

表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长 GaN 材料的影响

王波 房玉龙 尹甲运 刘庆彬 张志荣 郭艳敏 李佳 芦伟立 冯志红

Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

Wang Bo Fang Yu-Long Yin Jia-Yun Liu Qing-Bin Zhang Zhi-Rong Guo Yan-Min Li Jia Lu Wei-Li  
Feng Zhi-Hong

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 66, 248101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.248101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.248101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

[Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices](#)

物理学报.2017, 66(21): 218101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218101>

硅基底石墨烯器件的现状与发展趋势

[Research status and development graphene devices using silicon as the substrate](#)

物理学报.2017, 66(21): 218102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218102>

石墨烯纳米带的制备与电学特性调控

[Fabrication and electrical engineering of graphene nanoribbons](#)

物理学报.2017, 66(21): 218103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.218103>

三终端非对称夹角石墨烯纳米结的弹道热整流

[Ballistic thermal rectification in the three-terminal graphene nanojunction with asymmetric connection angles](#)

物理学报.2016, 65(24): 248104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248104>

石墨烯-六方氮化硼面内异质结构的扫描隧道显微学研究

[Scanning tunneling microscopy study of in-plane graphene-hexagonal boron nitride heterostructures](#)

物理学报.2015, 64(7): 078101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.078101>

# 表面预处理对石墨烯上范德瓦耳斯外延生长 GaN 材料的影响

王波 房玉龙<sup>†</sup> 尹甲运 刘庆彬 张志荣 郭艳敏 李佳  
芦伟立 冯志红

(河北半导体研究所, 专用集成电路国家级重点实验室, 石家庄 050051)

(2017年5月17日收到; 2017年7月19日收到修改稿)

基于范德瓦耳斯外延生长的氮化镓/石墨烯材料异质生长界面仅靠较弱的范德瓦耳斯力束缚, 具有低位错、易剥离等优势, 近年来引起了人们的广泛关注. 采用  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体对石墨烯表面进行预处理, 研究了不同  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比对石墨烯表面形貌、拉曼散射的影响, 探讨了石墨烯在  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2$  混合气氛下的表面预处理机制, 最后在石墨烯上外延生长了  $1.6 \mu\text{m}$  厚的 GaN 薄膜材料. 实验结果表明: 石墨烯中褶皱处的 C 原子更容易与气体发生刻蚀反应, 刻蚀方向沿着褶皱进行; 适当  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比的混合气体对石墨烯进行表面预处理可有效改善石墨烯上 GaN 材料的晶体质量. 本研究提供了一种可有效提高 GaN 晶体质量的石墨烯表面预处理方法, 可为进一步研究二维材料上高质量的 GaN 外延生长提供参考.

**关键词:** 石墨烯, 氮化镓, 范德瓦耳斯外延, 表面预处理

**PACS:** 81.05.ue, 78.55.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.66.248101

## 1 引言

近年来, 采用石墨烯作为衬底进行 GaN 的范德瓦耳斯异质外延生长以其独有的优势引起了人们的广泛关注. 与传统的蓝宝石和 Si 等异质衬底上外延 GaN 材料相比, GaN/石墨烯之间仅靠范德瓦耳斯力结合, 石墨烯上外延的 GaN 材料具有易剥离的优势, 可以实现自支撑 GaN 外延材料<sup>[1]</sup>, 并且可以转移到其他任意衬底上, 实现基于柔性衬底的微电子或光电子器件<sup>[2,3]</sup>. 剥离后的衬底可以再次用于 GaN 材料的外延生长, 实现衬底的重复利用, 极大地降低了科研、生产成本.

