



## III-V化合物的范德华外延生长与应用

陈琪, 尹越, 任芳, 梁萌, 魏同波, 伊晓燕, 刘志强

引用本文:

陈琪, 尹越, 任芳, 等. III-V化合物的范德华外延生长与应用[J]. *发光学报*, 2020, 41(8): 899-912.

CHEN Qi, YIN Yue, REN Fang, et al. Van der Waals Epitaxy of III-V Compounds and Their Applications[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2020, 41(8): 899-912.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/fgxb20204108.0899>

## 您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

### 大失配、强极化第三代半导体材料体系生长动力学和载流子调控规律

Growth Dynamics and Carrier Control of The Third Generation Semiconductor with Large Mismatch and Strong Polarization

*发光学报*. 2016, 37(11): 1305-1309 <https://doi.org/10.3788/fgxb20163711.1305>

### 氧化锌基材料、异质结构及光电器件

ZnO-based Matieriai, Heterojunction and Photoeletronic Device

*发光学报*. 2014, 35(1): 1-60 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143501.0001>

### In插入层对硅衬底外延InN晶体质量和光学特性的影响

Influence of Indium Interlayer on The Crystal and Optical Properties of InN Grown on Silicon Substrate

*发光学报*. 2014, 35(1): 96-100 <https://doi.org/10.3788/fgxb20143501.0096>

### 在c-面蓝宝石上控制生长高质量的ZnO单晶薄膜

Controllable Growth of High Quality ZnO Thin Film on c-sapphire

*发光学报*. 2015(10): 1171-1177 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153610.1171>

### 磁控反应溅射AlN缓冲层对GaN基LED器件性能的影响

Effect of AlN Buffer Layer Prepared by Reactive Magnetron Sputtering on GaN-based LEDs

*发光学报*. 2015(12): 1452-1457 <https://doi.org/10.3788/fgxb20153612.1452>

文章编号: 1000-7032(2020)08-0899-14

## III-V 化合物的范德华外延生长与应用

陈 琪<sup>1,2,3</sup>, 尹 越<sup>1,2,3</sup>, 任 芳<sup>1,2,3</sup>, 梁 萌<sup>1,2,3</sup>,  
魏同波<sup>1,2,3</sup>, 伊晓燕<sup>1,2,3\*</sup>, 刘志强<sup>1,2,3\*</sup>(1. 中国科学院半导体研究所 照明研发中心, 北京 100083; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 北京第三代半导体材料与应用工程技术研究中心, 北京 100083)

**摘要:** III-V 化合物半导体材料体系带隙涵盖范围广, 载流子迁移率高, 非常适宜用来制备发光二极管、激光器、高电子迁移率晶体管等光电子器件。在异质衬底上进行 III-V 化合物的共价外延时, 只有外延层与衬底层间的晶格失配度较小时才能获得高质量外延层, 而范德华外延已被证实可以有效放宽外延层与衬底层间晶格失配与热失配要求, 有利于外延层的应力释放与质量提高, 同时也易于外延层从衬底上剥离转移, 为制备 III-V 化合物基新型光电子器件提供了便利。本文对二维(2D)材料、III-V 化合物在石墨烯上的范德华外延过程以及使用范德华外延制备的 III-N 基光电子器件的各项研究进行了讨论分析, 并对其前景进行了展望。

**关键词:** 石墨烯; 范德华外延; III-V 化合物

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

DOI: 10.37188/fgxb20204108.0899

## Van der Waals Epitaxy of III-V Compounds and Their Applications

CHEN Qi<sup>1,2,3</sup>, YIN Yue<sup>1,2,3</sup>, REN Fang<sup>1,2,3</sup>, LIANG Meng<sup>1,2,3</sup>,  
WEI Tong-bo<sup>1,2,3</sup>, YI Xiao-yan<sup>1,2,3\*</sup>, LIU Zhi-qiang<sup>1,2,3\*</sup>(1. *Research and Development Center for Solid State Lighting, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China;*  
2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*  
3. *Beijing Engineering Research Center for The 3rd Generation Semiconductor Materials and Application, Beijing 100083, China)*

\* *Corresponding Authors, E-mail: spring@semi.ac.cn; lqz@semi.ac.cn*

**Abstract:** III-V compound semiconductors have wide band gap and high carrier mobility, making them suitable candidates for light-emitting diodes (LEDs), laser diodes (LDs), high electron mobility transistors (HEMTs) and other optoelectronics. For covalent epitaxy of III-V compounds on hetero-substrates, high quality epilayer can only be obtained when the lattice mismatch between the substrate and epilayer is negligible. However, van der Waals epitaxy (vdWE) has been proven to be a useful route to relax the requirements of lattice mismatch and thermal mismatch between the epilayer and the substrate. By using vdWE, the stress in epilayer can be sufficiently relaxed, and the epilayer can be easily exfoliated and transferred, which is useful for the III-V compound-based novel devices fabricating. In this paper, we reviewed and discussed the important progresses on the researches of nitrides vdWE. The potential applications of nitrides vdWE are also prospected.

**Key words:** graphene; van der Waals epitaxy; III-V compound

收稿日期: 2020-06-02; 修订日期: 2020-06-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0403300, 2017YFB0403302); 国家自然科学基金(61974140)资助项目

Supported by National Key R&D Program of China(2017YFB0403300, 2017YFB0403302); National Natural Science Foundation of China(61974140)

## 1 引 言

无机化合物半导体在光电子器件的应用方面与有机材料相比有着更多的优势,如高载流子迁移速率、长期稳定性和可靠性等。其中,Ⅲ-V 化合物半导体材料(如 GaAs、GaN 等)与元素半导体材料(如 Si、Ge)相比有着更高的辐射复合率与载流子迁移率,更加适合做发光二极管、激光器与高电子迁移率晶体管<sup>[1]</sup>。同时其带隙涵盖范围广,带隙最小为 0.18 eV(InSb),最大可至 6.2 eV(AlN),而且通过调节Ⅲ-V 化合物半导体合金体系组分可以实现带隙的连续变化。如 AlGaInN 体系中通过调节 InN(0.64 eV)、GaN(3.4 eV)、AlN(6.2 eV)的含量可以实现带隙从 0.64 eV 到 6.2 eV 的连续调节,实现从红外到紫外的全波段覆盖<sup>[2]</sup>,在全彩显示、光电探测等领域有着极佳的应用前景。然而,在衬底上进行共价外延的传统方法中存在的弊端限制了Ⅲ-V 化合物的进一步推广应用,如由于存在晶格失配与热失配的问题会导致外延层生长过程中应力无法得到有效释放,从而在外延生长的初始阶段引入较多的缺陷,不利于高性能薄膜材料的制备<sup>[3]</sup>;外延层与衬底之间通过共价键相互作用,这种强的作用力不利于外延层的剥离和转移,限制了Ⅲ-V 化合物在柔性、可穿戴电子器件方面的应用;外延衬底多为单晶衬底,其尺寸有限,热导较低,限制了Ⅲ-V 化合物材料的规模化制备与在大功率器件中的应用<sup>[4-5]</sup>。为了解决上述共价外延中存在的问题,可以在Ⅲ-V 化合物薄膜材料制备中引入范德华外延。

自从 Koma 等 1984 年首次展示 Se/Te 和 NbSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 材料体系以来<sup>[6]</sup>,范德华外延已被证明是一种极具优势的异质外延途径。范德华外延也是在衬底上生长薄膜材料的一种外延方式,其不同之处在于外延层和衬底层是由弱范德华力结合在一起的。在Ⅲ-V 化合物材料范德华外延过程中,在外延层与衬底层之间引入一层或多层二维(2D)材料,利用 2D 材料表面缺乏悬挂键的特点,使得外延层与下方衬底层之间只能通过较弱的范德华力进行相互作用。外延层在初始生长阶段晶格排布并不与衬底层的完全一致,而是保持自己固有的晶格参数,这样生长出的薄膜材料晶格取向在一定程度上可以受到下方衬底的调控,而晶格常

数则与体材料十分接近,几乎没有应力残留。在异质外延中应用范德华外延可以放宽外延层与衬底层间的晶格失配和热失配的要求,而且外延层与下方衬底层间较弱的范德华力使得外延生长的薄膜剥离更加容易<sup>[7-9]</sup>,使包含Ⅲ-V 化合物在内的无机半导体材料在柔性与可穿戴电子器件应用方面更具竞争力,同时也可以实现衬底重复利用,有利于降低成本。

