论文

无电极光助化学腐蚀法制备 GaN 微/纳米结构及其物性研究

张士英^{①②③}, 修向前^{①*}, 徐庆君^{①②}, 王恒远^①, 华雪梅^①, 谢自力^①, 刘斌^①, 陈鹏^{①③}, 韩平^①, 陆海^①, 顾书林^①, 张荣^{①*}, 郑有焘^①^① 南京大学电子科学与工程学院, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093;^② 枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160;^③ 南京大学扬州光电研究院, 扬州 225009

*联系人, 修向前, E-mail: xqxu@nju.edu.cn; 张荣, E-mail: rzhang@nju.edu.cn

收稿日期: 2015-04-23; 接受日期: 2015-05-18; 网络出版日期: 2015-07-02

国家重点基础研究发展规划(编号: 2011CB301900, 2012CB619304)、国家高技术研究发展规划(编号: 2014AA032605)、国家自然科学基金(批准号: 60990311, 61274003, 60936004, 61176063, 61334009)、江苏省自然科学基金(编号: BK2011010, BY2013077, BE2011132, BK20141320)、固态照明与节能电子学协同创新中心、教育部新世纪优秀人才支持计划(编号: NCET-11-0229)、江苏高校优势学科建设工程资助、扬州市“绿扬金凤计划”和南京大学扬州光电研究院研发基金资助项目

摘要 利用 $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂, 通过无电极光助化学腐蚀 GaN 外延层制备多种形貌的 GaN 微米/纳米结构. 采用扫描电子显微镜(SEM)、阴极射线发光图(CL mapping)、高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)、拉曼光谱(Raman spectra)和光致发光谱(PL)等先进的表征手段研究腐蚀样品的形貌、晶体结构和光学性质. 结果表明: 在高浓度的 KOH(1 mol/L)和低强度的紫外光照下, 腐蚀出高质量的腐蚀坑、微米/纳米柱和纳米线; 在低浓度 KOH(0.4 mol/L)和高强度的紫外光照下, 制备出 GaN 棱锥, 研究发现此微米/纳米锥体阵列为包裹了位错的 GaN 晶体. 在腐蚀液 KOH 浓度低至 0.1 mol/L 时, GaN 腐蚀样品表面形成大量的晶须, 聚集成束, 晶须揭露了位错; 并探讨了多形貌微米/纳米 GaN 的形成机理. 腐蚀温度和 GaN 外延层极性对腐蚀形貌也具有明显的影响.

关键词 GaN 微米/纳米结构, 无电极光助化学腐蚀法, 阴极射线发光图

PACS: 81.05.Ea, 68.65.-k, 81.65.Cf, 78.55.-m

doi: 10.1360/SSPMA2015-00183

1 引言

氮化镓基 III 族氮化物直接宽禁带半导体材料及合金体系带隙从 0.7–6.2 eV 连续可调, 拥有优异的物

理、化学特性, 是发展近红外-可见-紫外波段半导体光电器件及高频、高压、高温、大功率微电子器件的优选材料^[1–4].

GaN 作为一种重要的宽禁带半导体材料, 现已

引用格式: 张士英, 修向前, 徐庆君, 等. 无电极光助化学腐蚀法制备 GaN 微/纳米结构及其物性研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2015, 45: 087301
Zhang S Y, Xiu X Q, Xu Q J, et al. Preparation and characterization of GaN micro/nano-structures by the electrodeless photo-assisted chemical etching (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2015, 45: 087301, doi: 10.1360/SSPMA2015-00183

得到广泛的研究^[5]. 但是, 由于 GaN 材料具有极好的化学稳定性和很强的结合能, 室温下采用普通化学腐蚀方法难以奏效, 这给 GaN 材料的处理和器件制作带来了强有力的技术挑战. 目前, 大多数 GaN 器件的制备采用干法腐蚀, 如反应离子腐蚀(RIE)^[6]、低能电子增强腐蚀(LE)^[7]、化学辅助离子束腐蚀(CAIBE)^[8]和等离子体感应耦合(ICP)^[9]等. 但干法腐蚀对样品有很强的物理作用, 会造成离子轰击引起的损伤, 干法腐蚀对不同材料的选择性腐蚀比较差. 而且干法腐蚀所用的都是价格昂贵、体积庞大的设备, 操作复杂, 要用有毒气体, 显然对推广使用带来困难.

湿法化学腐蚀由于具有设备简单、操作方便和毒性小、对材料损伤低、腐蚀速率高等优点, 是干法腐蚀很好的补充. 湿法化学腐蚀可以提供低损伤的腐蚀效果, 在硅(Si)、砷化镓(GaAs)和磷化铟(InP)等器件制作中被普遍采用. 湿法腐蚀通常具有很高的选择性, 并且又是显示晶体非完整性(如位错、层错、晶界等)的有效方法, 从而在 III-V 族化合物的器件工艺和材料缺陷评价中得到广泛的应用^[10].

早期的 GaN 材料湿法腐蚀工作是用 NaOH 进行腐蚀, 形成难溶的 GaOH^[11,12]. 随后, 研究者试用了多种电解质对 GaN 进行腐蚀研究^[13-15]. Stocker 等人^[13]发现溶液一般都在加热或熔融的条件下才对 GaN 有腐蚀作用. 近年来, 光助电化学(PEC)腐蚀在 III-V 化合物半导体材料中得到了广泛的应用^[16], 此方法在室温下就可进行. 紫外光照射到 GaN 表面时, 可激发出电子-空穴对, 空穴在阳极参与 GaN 的氧化, 破坏了 GaN 的结构, 从而提高了 GaN 的腐蚀速率. 但是, 该法要求制备电极, 并与样品表面形成良好的欧姆接触^[17], 而制作欧姆接触恰恰是 GaN 器件的难题. 本论文采用紫外光与腐蚀液相结合的方法, 研究了一种湿法腐蚀可以解决上述的不足, 即采用氧化剂代替阴极, 这种方法称为无电极光助化学腐蚀法. 该方法所需的设备和操作简单, 室温下进行, 对样品制备无特殊要求, 且不对样品产生损伤; 腐蚀面积大、高效可控; 同时避免了离子损伤, 因此这是一种具有实用价值、值得推广的一种湿法腐蚀方法.

本文利用无电极光助化学腐蚀法, K₂S₂O₈作为氧化剂, 腐蚀 GaN 衬底材料, 制备 GaN 微/纳米结构. 研究腐蚀前后 GaN 外延层的形貌、晶体质量、应力状态和光学性能的变化, 并系统研究腐蚀条件对

GaN 衬底表面形貌和晶体质量的影响规律, 进而揭示不同形貌的 GaN 微/纳米结构的腐蚀机制.

2 无电极光助化学腐蚀原理

在光助化学湿法腐蚀中, 需要向 GaN 衬底材料上照射紫外光. 该紫外光的光子应能在 GaN 中激发产生电子-空穴对, 即需把电子从价带激发到导带之上, 而在价带中留下空穴, 因此光子的能量应大于 3.39 eV(对应 GaN 的禁带宽度), 如图 1 所示.

