

成長溫度對 InN 磊晶薄膜顯微結構之影響

The Influence of Growth Temperature on the Microstructures of InN Epitaxial Films

王尉霖、陳維鈞、郭守義、賴芳儀、蕭健男、張立

Wei-Lin Wang, Wei-Chun Chen, Shou-Yi Kuo, Fang-I Lai, Chien-Nan Hsiao, Li Chang

本研究係以電漿輔助化學束磊晶法在氮化鎵 (GaN) 磊晶膜上成長氮化銦 (InN) 磊晶薄膜。透過穿透式電子顯微鏡觀察與分析在成長溫度為 450 °C、500 °C 與 550 °C 時所得之 InN 磊晶薄膜的顯微結構。在 450 °C 下所成長之 InN 薄膜，表面粗糙且薄膜並非一個完美的磊晶薄膜。InN 磊晶薄膜在 500 °C 左右時具有最快的成長速率，其薄膜最厚，缺陷密度最高，但薄膜表面相對較為平坦。成長溫度為 550 °C 所得之 InN 磊晶薄膜已開始產生空孔，表面平坦度比起 500 °C 之 InN 磊晶薄膜要來得差。在晶體缺陷部分，InN 磊晶薄膜中主要的面缺陷是位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的基面疊差，線缺陷則是布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的差排。

InN epitaxial films were grown on GaN templates by plasma assisted chemical beam epitaxy method. The growth temperatures of InN films were set as 450 °C, 500 °C, and 550 °C. The microstructures of InN films were characterized by using transmission electron microscopy (TEM). Based on the results of TEM observations, the formation of InN film with the growth temperature of 450 °C consists of slightly tilted grains. The growth rate of InN film deposited at 500 °C is the fastest among three samples. The surface morphology of InN film is also relatively flatter under 500 °C. However, InN film grown at 500 °C contains the highest defect density. With the growth temperature of 550 °C, voids appear in InN film. In InN films, the predominant planar defects are basal stacking faults (BSFs) with the displacement vectors of $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$. In addition to BSFs, dislocations with Burgers vectors of $1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ are the major line defects.

一、前言

六方晶纖鋅礦 (wurtzite) 結構的三族氮化物材料具有直接能隙的物理特性，因此其磊晶薄膜 (epitaxial film) 非常適合應用在光電元件，如發光二極體 (light emitting diode, LED)。以目前的研究

而言，三族氮化物材料中主要有三種化合物最常被研究與探討，分別為氮化銦 (InN，能隙值為 ~0.7 eV)、氮化鎵 (GaN，能隙值為 ~3.4 eV) 與氮化鋁 (AlN，能隙值為 ~6.2 eV)，三種材料涵蓋的發光波段可從遠紅外光到深紫外光⁽¹⁾。在藍綠光 LED 方面，以 GaN 為主的製備技術已相當成熟，同時也

廣泛地導入實際產品的生產。然而以紅黃光 LED 產品而言，目前實際元件所使用的磊晶薄膜則採用閃鋅礦 (zinc-blende) 結構的砷化鎵 (GaAs) 或磷化鋁銦鎵 (AlInGaP) 系列相關材料。

近年來為了整合紅綠藍三種波段的發光元件，許多研究便致力於成長製備與 GaN 同樣為 wurtzite 結構的 InN 磊晶薄膜，InN 與 GaN 結合後便可調配出發光波段涵蓋紅光到藍光的元件。然而成長 InN 磊晶薄膜則是一種挑戰，由於 InN 的裂解溫度相當低，大約在 500 °C – 600 °C，因此 InN 成長溫度便落在 500 °C 左右。以一般傳統的有機金屬化學氣相沉積法 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 成長 InN 磊晶薄膜所使用的前驅物分別為三甲基銦 (trimethylindium, TMIn) 與氨氣 (ammonia, NH₃)，然而在 500 °C 左右的低溫下，前驅物的熱裂解效率相對降低，尤其對 NH₃ 而言，500 °C 下的裂解效能遠比 TMIn 來得更差，對於成長高品質的 InN 磊晶薄膜來說相當困難⁽²⁾。有研究便以電漿輔助分子束磊晶 (plasma assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE) 系統沉積 InN 磊晶薄膜，該系統利用內部之射頻電漿 (radio frequency plasma, RF-plasma) 在較低的成長溫度下可解離活化所通入的氮氣分子，而得到 InN 磊晶膜所需要的五族元素。此一方式便可改善 MOCVD 中 InN 低成長溫度下氨氣裂解效能不足的問題⁽³⁾。

成長 InN 磊晶薄膜的另一項挑戰則是基板問題。目前以 *c* 面 GaN 為主的 LED 所使用的基板為 *c* 面藍寶石 (sapphire) 基板，也就是普遍認知的 *c* 面氧化鋁 (Al₂O₃，晶格常數 $a = 4.758 \text{ \AA}$ ， $c = 12.991 \text{ \AA}$) 基板，然而 *c* 面 InN (晶格常數 $a = 3.537 \text{ \AA}$ ， $c = 5.703 \text{ \AA}$) 與 *c* 面 sapphire 基板之間的晶格不匹配度高達 ~25%，比起 *c* 面 GaN (晶格常數 $a = 3.189 \text{ \AA}$ ， $c = 5.185 \text{ \AA}$) 與 *c* 面 sapphire 之間的 ~16% 要來得大，晶格不匹配的程度太大容易使成長在 sapphire 上的 InN 薄膜形成多晶形式⁽⁴⁾。其次，過大的晶格不匹配度會在磊晶薄膜中造成大量的缺陷。為了解決 InN 與 sapphire 之間晶格不匹配度的問題，可在成長 InN 磊晶膜之前，先在 sapphire 基板上成長一層 GaN 磊晶膜或其他材料作為緩衝層，而 InN 與 GaN 之間的晶格不匹配度只有

~11%^(5, 6)。藉此一方式雖然可以減少 InN 磊晶薄膜在成長所會遭遇的晶格不匹配度，但磊晶薄膜內部之晶體缺陷仍為成長過程中難以避免之產物，以目前 wurtzite 結構氮化物磊晶薄膜而言，最容易形成之晶體缺陷為差排 (dislocation) 與基面疊差 (basal stacking fault, BSF)。