尽管范德华外延在Ⅲ-V 化合物外延生长方面已被证明有着诸多优势,但仍然存在值得探索与改进的地方。本文将讨论Ⅲ-V 化合物范德华外延已有的研究成果并对其未来发展进行展望。文章主要分为 4 个部分:第一部分,将对范德华外延中使用的 2D 材料进行介绍,包括其种类(本文中 2D 材料侧重于石墨烯)、制备方法与应用时的优缺点;第二部分,将阐述Ⅲ-V 化合物在 2D 材料上进行范德华外延时其成核生长以及晶体构型机理;第三部分,将列举利用范德华外延制备的Ⅲ-V 化合物薄膜在光电子器件中的实际应用;最后,将给出对范德华外延制备Ⅲ-V 化合物薄膜及其应用的总结与展望。

## 2 范德华外延中的二维(2D)材料

自 1984 年 Koma 等的研究发表以来,人们就开始不断试图用弱范德华力代替强共价键进行化合物外延生长,并且在一些化合物外延生长上取得了成功。直到 2004 年,Geim 等通过物理方法制备出单层石墨烯<sup>[10]</sup>,2D 材料正式进入了人们的视野并引发了人们极大的研究兴趣。

2D 材料是一种层内原子排列为蜂窝六角状的平面材料。截至目前人们已经发现了多种 2D 材料,如石墨烯、六方氮化硼(h-BN)、过渡金属硫化物(TMDCs)等。与传统三维(3D)体材料相比,2D 材料具有很多独特的性质。如 2D 材料层内原子通过强化学键相互作用但层间则通过弱范德华力相互作用,这使得其很适合作为外延生长的剥离层。2D 材料表面缺乏悬挂键,一方面正是悬挂键的缺乏使得外延层与 2D 材料之间通过范德华力相互作用,在较大晶格失配与热失配的情况下进行外延生长也能保证外延层的质量<sup>[7,11]</sup>;另一方面悬挂键的缺乏会导致 2D 材料表面成核位点少,不利于反应前驱物的吸附成核<sup>[8]</sup>,一定程度上影响了外延层的连续性与光滑程度。

在进行 III-V 化合物材料范德华外延时往往在衬底上引入一层或多层石墨烯作为缓冲层,从而屏蔽衬底晶体势场,克服晶格失配和热失配等问题,进而实现在任意衬底上的外延。

石墨烯是人们发现的第一种 2D 材料,使用其作为缓冲层进行 III-V 化合物材料的范德华外延生长有着许多不可比拟的优点,如石墨烯的制备、剥离方法多样。目前主流的石墨烯制备方法可以大致分为两类。第一类为通过外部的物理、化学作用直接从石墨体材料上剥离石墨烯层,如机械剥离法即直接通过外力破坏石墨层间的范德华力来获得石墨烯<sup>[10]</sup>;化学氧化还原法则是通过剧烈氧化破坏石墨层间作用力,再将得到的石墨烯氧化物还原成石墨烯<sup>[12]</sup>;液相剥离法是通过插层扩大石墨层间距,再通过溶剂作用剥离单层石墨烯。第二类是直接合成石墨烯,如 CVD 法,通入气体提供碳源,利用金属的催化作用直接在金属箔(多用 Ni 或 Cu)上合成石墨烯;而晶体外延生长法则是在超高真空条件下加热 SiC 晶体, SiC 表面 Si 原子蒸发后表面留下的 C 原子重构成石墨烯结构<sup>[13-14]</sup>。

不同的石墨烯制备方法各有优缺点,在 III-V 化合物范德华外延中则希望获得的石墨烯尽量完整、连续。在上述石墨烯合成法中, SiC 上直接合成石墨烯的方法可以获得质量较高的连续石墨烯层,例如,在 2017 年 Xu 等的研究中,他们即是使用 SiC 衬底升华 Si 的方法制备了多层石墨烯,并在上面成功地进行了 AlN 的外延生长<sup>[15]</sup>。利用 CVD 法合成石墨烯在非晶衬底与晶体衬底上的范德华外延中均实现了较好的应用,如在 2013 年, Hong 等将 CVD 方法合成单层石墨烯转移到非晶衬底上<sup>[16]</sup>;2018 年, Qi 等则将 Cu 箔上 CVD 方法合成的石墨烯转移至蓝宝石衬底上<sup>[17]</sup>。除了在 Ni 或 Cu 金属箔上应用 CVD 进行石墨烯制备后再将石墨烯层转移至目标衬底上,也可以直接在外延衬底上通过 CVD 方法制备石墨烯。2012 年, Choi 等在蓝宝石衬底上先沉积了一层 Ni 层并在 Ni 上进行石墨烯的制备,后用溶液腐蚀除去 Ni 层保留石墨烯<sup>[18]</sup>;2018 年, Chen 等直接在蓝宝石衬底上通过高温裂解碳源的方法成功制备了石墨烯<sup>[19]</sup>。这样直接在目标衬底上制备的石墨烯免去了繁琐剥离转移过程,同时也避免了在剥离转移过程中引入的石墨烯损伤问题,可以有

效提高石墨烯的质量<sup>[20-21]</sup>。

除了制备、剥离方法多样,许多石墨烯固有的物理、化学特性(石墨烯熔点高、高温下化学性质稳定)也决定了其适宜被引入 III-V 化合物光电子器件制备,即使在高于 1 000 °C 下也不分解,可以满足 III-V 化合物生长时的温度需求。近年来,人们利用石墨烯作为缓冲层成功实现了 AlN、GaN、InAs、GaAs 等 III-V 化合物的外延生长。石墨烯在其平面方向上有着极佳的导电、导热性,同时又具有高光透过率<sup>[22-24]</sup>,因此可以直接作为光电子器件的透明导电电极使用,无需从外延层上剥离。如在 2010 年, Chung 等将外延生长中使用的石墨烯作为电极材料随 GaN 薄膜一起转移至目标衬底上,成功制备出蓝光 LED<sup>[8]</sup>。金属原子如 Ga、Al 等在石墨烯表面迁移势垒低,可以在石墨烯表面快速迁移。在外延生长中成核后的合并阶段,原子的快速迁移有利于形成连续薄膜,并且可以降低外延生长所需的时间<sup>[25-26]</sup>,如 2019 年 Chen 等指出,石墨烯层的引入有助于快速形成镜面光滑的 AlN 外延层,与传统外延方式相比,外延时间可以减少 50%<sup>[27]</sup>。石墨烯层与层之间弱的相互作用力有利于外延层的剥离,为后续将制备好的 III-V 化合物薄膜向任意衬底上进行转移提供了便利,有助于利用不同衬底的优良性能,拓宽 III-V 化合物的应用场景。如金属衬底的高电导、热导的性质有利于大功率电子器件的制备,玻璃衬底的高光透过率与优良的机械性能有利于全彩显示屏的制备,塑料衬底则在柔性器件制备方面有着极大的优势。2010 年, Chung 等就将制备好的 GaN 基蓝光 LED 分别转移至了金属、玻璃与塑料衬底上,并且依然保持了较好的亮度<sup>[8]</sup>。

石墨烯表面缺少悬挂键是利用其进行范德华外延的基础,但同时也带来了新的问题:悬挂键的缺失导致其表面成核位点较少,如果不对石墨烯进行处理,只有在脊和台阶处易于 III-V 化合物吸附成核,这样造成的结果是 III-V 化合物成核阶段晶核数量少,不利于后续生成连续、平坦的外延薄膜。因此常常需对石墨烯进行一些处理,如使用等离子体(常用 N<sub>2</sub> 或者 O<sub>2</sub>)处理石墨烯表面、在石墨烯上生长纳米墙等方法来增加其表面化学活性,促进反应前驱物的吸附成核<sup>[28]</sup>。2010 年, Chung 等在氧等离子体处理后石墨烯表面上生长 ZnO 纳米墙作为后续 GaN 外延生长时的成核位