由于石墨烯二维材料表面为  $\text{sp}^2$  束缚, 表面能较低<sup>[4,5]</sup>,  $\text{sp}^3$  束缚的 GaN 材料在石墨烯表面不易均匀成核, 易形成三维团簇结构<sup>[6,7]</sup>, 外延生长难度较大. 为了克服石墨烯上表面能较低的问题, Chung 等<sup>[8]</sup> 在石墨烯上采用氧等离子体处理使石

墨烯表面变得粗糙, 然后再生长一层高密度的氧化锌 (ZnO) 纳米墙, 利用 ZnO 纳米墙作为中间层, 实现了石墨烯上 GaN 基发光二极管 (LED) 的外延生长. Nepal 等<sup>[9]</sup> 则采用  $\text{XeF}_2$  对石墨烯进行氟化处理, 形成 C—F 键, 然后生长低温氮化铝缓冲层, F 原子被 Al 原子取代, 为生长氮化铝提供成核点, 再生长 GaN 外延材料. 氧等离子体及氟化处理促进了石墨烯上成核层的生长, 但增加了自掺杂与污染的风险, 并且工艺复杂, 不利于规模化生产. Zhao 等<sup>[10]</sup> 将石墨烯/GaN 基板进行高温处理, 利用高温分解后形成的液态 Ga 促进石墨烯在  $\text{H}_2$  气氛中的分解, 产生更多的点缺陷和褶皱, 促进 GaN 形核层的生长. Kim 等<sup>[11]</sup> 采用优化的两步生长法直接在石墨烯/SiC 基板上生长了 GaN, 但是在预处理方面未做详细的报道.

研究表明, GaN 在晶格完整的石墨烯表面不易成核, 但是却很容易在台阶边缘、褶皱和点缺陷处成核<sup>[12]</sup>, 因此石墨烯上 GaN 外延生长的关键在于

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yvloong@163.com

如何在石墨烯上形成更多的台阶、褶皱和点缺陷. 本文采用  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体对石墨烯/蓝宝石基板进行预处理, 通过  $\text{NH}_3$  在高温下与 C 发生反应产生刻蚀作用, 研究了不同  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比例对石墨烯表面形貌、拉曼散射的影响, 探讨了  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体刻蚀石墨烯的机理, 最后在石墨烯上外延生长 GaN 材料, 比较了不同  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比对 GaN 外延材料晶体质量的影响.

## 2 实验

采用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法在蓝宝石上制备了石墨烯/蓝宝石衬底复合基板, 然后采用金属有机物化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 方法生长了 GaN 外延层, 其结构示意图见图 1. 采用 TMGa 和  $\text{NH}_3$  作为 Ga 源和 N 源, 载气为  $\text{H}_2$ . 外延生长过程如下: 首先在高温下  $\text{H}_2$  气氛中烘烤 10 min 去除表面残余杂质; 然后利用  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体对基板进行表面预处理, 预处理的温度为  $1030\text{ }^\circ\text{C}$ , 固定  $\text{H}_2$  流量为  $3.6\text{ mol/min}$ , 改

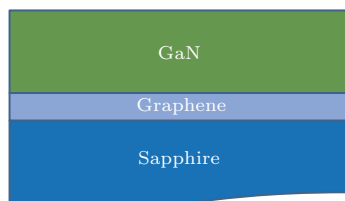


图 1 (网刊彩色) 石墨烯/蓝宝石基板上外延生长 GaN 的结构示意图

Fig. 1. (color online) The structure of GaN epitaxy on graphene/sapphire substrate.

变  $\text{NH}_3$  的流量使得  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  流量比分别为 0, 0.2, 0.5, 1 和 2; 最后采用两步生长法生长厚度为  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  的 GaN 外延材料. 采用拉曼光谱仪、原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 分析了不同  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比对石墨烯应力、表面形貌的影响, 采用高分辨 X 射线双晶衍射仪 (XRD)、拉曼光谱仪分析了 GaN 材料的性能.