在磊晶薄膜中差排的形成已被廣泛地探討，主要是由於兩個原因。第一個原因為薄膜與基板之間的晶格不匹配所造成，晶格不匹配會使薄膜與基板間形成錯配差排，而當磊晶膜持續成長時，這些錯配差排便會延伸進入磊晶膜內部。第二個原因來自晶體成長的過程，磊晶薄膜在一開始成長初期會有成核階段，成核島在成長接合的過程同樣是由於晶格不匹配的影響，而造成成核島排列與接合不完美與不整齊，因此接合處容易形成小角度晶界，這些小角度晶界便會成為差排成核的地方，薄膜成長時便由該晶界處延伸形成差排^(7, 8)。另外一個在晶體成長過程中差排的形成方式，將在本研究中進行討論，其差排形成方式來自於其他缺陷交互作用的結果。面缺陷方面，在 wurtzite 結構中，具有最低能量的 *I*₁ 型 BSF 則最為常見⁽⁹⁾，此種 BSF 的高解析穿透式電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) 影像顯示如圖 1 所示。InN 在沿 *c* 軸方向上，晶格排列可視為 ABABABAB，當有一層原子的排列在成長過程中形成錯位則會使排列變為 ABABCBCBC，而 ABC 的部分便是原子排列時並未排列在正確穩定的位置上，此為 BSF 所形成的位置。如圖 1 所示，BSF 是一個在磊晶晶體成長過程中沿 *c* 軸方向堆疊錯誤的結果。圖 1 中 ABC 處的箭頭便表示該晶格在排列上的錯位方向，以 C 層為分界，可明顯看出該層上下的晶格存在一個水平錯位現象，上方晶格 BCBC 相對於下方 ABAB 的晶格具有向左一個晶面間距的位移量。而此種 BSF 的整體位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 。

在不同的鍍膜系統與薄膜成長條件下，晶體缺陷會有不一樣的行為，因此可藉由了解這些缺陷行為來進一步改善磊晶薄膜之晶體品質。本研究係利用電漿輔助化學束磊晶 (plasma assisted chemical beam epitaxy, PA-CBE) 系統於 GaN 磊晶膜上成長

InN 薄膜。接著透過 TEM 的觀察與分析來了解不同成長溫度對於 InN 磊晶薄膜顯微結構與內部晶體缺陷行為的影響。

二、InN 磊晶薄膜成長方法

本實驗中作為 InN 磊晶薄膜成長所使用之基板為生長在兩吋 *c* 面 sapphire 晶圓上厚度約 5 μm 之 *c* 面 GaN 磊晶膜，其 GaN 磊晶是採用 MOCVD 生長製備。用來生長 InN 磊晶薄膜的成長系統為 PA-CBE，該系統背景壓力可抽至 1×10^{-9} Torr。InN 磊晶薄膜所需的三族來源為 TMIn。五族來源則為通入純度 6N 的氮氣，氮氣藉由系統搭載功率為 350 W 之 RF-plasma 設備來解離活化成為氮離子。在成長 InN 磊晶薄膜時，五族與三族前驅物之流量比為 $V/\text{III} = 4$ ，腔體壓力維持在 1.5×10^{-5} Torr。InN 磊晶薄膜分別在 450 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 與 550 $^{\circ}\text{C}$ 下成長，成長時間皆為 30 分鐘。

三、InN 磊晶薄膜顯微結構分析方法

不同成長溫度對於 InN 磊晶薄膜顯微結構與晶體缺陷的影響主要仰賴橫截面 TEM (cross-sectional TEM, XTEM) 的分析。TEM 試片的製備以傳統手工研磨的方式，採用 3M 的鑽石砂紙研

磨與拋光。試片拋光完畢後，利用離子減薄 (ion milling) 機將試片修薄至可供 TEM 觀察。使用 TEM 分析 InN 磊晶薄膜時，磊晶薄膜間之晶體方位關係主要根據選區繞射 (selected area diffraction, SAD) 圖形之分析結果判定。

在使用 TEM 觀察缺陷方面，則以雙電子束繞射條件法 (two beam condition) 進行分析。分析方式為根據 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 的消失準則 (invisibility criterion) 判定缺陷的種類與行為。在 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ 中， $\mathbf{g}$ 為在雙電子束繞射條件下所選定之繞射條件， $\mathbf{b}$ 為晶體缺陷之位移向量，對差排而言則為布格向量 (Burgers vector, $\mathbf{b}$)，當缺陷的位移向量滿足該準則方程式時，在 TEM 的觀察下該缺陷之對比會消失不見。對於六方晶 wurtzite 結構的三族氮化物磊晶薄膜而言，主要的差排具有布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ ， $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 與 $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$ 之完整差排。若在雙電子束繞射條件為 $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ 與 $\mathbf{g} = 2\bar{1}\bar{1}0$ 的情況下， $\mathbf{b} = \langle 0001 \rangle$ 之差排則會消失。當雙電子束繞射條件為 $\mathbf{g} = 0002$ 時， $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之差排則會全部消失。然而在 $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ 的繞射條件下，只有布格向量為 $\mathbf{b} = \pm 1/3 [11\bar{2}0]$ 的差排符合 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ ，此時該差排之對比才會消失。而當 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$ 時，缺陷之對比則會清楚看見，因此在 $\mathbf{g} = 2\bar{1}\bar{1}0$ 與 $\mathbf{g} = 0002$ 兩種繞射條件下皆可觀察到的差排則具有布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ ^(10, 11)。

對於位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSF 而言，其向量可分解成兩個分量，分別為 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 與 $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ ，位移分量 $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ 便是圖 1 中水平箭頭所指的向量。這種類型的 BSF 在 $\mathbf{g} = 0002$ 的繞射條件下會消失不見，只殘留下由分量 $1/2 \langle 0001 \rangle$ 所造成的對比，此種對比會在一個 BSF 的兩個端點處形成。倘若利用 $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ 的繞射條件觀察時，BSF 則會呈現因為 $1/3 \langle 1\bar{1}00 \rangle$ 的分量所造成的對比，這種對比型態為平行 wurtzite 結構中 *c* 面的水平條紋狀對比⁽⁹⁾。