点,得到了连续平坦的 GaN 薄膜<sup>[8]</sup>;2018 年,Chen 等在研究中用氮气等离子体处理石墨烯来提高其表面化学活性,后续成功得到了高质量 GaN 外延薄膜<sup>[19]</sup>;同年,Ren 等对 Si 衬底上单层石墨烯用  $\text{NH}_3$  进行氮化处理,实现了 AlGaIn 纳米柱的生长<sup>[29]</sup>;次年,Chen 等依然采用氮气等离子体对石墨烯进行处理,实现了高质量 AlN 薄膜的外延生长<sup>[27]</sup>。但还有一些研究结果表明,可以利用石墨烯自身缺陷,如脊、台阶边缘等天然成核位点进行反应物的吸附成核,也能得到理想的成核数量,获得高质量外延薄膜。如 2012 年,Choi 等通过直接减小石墨烯晶粒尺寸从而增加其脊的数量来增强石墨烯表面化学活性,并且成功实现了 GaN 的外延生长<sup>[18]</sup>。另有一些研究指出,石墨烯在转移过程中会不可避免地引入褶皱等缺陷,而这些缺陷恰可以作为成核位点使用。如 2017 年,Li 等采用未经处理的湿法转移多层石墨烯作为插入层在 *c* 面蓝宝石衬底上进行了 AlN 的外延生长<sup>[30]</sup>;接着,在 2019 年,Wang 等通过在非晶  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  衬底上引入未经处理的转移石墨烯层实现了 AlGaIn 纳米结构的生长<sup>[31]</sup>。

除了常用的石墨烯缓冲层,二维  $\text{WS}_2$  及  $\text{MoS}_2$  材料也在 III-V 化合物的外延生长中作为缓冲层得以应用,由于其与 GaN 的晶格失配分别只有 1% 及 0.8%, $\text{WS}_2$  及  $\text{MoS}_2$  材料的引入或许可以大大缓解晶格失配问题进而降低外延层的位错密度。2016 年,Gupta 等在机械剥离的  $\text{WS}_2$  层上进行了单晶 GaN 岛的 MOCVD 生长<sup>[32]</sup>。2017 年,Zhao 等在硫化的 Mo 衬底上生长了 InGaIn/GaN 纳米线 LED<sup>[33]</sup>。2018 年,Yin 等在蓝宝石上直接生长的  $\text{WS}_2$  缓冲层上通过两步法进行了光滑 AlN 薄膜的外延,并后续实现了 DUV-LED 的全结构生长<sup>[34]</sup>。

由此可见,包含石墨烯在内的 2D 材料作为缓冲层在 III-V 化合物范德华外延中有着极其重要的应用,下面将着重讨论 III-V 化合物在石墨烯上的外延生长。

### 3 III-V 化合物在石墨烯上的范德华外延

与晶体共价外延生长过程类似,III-V 化合物在石墨烯上通过范德华外延制备晶体薄膜也需要经过反应前驱物吸附成核、晶核生长以及合并成

为连续薄膜的过程。与传统外延不同的是,范德华外延在衬底层与外延层之间引入了 2D 材料作为缓冲层。2D 缓冲层的引入,一方面,在一定程度上屏蔽了衬底势场的作用,会对后续外延层取向以及晶格常数造成一定影响;另一方面,2D 材料本身固有的物理、化学性质会对外延层材料的成核生长有一定的调节作用。目前,多项研究已经证实了在石墨烯上进行 III-V 化合物范德华外延的可行性,下面将结合石墨烯固有的物理、化学性质讨论 III-V 化合物在石墨烯上的范德华外延过程。

如上文所述,石墨烯作为缓冲层材料时有着如下几个显著特点:第一,石墨烯表面悬挂键的缺乏导致其天然的成核位点少,一般需要经过处理才能得到理想的成核密度;第二,金属原子如 Ga、In 等在石墨烯表面的迁移势垒低,可以在石墨烯层面上迅速迁移;第三,石墨烯与邻近层通过弱范德华力相互作用,外延层可以轻易地从衬底上剥离转移。

前文已对增加石墨烯表面化学活性的处理方式进行了阐述,因此在这里将讨论反应物前驱体在石墨烯表面的吸附成核与合并生长过程。这部分引入吸附能与迁移势垒两个概念。吸附能,通常将其定义为在吸附过程中分子的运动速度由快变慢最终停止在吸附介质表面过程中由于速度的降低所释放的一部分能量。也就是说,对于同种介质表面来说,吸附能越高的原子或者化合物越能在该介质表面稳定存在<sup>[26]</sup>。

对于 III-V 化合物与石墨烯体系,则要考虑化合物在石墨烯表面的吸附能与体材料聚合能(即原子结合成体材料时所释放的能量)的比值( $E_b/E_c$ ),这个比值越大则意味着这种 III-V 化合物更容易在石墨烯上吸附成核并且呈现 2D 平面生长模式<sup>[35]</sup>,即更容易通过范德华外延的方式获得该种材料的光滑、平坦薄膜。除此之外,还应考虑原子在石墨烯表面的迁移势垒。石墨烯与 3D 体材料相比,其表面自由能低,原子在石墨烯上迁移势垒低,因此原子在石墨烯表面的迁移速率远较在体材料上的大。对于某种化合物来说,要结合其在石墨烯上的吸附能与迁移势垒进行分析来决定外延初始成核阶段的难易程度以及主导原子;吸附能不宜过小,否则不利于原子在石墨烯表面吸附成核;迁移势垒不宜过高,否则易引发 3D 岛状成核生长,不利于连续薄膜的生成。因此对于成核阶段,通过分析不同化合物、不同原子吸附

能与迁移势垒,可以更加合理地选定外延生长条件参数。

表 1 III-V 化合物石墨烯体系中的  $E_b/E_c$  [35-36]

Tab.1  $E_b/E_c$  of III-V compound and graphene system [35-36]

Binary materials	Bulk cohesive energy $E_c/eV$	Adsorption to bulk cohesive energy ratio $E_b/E_c$
GaAs	6.7	0.41
InAs	6.2	0.42
GaN	2.2	2.77
AlN	2.9	2.17

表 1 中的研究数据表明,在 III-V 化合物石墨烯体系中,GaN 和 AlN 有着较高的  $E_b/E_c$ ,而 GaAs 和 InAs 的  $E_b/E_c$  则较低,这与多项实验中 GaN、AlN、InAs、GaAs 生长的难易程度符合较好。如 GaN 的  $E_b/E_c$  值高达 2.77,理论上很适合在石墨烯上通过范德华外延方式制备,相应地,多项研究结果表明通过范德华外延的方式可以在不同的石墨烯体系中外延出高质量 GaN 薄膜。如 2012 年,Choi 等在蓝宝石/未经处理的石墨烯衬底上利用一步法进行了 GaN 薄膜的制备 [18],并指出当石墨烯厚度为 0.6 nm 时即可获得连续平坦的 GaN 薄膜;当石墨烯层厚度为 7.9 nm 时所制备的

GaN 层可达镜面光滑(图 1(a)、(b))。这意味着当石墨烯的厚度增加到一定值时,通过一步法制备的 GaN 薄膜可与传统两步法制备的 GaN 薄膜质量相当。这为简化高质量 GaN 制备工艺提供了新的思路。2010 年,Chung 等基于传统衬底/石墨烯/ZnO 这一体系成功制备出高质量 GaN 薄膜 [8]。他们指出,如果直接在氧等离子体处理的石墨烯上生长 GaN,虽然 GaN 成核位点足够,但是薄膜形貌依然不够光滑,这一问题即使通过引入高质量 GaN 薄膜生长中常用的低温缓冲层也不能妥善解决。因此,Chung 等在石墨烯上进行了 ZnO 纳米墙的生长,这一结构的引入既解决了 GaN 在石墨烯表面缺少成核位点的问题又解决了 GaN 表面形貌问题(图 1(c))。2016 年,Chung 等依然利用衬底/石墨烯/ZnO 这一组合进行 GaN 的外延生长 [37]。不同的是,该实验中 Chung 等并未采用石墨烯全覆盖衬底的形式,而是在非晶衬底上刻蚀转移石墨烯层,制备出直径 3.5  $\mu\text{m}$ 、间距为 10  $\mu\text{m}$  的石墨烯点阵,而后在上面生长 ZnO 纳米墙作为 GaN 的成核层,再通过脉冲模式 MOVCD(Ga 源持续通入,N 源每间隔 7 s 通入 3 s)生长 GaN 层,得到了表面形貌规律、直径(约为 7  $\mu\text{m}$ )与高度一致的 GaN 点阵。

