cũng làm tăng sự phát quang của lớp màng mỏng i-aSiC xốp, còn khi cho thêm 1 % Triton vào dung dịch điện hóa đã làm giảm sự phát quang của lớp màng mỏng i-aSiC xốp.



Hình 5: Phổ huỳnh quang kích thích bằng bước sóng 325 nm của các mẫu i-aSiC trong dung dịch điện hóa có nồng độ 10 % H₂O₂ như nhau và nồng độ HF khác nhau, thời gian ăn mòn trong 30 phút

Trong phổ huỳnh quang của các mẫu xốp, các vùng huỳnh quang năng lượng thấp, có đỉnh tại 484; 517; 559; 615; 689 và 778 nm, tương ứng với các giá trị năng lượng là 2,57; 2,40; 2,22; 2,02; 1,80 và 1,60 eV, có thể được qui cho các trạng thái bề mặt bị ăn mòn.

Sự phát xạ với các đỉnh nằm trong vùng xanh lục - vàng từ 511-643 nm, ứng với dải năng lượng 1,93-2,43 eV, có thể được qui cho các trạng thái sai hỏng, được tạo ra trên bề mặt của SiC bị ăn mòn. Các trạng thái bề mặt phát xạ là nguồn gốc của vùng huỳnh quang, với các đỉnh nằm trong vùng 2,60-2,70 eV, ứng với dải sóng 460-477 nm.

Vùng huỳnh quang của mẫu xốp nằm trong vùng nhìn thấy, có nguồn gốc từ liên kết C-H trên bề mặt mẫu xốp. Khi nồng độ HF trong dung dịch

điện hóa càng cao, thì phổ huỳnh quang của mẫu xốp có xu hướng dịch chuyển về phía ánh sáng đỏ.

Như vậy, trong thời gian ăn mòn điện hóa và nồng độ 10 % H_2O_2 là như nhau, nhưng nồng độ HF là khác nhau, thì khi nồng độ HF trong dung dịch ăn mòn điện hóa nhỏ, thì cường độ huỳnh quang của lớp xốp chế tạo được sẽ càng mạnh. Điều này chứng tỏ, ảnh hưởng của nồng độ HF đến cấu trúc bề mặt của màng xốp, khi các lỗ xốp có cấu trúc hình cầu thì độ phát quang sẽ là lớn nhất.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công lớp xốp trên bề mặt màng mỏng SiC bằng phương pháp ăn mòn điện hóa.

Dung dịch điện hóa chứa 5 % HF + 10 % H_2O_2 có khả năng ăn mòn bề mặt màng mỏng SiC là tốt nhất, với đường kính của các lỗ xốp từ 10÷40 nm và mật độ lỗ xốp là lớn nhất.

Sử dụng H_2O_2 trong dung dịch điện hóa có khả năng ăn mòn bề mặt vật liệu màng mỏng i-SiC tốt hơn so với khi dùng Triton-X100.

Nồng độ của HF cũng như H_2O_2 trong dung dịch điện hóa đều ảnh hưởng lớn đến cấu trúc lỗ xốp trên bề mặt vật liệu i-aSiC xốp.

Sự phát quang của các mẫu i-aSiC xốp thu được sau khi ăn mòn điện hóa phụ thuộc vào nồng độ HF chứa trong dung dịch điện hóa, làm ảnh hưởng đến cấu trúc xốp của các màng mỏng.

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc chế tạo vật liệu bán dẫn, vật liệu huỳnh quang.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. L. T. Canham. *Silicon quantum wire fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Appl. Phys. Lett., **57**, 1046-1048 (1990).
2. M. W. Shin, and J. G. Song. *Study on the photoelectrochemical etching process of semiconducting 6H/SiC wafer*, Materials Science and Engineering, **B95**, 191-194 (2002).
3. E. J. Connolly, B. Timmer, H. T. M. Pham, J. Groeneweg, P. M. Sarro, W. Olthuis, and P. J. French. *A porous SiC ammonia sensor*, Sensors and Actuators B, **109**, 44-46 (2005).
4. F. Hassen, R. M'Ghaieth, H. Maaref, R. Madar. *Morphological and optical characterization of porous silicon carbide*, Materials Science and Engineering C **15**, 113-115 (2001).
5. J. S. Shor, X. G. Zhang, and R. M. Osgood. *Laser-assisted photoelectrochemical etching of n-type beta-SiC*, Journal of the Electrochemical Society, **139**(4), 1213-1216 (1992).

Liên hệ: Lê Văn Huỳnh

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp
Số 353, Trần Hưng Đạo Thành phố Nam Định
Số 456, Minh Khai, Quận Hai Bà Trưng, Hà Nội
E-mail: lehuynh1058@gmail.com; Điện thoại: 0912208709.