半导体湿法化学腐蚀包括半导体表面的氧化和产生的氧化物的溶解, 空穴有助于半导体表面的氧化反应, 氧化剂代替阴极的还原反应, 来消耗过剩的电子. 增加入射光照, 增加表面的空穴, 从而提高腐蚀速率, 但同时伴随着电子空穴的复合. 氧化剂的要求: 强氧化能力, 碱液中稳定, 可溶解产生的 Ga₂O₃. 因此, 本实验采用 K₂S₂O₈作为氧化剂, 在 KOH 溶液中加入 K₂S₂O₈, 利用 S₂O₈²⁻代替 Pt 电极.

光助化学湿法腐蚀原理——化学反应方程式

GaN 衬底材料在 KOH 和 K₂S₂O₈溶液中腐蚀反应示意图, 如图 2 所示.

第 1 步: 当紫外光照射 GaN 上, 产生了电子-空穴对;

第 2 步: 电子与 S₂O₈²⁻反应生成 SO₄²⁻和 SO₄^{·-};

第 3 步: SO₄^{·-}从价带捕捉一个电子, 相当于注入一个空穴;

第 4 步: 价带的空穴氧化和分解 GaN. GaO₃³⁻可

图 1 无电极光助化学腐蚀原理图

Figure 1 Schematic diagram of the electrodeless photo-assisted chemical etching.

图 2 GaN 外延层在 KOH 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中腐蚀反应示意图

Figure 2 Schematic drawing of etching reactions of GaN film in $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{KOH}$ solution.

溶解于碱溶液, 这个系统主要的优点是 SO_4^- 自由基负离子, 它是强有力的电子受主, 可以直接从价带抽取电子, 相当于注入空穴, 就不需要电极接触和反电极。

第 5 步: 同时, 电子-空穴之间也会通过缺陷复合。把样品直接浸入腐蚀液, 通过光照就可以分解 GaN。

3 实验

实验所用的样品是以(0001)晶向 Al_2O_3 为衬底生长的非有意掺杂 n 型 GaN 外延层, 背景电子浓度约为 10^{17} cm^{-3} 。首先, 我们对 GaN 外延层依次用丙酮、乙醇、超纯水对样品进行清洗以去除 GaN 薄膜表面的污染, 然后将样品放入盛有 KOH 和 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 混合液的塑料培养皿中并用氙灯辐照。因溶液放置时间久, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 容易分解掉^[18], 所以溶液应现配现用。实验装置如图 3 所示, 氙灯(HSX-UV300)作为紫外光源, 光照功率可调, 从而实现入射光强的变化。利用紫外反光镜把紫外光照射到 GaN 衬底材料上, 光照直径约 2 英寸。整个实验过程没有超声和搅拌。

将外延片划成 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 的小样品, 采用不同条件腐蚀 GaN 样品。腐蚀后取出样品, 依次采用盐酸和超纯水各清洗 10 min 以去除黏附的 KOH 晶体以及盐酸, 最后样品在氮气中干燥。采用扫描电子显微镜(SEM)、高分辨 X 射线衍射(HR-XRD)、单光阴极射线发光图(CL mapping)、拉曼光谱(Raman)和光致发光谱(PL)等手段表征腐蚀前后样品的形貌结构、晶体质量、应力状态和光学性能, 并对 GaN 腐蚀样品的各

图 3 (网络版彩图)无电极光助化学腐蚀实验装置示意图

Figure 3 (Color online) The electrodeless photo-assisted chemical etching GaN setup sketch map.

种形貌的形成机理给出合理的解释。

4 实验结果与分析

4.1 位错腐蚀形成微米/纳米柱的研究

Ga 极性与 N 极性 GaN 材料的表面原子不同, 相比较而言, Ga 极性 GaN 材料的表面更加稳定。实验中, 我们所用 Ga 极性 GaN 衬底材料为 $10 \mu\text{m}$ 厚的 HVPE-GaN 衬底材料。先对 GaN 厚膜进行标准清洗, 然后放入盛有 1 M KOH 和 0.1 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的溶液中, 光照强度为 1.3 mW cm^{-2} 。

由图 4(a)可知, HVPE-GaN 厚膜经过 15 min 腐蚀后, 在样品表面出现较深的腐蚀坑。图 4(b)为典型凹坑形貌图, 腐蚀坑呈完美的六边形, 侧壁较陡, 具有台阶结构。由于 GaN 晶体为纤锌矿结构, 其中的位错周围存在六方对称性应力场。因此, 位错的腐蚀坑形貌为六边形, 由此可以初步判断 GaN 样品表面的腐蚀坑为缺陷腐蚀坑。但是, 这与以前用酸或熔融 NaOH 或 KOH 腐蚀 GaN 表面的腐蚀坑不同, 本实验中的腐蚀坑顶部的侧壁略倾斜, 呈台阶状, 而下面大部分区域的侧壁陡峭, 同时部分腐蚀坑相互贯穿, 形成沟壑状, 较深的腐蚀坑, 有利于同质外延的稳定进行。部分样品表面保留粗糙的生长面, 除了腐蚀坑之外, 还可观察到少量短小微米柱, 如图 4(d)所示。微米柱具有较粗的顶端, 这可能是由于微米柱的顶端质量较高, 晶格完美, 不易腐蚀, 而侧壁悬挂键较多, 易于腐蚀造成的结果。

图 5 给出了腐蚀 1 h GaN 样品的扫描电镜(SEM)形貌图。当腐蚀时间延长至 1 h, 样品的粗糙表面被除去, 腐蚀坑和沟壑加深, 并且合并, 如图 5(a)和(b)所示。腐蚀坑和凹陷沟壑都以不同的腐蚀速率向下和向侧面腐蚀, 向下的腐蚀速率明显大于向侧面的

图 4 腐蚀 15 min 的 GaN 样品表面的扫描电镜(SEM)形貌图. (a), (b)腐蚀样品的平面图; (c), (d)腐蚀样品倾斜 30°时的 SEM 图

Figure 4 SEM images of GaN film after etching 15 min. (a), (b) Plane-view SEM images; (c), (d) 30° tilt-view SEM images.

图 5 腐蚀 1 h GaN 样品的扫描电镜(SEM)形貌图. (a), (b)腐蚀样品倾斜 30°时的 SEM 图; (c), (d)腐蚀样品的平面图; (e), (f)腐蚀样品的截面图

Figure 5 SEM images of GaN film after etching 1 h. (a), (b) 30° tilt-view SEM images; (c), (d) plane-view SEM images; (e), (f) cross-sectional-view SEM image.