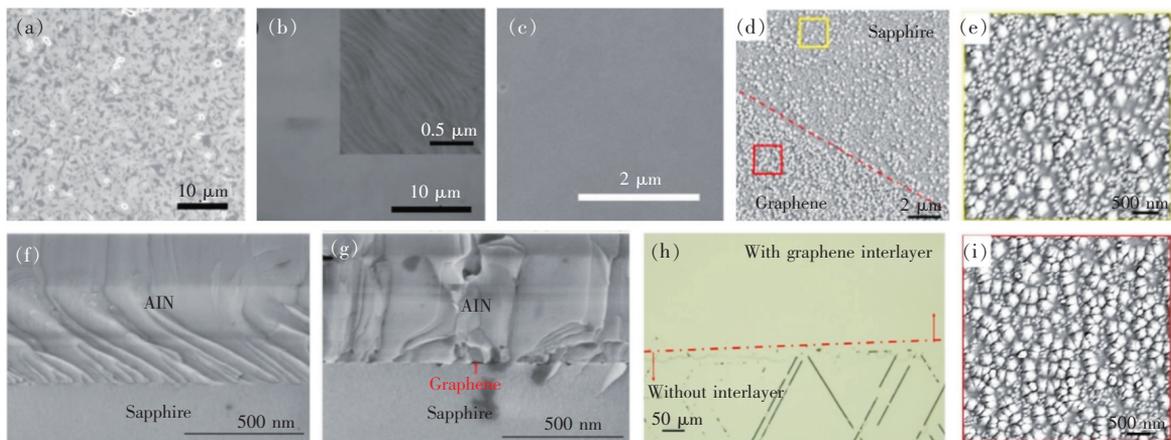


图 1 通过范德华外延制备的薄膜形貌。(a)覆盖 0.6 nm 石墨烯蓝宝石衬底上的 GaN 外延层形貌;(b)覆盖 7.9 nm 石墨烯蓝宝石衬底上的 GaN 外延层形貌,嵌入图为 GaN 外延层形貌 AFM 图像;(c)ZnO 纳米墙上 GaN 外延层形貌 SEM 图像;(d)AlN 在蓝宝石/石墨烯衬底与裸蓝宝石衬底上的成核情况对比;(e)AlN 在裸蓝宝石上的成核情况;(f)直接生长在蓝宝石上的 AlN 形貌;(g)生长在蓝宝石/多层石墨烯上的 AlN 形貌;(h)GaN 在蓝宝石/AlN 与蓝宝石/多层石墨烯/AlN 上的形貌对比;(i)AlN 在蓝宝石/石墨烯上的成核情况 [8,17-18,30]。

Fig. 1 Film prepared by van der Waals epitaxy. (a)GaN epilayer on 0.6 nm graphene covered sapphire substrate. (b)GaN epilayer on 7.9 nm graphene covered sapphire substrate, the inset is AFM image of GaN epilayer. (c)SEM image of GaN epilayer on ZnO nanowall. (d)AlN nucleation on sapphire/graphene substrate and bare sapphire substrate. (e)AlN nucleation on bare sapphire. (f)AlN epilayer on bare sapphire. (g)AlN epilayer on multi-layer graphene/sapphire. (h)GaN epilayer on sapphire/AlN and sapphire/multi-layer graphene/AlN. (i)AlN nucleation on sapphire/graphene [8,17-18,30]。

除了上述提到的 ZnO 外,选择 AlN 作为预置层也可以获得后续高质量 GaN 外延层。AlN 在石墨烯上具有高  $E_b/E_c$  值,其本身就较易实现在石墨烯上的范德华外延,如在 2018 年,Qi 等基于蓝宝石/石墨烯这一体系在未引入低温缓冲层的情况下外延出高质量 AlN 薄膜<sup>[17]</sup>。他们指出,在引入石墨烯后,由于石墨烯表面缺乏悬挂键,石墨烯上 AlN 的成核密度为  $23 \mu\text{m}^{-2}$ (图 1(i)),较在裸蓝宝石上(图 1(e))的成核密度( $41 \mu\text{m}^{-2}$ )有所降低;同时由于原子在石墨烯上迁移势垒低,成核岛的尺寸有所增加,后续成核岛的横向合并速度加快,生长时间为 60 min 时即可形成连续薄膜。与传统共价外延相比,使用范德华外延的方式制备 AlN 层所需时间短、位错密度与残余应力小,为后续外延层的生长或者器件的制备提供了便利。并且 AlN ( $a = 0.3111 \text{ nm}$ ) 与 GaN ( $a = 0.3189 \text{ nm}$ ) 的晶格参数十分接近,在 AlN 预置层上较易制备出高质量 GaN 外延层。2017 年,Li 等在多层转移石墨烯蓝宝石衬底上先应用传统两步法进行了 AlN 层生长,接着在其上进行 GaN 层的生长。同时,Li 等也在裸蓝宝石上进行了相同结构的外延生长,并对晶体质量进行了对比<sup>[30]</sup>。结果显示,相对于直接在蓝宝石上生长 AlN/GaN 结构,石墨烯的引入使 AlN 层中刃位错密度显著降低,总位错减少(图 1(f)、(g)),而且后续生长的 GaN 层合并迅速且无裂纹出现(图 1(h)),表明石墨烯的引入有助于外延层中应力的释放。

InAs 的  $E_b/E_c$  值稍高于 GaAs,但仍然较低。2013 年,Hong 等进行了 InAs/悬空石墨烯/InAs 这一结构的生长<sup>[16]</sup>。实验结果表明,InAs 双异质结构的产量高,数量约为 InAs 纳米结构数量的一半。由于 In 的吸附能绝对值较 As 大,故 In 较 As 先吸附在石墨烯上,这就对外延初始阶段晶体取向造成一定的影响,即在外延初始阶段与 As 相比 In 与石墨烯相距较近。GaAs 的  $E_b/E_c$  较低,这为通过范德华外延制备高质量 GaAs 薄膜带来了一定困难。2014 年,Alaskar 等分别就 Si/石墨烯/Ga 预置层、Si/石墨烯/As 预置层、Si/石墨烯体系中的 GaAs 范德华外延进行了研究<sup>[35]</sup>。实验结果指出,在石墨烯/As 预置层上进行 GaAs 外延时,GaAs 成岛状生长,难以获得连续薄膜;在石墨烯/Ga 预置层上进行 GaAs 外延生长则得到了较好结果,温度较低( $350 \text{ }^\circ\text{C}$ )时能够有效防止类似 As 预

置层上岛状生长的情况发生,可以获得具有强(111)取向的连续 GaAs 外延层,但 GaAs 晶体质量仍然较差;而在石墨烯上通过两步法生长 GaAs 时,由于 Ga 和 As 在石墨烯表面迁移势垒低,GaAs 晶核不能在高温下稳定吸附存在,也会导致岛状生长情况出现,影响后续薄膜质量。根据该项研究可以认为 Si/石墨烯/Ga 预置层这一体系是进行 GaAs 范德华外延生长较好的选择。需要注意的是,尽管高温有利于提高薄膜质量,但也会使弱范德华力失效,所以在利用这一体系进行 GaAs 外延生长时温度不宜过高(应低于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ),以防止 GaAs 重新组装为岛状。

在讨论了外延层成核生长过程后,继续对石墨烯上 III-V 化合物外延层取向进行讨论。在传统外延过程中,由于外延层与衬底层之间通过共价键相互作用,外延层的取向严格受到衬底层的调控。当通过范德华外延的方法进行外延层生长时,由于石墨烯的引入会在一定程度上屏蔽衬底势场,从而对外延层的晶格取向造成一定影响。石墨烯面内 C 原子为  $sp^2$  杂化,晶格成六角对称结构,III-V 化合物多为纤锌矿或闪锌矿结构,二者晶格对称性符合好。根据已发表的研究数据,可以认为 III-V 化合物范德华外延中衬底、石墨烯层都对外延层的取向有一定的调控作用,晶体取向调控的结果受到石墨烯制备方式、层数、衬底极性等因素的影响。2012 年,Choi 等的研究指出,基于蓝宝石/石墨烯这一体系外延得到的 GaN 薄膜与下方蓝宝石衬底保持了一致的对称性与晶格取向<sup>[18]</sup>。实验中,Choi 等是通过先在蓝宝石衬底上沉积 Ni 层、再在 Ni 层上进行石墨烯生长后去除 Ni 层的步骤来进行衬底上石墨烯层的制备。与转移石墨烯层不同,在衬底上直接生长的石墨烯层自身的晶格取向受到下方衬底的调控,而且该实验中并未对石墨烯层进行处理,GaN 优先在天然石墨烯脊与台阶处成核生长,因此 GaN 外延层的晶格取向也相应地受到下方衬底调控。当应用衬底/转移石墨烯进行范德华外延时,外延层的取向调控情况有所改变。由于石墨烯为非极性 2D 材料,它对晶体势场的屏蔽作用有限,因此外延层取向在一定程度上仍受到衬底的调控,但当石墨烯层数逐渐增加时,其对衬底的屏蔽作用也随之增强<sup>[38-39]</sup>,外延层的晶体取向则主要受到石墨烯的调控。2017 年,Kim 等就石墨烯层数对外