四、InN 磊晶薄膜顯微結構

在不同溫度下成長所得之 InN 磊晶薄膜顯微結構與其內部缺陷的行為便在此透過一系列 XTEM 的觀察與分析進行呈現與討論。

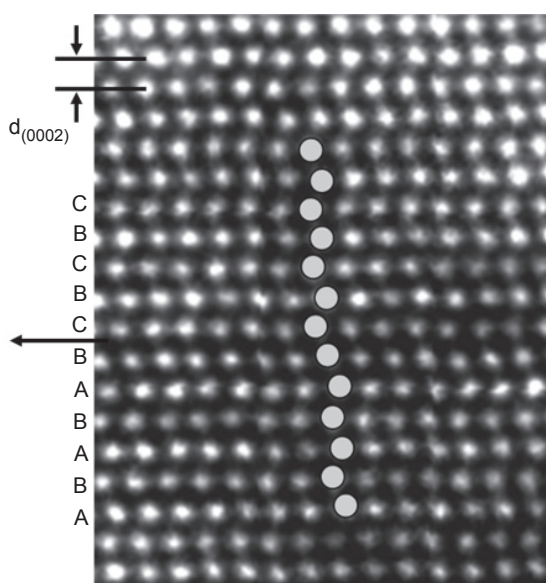


圖 1. wurtzite 中 BSF 之 HRTEM 影像。

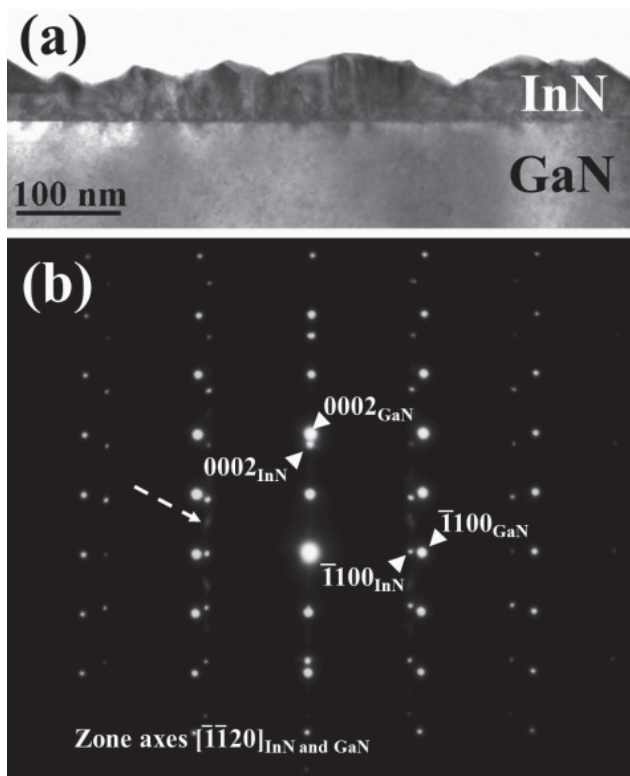


圖 2. (a) 成長溫度為 450 °C 之 InN 薄膜 BF-XTEM 影像，(b) 為圖 (a) 中 InN/GaN 界面之 SAD 圖形，區軸為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN/GaN}}$ 。

1. 450 °C 成長之 InN

圖 2(a) 為生長在 GaN 上之 InN 薄膜之明視野 XTEM (bright field XTEM, BF-XTEM) 影像，該 InN 薄膜成長溫度為 450 °C。影像中 InN 薄膜表面高低起伏粗糙，該薄膜厚度平均約 60 nm。圖 2(b) 為相對應圖 2(a) 中 InN/GaN 界面所拍攝之 SAD 圖形。分析定義圖 2(b) 之 SAD 圖形後，SAD 圖形之區軸 (zone axes) 為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN/GaN}}$ ，對應圖 2(a) 可知觀察方向為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN}}$ 。根據 SAD 結果可確定生長在 *c* 面 GaN 上之 InN 薄膜同樣呈現沿著 *c* 軸生長的型態，且 *c* 面 InN 與 *c* 面 GaN 之間的晶體方位關係為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN}} // [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$ 與 $(1\bar{1}00)_{\text{InN}} // (1\bar{1}00)_{\text{GaN}}$ 。然而在圖 2(b) 中可發現一些如虛線箭頭所指的弧狀繞射點，這些弧狀繞射點與穿透電子束的距離，經量測後發現該距離與 InN 的 (0002) 晶面的倒置晶格空間向量長度一樣，由此研判，該 InN 薄膜中顯然存在一些方位偏移 (mis-orientation) 的微小晶粒。

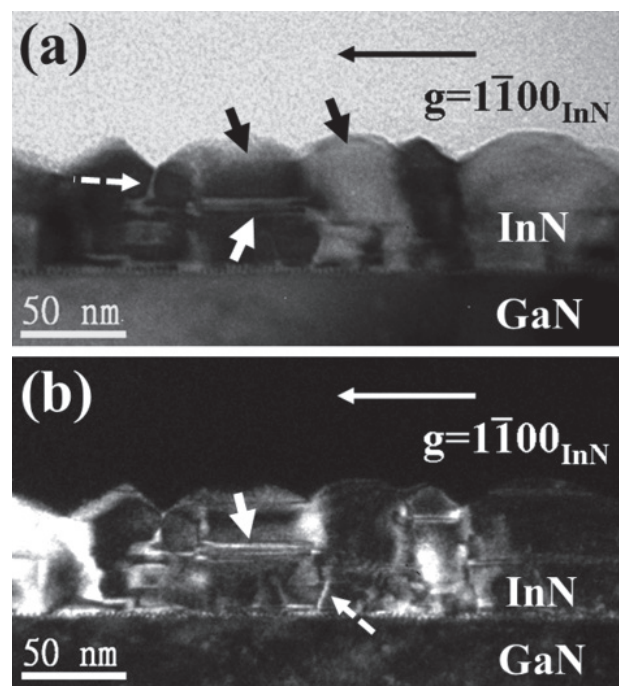


圖 3. 成長溫度為 450 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}00$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