## 3 实验结果与讨论

图 2(a) 为石墨烯/蓝宝石衬底基板与蓝宝石衬底的拉曼图谱. 可以看到, 两者均在  $2103\text{ cm}^{-1}$  和  $2166\text{ cm}^{-1}$  处存在蓝宝石衬底的特征峰, 石墨烯/蓝宝石衬底还在  $1588, 2684$  和  $1347\text{ cm}^{-1}$  处存在特征峰. 一般认为  $1588\text{ cm}^{-1}$  处的特征峰为 C 的  $\text{sp}^2$  结构特征峰, 该峰被称为 G 峰, 起源于一级拉曼散射过程, 反映石墨烯的结晶程度和对称性; 位于  $2684\text{ cm}^{-1}$  的 2D 峰起源于非弹性散射和双声子双共振过程 [13]. G 峰和 2D 峰同时存在, 表明该样品为石墨烯材料 [14,15]. 拉曼光谱中 2D 峰与 G 峰的强度比值  $I_{2D}/I_G$  与石墨烯薄膜的厚度有关, 比值越大, 石墨烯薄膜越薄 [16,17]. 从图 2(a) 可以看到  $I_{2D}/I_G$  约为  $2:1$ , 表明该样品为单层石墨烯薄膜. 位于  $1347\text{ cm}^{-1}$  附近的峰位 (D 峰) 为缺陷峰 [18], 其强度反映了材料的无序性, 拉曼谱中 D 峰强度较弱表明石墨烯中缺陷较少 [19]. 图 2(b) 为石墨烯/蓝宝石衬底的 AFM 图, 可以看到石墨烯表面结构完整, 存在少量的褶皱.

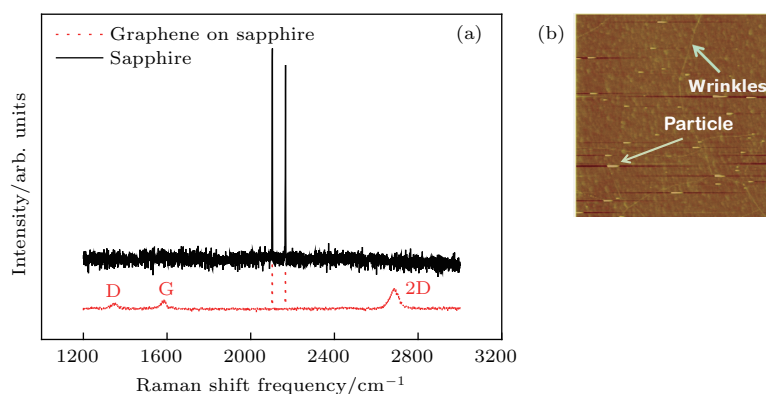


图 2 (网刊彩色) (a) 石墨烯/蓝宝石样品与蓝宝石衬底的拉曼图谱对比和 (b)  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  AFM 形貌图  
Fig. 2. (color online) (a) The Raman spectra of sapphire and graphene/sapphire and (b)  $10\text{ }\mu\text{m} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  AFM topography of graphene grown on sapphire.

图3为经过不同NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比混合气体预处理后的石墨烯表面形貌. 当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比为0(即纯H<sub>2</sub>气氛下, 图3(a))和0.2(图3(b))时, 石墨烯表面形貌未发生明显的变化, 表明纯H<sub>2</sub>或较低NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比的混合气体没有对石墨烯产生刻蚀作用, 这与Choubak所报道的结果一致[20,21]. 当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比增加到0.5时, 如图3(c)所示, 石墨烯的表面形貌发生了明显的变化, 表面的褶皱明显增多, 开始出现黑色的刻蚀坑, 如图3(c)中箭头所示. 分别对图3(c)中A(黑色刻蚀坑处)和B两点做拉曼光谱表征, 测试结果如图4所示, A点的拉曼光谱显示无石墨烯的特征峰, 只在2103和2166 cm<sup>-1</sup>处存在蓝宝石衬底的特征峰, 表明此处石墨烯已经完全被刻蚀掉[22]. 而B点的拉曼光谱上在1588和2684 cm<sup>-1</sup>存在着石墨烯的特征峰G峰和2D峰, 表明此处存在着石墨烯. 从图3(c)中还发现刻蚀坑主要出现在石墨烯的褶皱处, 并沿褶皱方向扩展. Fang等[23]采用H等离子体对石墨烯进行处理