晶材料在非晶衬底上的外延生长,即石墨烯确实能对上方外延层生长起到一定的调控作用。

本部分对 III-V 化合物范德华外延层的生长过程以及取向关系研究的已有成果进行了讨论。尽管石墨烯自身质量、外延层与石墨烯层间浸润度等因素制约了高质量 III-V 化合物范德华外延层制备,这在一定程度上导致在光电子器件制备过程中范德华外延的应用场景有限,但是对于石墨烯上  $E_b/E_c$  较大的化合物,如 GaN、AlN,已有相当数量的研究证实通过范德华外延方式制备的 GaN 基及 AlN 基光电子器件性能可以达到或超过通过传统方法所制备的器件。下文将就范德华外延在光电子器件中的实际应用进行介绍。

#### 4 III-V 化合物范德华外延的实际应用

利用共价外延的方法制备 III-V 化合物薄膜存在一定的局限性,如由于衬底与外延层间通过强共价键相互作用,高质量的外延薄膜的制备往往对外延层与衬底层间的晶格失配与热失配要求较严格,这就导致 III-V 化合物薄膜共价外延衬底的选择十分有限。如 GaAs 一般采用同质外延的方法制备,由于衬底尺寸的限制难以进行大规模外延层制备;III-N 则一般在蓝宝石、SiC 等晶体衬底上进行异质外延生长,为了获得高质量 III-N 外延层往往需要引入低温缓冲层来改善晶体质量,这就使得生产步骤较为复杂。另外,外延层与衬底层之间这种强共价键相互作用导致外延层难以剥离转移,限制了 III-V 化合物材料在柔性可穿戴等领域的应用,同样也限制了衬底的重复使用。为了缓解上述问题,可以在传统外延衬底上引入石墨烯层,通过范德华外延的方式进行 III-V 化合物光电子器件结构的外延生长。正如上文所述,石墨烯层的引入可以将外延层与衬底层之间的相互作用力由强共价键转变为弱范德华力,这一改变使得外延层在与衬底层之间晶格失配与热失配问题较严重时应力也能得到有效释放,有利于少缺陷、高质量薄膜的制备;而且外延层可以轻易地从衬底上剥离转移至任意衬底上,石墨烯层也可以免去去除过程来作为导电电极使用,有助于简化工艺流程,拓宽 III-V 化合物在光电子器件领域的应用范围。同时也可以实现衬底的循环利用,有利于降低生产成本。

近年来,人们一直对 III-V 化合物的范德华外延抱有极大的兴趣,目前已有多项研究证实通过范德华外延的方式可以制备出满足光电子器件制备要求的高质量 GaN 及 AlN 薄膜,下面将就利用范德华外延进行器件结构生长的实例进行简单介绍。在 2010 年,基于对蓝宝石/石墨烯/ZnO 纳米墙/GaN 这一体系的研究,Chung 等在蓝宝石/石墨烯/ZnO 纳米墙这一新型衬底上利用范德华外延的方式成功制备出结构为 n-GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN MQWs/p-GaN 的蓝光 LED<sup>[8]</sup>,其中 n-GaN 为 Si 掺杂,p-GaN 为 Mg 掺杂。该项研究指出,可以轻松地将这样制备的蓝光 LED 成功转移至金属、玻璃、塑料衬底上,并且转移后依然可以发出高亮度蓝光(图 3(a)),这一成果的发表有助于大功

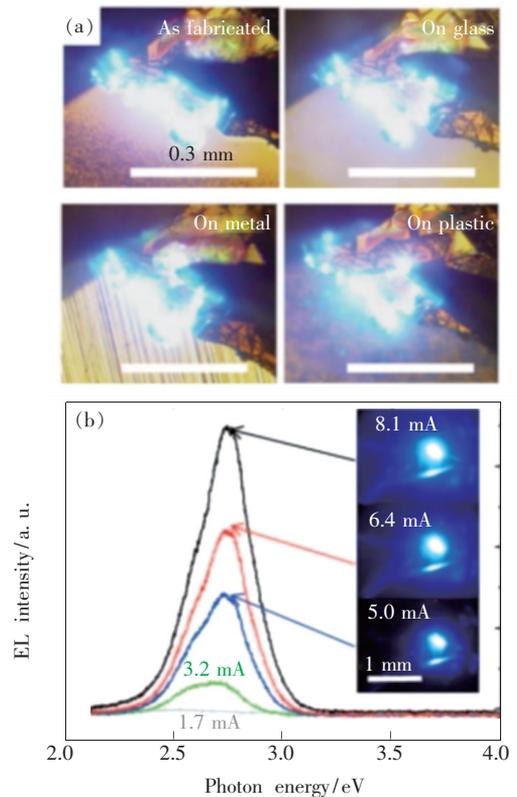


图 3 (a) LED 在原始衬底上以及分别转移至玻璃、金属、塑料衬底后的发光情况;(b)转移至塑料衬底上 LED 室温下的 EL 光谱,注入电流在 1.7 ~ 8.1 mA 间变化<sup>[8]</sup>。

Fig. 3 (a) Optical images of light emissions from the as-fabricated LED on the original substrate and transferred LEDs on the foreign metal, glass, and plastic substrates. (b) Room-temperature EL spectra of the LED transferred onto a plastic substrate. Optical microscopy images show the light emission at different applied current levels of 1.7 to 8.1 mA<sup>[8]</sup>.

率、大面积、柔性 GaN 基 LED 的应用发展。Chung 等对转移至塑料衬底的 LED 进行了 EL 特性测试,结果显示其发光强度随注入电流的增加而增大,并且主发光峰位出现了蓝移(图 3(b)),这一现象常常在 GaN(0001)面上制备量子阱的 LED 结构中出现;通过  $I$ - $V$  曲线测试得到其开启电压为 4.5 V,较传统方法制备的蓝光 LED 大,反向偏压为 4 V 时漏电流为 10  $\mu$ A。

除了器件结构易剥离转移这一优势,石墨烯的引入还有利于提高器件出光性能。2017 年, Li 等在蓝宝石/石墨烯/AlN/GaN 这一结构基础上进行了结构为 n-GaN/5-period  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ /GaN MQWs/Al<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N EBL/p-GaN 的蓝光 LED 制备<sup>[30]</sup>,随后 Li 等对制备出的 LED 性能进行了测试。与传统方式制备的 LED 相比,其开启电压 (2.503 V) 略低,整流特性良好,光输出功率 (LOP) 与外量子效率 (EQE) 都有所增加。值得注意的是,之前对 GaN 层的测试结果显示,石墨烯上生长的 GaN 层与直接在蓝宝石上生长的相比

质量较差,非辐射复合位点更多,这在一定程度上会降低器件的内量子效率 (IQE),然而后续对 LED 的测试结果则显示引入石墨烯后 EQE 相比之前有所提高。这是由于器件的 EQE 受到 IQE 和光提取效率 (LEE) 二者的共同影响,而高折射率的石墨烯与外延层中存在的空洞都有助于光的散射,从而使光的传播方向变得无序,有更大的几率发射出来,即 LEE 有所增加并最终表现为器件的 EQE 提高。

随着人们逐步加深对石墨烯以及 III-V 化合物范德华外延的了解,生长条件参数与器件结构也得到优化,基于范德华外延方法制备的 GaN 基 LED 性能不断提高。2018 年,Chen 等利用蓝宝石上直接生长石墨烯的新型衬底,在未生长低温缓冲层的情况下也获得了高质量的 GaN 薄膜,并且成功制备出结构为 n-GaN(Si 掺杂)/11-period  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN MQWs/p-GaN(Mg 掺杂)的高亮度蓝光 LED<sup>[19]</sup>,并进行了结构表征。从量子阱区域的 STEM 图像(图 4(a)、(b))可以看出,所制