圖 3(a) 與 (b) 分別為在雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}00$ 下所拍攝之 BF-XTEM 影像與 $g\text{-}3g$ 弱電子束暗視野 XTEM (weak beam dark field XTEM, WBDF-XTEM) 影像。圖 3(a) 中白色箭頭所指平行 InN 薄膜 *c* 面的水平線條對比便是位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSFs。除了 BSFs 外，圖 3(a) 中白色虛線箭頭所指之條狀對比則為差排。圖 4(a) 與 (b) 分別為在雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 下所拍攝之 BF-XTEM 影像與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像，圖中影像區域範圍與圖 3 相同。在圖 3 中所顯現之缺陷幾乎皆消失於圖 4。根據消失準則，比較圖 3 與圖 4 便可確定，在圖 3 中所觀察到之差排型態大多為具有布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之差排。

另外在圖 3(a) 中可看出一個特殊現象，黑色箭頭所指之處顯示出對比上的差異，此薄膜顯然不是一個品質優良的磊晶膜。以一個完美的單晶磊晶薄膜而言，薄膜影像上之對比應為均勻一致，其對比的差異顯然是該 InN 薄膜是由一些具有小角度傾斜的晶粒接合而成。由於這些具有微小角度傾斜的晶粒難以同時達到一個特定的雙電子束繞射條

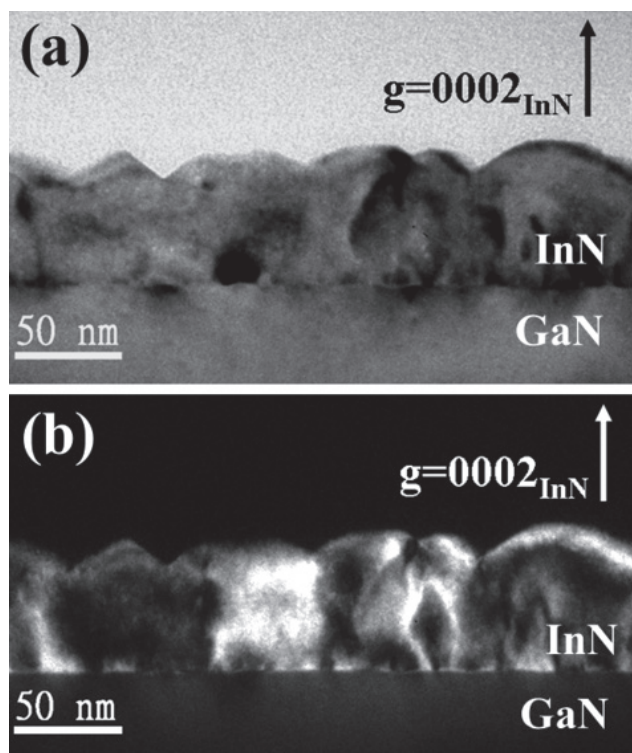


圖 4. 成長溫度為 450 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

件，因此造成各晶粒間的繞射條件會有些微的差異而造成圖 3(a) 中所看到對比。根據圖 2 與圖 3 的結果顯示，450 °C 下成長之 InN 薄膜磊晶品質與行為並非完美。

2. 500 °C 成長之 InN

在 500 °C 下生長於 GaN 上之 InN 薄膜之明視野 BF-XTEM 影像如圖 5(a) 所示。相對應於 InN 與 GaN 界面拍攝所得之 SAD 圖形，如圖 5(b) 所示，其區軸為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN/GaN}}$ 。圖 5(c) 則為將圖 5(a) 中試片旋轉 30 度後所得區軸為 $[0\bar{1}10]_{\text{InN/GaN}}$ 之 SAD 圖形。相較於 450 °C 成長之 InN，500 °C 下成長所得之 InN 磊晶薄膜表面平整度較好，且 InN 的繞射圖形中並無多餘的雜點，薄膜呈現完整明確的單晶磊晶行為，量測後其薄膜厚度約 830 nm。根據定義後之 SAD 圖形，InN 磊晶薄膜與底層 GaN 磊晶膜之間的晶體方位關係同樣為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN}} // [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$ 與 $(1\bar{1}00)_{\text{InN}} // (1\bar{1}00)_{\text{GaN}}$ 。

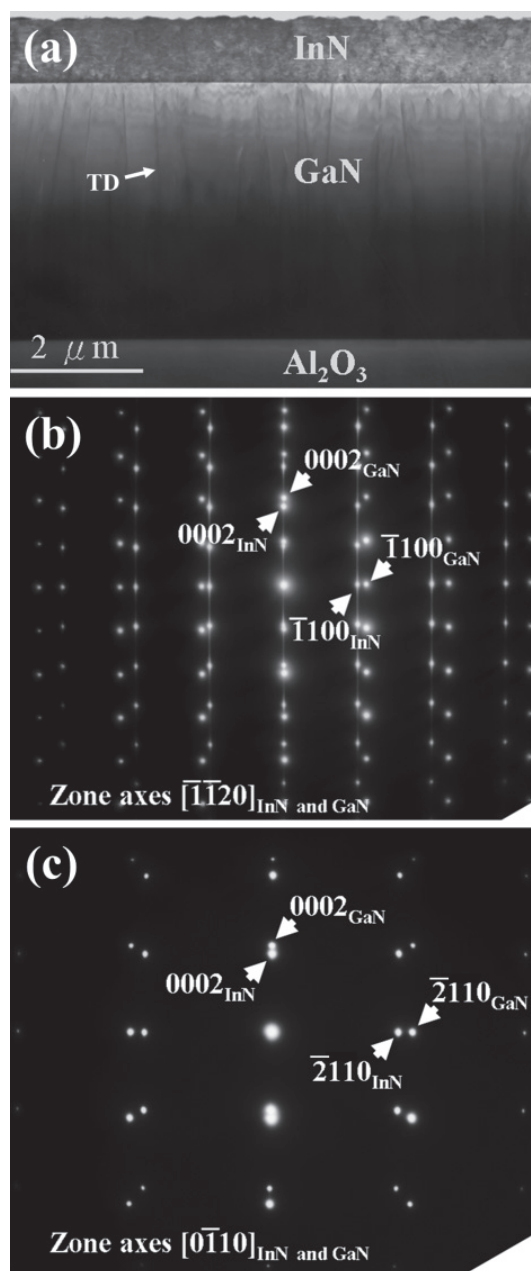


圖 5. (a) 成長溫度為 500 °C 之 InN 薄膜 BF-XTEM 影像，(b) 為圖 (a) 中 InN/GaN 界面之 SAD 圖形，區軸為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN/GaN}}$ ，(c) 為圖 (b) 傾斜試片 30 度後區軸為 $[0\bar{1}10]_{\text{InN/GaN}}$ 之 SAD 圖形。