腐蚀速率, 从而导致微米墙或微米柱的形成, 微米柱的顶端保持不变(图 5(c)和(d)). 为了进一步研究腐蚀

结构, 对其断面进行 SEM 形貌分析(图 5(e)和(f)). 我们发现在腐蚀坑的下面存在两种结构, 紧邻腐蚀坑下面出现了倒立锥状结构, 高度大约 1.5 μm , 尖端朝下, 上部连成平面, 侧壁倾斜, 这是样品中的极性反转区腐蚀的结果. 根据腐蚀条件, 倒置锥体之间的缺陷部分被腐蚀掉, 留下了高质量的 GaN. 众所周知, 由于晶格失配, 在蓝宝石上最初生长的 GaN 晶体质量很差, 在界面附近, 位错密度很高^[19]. 通过腐蚀把这些部分去掉, 明显提高外延层的质量, 应力也会大大降低. 通过腐蚀形成的锥形结构仅在其尖端与底部接触, 大大降低了两者的接触面积, 同时留有的空隙可以释放 GaN 晶体中的残余应力. 这种结构占据了整个样品, 并且分布均匀. 同时锥形结构的顶部仍然保持了平整表面, 有利于后续 HVPE 法同质外延 GaN 单晶的稳定进行. 锥形结构下端的圆柱形结构, 连接了锥形结构的顶点和蓝宝石衬底表面, 通过这种结构能够减小 GaN 和蓝宝石衬底之间的接触面积, 有利于促进自剥离的发生.

由此可见, 无电极光助化学湿法腐蚀 HVPE-GaN 可以揭示各种缺陷: 位错、反转区、生长波纹和不均匀性, 这种方法适于研究 HVPE 厚膜中的缺陷和应力、弯曲和裂纹之间的关系.

如图 6 所示, 经过 2 h 腐蚀, 腐蚀坑和沟壑继续加深. 部分区域出现了 GaN 微米/纳米柱和纳米线, 尺寸不均匀, 这与位错分布不均匀有关(图 6(a)和(b)). 微米/纳米柱和纳米线随机分布, 柱体的侧壁比较光滑. 微米/纳米柱和纳米线位于金字塔状 GaN 的顶端, 上下粗细一致, 顶部平整, 如图 6(c)和(d)所示. 从腐蚀坑底部还能分辨出位错产生的腐蚀坑, 说明用此方法表征位错, 腐蚀时间不必严格的控制; 如果用统计腐蚀坑来确定位错密度, 即使在过腐蚀时, 此方法也可以比较准确地表征位错密度. 此外, 从断面图(图 6(e))中可以看出, 长时间的腐蚀导致蓝宝石衬底表面的成核层和上面 GaN 接触的部分区域被完全腐蚀掉, 形成空隙, 这有利于促进 GaN 晶体的自剥离发生.

就 GaN 晶体质量的表征手段而言, X 射线双晶衍射(XRD)(002)面摇摆曲线的峰值半高宽(FWHM)与螺位错密度相关, (102)面摇摆曲线峰值半高(FWHM)与刃位错密度相关. 因此, 对称面和非对称面的摇摆曲线的半高宽数值可以较为全面地反映样品的晶体质量. 为了比较腐蚀前后 GaN 样品晶体质量的变化,

图 6 腐蚀 2 h 的 GaN 样品的扫描电镜(SEM)形貌图
Figure 6 SEM images of GaN film after etching 2 h.

本文采用(Bruker Discover D8)高分辨 X 射线衍射仪对未腐蚀和腐蚀 15 min 的样品进行摇摆曲线测试, 测试结果如图 7 所示. 腐蚀前后(002)面的半高宽分别为 407 arcsec 和 367 arcsec. 同样, 腐蚀前后(102)面的半高宽分别为 450 arcsec 和 415 arcsec, 这说明腐蚀后样品的位错密度降低, 晶体质量较好. 同时, 这也说明 GaN 外延层的位错区域被优先腐蚀掉, 质量完美的晶体部分被保留.

图 8 为腐蚀 15 min 的 GaN 样品表面的扫描电镜(SEM)形貌图及同一区域对应的阴极射线发光图(CL mapping). 从图 8(a)可以看出, 经过腐蚀之后的 GaN 样品表面布满了腐蚀坑. 图 8(b)为图 8(a)区域在单光 365 nm(GaN 的带边发射)的单光阴极射线发光图. 对比两图发现, 阴极射线发光图中的黑色区域与腐蚀后样品表面的腐蚀坑相对应. 腐蚀坑区域不发光, 无腐蚀坑的区域(即晶体质量好的位置)发光较强. 由于位错通常是非辐射复合中心, 在 GaN 样品的 CL 图中这些黑斑通常对应位错^[20,21]. 此结果表明样品中的腐蚀坑是缺陷腐蚀坑, 与熔融的 KOH 腐蚀 GaN 的结果相似.

由以上实验结果, 我们可以推断在本实验的腐蚀条件下, 无电极光助化学腐蚀法腐蚀掉的是缺陷,

图 7 (网络版彩图)腐蚀前后 GaN 样品(002)和(102)晶面的摇摆曲线
Figure 7 (Color online) X-ray rocking curves of (002) and (102) reflection of the normal GaN and etched GaN.

图 8 (a) GaN 腐蚀坑的扫描电镜(SEM)形貌图; (b) 对应的单光阴极射线发光图(CL mapping)

Figure 8 (a) SEM image of the GaN etch pits; (b) corresponding CL image taken at 365 nm.

留下的是高质量的 GaN 晶体. 可见腐蚀具有高度的选择性, 更易于发生在位错区域, 其腐蚀机理示意图如图 9 所示. 本实验中, KOH 浓度较高, 光照强度较弱, 此条件下的腐蚀以化学腐蚀为主, 六角形的腐蚀坑在无电极光助化学腐蚀的初期产生于材料表面的位错处. 众所周知, 异质衬底生长的 GaN 材料通常有很高的位错密度. 不同质量的 GaN 材料, 其腐蚀速率不一样. 高质量的 GaN 单晶, 化学湿法腐蚀速率慢, 这是由于(0001)晶向 GaN 原子之间的键合力较大, 化学稳定性好而引起的; 而低质量 GaN 的表面不完整, 体内可能存有大量的孔洞和位错. 位错处原子排列无序, 导致其表面能增大. 另外, 位错处有

图 9 (网络版彩图)无电极光助化学腐蚀 GaN 制备微米/纳米柱和纳米线的机理示意图

Figure 9 (Color online) The schematic process showing fabrication the micro/nanopillars and nanowires by the electrodeless photo-assisted chemical etching.

很多悬挂键, 原子束缚弱, 晶格畸变、应变比较大, 处于非稳定的化学结构, 而且 KOH 的浓度较高, 因而位错在腐蚀初期阶段很容易与 KOH 反应. 位错优先受到腐蚀, 形成相应的腐蚀坑. 因此, 表面出现的六角形腐蚀坑恰好揭示了位错在晶体表面的位置. 随着腐蚀时间的增加, V 型坑扩大变深并且开始相互合并, 这导致了腐蚀过程不仅沿着倾斜晶面向下, 而且沿垂直晶面向侧边扩展. 最后也是最重要的一步, 考虑倾斜晶面和垂直晶面在无电极光助化学腐蚀过程中具有不同的腐蚀速率, 不同晶面间相互竞争的腐蚀速率导致了 GaN 微/纳米柱阵列的最终形成. 侧面的表面能低, 腐蚀很慢甚至停止^[22]. 同时, 倾斜晶面上氙灯光照的光通量均大于垂直晶面, 这导致沿倾斜晶面向下的腐蚀速率大于沿垂直晶面的侧向腐蚀速率. 由于晶体形貌最终取决于腐蚀慢的晶面, 腐蚀慢的晶面留下, 不同晶面间腐蚀速率的差异对 GaN 微/纳米柱和纳米线的形成非常重要. 经过各向异性和选择性的无电极湿法腐蚀, GaN 中有位错的区域被优先腐蚀, 最后留下无位错的 GaN 部分形成微/纳米柱或纳米线阵列.