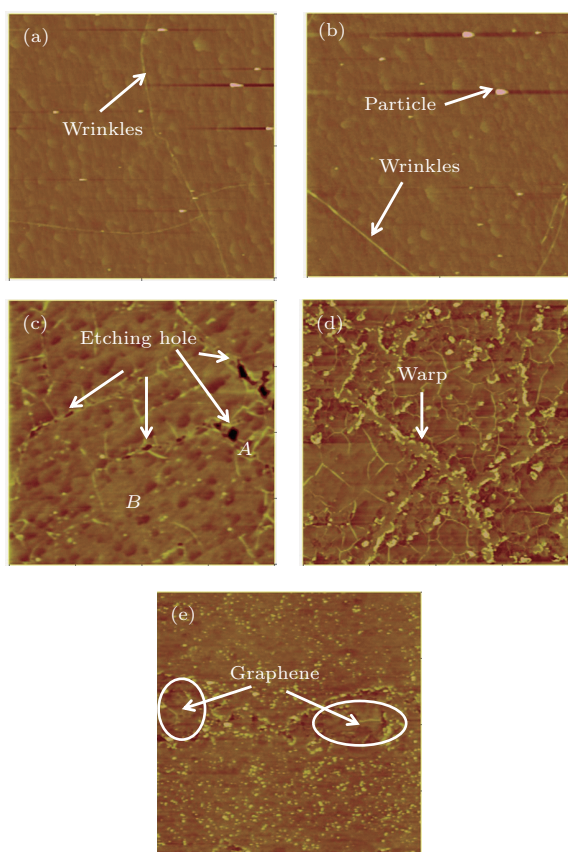


图3 (网刊彩色) 不同NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比下样品的表面形貌 (10 μm × 10 μm) (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.5; (d) 1; (e) 2  
Fig. 3. (color online) The surface morphology spectra of graphene pretreated with different NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> flow ratio (10 μm × 10 μm): (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.5; (d) 1; (e) 2.

时也发现褶皱处的石墨烯易被刻蚀, 褶皱处C元素较其他区域含量更低. 当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比增加到1时, 刻蚀现象加剧, 出现了大量新的褶皱. 石墨烯被大量刻蚀, 边缘出现翘曲上卷, 如图3(d)中箭头所示. 当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比增加到2时, 表面只有少部分还保留着石墨烯的特征形貌, 如图3(e)中白色区域所示, 其余均被刻蚀掉, 不再具有石墨烯的形貌特征.

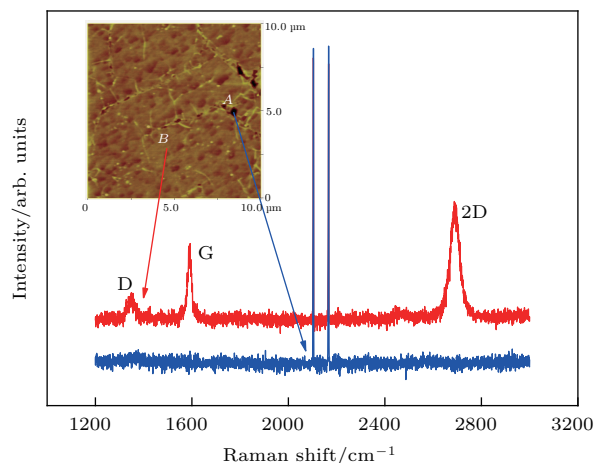


图4 (网刊彩色) 石墨烯刻蚀后不同位置上的拉曼测试图  
Fig. 4. (color online) The Raman spectra of graphene at different spots.

对不同NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比混合气体下的石墨烯预处理机制进行了分析. 在高温条件下, NH<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>发生以下分解反应[24]:



石墨烯与H, NH<sub>2</sub>分解物发生以下反应[25]:



图5为石墨烯刻蚀的物理过程示意图. 在纯H<sub>2</sub>的气氛下, 仅发生反应(4)和反应(5), 但是由于H<sub>2</sub>键能较高, 反应(4)的反应速率很低, 产生的H较少, 限制了反应(5)的进行, 因此石墨烯刻蚀作用较弱. NH<sub>3</sub>键能较弱, 更容易发生分解反应(反应(1)和反应(2)), 分解产生的H原子和NH<sub>2</sub>均可以与石墨烯进行反应生成CH<sub>4</sub>或者HCN(反应式(6)), 大大增强了对石墨烯的刻蚀作用, 并且随着NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比的增加刻蚀逐渐加剧. 石墨烯的褶皱