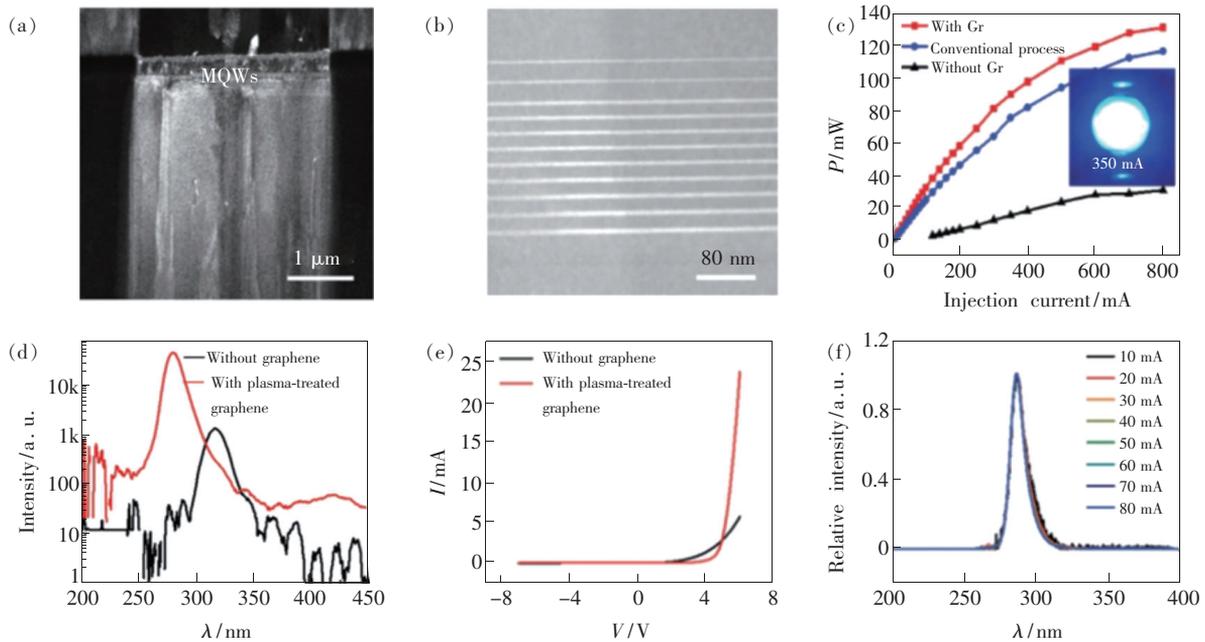


图 4 (a)  $g=0002$  下的结构暗场像; (b) 文中制备的蓝光 LED 量子阱区 STEM 图像; (c) 红线、蓝线、黑线分别代表有石墨烯层、利用传统工艺制备、无石墨烯层 LED 的光输出功率随注入电流变化曲线; (d) 引入石墨烯的 LED 和未引入的 EL 测试对比; (e) 引入石墨烯的 LED 和未引入的  $I$ - $V$  测试对比; (f) 引入石墨烯的 LED 的 EL 发光峰位与强度随电流变化 (10 ~ 80 mA) 情况<sup>[19,27]</sup>。

Fig. 4 (a) Dark field image of heterostructure with  $g=0002$ . (b) Cross-sectional STEM image of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ /GaN MQWs in the as-fabricated blue LED. (c) Light-out power of the as-fabricated LEDs with and without Gr interlayer, and conventional process derived one as a function of injection current. (d) Electroluminescence (EL) spectra of the DUV-LEDs with and without graphene interlayer. (e) Current-voltage curves of the as-fabricated DUV-LEDs with and without graphene interlayer. (f) Normalized EL spectra of DUV-LEDs on graphene/sapphire with currents ranging from 10 to 80 mA<sup>[19,27]</sup>.

备的 LED 量子阱结构界面清晰, In 掺杂均匀, 应力也得到有效释放。随后, Chen 等对其  $I$ - $V$  特性及 EL 特性进行了测试。测试结果显示, 这样制备的 LED 开启电压为 2.5 V, 当反向偏压为 4 V 时漏电流为 2 mA, 与通过传统低温缓冲层方法制备的蓝光 LED 参数相当, 并且由于外延层中应力的有效释放与质量的提高, 在注入电流为 350 mA 时这样制备的 LED 光输出功率较传统低温缓冲层蓝光 LED 提高了 19.1% (图 4(c))。次年, Chen 等在蓝宝石/石墨烯上制备出高质量的 AlN 薄膜, 并后续进行了结构为 20-period AlN/AlGaIn SLs/n-Al<sub>0.55</sub>Ga<sub>0.45</sub>N/Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N/Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N MQWs/p-AlGaIn 的 DUV-LED 外延生长<sup>[27]</sup>。Chen 等首先对这样制备的 DUV-LED 表面形貌进行了测试, SEM 结果显示其较传统方法制备出的 DUV-LED 具有更光滑、平坦的表面形貌。随后他们又对 LED 的电学性能进行了测试, 由  $I$ - $V$  测试可以得到, LED 开启电压为 4.6 V, 有良好的整流特性 (图 4(e)); EL 测试显示其发光峰位于 280 nm

处, 较传统方法制备出的 DUV-LED 发光强度提高了两个数量级 (图 4(d)), 而且峰位不随电流改变而发生漂移 (图 4(f)), 说明该 DUV-LED 结构中的应力得到了有效弛豫。

此外, GaN 基新型光电子器件领域的研究也取得了一定进展。2016 年, Chung 等基于在石墨烯点阵上外延生长 GaN 的研究实现了柔性蓝光 LED 的制备<sup>[37]</sup>。该项实验中制备的微 LED 结构与传统蓝光 LED 相似, 即也采用了 n-GaN/In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN MQWs/p-GaN 结构, 不同的是这里的微 LED 结构是在尺寸为 3.5 μm、间距为 10 μm 的石墨烯阵列上外延生长的。结合 STEM 图像与 EDX 测试结果 (图 5(a)~(d)) 可以得出, 这样制备的 LED 量子阱在石墨烯点阵区和外延区域厚度有所不同, 分别为 7 nm 和 1.4 nm, In 掺杂含量也有所差异。这一现象可以解释 EL 测试结果: 这样制备出的微 LED 在 4 V 偏压下发光强峰位于 475 nm, 当偏压增加到 9 V 时, 发光强峰移动到 446 nm 处, 即量子阱区域的掺杂不均与厚

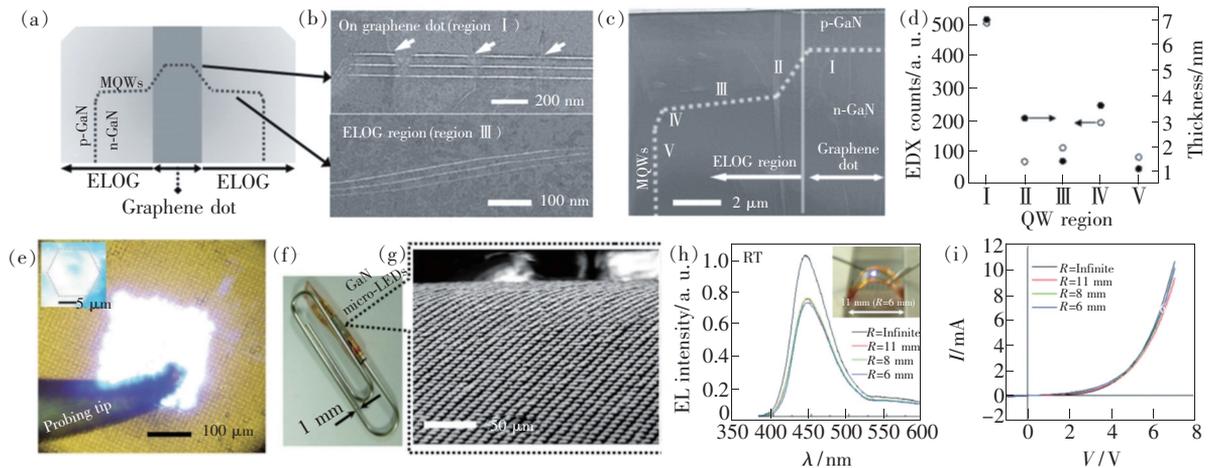


图 5 (a) 微 LED 示意图; (b) 石墨烯点阵区域量子阱 (上图) 与横向外延区量子阱 (下图) 的 STEM 图像; (c) GaN 微 LED 选区 STEM 图像; (d) 不同区域的量子阱厚度与 In 含量; (e) 微 LED 发光图像放大图, 嵌入图为微 LED 在黑暗环境中的发光情况; (f) 封装在直径为 1 mm 的回形针上的 GaN 微 LED 阵列图像; (g) 低放大倍数弯曲半径为 0.6~0.8 mm 时的 GaN 微 LED 阵列的 FE-SEM 图像; (h) 室温下弯曲半径不同时 GaN 微 LED 阵列 EL 光谱, 内嵌图为弯曲半径为 6 mm 时微 LED 阵列发光图像; (i) 不同弯曲半径下 GaN 微 LED 阵列  $I$ - $V$  特性曲线<sup>[37]</sup>。