在圖 5(a) 中，底層 GaN 磊晶膜中主要的晶體缺陷為白色箭頭所指的貫穿式差排 (threading dislocation, TD)，這些差排於 GaN 與 Al_2O_3 界面形成後便一路貫穿至 GaN 的薄膜表面^(10, 11)，最後

於 InN 與 GaN 的異質界面終止。而在 GaN 上方的 InN 磊晶薄膜中的晶體缺陷分析則顯示於圖 6 至圖 8。圖 6 至圖 8 為在兩個不同區軸附近利用不同的雙電子束繞射條件，針對 InN 磊晶薄膜同一區域所進行一系列拍攝與分析的結果。

圖 6(a) 與 (b) 為雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}00$ 所拍攝之 BF-XTEM 與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像。圖 7(a) 與 (b) 為在雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 所拍攝之 BF-XTEM 影像與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像。圖 8(a) 與 (b) 則為大角度旋轉試片至圖 5(c) 之方位取得雙電子束繞射條件為 $g = 2\bar{1}\bar{1}0$ 所拍攝之 BF-XTEM 影像與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像。相對於 450 °C 成長之 InN 薄膜，在圖 6 中可明顯看到 500 °C 下所得到的 InN 磊晶薄膜中含有密度極高的 BSFs，這些高密度的 BSFs 便是造成圖 5(b) 中

InN 繞射點沿著 $g = 0001$ 方向延伸成為亮線的主因。

透過比較圖 6 至圖 8，繞射條件為 $g = 0002$ 的圖 7 中幾乎沒有甚麼缺陷。根據消失準則，顯然主要的缺陷是位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSFs (如圖 6 所示) 與布格向量為 $b = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之差排(如圖 8 所示)。而在該 InN 磊晶薄膜中具有布格向量為 $b = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 之差排數量極少，如圖 6(a)、圖 7(a) 與圖 8(a) 中 InN/GaN 界面上方黑色方框所圈之處。由 TEM 所呈現的結果來看，比起 450 °C 所得之 InN 薄膜，500 °C 下所得到的 InN 雖具有完整明確的單晶磊晶行為，但卻含有大量的晶體缺陷。

在 500 °C 下所得到的 InN 磊晶薄膜中高密度的 BSFs 也可從 InN 與 GaN 界面處的 HR-XTEM 影像中觀察出，如圖 9 所示。圖 9(a) 為 InN/GaN

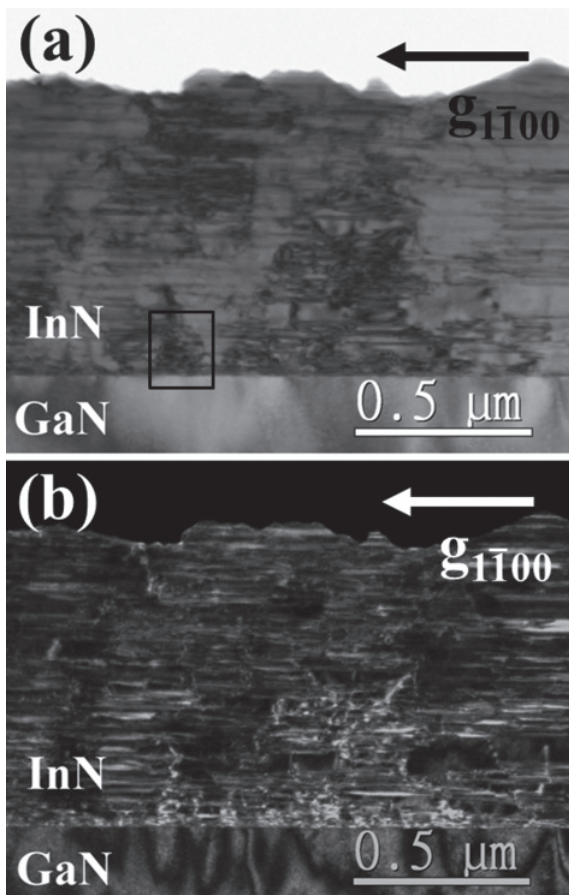


圖 6. 成長溫度為 500 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}00$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