处与反应气体接触充分,可优先与H或NH<sub>2</sub>发生反应,因此褶皱处的C原子首先被刻蚀掉,形成刻蚀坑. C—C键的断裂使得石墨烯表面原有的应力出现弛豫,产生更多的褶皱. 随着NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比的增加,刻蚀现象加剧,刻蚀坑变大并相互贯通,残留的石墨烯由于C—C键的断裂改变了原本的应力状态出现翘曲上卷. 最终,石墨烯基本全部被刻蚀掉,不再具备完整石墨烯的形貌特征.

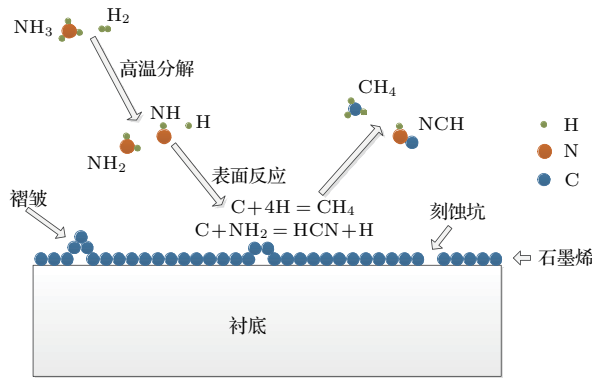


图5 (网刊彩色) 石墨烯刻蚀的物理过程示意图

Fig. 5. (color online) Schematic illustration of graphene etching.

采用MOCVD方法在预处理后的石墨烯/蓝宝石基板上外延生长了GaN材料. 图6为GaN半高全宽(full widths at half maximum, FWHM)与预处理气体NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比的关系,可以看到,随着NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比的增加, GaN的FWHM呈现先降低后增大的趋势. 在NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比较低时,石墨烯的形貌未发生较大改变,此时石墨烯的表面能较低,不易成核, GaN形成三维团簇结构,晶体质量较差;当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比过高时,石墨烯被大量刻蚀,形成的颗粒状团聚物在表面堆积,不利于GaN的成核,导

致GaN结晶质量较差;当NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比为0.5时,石墨烯还保持完整的表面形貌,同时刻蚀坑和褶皱的大量出现促进了GaN在石墨烯表面的成核,有利于GaN外延材料的生长. 图7为经过NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比为0.5的气体预处理后,石墨烯/蓝宝石衬底基板上GaN外延材料的截面扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM)图和表面AFM图, AFM测试其表面较为平整,其表面粗糙度(R<sub>a</sub>)为0.37 nm.

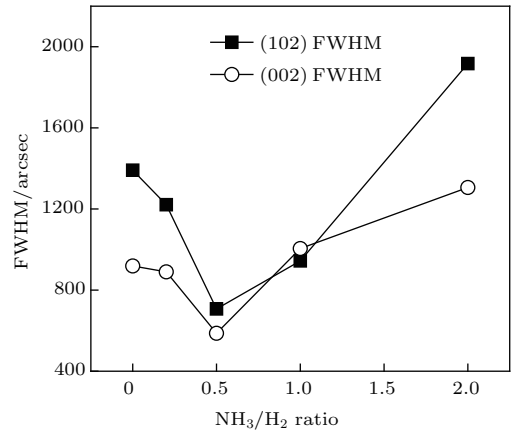


图6 NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比与GaN的FWHM的关系

Fig. 6. The relation of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ratio and GaN FWHM.