为了比较不同腐蚀条件的影响, 我们分别在只有相同浓度的 KOH 和 $K_2S_2O_8$ 溶液不加紫外光照, 和只有 KOH 和紫外光照两种不同情况下, 腐蚀了同样的 GaN 衬底材料. 结果发现 GaN 样品表面均没有明显的腐蚀现象, 这说明紫外光照和 $K_2S_2O_8$ 溶液在光助化学湿法腐蚀 GaN 的过程中至关重要.

应变状态的变化对 GaN 材料的质量有着重要的影响^[23], 拉曼(Raman)散射光谱中的 $E_2(\text{high})$ 模式峰通常作为判断纤锌矿晶体材料应力的特征峰, 它的频移与应力密切相关, 向高频偏移表明材料受到压应变, 而向低频偏移表明材料受到张应变^[24]. 因此, 可以利用拉曼(Raman)散射光谱表征腐蚀前后 GaN 样品应变状态的变化.

由于 GaN 外延层是六角纤锌矿结构, 满足 C_{6v} 对称, 总共存在 6 种拉曼激活模: 两个 E_2 (高频和低频支), $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$, $A_1(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{LO})$. 但是在入射光平行于 c 轴的背散射下, 根据拉曼散射的选择定则, 只允许 $A_1(\text{LO})$ 模和 E_2 模的出现^[25]. 对于无应变的 GaN 材料, $E_2(\text{high})$ 模式峰位于 567.5 cm^{-1} ^[26]. 由图 10 可知, 腐蚀前 GaN 的 $E_2(\text{high})$ 模式峰位相对于无应变的 GaN 体材料蓝移了 3.7 cm^{-1} , 这表明 GaN 材料存在压应力. 腐蚀后 GaN 材料的 $E_2(\text{high})$ 模式峰位相

对于无应变的 GaN 体材料仅仅蓝移了 0.4 cm^{-1} , 压应力很小, 表明经腐蚀的 GaN 应力得到了很大的释放. 这种无位错、应力很小的样品可以用作后续高质量 GaN 再外延的模板.

图 11 给出了腐蚀前后 GaN 样品的室温光致发光 (PL) 谱. 其中, 波长 325 nm 的 He-Cd 激光作为激发光源. 从图中可以看出, PL 谱包含一个强发光峰和弱黄光带, 强发光峰对应于六方 GaN 的近带边发射^[27]. 腐蚀后样品的发光强度明显高于未腐蚀样品的发光强度, 这表明腐蚀后的样品具有更好的发光特性. 这归因于缺陷部分被优先腐蚀掉, 缺陷的密度降低, 由缺陷引起的非辐射复合减少, 从而提高发光效率. 此外, 粗糙的表面会改变光子的传播方向, 增加光子出射的几率, 从而使更多的光子逃逸到空气中, 大大提高了出光效率.

文献[28,29]报道认为, 位错虽然是非辐射复合中心, 但仅对带边辐射发光有非辐射复合作用, 对黄带发光没有非辐射复合作用, 反而增强黄带发光. 从黄光峰的放大图(图 11 中的插图)可以看出, 腐蚀后样品的黄光峰强度降低. 在 GaN 的室温光致发光谱中, 黄光带(“YL”)发射普遍出现在各种工艺和衬底上外延的非故意掺杂 GaN 和 n 型掺杂 GaN 中^[30-32]. 虽然对其来源的认识至今仍还在讨论中^[32-39], 但普遍认为晶体缺陷结构(替位氧 N_O 、镓空位 V_Ga , 及其络合物)是造成“YL”发射的主要原因. 因此, “YL”发光谱包含着与之相关的晶体缺陷信息.

在室温光致发光实验中, 采用 325 nm 紫外激发

图 10 (网络版彩图)腐蚀前后 GaN 样品的拉曼(Raman)散射光谱

Figure 10 (Color online) Raman spectra of the normal GaN and GaN micro/nanopillars and nanowires.

图 11 (网络版彩图)腐蚀前后 GaN 样品的室温光致发光 (PL) 谱

Figure 11 (Color online) The room temperature PL spectra of the normal GaN and the etched GaN film.

光源能深入外延层近 $1 \mu\text{m}$ 的深度, 激发相关缺陷发光. 因而, 用室温 PL 技术获得的“YL”强度能够表征 GaN 材料近 $1 \mu\text{m}$ 深度的结晶缺陷信息, 即腐蚀区的信息. “YL”光谱主要是由很多能级水平接近的相关高能缺陷态(浅施主 V_N)向低能态(深受主 V_Ga 及其与杂质的络合物)的跃迁组成. 因此, 腐蚀样品黄光带降低说明样品的缺陷密度低, 这与 X 射线衍射(XRD)和单光阴极射线发光(CL)结果相一致.

4.2 晶体腐蚀形成锥体阵列的研究

在无电极光助化学腐蚀中, KOH 浓度是影响 GaN 腐蚀结果的重要因素. KOH 浓度不仅影响腐蚀速率, 同时还会影响腐蚀后样品的形貌. Youtsey 等人^[40]指出在没有磁力搅拌的条件下, KOH 的浓度在 0.01–0.04 M 的范围内时, 腐蚀后可在 GaN 样品表面形成晶须, 这些晶须的形成被认为与位错有关; Youtsey 等人还认为在 GaN 的光助电化学腐蚀过程中位错中止了腐蚀. 为了研究这些残留物的来源, 本文对 GaN 样品在不同实验条件下进行腐蚀, 通过比较腐蚀后样品的形貌, 从而寻找位错中止腐蚀的直接证据.

图 12(a)–(c)为 HVPE-GaN 样品室温下经过 1 h 腐蚀后 GaN 样品的 SEM 图, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 0.1 M, KOH 的浓度降低为 0.4 M, 光强增大为 50 mW cm^{-2} . 经过腐蚀之后的 GaN 表面被独立的或者相连的微/纳米锥所覆盖, 锥体密度为 $\sim 2 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$. 图 12(d)为图 12(c)区域在单光 365 nm (GaN 的带边发射) 的 CL 图. CL 图中出现很多黑色圆斑, 通常认为位错是非辐射复

图 12 (a), (b) 腐蚀 HVPE-GaN 样品倾斜 30° 时的 SEM 图; (c) GaN 锥体阵列表面形貌 SEM 图; (d) 图(c)所对应的单光 CL 图

Figure 12 (a), (b) 30° tilt-view SEM images of the etched HVPE-GaN; (c) plane-view SEM images of the pyramids; (d) corresponding CL image of (c) taken at 365 nm.

合中心, 在 GaN 带边发射的 CL 图中这些黑点对应位错^[41,42]. 黑斑显示出该区域具有有效的非辐射复合, 这些黑色圆斑恰好与锥体相对应. 因此, 我们认为在本实验腐蚀条件下, 锥体为中间包裹了位错的 GaN, 位错之间的晶体部分被腐蚀掉.