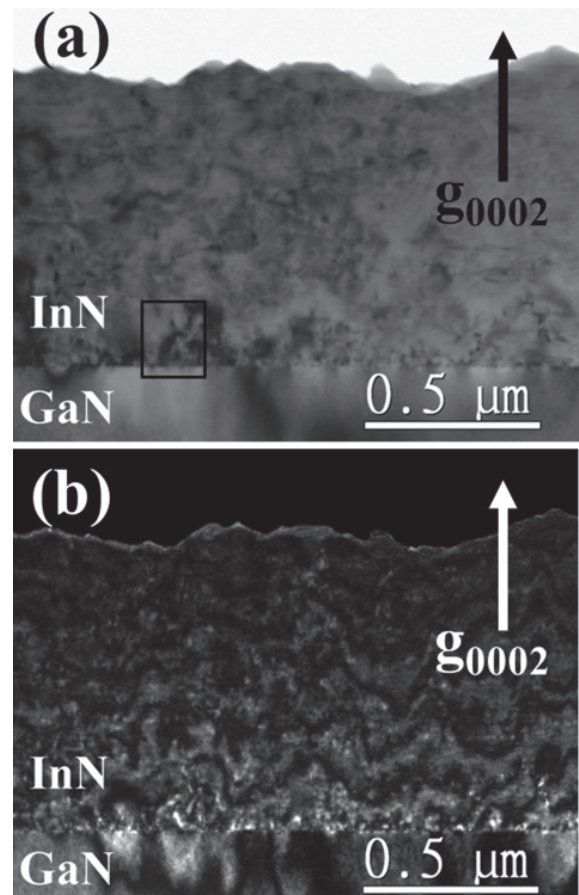


圖 7. 成長溫度為 500 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

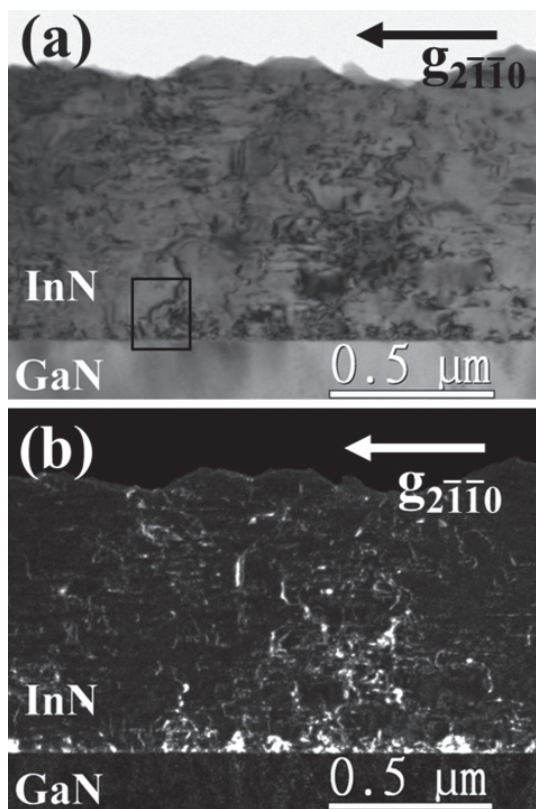


圖 8. 成長溫度為 500 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 2\bar{1}\bar{1}0$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

界面的 HR-XTEM 影像，圖 9(b) 為選用圖 9(a) 中 InN 與 GaN 的 $\pm(\bar{1}100)$ 快速傅立葉轉換 (fast Fourier transform, FFT) 訊號點所形成的反傅立葉 (inverse FFT, IFFT) 影像。圖 9(b) 中直線條紋分別代表 InN 與 GaN 的 $(\bar{1}100)$ 晶面所構成的晶格條紋，其 InN 部分的晶格條紋有明顯的扭曲現象，如黑色箭頭所指。這些晶格條紋的扭曲現象主要是由 BSFs 的 $1/3 \langle \bar{1}100 \rangle$ 水平分量所造成，由其扭曲的數量可知，500 °C 下所得到的 InN 磊晶薄膜在成長一開始便已形成大量的 BSFs。而在圖 9(b) 中 InN 與 GaN 界面處，黑色圓所圈選處內所看到的多餘半平面則為 InN 與 GaN 之間晶格不匹配下異質界面所出現的錯配差排。

3. 550 °C 成長之 InN

成長溫度為 550 °C，於 GaN 磊晶膜上所沉積的 InN 磊晶薄膜 BF-XTEM 影像顯示於圖 10(a)。

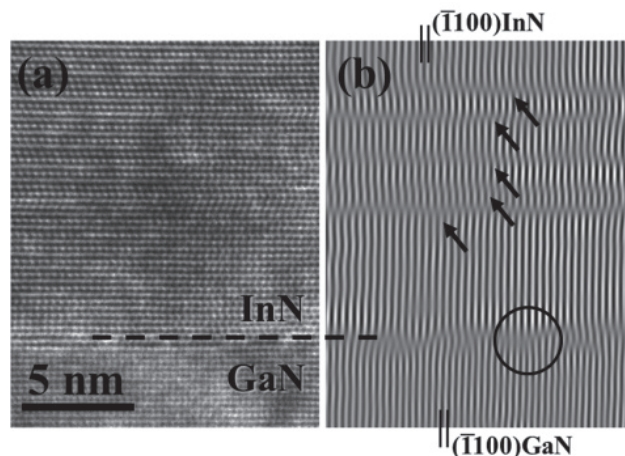


圖 9. (a) 圖 5(a) 中 InN 與 GaN 界面處的 HR-XTEM 影像，(b) 選用圖 (a) 中 InN 與 GaN 的 $\pm(\bar{1}100)$ 之 FFT 訊號點所形成的 IFFT 影像。

與 450 °C 下所得之 InN 薄膜相似，550 °C 之 InN 磊晶薄膜表面同樣呈現明顯高低起伏的形貌，薄膜平均厚度約在 470 nm。有別於 450 °C 與 500 °C 下生長得到的 InN 薄膜，550 °C 之 InN 磊晶薄膜與底層 GaN 磊晶膜間的界面處與 InN 磊晶膜內部皆可觀察到許多空孔 (void) 的存在。圖 10(b) 為相對應圖 10(a) 中 InN/GaN 界面之 SAD 圖形。其 SAD 圖形單純顯示出 InN 與 GaN 的繞射點，並無其他雜點。因此，550 °C 下所得之 c 面 InN 薄膜為完整的磊晶薄膜，且與底層 c 面 GaN 磊晶膜有明確的磊晶關係，其兩者間的磊晶晶體關係同樣為 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN}} // [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$ 與 $(\bar{1}100)_{\text{InN}} // (\bar{1}100)_{\text{GaN}}$ 。

從圖 10(a) 中可看出，底層 GaN 磊晶膜主要的晶體缺陷同樣為差排。成長於 GaN 上方的 InN 磊晶薄膜中的晶體缺陷分析則如圖 11 與圖 12 所示。圖 11 與圖 12 為在相同區域下以不同雙電子束繞射條件成像之結果。圖 11(a) 與 (b) 為雙電子束繞射條件為 $g = 1\bar{1}00$ 所拍攝之 BF-XTEM 與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像。在雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 所拍攝之 BF-XTEM 影像與 $g\text{-}3g$ WBDF-XTEM 影像則如圖 12 所示。比較兩個不同雙電子束繞射條件下拍攝所得之影像，550 °C 之 InN 磊晶薄膜主要之晶體缺陷仍為位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSFs，但其所含之 BSF 密度已比起 500 °C 之 InN 磊晶薄膜之 BSFs 要少得非常多，由圖 10(a)