图8为经过NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>比为0.5的气体预处理后,石墨烯/蓝宝石衬底基板上GaN外延材料的拉曼散射图谱. 可以看到拉曼图谱中同时存在蓝宝石衬底的特征峰(1124, 2103和2166 cm<sup>-1</sup>), 石墨烯的D峰(1351 cm<sup>-1</sup>), G峰(1599 cm<sup>-1</sup>)和2D峰(2696 cm<sup>-1</sup>)以及GaN的A1(TO) (531 cm<sup>-1</sup>), E1(TO) (558 cm<sup>-1</sup>), E2(h) (566.7 cm<sup>-1</sup>)和A1(LO) (737 cm<sup>-1</sup>)等特征峰,表明样品为石墨烯/蓝

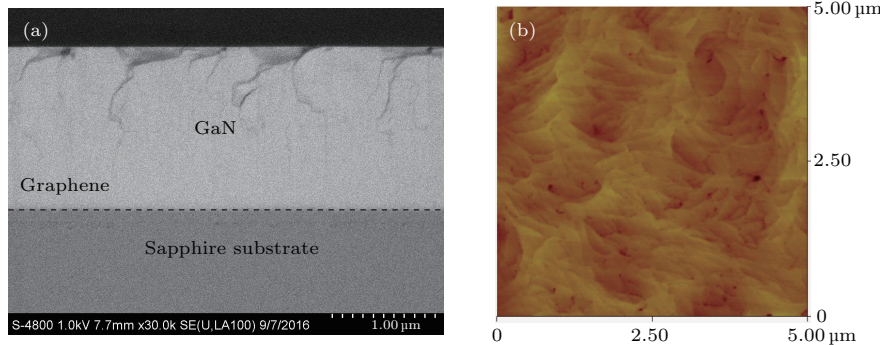


图7 (网刊彩色) 石墨烯/蓝宝石衬底基板上GaN/石墨烯的(a)截面SEM图和(b)表面AFM图

Fig. 7. (color online) (a) Cross-section SEM and (b) surface AFM images of GaN/graphene on graphene/sapphire template.

宝石衬底上外延生长的 GaN 材料. 在拉曼光谱下六方相 GaN 的非极性高频支 E2(h) 与材料受到的应力状况相关<sup>[26]</sup>. 完全弛豫的 GaN E2(h) 位于  $566.2\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[27]</sup>, 石墨烯上外延生长的 GaN 材料的 E2(h) 峰位于  $566.7\text{ cm}^{-1}$  处, 表明受到的应力为压应力<sup>[28]</sup>. 材料的应力可由 E2(h) 峰的漂移量算出, 应力  $\sigma_{\chi\chi}$  和波数漂移量  $\Delta\omega_\gamma$  呈线性关系, 其关系式为

$$\Delta\omega_\gamma = \kappa_\gamma \sigma_{\chi\chi},$$

其中,  $\kappa_\gamma$  表示应力系数, GaN 的应力系数取为  $4.3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ <sup>[29]</sup>. 计算得到 GaN 受到的压应力为  $0.11\text{ GPa}$ . 经过  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  的混合气体预处理后, 石墨烯表面被刻蚀形成刻蚀坑并裸露出下面的蓝宝石衬底, 在此处形核生长的 GaN 外延层与蓝宝石衬底之间形成了强的化学键, 相当于蓝宝石上外延生长的 GaN 材料, 两者之间的晶格失配和热失配导致了压应力的产生.

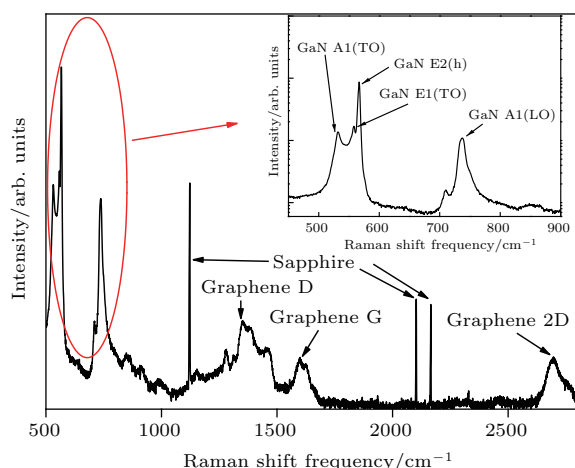


图 8 GaN/石墨烯拉曼分析图

Fig. 8. The Raman spectra of GaN/grapheme.