为了进一步研究 KOH 浓度对 GaN 腐蚀形貌的影响, 本文对 MOCVD-GaN 外延层进行了同样的腐蚀, 如图 13 所示. 可见, 腐蚀样品的形貌与 HVPE-GaN 样品相似, 呈锥体结构, 但尺寸相对较小(图 13(a)和(b)), 锥体密度为 $\sim 3.6 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 这是由于 MOCVD-GaN 外延层的位错密度高于 HVPE-GaN 外延层位错密度所致. 通过比较图 13(c)和(d)发现, CL 图中的黑色圆斑恰好对应图 13(c)中的锥体. 因此, 我们认为这些 GaN 锥体中间包裹了位错. 由图 13(e)和(f)可见, 锥体底部之间出现了晶须, 这是由于底部的 KOH 耗尽, KOH 浓度降低而形成晶须. 总之, 利用 HVPE 和 MOCVD 法两种制备的 GaN 外延层在相同的腐蚀条件下, 均形成了包含位错的锥体.

基于以上实验结果, 我们可以得到无电极光助化学腐蚀法制备 GaN 锥体阵列形成的机理, 如图 14 所示. 与位错腐蚀的条件不同, 本实验中, 所用的光照强度大, KOH 浓度低. 因此, 本条件下的腐蚀以光助腐蚀为主, 主要受光生载流子的影响. 在无电极光助化学腐蚀过程中, 紫外光照产生电子-空穴对, 空

图 13 (a), (b) 腐蚀 MOCVD-GaN 样品 SEM 图; (c) GaN 锥体阵列表面形貌 SEM 图; (d) 图(c)所对应的单光 CL 图; (e), (f) GaN 纳米锥阵列截面形貌 SEM 图

Figure 13 (a), (b) SEM images of the etched MOCVD-GaN; (c) plane-view SEM images of the pyramids; (d) corresponding CL image of (c) taken at 365 nm; (e), (f) cross-sectional-view SEM image.

穴可以把 GaN 表面原子转化为氧化物并溶解于溶液中^[43,44], 腐蚀速率主要由样品表面处的空穴浓度来决定. 在 n-GaN 中, 少数载流子为空穴, 其浓度主要依赖于位错在 GaN 表面的分布. 位错具有电活性, 位错处有悬挂键或者吸附的杂质, 这些都可作为复合中心, 少数载流子很容易被位错捕获而复合掉, 导致位错处的空穴密度降低, 因而位错处的腐蚀速率减小. 而位错之间的晶体部分空穴密度相对较高, 腐蚀速率相对较大, 晶体部分被优先腐蚀掉. 这样, 短时间腐蚀形成的突起颗粒是位错的露头, 进一步腐蚀导致位错之间的区域继续加深, 从而形成锥体. 最后, 位错间的晶体完全腐蚀掉, 形成独立的锥体阵列. 由于生长过程中部分位错没有攀升到表面, 所以 GaN 内部的位错密度比表面的位错密度大, 随着腐蚀时间的延长, GaN 内部的位错会越来越多得显示出来.

光照方向对 GaN 锥体阵列的形貌有明显的影响, 图 15 为氙灯光照方向与 GaN 表面成 90°和 45°时腐

图 14 无电极光助化学腐蚀法制备 GaN 锥体阵列的机理示意图

Figure 14 The schematic process showing fabrication the pyramid arrays by the electrodeless photo-assisted chemical etching.

图 15 氙灯光照方向与 GaN 表面成 90° (a), 45° (b) 时腐蚀的锥体阵列倾斜 30° 的 SEM 图

Figure 15 30° tilt-view SEM images of the pyramid arrays fabricated with a UV incident angle 90° (a), 45° (b).

蚀 4 h 的微/纳米锥体阵列倾斜 30° 的 SEM 图. 当光照垂直于表面时, 锥体的各方向侧面得到的光通量相同, 而当光照方向与样品表面倾斜时, 锥体不同侧面得到的光通量不同. 当光照方向倾斜 45° 照射样品表

面时, 锥体光照一侧的晶面得到的光通量较多, 而锥体背光一侧倾斜晶面得到的光通量较少. 光生电子-空穴对的产生数目依赖于光通量, 到达锥体光照一侧的光子数目较多, 激发出较多的电子-空穴对, 化学反应加速进行, 腐蚀速率较大, 而背光一侧相反. 因此锥体光照一侧腐蚀速率比背光一侧快, 导致锥体侧面不再对称, 而是沿着光照方向倾斜. 上述现象说明我们可以通过调控光照方向与样品表面的夹角来调控 GaN 微/纳米锥的方向.

4.3 晶体腐蚀形成晶须的研究

KOH 浓度明显影响 GaN 腐蚀样品表面的残留物, 需进一步研究 OH^- 在腐蚀过程中的作用. 将 KOH 的浓度继续降低至 0.1 M, 其他条件不变, 腐蚀时间为 30 min, 分别对 HVPE 和 MOCVD 法制备的 GaN 衬底材料进行同样的腐蚀, 实验结果如图 16 所示. 从图中可以看出, 样品表面均被须状物覆盖, 晶须直径大约为 200 nm, 长度约为几个微米, 聚集成束, 类似的腐蚀结构在 MOCVD, HVPE 和 MBE 方法制备的 GaN 材料中都出现过. 目前, 已经有不少研究小组报道了腐蚀后晶须显露出位错特性^[45-59], 位错处存在悬挂键和杂质, 作为非辐射复合中心导致位错处的空穴浓度降低, 腐蚀减慢, 从而形成晶须. 也可以认为, 位错处势能低, 导致光生空穴从位错处被推出, 被限制在位错周围区域, 促进该区域的 GaN 分解, 从而留下位错.

由此可见, 在低浓度 KOH 溶液腐蚀的条件下, n 型 GaN 晶体中的位错有中止腐蚀的作用. 从腐蚀反应的化学方程式可以看出, GaN 晶体的腐蚀需要空穴的参与. 因此, 腐蚀中位错的保留还可能与位错附近的空穴耗尽有关^[40]. 溶液中的 OH^- 浓度对位错中止腐蚀有较大的影响, OH^- 浓度较低时, 腐蚀后显露出较多的位错, 这说明低浓度时位错中止腐蚀的机理不仅有空穴耗尽的因素, 可能还混杂着 OH^- 耗尽的因素. 并且由上述实验结果可知(对比图 16 与图 12 和 13), 在相同的光照强度下 (50 mW cm^{-2}), KOH 溶液浓度很低时 (0.1 M), 有利于形成晶须, 在较高浓度 KOH (0.4 M) 腐蚀液中, 容易形成锥体, 侧向腐蚀的提高阻止了晶须的形成^[60,61]. 我们认为较高浓度 KOH 更多地表现出晶面腐蚀, 锥体周围不同晶面腐蚀速率的增加阻止了晶须形成. 而在低浓度溶液中, 主要是扩散控制的腐蚀, 与晶向无关, 这种条件下会

图 16 GaN 晶须倾斜 30°时的扫描电镜(SEM)形貌图. (a), (b) HVPE-GaN; (c), (d) MOCVD-GaN; (e) 无电极光助化学腐蚀 GaN 中单个位错上形成晶须模型图

Figure 16 30° tilt-view SEM images of the GaN whiskers. (a), (b) HVPE-GaN; (c), (d) MOCVD-GaN; (e) schematic drawing of dislocation-related whiskers etched by the electrodeless photo-assisted chemical etching.