Fig. 5 (a) Schematic illustration of the micro-LED. (b) STEM images of MQWs formed in the graphene dot region (top image) and ELOG region (bottom image). (c) Cross-sectional STEM image of a GaN micro-LED. (d) EDX intensities of the indium content and QW thickness at various QW regions. (e) Magnified optical image of light emission from the micro-LEDs. The inset shows magnified EL images of an individual GaN micro-LED at dark condition. (f) Optical image of GaN micro-LEDs wrapped around a 1 mm diameter paper clip. (g) Low-magnification FE-SEM images of GaN micro-LEDs under bending radii of 0.6–0.8 mm. (h) Room temperature EL spectra under various bending radii. The inset shows a light emission image of the micro-LEDs at a bending radius of 6 mm. (i)  $I$ - $V$  curves of the micro-LEDs under various bending radii<sup>[37]</sup>.

度不一致导致微 LED 在外加电压增大时主发光峰位出现了蓝移。针对微 LED 阵列的柔性特征, Chung 等还进行了弯曲测试(图 5(h)、(i)), 结果表明, 当弯曲半径分别为 11, 8, 6 mm 时, 发光谱线峰的形状和位置与未弯曲时相比几乎不变, 但是发光强度有所减小, 同时  $I-V$  曲线没有明显变化。由此可以认为采用该方法制备的微 LED 阵列发光性能较好, 而且可以承受极端弯曲条件, 柔性很好。

随后, 在 2018 年, Ren 等在单层石墨烯覆盖的 Si 衬底上制备了纳米棒 LED, 并对其进行了测试表征<sup>[29]</sup>。从 STEM 图像中可以清晰地看到 n-AlGaIn/MQWs/p-AlGaIn 层状结构(图 6(a)), 且量子阱厚度一致, 突变界面清晰可见(图 6(b)); 变温 PL 测试显示, 除位于 325 nm 处的主发光峰外, 在低温下还可以观测到位于 334 nm 的激子对发光峰, 二者强度均随温度升高而下降, 经计算其

IQE 为 2.6%, 在 50 mA 电流注入下可以观测到该 LED 发出紫光(图 6(d))。尽管这里的纳米棒由于因前期成核密度高出现了合并的现象, 核-壳结构也没有完全生成(图 6(c)), 但仍然可以认为通过调节成核时 Al 组分、以及生长时的温度与 V/III 比例等参数能够有效地改善 AlGaIn 纳米棒的晶体质量与合并情况, 助力 III-N 基柔性器件的发展。

这部分介绍了一些通过范德华外延成功进行器件制备的实例, 对于 GaN、AlN 等在石墨烯上  $E_b/E_c$  较高的物质来说, 尽管获得高质量的范德华外延层较为容易, 但是仍有一些问题值得继续探索, 如大面积单晶层制备、外延层均匀掺杂以及引入石墨烯/成核层引起的界面处势垒增大等。而对于 GaAs、InAs 等在石墨烯上  $E_b/E_c$  较小的材料, 则迫切需要解决其在范德华外延中吸附成核问题, 以提高范德华外延层的质量, 继而将其应用到高性能光电子器件制备中。

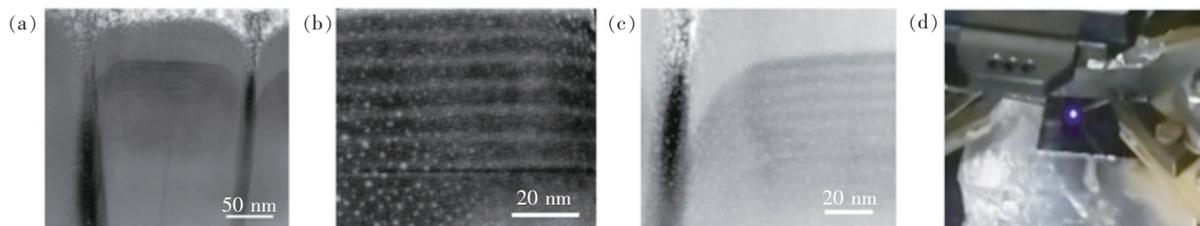


图 6 (a) 单个 AlGaIn 纳米棒 LED 的 STEM 图像; (b) AlGaIn 纳米棒 LED 量子阱区域 STEM 放大像; (c) p-AlGaIn 与量子阱区域弯曲部分放大像; (d) 制备出的 AlGaIn 纳米棒 LED 发光情况<sup>[29]</sup>。

Fig. 6 (a) Cross-sectional STEM image of a single AlGaIn nanorod LED. (b) Amplified MQWs structure. (c) Curved downward MQWs and p-AlGaIn. (d) Optical image of the violet electroluminescence from the AlGaIn nanorod LEDs<sup>[29]</sup>.

## 5 总结与展望

由于 2D 材料与范德华外延具有许多新奇的性质, 近年来引发了人们极大的研究兴趣, 上文分别就 2D 材料、III-V 化合物在 2D 材料上的外延生长以及范德华外延在光电子器件中的实际应用进行了分析讨论, 并得到了如下结论。

石墨烯是人们发现的第一种 2D 材料, 与传统 3D 材料相比在结构与性质上都存在很大差异, 较为明显的一点则是石墨烯层内 C 原子均通过强共价键相互作用, 而与相邻层间则通过弱范德华力相互作用。石墨烯层内的强共价键使得其在 III-V 化合物薄膜外延所需高温下仍能保持稳定, 而层间的弱范德华力则为外延层的剥离转移创造了条件。另外, 石墨烯平面方向上导电能力

好, 可以作为透明导电电极使用而无需剥离, 这也在一定程度上简化了器件制备步骤。而且石墨烯较其他 2D 材料极性小, 制备方法多样且较为成熟, 目前通过 CVD 合成或者 SiC 上升华 Si 的晶体外延法均可以获得尺寸较大、较为完整、缺陷少的高质量石墨烯层。

基于石墨烯的上述优点将其引入 III-V 化合物范德华外延体系, 可以达到放宽衬底层与外延层间晶格失配与热失配要求并且实现外延层应力有效释放的目的。同时也希望借助范德华外延中外延层可以轻易从衬底层上剥离并转移到任意衬底的优点, 促进 III-V 化合物基新型光电子器件产业的发展。然而, 尽管外延层与衬底层之间通过弱范德华力相互作用这一特点在很大程度上有助于实现上述目标, 但同样也带来了一些问题, 如石

墨烯表面悬挂的缺乏导致的表面惰性问题,即成核位点少、不利于反应前驱物的吸附成核的现象。这一问题的存在使得吸附能/体结合能较小的物质易在石墨烯上出现 3D 岛状生长的问题,难以实现连续平坦薄膜的制备。尽管针对石墨烯表面的惰性问题已经有了一定的处理方式,如通过等离子体处理石墨烯表面、在石墨烯上生长纳米墙结构等方法来增加其表面成核位点,但这些处理方式在一定程度上增加了界面势垒,不利于降低器件的接触电阻,因此对提高石墨烯表面活性的处理方式的优化以及反应条件的精确控制仍是需要研究的问题。另外,石墨烯表面的原子迁移势垒低,原子在石墨烯上可以进行快速迁移。这一特点一方面在成核后的合并阶段有助于提高各成