## 4 结 论

在石墨烯上采用  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体对石墨烯/蓝宝石进行预处理, 通过 AFM 与拉曼散射分析发现不同  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比对石墨烯的表面形貌影响巨大. 实验结果表明: 随着混合气体中  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比的增加, 石墨烯表面的刻蚀现象加剧; 石墨烯表面首先在褶皱处开始被刻蚀, 并且随着刻蚀的进行, 石墨烯表面产生更多的褶皱, 加速刻蚀的进行. 最后在经过  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  混合气体预处理的石墨烯/蓝宝石基板上制备了 GaN 外延材料, XRD 测试结果表

明采用适当  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  比的复合气体对石墨烯进行预处理可以有效地提高石墨烯上 GaN 外延材料的晶体质量.

## 参考文献

- [1] Huang R 2011 *Nat. Nanotech.* **6** 537
- [2] Gupta P, Rahman A A, Hatui N, Parmar J B, Chalke B A, Bapat R D, Purandare S C, Deshmukh M M, Bhattacharya A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 181108
- [3] Lee C H, Kim Y J, Hong Y J, Jeon S R, Bae S, Hong B H, Yi G C 2011 *Adv. Mater.* **23** 4614
- [4] Loher T, Tomm Y, Pettenkofer C, Jaegermann W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 555
- [5] Loher T, Tomm Y, Klein A, Su D 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 5718
- [6] Gupta P, Rahman A A, Hatui N, Gokhale M R, Deshmukh M M, Bhattacharya A 2013 *J. Cryst. Growth* **372** 105
- [7] Kobayashi Y, Kumakura K, Akasaka T, Makimoto T 2012 *Nature* **484** 223
- [8] Chung K, Lee C H, Yi G C 2010 *Science* **330** 655
- [9] Nepal N, Wheeler V D, Anderson T J, Kub F J, Mastro M A, Myers-Ward R L, Qadri S B, Freitas J A, Hernandez S C, Nyakiti L O, Walton S G, Gaskill K, Eddy C R 2013 *Appl. Phys. Express* **6** 061003
- [10] Zhao Z D, Wang B, Xu W, Zhang H R, Chen Z Y, Yu G H 2015 *Mater. Lett.* **153** 152
- [11] Kim J, Bayram C, Park H, Cheng C W, Dimitrakopoulos C, Ott J A, Reuter K B, Bedell S W, Sadana D K 2014 *Nat. Commun.* **5** 4836
- [12] Balushi Z Y A, Miyagi T, Lin Y C, Wang K, Calderin L, Bhimanapati G, Redwing J M, Robinson J A 2015 *Surf. Sci.* **634** 81
- [13] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [14] Tamor M A, Vassell W C 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3823
- [15] Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva S R P 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 440
- [16] Gupta A, Chen G, Joshi P, Tadigadapa S, Eklund P C 2006 *Nano Lett.* **6** 2667
- [17] Graf D, Molitor F, Ensslin K 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [18] Casiraghi C, Pisana S, Novoselov K S, Geim A K, Ferrari A C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 233108
- [19] Park P S, Reddy K M, Nath D N, Yang Z C, Padture N P, Rajan S 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 153501
- [20] Choubak S, Biron M, Levesque P L, Martel R, Desjardins P 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 1100
- [21] Choubak S, Levesque P L, Gaufres E, Biron M, Desjardins P, Martel R 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 21532
- [22] Robinson Z R, Jernigan G G, Currie M 2015 *Carbon* **81** 73
- [23] Fang L P, Yuan W, Wang B, Xiong Y 2016 *Appl. Surf. Sci.* **383** 28
- [24] Delagrangé S, Schuurman Y 2007 *Catal. Today* **121** 204

- [25] Talbi D 1999 *Chem. Phys. Lett.* **313** 626
- [26] Lee D, Shin I S, Jin L, Kim D, Park Y, Yoon E 2016 *J. Cryst. Growth* **444** 9
- [27] Zheng C C, Ning J Q, Wu Z P, Wang J F, Zhao D H, Xu K, Gao J, Xu S J 2014 *RSC Adv.* **4** 55430
- [28] Kisielowski C, Krüger J, Ruvimov S, Suski T, Ager III J W, Jones E, Liliental-Weber Z, Rubin M, Weber E R, Bremser M D, Davis R F 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17745
- [29] Tripathy S, Lin V K X, Vicknesh S, Chua S J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063525