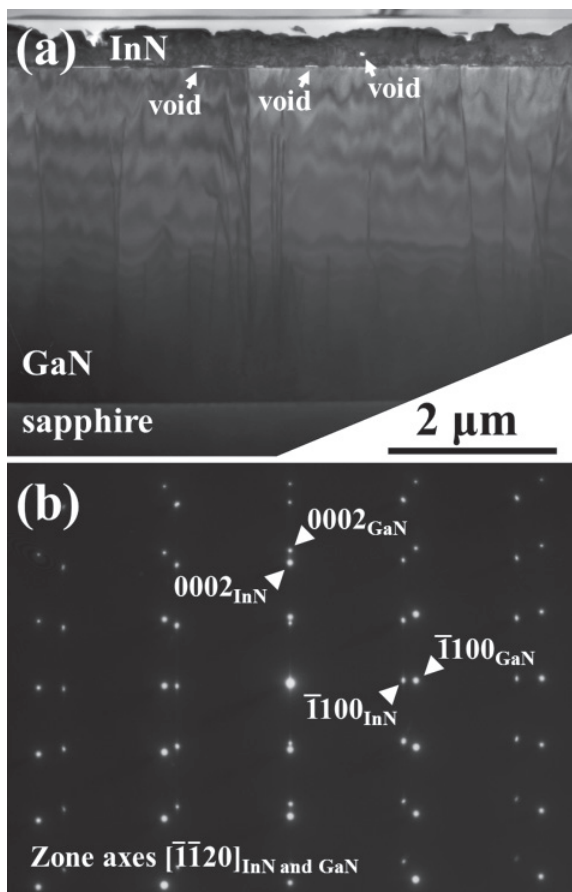


圖 10. (a) 成長溫度為 550 °C 之 InN 薄膜 BF-XTEM 影像，(b) 為圖 (a) 中 InN/GaN 界面之 SAD 圖形，區軸為 $[1\bar{1}20]_{\text{InN/GaN}}$ 。

中 InN 繞射點沿 $\mathbf{g} = 0001$ 方向延伸的亮線較為微弱也可得知。而在 $\mathbf{g} = 0002$ 條件下，仍可看到些許具有布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的差排，而這些差排主要集中在 InN/GaN 界面附近。

4. InN 磊晶薄膜內晶體缺陷之交互作用

綜觀 450 °C–550 °C 成長所得之 InN 磊晶薄膜 XTEM 分析之結果後，在晶體缺陷方面大致可獲得以下結論。在 InN 磊晶薄膜中密度最高的晶體缺陷為平面缺陷，該平面缺陷是位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSFs，如圖 3、圖 6 與圖 11 所顯示。其次則為線缺陷，其線缺陷主要是布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之差排，如圖 8 所觀察到之結果，但仍有少量長度較短具有布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的差排，如圖 7 與圖 12 所示。

由圖 9 的 HR-XTEM 已確定 BSFs 在 InN 磊晶薄膜成長初期便開始大量出現，因此在 InN 磊晶薄膜中 BSFs 為主要的晶體缺陷。而大量的 BSFs 必會互相產生交互作用，進而生成一些差排，基本上兩個 BSFs 可能產生的交互作用如下：

$$1/6 [2\bar{2}03] + 1/6 [0\bar{2}2\bar{3}] \Leftrightarrow 1/3 [1\bar{2}10] \quad (1)$$

$$1/6 [2\bar{2}03] + 1/6 [0\bar{2}2\bar{3}] \Leftrightarrow 1/3 [1\bar{2}13] \quad (2)$$

公式 (1) 所代表的為大多數的交互作用結果，兩個 BSFs 結合形成一個布格向量為 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的差排，此一結果可在圖 6 至圖 8 中明顯地觀察到，幾乎所有的差排皆消失於 $\mathbf{g} = 0002$ 的雙電子束繞射條件下。公式 (2) 的交互作用則為較少數的現象，該現象如圖 6 至圖 8 中黑色方框處所見，同樣也可在圖 11 與圖 12 中看見，而此結果所形成的差排皆較短也少量。

上述兩種交互作用的結果可用能量的觀點來說明。一般而言，磊晶薄膜在成長時偏好朝向低能量的結果進行，已知在 BSFs 中位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSF 具有最低能量，在交互作用後同樣

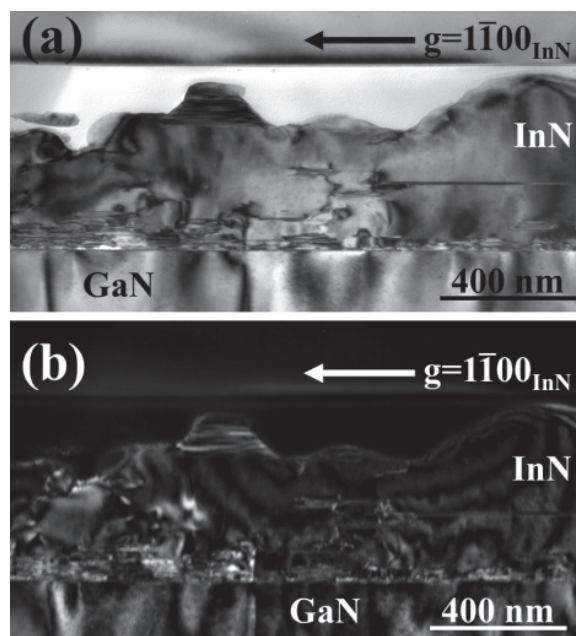


圖 11. 成長溫度為 550 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $\mathbf{g} = 1\bar{1}00$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

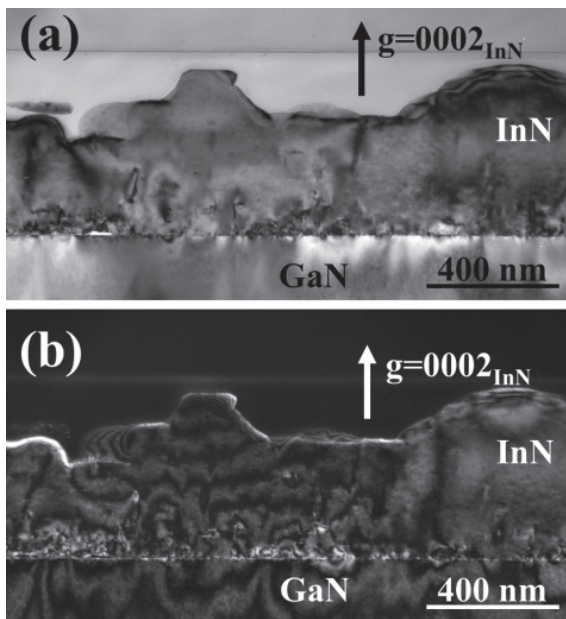


圖 12. 成長溫度為 550 °C 之 InN 薄膜，其雙電子束繞射條件為 $g = 0002$ 之 (a) BF-XTEM 影像與 (b) WBDF-XTEM 影像。