核位点的合并速度,在一定程度上缩短了薄膜生长时间;另一方面也会放大高温下原子吸附不稳定的问题,影响后续外延层的连续性与平整性。低缺陷、高质量外延层的制备则需要提高外延层与石墨烯间的浸润性,以及对反应前驱物比例、流速以及温度等反应条件参数的精确控制。

至于器件制备方面,多项研究表明,在引入了石墨烯的新型衬底上通过范德华外延可以成功进行 GaN 或 AlN 基器件的制备,其性能已经达到或超过使用传统方法制备的器件,并且在柔性器件等领域有着更好的应用前景,但是如何获得大面积高质量单晶外延层,如何改善外延层厚度的一致性与掺杂的均匀性以及如何降低器件接触电阻等问题仍值得继续探索。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] NAKAMURA S, MUKAI T, SENOH M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 64(13):1687-1689.
- [ 2 ] LI G Q, WANG W L, YANG W J, *et al.*. GaN-based light-emitting diodes on various substrates; a critical review [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, 79(5):056501.
- [ 3 ] KIM Y, CRUZ S S, LEE K, *et al.*. Remote epitaxy through graphene enables two-dimensional material-based layer transfer [J]. *Nature*, 2017, 544(7650):340-343.
- [ 4 ] MEYAARD D S, CHO J, SCHUBERT E F, *et al.*. Analysis of the temperature dependence of the forward voltage characteristics of GaInN light-emitting diodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 103(12):121103-1-4.
- [ 5 ] WONG W S, SANDS T, CHEUNG N W. Damage-free separation of GaN thin films from sapphire substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(5):599-601.
- [ 6 ] KOMA A, SUNOUCHI K, MIYAJIMA T. Fabrication and characterization of heterostructures with subnanometer thickness [J]. *Microelectron. Eng.*, 1984, 2(1-3):129-136.
- [ 7 ] FERNÁNDEZ-GARRIDO S, RAMSTEINER M, GAO G H, *et al.*. Molecular beam epitaxy of GaN nanowires on epitaxial graphene [J]. *Nano Lett.*, 2017, 17(9):5213-5221.
- [ 8 ] CHUNG K, LEE C H, YI G C. Transferable GaN layers grown on ZnO-Coated graphene layers for optoelectronic devices [J]. *Science*, 2010, 330(6004):655-657.
- [ 9 ] KONG W, LI H S, QIAO K, *et al.*. Polarity governs atomic interaction through two-dimensional materials [J]. *Nat. Mater.*, 2018, 17(11):999-1004.
- [ 10 ] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.*. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696):666-669.
- [ 11 ] QI L, XU Y, LI Z Y, *et al.*. Stress analysis of transferable crack-free gallium nitride microrods grown on graphene/SiC substrate [J]. *Mater. Lett.*, 2016, 185:315-318.
- [ 12 ] PARK S, RUOFF R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4(4):217-224.
- [ 13 ] WINTERLIN J, BOCQUET M L. Graphene on metal surfaces [J]. *Surf. Sci.*, 2009, 603(10-12):1841-1852.
- [ 14 ] RAO C N R, SOOD A K, SUBRAHMANYAM K S, *et al.*. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(42):7752-7777.
- [ 15 ] XU Y, CAO B, LI Z Y, *et al.*. Growth model of van der Waals epitaxy of films; a case of AlN films on multilayer graphene/SiC [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(50):44001-44009.

- [16] HONG Y J, YANG J W, LEE W H, *et al.*. Van der Waals epitaxial double heterostructure: InAs/single-layer graphene/InAs [J]. *Adv. Mater.*, 2013, 25(47):6847-6853.
- [17] QI Y, WANG Y Y, PANG Z Q, *et al.*. Fast growth of strain-free AlN on graphene-buffered sapphire [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140(38):11935-11941.
- [18] CHOI J K, HUH J H, KIM S D, *et al.*. One-step graphene coating of heteroepitaxial GaN films [J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(43):435603-1-8.
- [19] CHEN Z L, ZHANG X, DOU Z P, *et al.*. High-brightness blue light-emitting diodes enabled by a directly grown graphene buffer layer [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(30):1801608.
- [20] CHEN X D, LIU Z B, ZHENG C Y, *et al.*. High-quality and efficient transfer of large-area graphene films onto different substrates [J]. *Carbon*, 2013, 56:271-278.
- [21] LIANG X L, SPERLING B A, CALIZO I, *et al.*. Toward clean and crackless transfer of graphene [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11):9144-9153.
- [22] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2007, 6(3):183-191.
- [23] SEOL J H, JO I, MOORE A L, *et al.*. Two-dimensional phonon transport in supported graphene [J]. *Science*, 2010, 328(5975):213-216.
- [24] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, *et al.*. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881):1308.
- [25] SUN M L, TANG W C, REN Q Q, *et al.*. First-principles study of the alkali earth metal atoms adsorption on graphene [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 356:668-673.
- [26] SEVINÇLI H, TOPSAKAL M, DURGUN E, *et al.*. Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(19):195434-1-7.
- [27] CHEN Z L, LIU Z Q, WEI T B, *et al.*. Improved epitaxy of AlN film for deep-ultraviolet light-emitting diodes enabled by graphene [J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(23):1807345-1-8.
- [28] SHIN Y J, WANG Y Y, HUANG H, *et al.*. Surface-energy engineering of graphene [J]. *Langmuir*, 2010, 26(6):3798-3802.
- [29] REN F, YIN Y, WANG Y Y, *et al.*. Direct growth of AlGaIn nanorod LEDs on graphene-covered Si [J]. *Materials*, 2018, 11(12):2372-1-9.
- [30] LI Y, ZHAO Y, WEI T B, *et al.*. Van der Waals epitaxy of GaN-based light-emitting diodes on wet-transferred multilayer graphene film [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2017, 56(8):085506.
- [31] WANG Y Y, DHEERAJ D, LIU Z Q, *et al.*. AlGaIn nanowires grown on SiO<sub>2</sub>/Si (100) using graphene as a buffer layer [J]. *Cryst. Growth Des.*, 2019, 19(10):5516-5522.
- [32] GUPTA P, RAHMAN A A, SUBRAMANIAN S, *et al.*. Layered transition metal dichalcogenides: promising near-lattice-matched substrates for GaN growth [J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6:23708-1-8.
- [33] ZHAO C, NG T K, TSENG C C, *et al.*. InGaIn/GaN nanowires epitaxy on large-area MoS<sub>2</sub> for high-performance light-emitters [J]. *RSC Adv.*, 2017, 7(43):26665-26672.
- [34] YIN Y, REN F, WANG Y Y, *et al.*. Direct van der Waals epitaxy of crack-free AlN thin film on epitaxial WS<sub>2</sub> [J]. *Materials*, 2018, 11(12):2464-1-9.
- [35] ALASKAR Y, ARAFIN S, WICKRAMARATNE D, *et al.*. Towards van der Waals epitaxial growth of GaAs on Si using a graphene buffer layer [J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(42):6629-6638.
- [36] FERREYRA R A, ZHU C Y, TEKE A, *et al.*. Group III nitrides [M]. KASAP S, CAPPER P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Cham:Springer, 2017.
- [37] CHUNG K, YOO H, HYUN J K, *et al.*. Flexible GaN light-emitting diodes using GaN microdisks epitaxial laterally overgrown on graphene dots [J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(35):7688-7694.
- [38] SHIH C J, STRANO M S, BLANKSCHTEIN D. Wetting translucency of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(10):866-869.
- [39] RAFIEE J, MI X, GULLAPALLI H, *et al.*. Wetting transparency of graphene [J]. *Nat. Mater.*, 2012, 11(3):217-222.



陈琪(1998 -),女,河北石家庄人,硕士研究生,2020年于华北电力大学获得学士学位,主要从事第三代半导体材料与器件的研究。

E-mail: chenq@ncepu.edu.cn



刘志强(1979 -),男,吉林通化人,博士,研究员,博士研究生导师,2007年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事宽禁带半导体材料与器件、氮化物光电器件、宽禁带/石墨烯交叉领域、氮化物新型器件及产业应用的研究。

E-mail: lzq@semi.ac.cn



伊晓燕(1978 -),女,山东淄博人,博士,研究员,博士研究生导师,2006年于中国科学院半导体研究所获得博士学位,主要从事新型结构大功率LED,包括氮化镓基发光二极管器件物理及结构设计、垂直结构LED、氧化锌、石墨烯等新型透明电极材料的研究。

E-mail: spring@semi.ac.cn