## Effect of surface pretreatment on GaN van der Waals epitaxy growth on graphene

Wang Bo Fang Yu-Long<sup>†</sup> Yin Jia-Yun Liu Qing-Bin Zhang Zhi-Rong Guo Yan-Min  
Li Jia Lu Wei-Li Feng Zhi-Hong

(National Key Laboratory of ASIC, Hebei Semiconductor Research Institute, Shijiazhuang 050051, China)

(Received 17 May 2017; revised manuscript received 19 July 2017)

### Abstract

Due to the weak van der Waals interaction between GaN epitaxial layer and graphene substrate, GaN grown on graphene has attracted considerable attention in recent years, benefited from the possibility to grow epitaxial material without any necessity to satisfy the requirement for the lattice matching between the epitaxial materials and underlying materials, and the unique facility of transferring GaN epitaxy to other substrates. However, clusters formed in GaN grown on graphene lead to poor crystalline quality, deteriorating the applications of GaN epilayer on graphene. It is observed that preferential nucleation occurs primarily at the sites of defects and along the step edges of graphene. In order to study the effects of  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  ratio on the graphene/sapphire template and properties of GaN epilayer, the growth of GaN by metal organic chemical vapor deposition on the graphene/sapphire template pretreated with the mixed gas of  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2$  is investigated.

Prior to the deposition of GaN, five samples with different  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  flow ratios (0, 0.2, 0.5, 1 and 2, respectively) are pretreated at 1030 °C while the  $\text{H}_2$  flow rate is fixed at 3.6 mol/min. The surface topographies and Raman spectra of the pretreated graphene are investigated, and the chemical reaction mechanism is studied. It is found that the graphene is etched at the wrinkle firstly and then along the direction of wrinkles where there is bigger contact interface with  $\text{NH}_3$  and  $\text{H}_2$ , and graphene decomposition is enhanced with the increase of  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  flow ratio. The pretreatment mechanisms of different mixed gases are also discussed. Owing to the weak bond energy,  $\text{NH}_3$  is easier to decompose than  $\text{H}_2$ . The reaction between graphene and H,  $\text{NH}_2$  which are produced by the decomposition of  $\text{NH}_3$ , enhances the etching of graphene.

Finally GaN film is deposited on graphene/sapphire template pretreated by different  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  flow ratios. The quality of GaN was improved on graphene pretreated by appropriate  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  flow ratio and verified through high-resolution X-ray diffraction.

The lowest (002) and (102) full widths at half maximum (FWHM) of GaN obtained on graphene/sapphire template are 587 arcsec and 707 arcsec respectively, while the root-mean-square (RMS) of GaN is 0.37 nm. The stress of GaN is characterized by Raman spectra at room temperature. The co-presence of characteristic peaks of sapphire, graphene and GaN suggests that GaN has deposited on graphene/sapphire template. The E2-high Raman peak is used to estimate the residual stress in GaN material as described elsewhere. The E2-high peak of GaN grown on graphene is around  $566.7 \text{ cm}^{-1}$ , while the value of strain-free GaN is  $566.2 \text{ cm}^{-1}$ . Thus, there is subtle compressive stress in the GaN grown on graphene, which can be calculated from the relationship:  $\Delta\omega_\gamma = 4.3 \cdot \sigma_{\chi\chi} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{GPa}^{-1}$ , giving a value of 0.11 GPa of GaN obtained on graphene/sapphire template.

This study provides an effective pretreatment technique to improve the crystal quality of GaN epilayer deposited on graphene/sapphire template, which gives guidance in well crystallizing three-dimensional materials on two-dimensional materials.

**Keywords:** graphene, GaN, van der Waals epitaxy, surface pretreatment

**PACS:** 81.05.ue, 78.55.Cr

**DOI:** 10.7498/aps.66.248101

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yvloong@163.com](mailto:yvloong@163.com)