形成晶须. 去除高质量的 GaN 材料后, 留下的晶须代表位错. 晶须揭露了位错, 须状物的直径表明了此处的空穴数量比溶解 GaN 所需的阈值空穴(h_{th}^+)小^[62], 单个位错上形成晶须模型如图 16(e)所示. 另外, 晶须的直径还与位错的类型(刃位错、螺位错或混合位错)和位错处的施主浓度也有关, 随着位错处施主浓度增加, 晶须直径增加. 晶须长度达几个微米, 聚集成束, 可能与位错随外延层的生长而合并有关.

4.4 温度对腐蚀 GaN 外延层的影响

不同温度下, MOCVD-GaN 外延层腐蚀表面的形貌如图 17 所示, 腐蚀液为 1 M KOH 和 0.1 M $K_2S_2O_8$, 腐蚀时间 1 h. 实验中, 先采用光刻和沉积金属的方

图 17 不同温度下, 高浓度 KOH(1M)溶液腐蚀 MOCVD-GaN 外延层的倾斜 30°扫描电镜(SEM)形貌图. (a), (b) 25°C; (c), (d) 35°C

Figure 17 30° tilt-view SEM images of the MOCVD-GaN etched under the different temperature in the high KOH concentrations (1M). (a), (b) 25°C; (c), (d) 35°C.

法在其表面制备出六角形图案作为掩膜, 分别浸入 25°C 和 35°C 的腐蚀液中. 由图 17(a)和(b)可知, 25°C 下腐蚀的 GaN 样品出现了大量的腐蚀坑, 与同条件的 HVPE-GaN 腐蚀样品类似(见图 4). 不同之处在于 MOCVD-GaN 样品表面的腐蚀坑之间的区域表面粗糙不平, 没有微米柱的出现. HVPE-GaN 在外延层的生长过程中, 随着厚度的增加, 高密度的位错相互作用, 许多位错终止于 GaN 体内, 导致位错密度逐渐降低, 晶粒的单向有序排列越来越整齐, 外延片的质量越来越高^[63]. 在适当的腐蚀条件下, 腐蚀掉的是缺陷, 留下了高质量的微/纳米柱. 而 MOCVD-GaN 样品很薄, 由于 GaN 与蓝宝石之间大的晶格失配, 在生长的初期存在大量位错, 质量较差, 因此难以腐蚀出高质量的微/纳米柱.

而在 35°C 的溶液中腐蚀 1 h 后的形貌如图 17(c)和(d)所示, 样品表面只剩下掩膜下 GaN, 其他区域全部腐蚀掉, 露出蓝宝石衬底. 其原因在于温度升高, 溶液的腐蚀能力大大加强, 失去了腐蚀的选择性, 腐蚀加速, 导致样品被完全腐蚀掉.

为了进一步研究腐蚀温度的影响, 对不同温度下低浓度 KOH(0.1 M)溶液腐蚀 GaN 外延层进行研究. 如图 18 所示, 在 25°C 的温度下, GaN 腐蚀样品的表面留下了很多晶须, Youtsey 等人^[40]认为这些残留物是位错, 并提出了位错中止腐蚀的理论解释. 而在 35°C 的温度下, 腐蚀后的 GaN 样品表面只剩下极少

图 18 不同温度下, 低浓度 KOH(0.1 M)溶液腐蚀 MOCVD-GaN 外延层的扫描电镜(SEM)形貌图. (a), (b) 25°C; (c), (d) 35°C

Figure 18 30° tilt-view SEM images of the MOCVD-GaN etched under the different temperature in the low KOH concentrations (0.1 M). (a), (b) 25°C; (c), (d) 35°C.

量的须状物附着在花瓣状的颗粒上, 这层花瓣状的颗粒应该是最初的成核层. 由此可见, 温度升高, 其溶液的腐蚀能力加强, 晶体的选择性变差, 室温更有利于选择性的腐蚀.

4.5 GaN 外延层极性对腐蚀形貌的影响

激光剥离后得到的 N 极性 GaN 与 Ga 极性 GaN 的腐蚀情况是完全不同的, 如图 19 所示, 腐蚀液为 1 M KOH 和 0.1 M $K_2S_2O_8$ 的混合液, 光照强度为 1.3 mW cm^{-2} . 图 19(a)和(b)为 Ga 极 GaN 外延层在无电极光助化学初始腐蚀阶段形成的 V 型坑, 与穿透位错有关^[49,64], 在实验中我们也通过 CL 方法来证明, 如图 8 所示.

图 19(c)和(d)为 N 极性 GaN 外延层的腐蚀形貌图, 表面被 GaN 锥体阵列覆盖, 锥体密度约为 $\sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$. 不同腐蚀时间的样品都呈六棱锥结构, 并且一直保持着尖锐的顶端, 相关内容发表在文献[65]. 由图 19(d)可见, 六棱锥的六个面和锥体基底之间的平面都非常光滑, 其直径约为 1 μm . 锥体的顶部很尖, 应用于场发射器件有利于降低场发射器件的功耗, 这是因为顶端场发射的提高与顶端的半径呈反比^[66]. 测量得斜边与底面的夹角约为 $57.8^\circ\text{--}58.9^\circ$, 理论计算的 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面的斜边与底面的夹角为 58.4° , 由此可以确定六棱锥的六个面为 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面, 如图 19(d)插图所示. $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面由于拥有更少的悬挂键, 其能量更

图 19 相同腐蚀条件下不同极性 GaN 外延层的腐蚀形貌图. (a), (b) Ga 极; (c), (d) N 极

Figure 19 SEM images of the different polarity of GaN surface etched under the same experimental conditions. (a), (b) Ga polarity; (c), (d) N polarity.

稳定. 因此, 在 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面上的湿法腐蚀很困难尤其 Ga 悬挂键为截止面时, 腐蚀会停止, 结果就形成了由 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面构成的六棱锥结构. 如果在 $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ 面上沉积一层 InGaN 有源层, 可以降低或消除极化场对绿光和黄光的负面影响. 六棱锥结构可以将那些满足全反射定律的光改变方向, 继而在另一表面或反射回原表面时不被全反射而透过界面, 或通过光子的多次反射和反射后的方向不断改变, 使出光效率大大提高. 同时, 锥体外部的光通过多次反射, 被激发层和电极所吸收, 从而提高光的吸收效率. 因此, 具有密集六棱锥结构的 GaN 是制备 LED 和太阳能电池的理想材料.

5 结论

采用无电极光助化学腐蚀法, $K_2S_2O_8$ 作为氧化剂, 腐蚀 GaN 外延层, 制备 GaN 微米/纳米结构. 并系统研究了腐蚀液浓度、光照强度、腐蚀温度和 GaN 外延层极性对 GaN 外延层腐蚀的影响, 得到了利用无电极光助化学湿法腐蚀方法制备 GaN 微/纳米结构的腐蚀条件. 在高浓度的 KOH(1M)和低强度的紫外光照 (1.3 mW cm^{-2})下, 腐蚀出高质量的腐蚀坑、微/纳米柱和纳米线. 通过腐蚀过程中样品扫描电镜(SEM)形貌的演化、高分辨 X 射线衍射(HRXRD)和单光阴极射

线发光图(CL mapping)研究证实了腐蚀掉的是位错, 留下高质量 GaN. 此条件下的腐蚀以化学腐蚀为主, 位错处原子排列无序, 处于非稳定的化学结构, KOH 容易优先与缺陷反应. 在低浓度 KOH(0.4M)和高强度的紫外光照(50 mW cm^{-2})下, 对 GaN 衬底材料进行湿法腐蚀, 成功制备了 GaN 棱锥. 通过单光阴极射线发光图(CL mapping)研究发现此微/纳米锥体阵列为包裹了位错的 GaN 晶体. 根据锥体阵列的实际

结构, 研究分析了此条件下的腐蚀机理, 以光助腐蚀为主, 主要受光生载流子的影响. 在腐蚀液 KOH 浓度低至 0.1 M 时, GaN 腐蚀样品表面形成大量的晶须, 聚集成束, 晶须揭露了位错. 温度升高, 其溶液的腐蚀能力加强, 晶体的选择性变差, 室温更有利于选择性的腐蚀. 另外, N 极性 GaN 与 Ga 极性 GaN 的腐蚀情况完全不同, Ga 极 GaN 表面出现了大量的六角腐蚀坑, 而 N 极 GaN 表面出现六角锥阵列.

参考文献

- 1 Polyakov A Y, Markov A V, Mezheny M V, et al. Nonpolar GaN grown on Si by hydride vapor phase epitaxy using anodized Al nanomask. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 022114
- 2 Sun X L, Yang H, Wang Y T, et al. Annealing behavior of hexagonal phase content in cubic GaN thin films grown on GaAs (001) by MOCVD. *Sci China-Math*, 1999, 42: 763–768
- 3 赵传阵, 修向前, 张荣, 等. 立式氯化物气相外延反应器生长 GaN 模拟研究. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 82–85
- 4 Wang Q, Sun Q, Puru J, et al. Mg-doped GaN nanostructures: Energetics, magnetism, and H_2 adsorption. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 013108
- 5 Yang H, Zheng L X, Li J B, et al. Cubic-phase GaN light-emitting diodes. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2498–2500
- 6 Adesida I, Mahajan A, Kuznia J N, et al. Reactive ion etching of gallium nitride in silicon tetrachloride plasmas. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2777–2779
- 7 Gillis H P, Choutov D A, Martin K P. The dry etching of group III nitride wide-bandgap semiconductors. *J Mater*, 1996, 48: 50–55
- 8 Ping A T, Adesida I, Khan M A. Study of chemically assisted ion-beam etching of GaN using HCl-GaS . *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 1250–1252
- 9 Shul R J, McClellan G B, Schurman M, et al. Inductively coupled plasma etching of GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 1119–1121
- 10 Zhang L B, Coffey J L, Rho Y G, et al. Fabrication of a porous silicon diode possessing distinct red and orange electroluminescent regions. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: L42–L44
- 11 Chu T L. Gallium nitride films. *J Electrochem Soc*, 1971, 118: 1200–1203
- 12 Pankove J I. Electrolytic etching of GaN. *J Electrochem Soc*, 1972, 119: 1118–1119
- 13 Stocker D A, Schubert E F, Boutros K S, et al. Fabrication of smooth GaN-based laser facets. *MRS Proc*, 1998, 537: G7.5
- 14 Vartuli C B, Pearton S I, Abernathy C R, et al. Wet chemical etching survey of III-nitrides. *Sol State Electro*, 1997, 41: 1947–1951
- 15 Mileham J R, Pearton S J, Abernathy C R, et al. Patterning of AlN, InN, and GaN in KOH-based solutions. *J Vac Sci Technol A*, 1996, 14: 836–839
- 16 Khare R, Hu E L, Brown J J, et al. Micromachining in III-V semiconductors using wet photoelectrochemical etching. *J Vac Sci Technol B*, 1993, 11: 2497–2501
- 17 Youtsey C, Adesida I, Bulman G. Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2151–2153
- 18 Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate. 1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium. *J Am Chem Soc*, 1951, 73: 3055–3059
- 19 Ning X J, Chien F R, Pirouz P, et al. Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations. *J Mater Res*, 1996, 11: 580–592
- 20 Sugahara T, Sato H, Hao M S, et al. Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN. *J Appl Phys*, 37: L398–L400
- 21 Albrecht M, Weyher J L, Lucznik B, et al. Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN: Studied by cathodoluminescence and defect selective etching. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 231909
- 22 Ng H M, Weimann N G, Chowdhury A. GaN nanotip pyramids formed by anisotropic etching. *J Appl Phys*, 2003, 94: 650–653
- 23 Hearne S, Chason E, Han J, et al. Stress evolution during metalorganic chemical vapor deposition of GaN. *Appl Phys Lett*, 1998, 74: 356–358
- 24 Demangeot F, Frandon J, Renucci M A, et al. Raman determination of phonon deformation potentials in α -GaN. *Solid State Commun*,

- 1996, 100: 207–210
- 25 Arguello C A, Rousseau D L, Porto S P S. First-order Raman effect in wurtzite-type crystals. *Phys Rev*, 1968, 181: 1351–1363
- 26 Hartono H, Soh C B, Chow S Y, et al. Reduction of threading dislocation density in GaN grown on strain relaxed nanoporous GaN template. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 171917
- 27 Goldberger J, He R R, Zhang Y F, et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. *Nature*, 2003, 422: 599–602
- 28 Jiang D S, Zhao D G, Yang H. Optical analysis of dislocation-related physical processes in GaN-based epilayers. *Phys Status Solidi (b)*, 2007, 244: 2878–2891
- 29 Liu J P, Wang Y T, Yang H, et al. Investigations on V-defects in quaternary AlInGaN epilayers. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 5449–5451
- 30 Glaser E R, Kennedy T A, Doverspike K, et al. Optically detected magnetic-resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor-deposition. *Phys Rev B*, 1995, 51: 13326–13336
- 31 Calleja E, Sanchez F J, Basak D. Yellow luminescence and related deep states in undoped GaN. *Phys Rev B*, 1997, 55: 4689–4694
- 32 Ogino T, Akoi M. Mechanism of yellow luminescence in GaN. *J Appl Phys*, 1980, 19: 2395
- 33 Neugebauer J, Chris G, Van de Walle. Gallium vacancies and the yellow luminescence in GaN. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 503–505
- 34 Lee I H, Choi I H, Lee C R, et al. Evolution of stress relaxation and yellow luminescence in GaN/sapphire by Si incorporation. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 1359–1361
- 35 Li G, Chua S J, Xu S J, et al. Nature and elimination of yellow-band luminescence and donor-acceptor emission of undoped GaN. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 2821–2823
- 36 Christiansen S, Albrecht M. Crystal defects and optical properties of GaN grown with different techniques: stacking fault related luminescence. *Mat Sci Eng*, 1997, B43: 296–302
- 37 Chen Z Z, Shen B, Qin Z X. Study of moiré fringes at the interface of GaN/ α - Al_2O_3 (0001). *Phys B*, 2002, 324: 59–62
- 38 Ponce F A, Bour D P, Gotz W. Spatial distribution of the luminescence in GaN thin films. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 57–59
- 39 Wetzel C, Fischer S, Kruger J, et al. Strongly localized excitons in gallium nitride. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2556–2558
- 40 Youtsey C, Romanto L T, Adesida I. Gallium nitride whiskers formed by selective photoenhanced wet etching of dislocations. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 797–799
- 41 Sugahara T, Sato H, Hao M S, et al. Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN. *J Appl Phys*, 1998, 37: L398–L400
- 42 Albrecht M, Weyher J L, Lucznik B, et al. Nonradiative recombination at threading dislocations in n-type GaN: Studied by cathodoluminescence and defect selective etching. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 231909
- 43 Bardwell J A, Foulds I G, Webb J B, et al. A simple wet etch for GaN. *J Electron Mater*, 1999, 28: L24–L26
- 44 van Dorp D H, Weyher J L, Kooijman M R, et al. Photoetching mechanisms of GaN in alkaline $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ solution. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D371–D376
- 45 Youtsey C, Romano L T, Molnar R J, et al. Rapid evaluation of dislocation densities in n-type GaN films using photoenhanced wet etching. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 3537–3539
- 46 Weyher J L, Macht L. Defects in wide band-gap semiconductors: selective etching and calibration by complementary methods. *Eur Phys J Appl Phys*, 2004, 27: 37–41
- 47 Macht L, Kelly J J, Weyher J L, et al. An electrochemical study of photoetching of heteroepitaxial GaN: Kinetics and morphology. *J Cryst Growth*, 2005, 273: 347–356
- 48 Weyher J L, Kamler G, Nowak G, et al. Defects in GaN single crystals and homoepitaxial structures. *J Cryst Growth*, 2005, 281: 135–142
- 49 Zhuang D, Edgar J H. Wet etching of GaN, AlN, and SiC: A review. *Mat Sci Eng*, 2005, 48: 1–46
- 50 Weyher J L. Characterization of wide-band-gap semiconductors (GaN, SiC) by defect-selective etching and complementary methods. *Superlattices Microstruct*, 2006, 40: 279–288
- 51 Lewandowska R, Weyher J L, Kelly J J, et al. The influence of free-carrier concentration on the PEC etching of GaN: A calibration with Raman spectroscopy. *J Cryst Growth*, 2007, 307: 298–301
- 52 Visconti P, Jones K M, Reshchikov M A, et al. Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3532–3534
- 53 Weyher J L, Lucznik B, Grzegory I, et al. Revealing extended defects in HVPE-grown GaN. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 2611–2615
- 54 Youtsey C, Adesida I, Romano L T, et al. Smooth n-type GaN surfaces by photoenhanced wet etching. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 560–562
- 55 Lucznik B, Pastuszka B, Weyher J L, et al. Bulk GaN crystals and wafers grown by HVPE without intentional doping. *Phys Stat Sol*, 2009, C6: S297–S300
- 56 Bohnen T, Dejong A E F, Van enckevort W J P, et al. On the nucleation, coalescence, and overgrowth of HVPE GaN on misoriented

- sapphire substrates and the origin of pinholes. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 4685–4691
- 57 Ashraf H, Kudrawiec R, Weyher J L, et al. Properties and preparation of high quality, free-standing GaN substrates and study of spontaneous separation mechanism. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 2398–2430
- 58 Williamson T L, Guo X, Zukoski A, et al. Porous GaN as a template to produce surface-enhanced Raman scattering-active surfaces. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 20186–20191
- 59 Kamińska A, Dziegielewska I, Weyher J L, et al. Highly reproducible, stable and multiply regenerated surface-enhanced Raman scattering substrate for biomedical applications. *J Mat Chem*, 2011, 21: 8662–8669
- 60 Youtsey C, Adesida I, Bulman G. Broad-area photoelectrochemical etching of GaN. *Electron Lett*, 1997, 33: 245–256
- 61 Youtsey C, Adesida I, Bulman G. Highly anisotropic photoenhanced wet etching of n-type GaN. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 2151–2153
- 62 Weyher J L, Macht L. Defects in wide band-gap semiconductors: selective etching and calibration by complementary methods. *Eur Phys J Appl Phys*, 2004, 27: 37–41
- 63 Zhang Y, Xie Z L, Wang J. Mosaic structure in epitaxial GaN film varying with thickness. *Acta Phys Sin*, 2013, 62: 056101
- 64 Liu J Q, Wang J F, Liu Y F, et al. High-resolution X-ray diffraction analysis on HVPE-grown thick GaN layers. *J Cryst Growth*, 2009, 311: 3080–3084
- 65 Zhang S Y, Xiu X Q, Hua X M, et al. GaN hexagonal pyramids formed by photo-assisted chemical etching method. *Chin Phys B*, 2014, 23: 058101
- 66 Gomer R. *Field Emission and Field Ionization*. Cambridge: Harvard University Press, 1961

Preparation and characterization of GaN micro/nano-structures by the electrodeless photo-assisted chemical etching

ZHANG ShiYing^{1,2,3}, XIU XiangQian^{1*}, XU QingJun^{1,2}, WANG HengYuan¹,
HUA XueMei¹, XIE ZiLi¹, LIU Bin¹, CHEN Peng^{1,3}, HAN Ping¹, LU Hai¹,
GU ShuLin¹, ZHANG Rong^{1*} & ZHENG YouLiao¹

¹ Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, School of Electronic Science & Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

² College of Optoelectronics Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China;

³ Institute of Optoelectronics, Nanjing University and Yangzhou, Yangzhou 225009, China

GaN micro/nano-structures of different morphology were successfully prepared by the electrodeless photo-assisted chemical etching in KOH solution, with $K_2S_2O_8$ as the oxidizing agent. The structure, crystalline quality, stress state and optical property of both normal GaN and etched GaN were provided by the combined results of scanning electron microscopy (SEM) images, cathodoluminescence mapping (CL mapping), high-resolution X-ray diffraction (HRXRD) detection, micro-Raman spectra and photoluminescence (PL), respectively. The results show that pits, micro/nanopillars and nanowires of high crystalline quality are formed in the high KOH concentrations (1 mol/L) and the low light intensity; GaN pyramid arrays have been fabricated in 0.4 mol/L KOH solution with high UV light intensity, and CL mapping indicates that these pyramids are composed of crystalline GaN surrounding a dislocation; Whiskers can also be obtained in 0.1 mol/L KOH with high UV light intensity after etching. The whiskers are believed to be directly correlated with line-type defects of edge and mixed character. The formation mechanism and the feature of GaN different morphology were rationally explained. And the etching temperature and the polarity of GaN surface have an evident influence on the surface morphology of GaN.

GaN micro/nano-structures, electrodeless photo-assisted chemical etching, cathodoluminescence mapping

PACS: 81.05.Ea, 68.65.-k, 81.65.Cf, 78.55.-m

doi: 10.1360/SSPMA2015-00183