傾向產生最低能量之差排。差排的能量與其布格向量大小的平方成正比 ($E \propto |\mathbf{b}|^2$)，在 wurtzite 結構內，三種完整差排中布格向量 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的大小最小，因此 BSFs 在交互作用後幾乎都會朝產生此類低能量的差排進行。而布格向量 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$ 的大小相對較大，具有較高的能量，因此數量明顯少了許多。而公式 (1) 與公式 (2) 必然具有左右的交換性，由於 BSFs 的兩個端點就是部分差排，因此一個完整差排同樣也可以分解為兩個 BSFs。在比較圖 6 與圖 8 便可看出，圖 8 中布格向量 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$ 之差排不斷蜿蜒向上，對照圖 6 中的 BSFs，這些差排與 BSFs 基本上是不斷交錯向上，其中過程便是公式 (1) 朝向左右進行的行為。

五、溫度對於 InN 磊晶薄膜顯微結構之影響

透過 XTEM 的觀察，在 450 °C、500 °C 與 550 °C 三種溫度下成長所得之 InN 磊晶薄膜之顯微結構已分析完畢。三種 InN 磊晶薄膜明顯各自具有獨特的形貌與特徵。在厚度與表面形貌方

面，450 °C 下成長之 InN 磊晶薄膜厚度最薄，500 °C 下成長所得之厚度最厚。對 InN 而言，成長的溫度區間大約落在 450 °C–550 °C，在 450 °C 下 TMIn 裂解效能較低，因此產生成長速率較慢的結果。再加上 450 °C 的成長溫度最低，該晶體成長能量不足，導致薄膜的組成中含有一些方位不一致的小晶粒與小角度晶界，且表面粗糙，該薄膜基本上仍處於磊晶薄膜成核後的成長初期階段。而在 500 °C 左右，TMIn 裂解效能明顯提升，因此成長速率加快，薄膜厚度自然有著顯著的增加，另外其薄膜表面填平效果比起 450 °C 時來得較佳，同時其磊晶型態與行為皆比 450 °C 時來得要好。當溫度繼續提升至 550 °C，雖然同時可提升 TMIn 裂解效能，但由於該溫度同時也會開始使 InN 有明顯的裂解與脫附產生，因此薄膜開始產生空孔。換句話說，在此高溫狀態下，磊晶薄膜的成長通常是原子吸附與脫附競爭的結果，最後薄膜厚度比起 500 °C 時要薄許多，薄膜表面平整度也變得較為粗糙。

在晶體缺陷方面，500 °C 下成長所得之 InN 磊晶薄膜缺陷密度最高，且如先前已討論過的，主要之缺陷為 BSFs。有別於底層以 MOCVD 成長的 GaN 磊晶中主要的缺陷為差排，如圖 5(a) 與圖 10(a) 的 XTEM 影像中所顯示出。過去已有文獻成功使用 MBE 法製備 InN 磊晶薄膜，在 550 °C 下，沉積速率為每小時 $\sim 0.72 \mu\text{m}$ ，該薄膜中主要之晶體缺陷同樣為差排⁽⁵⁾。然而使用 PA-CBE 法所得之 InN 磊晶薄膜中卻出現大量的 BSFs。

一般晶體成長過程中，會造成原子堆疊錯誤所形成的 BSFs 主要有兩個原因，成長速率與溫度。以動力學的觀點來看，當成長速率過快，磊晶薄膜原子在堆疊過程中形成錯位，沒有足夠時間給予吸附原子進行橫向的表面擴散，使原子排列至正確穩定的位置，便會形成 BSF。以熱力學而言，磊晶成長溫度太低時，吸附原子不具備足夠的能量進行表面擴散，表面原子無法完全遷移至正確與穩定的位置，同樣也會形成 BSF。

從此結果來看，以 PA-CBE 在 500 °C、TMIn 裂解效能足夠的情況下，與 GaN 薄膜間沒有任何緩衝層，直接以每小時 $\sim 1.63 \mu\text{m}$ 的速度沉積，

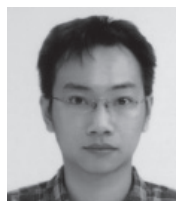
以此一方式製備 InN 磊晶薄膜的成長速率明顯過快，進而形成大量的 BSFs。而當溫度下降至 450 °C 時，由於 TMIn 裂解效能不足，造成成長速率較慢，因此 BSFs 較少，但低溫成長取而代之的是較差的磊晶型態與品質。而當成長溫度為 550 °C 的高溫時，成長速率比起 500 °C 時要來得慢，溫度也有所提高，在此條件下，原子有相對足夠的能量與時間進行表面擴散與排列至穩定位置。因此 550 °C 所得之 BSFs 密度降低，磊晶的晶體品質也有所提升。

六、結論

經由 XTEM 的觀察，在不同溫度下成長所得之 InN 磊晶薄膜顯微結構已有系統地被分析與討論。由 SAD 圖形判定得知，以 PA-CBE 法於 *c* 面 GaN 磊晶膜上成長可得到同樣為 *c* 面的 InN 磊晶薄膜。InN 與 GaN 之間的晶體方位關係在不同成長溫度下皆有相同的結果，其方位關係為 InN//GaN 與 $[\bar{1}\bar{1}20]_{\text{InN}} // [\bar{1}\bar{1}20]_{\text{GaN}}$ 與 $(1\bar{1}00)_{\text{InN}} // (1\bar{1}00)_{\text{GaN}}$ 。而在 450 °C–550 °C 的溫度區間內，成長速率先升後降，450 °C 時的成長速率最慢，由 XTEM 的結果顯示 500 °C 左右成長速率最快，當溫度升溫至 550 °C 左右時，成長速率會再下降，其結果已可由膜厚得到佐證。而在低溫 450 °C 所得到的薄膜，表面粗糙，其晶體品質最差。在 500 °C 左右，InN 與底層 GaN 間有一個明確的磊晶行為，此時 InN 磊晶薄膜卻具有最高的缺陷密度，但表面相對平坦。成長溫度為 550 °C 時，磊晶薄膜表面會再度出現明顯的高低起伏，薄膜內開始出現空孔。在晶體缺陷方面，InN 磊晶薄膜內主要的缺陷為位移向量為 $1/6 \langle 2\bar{2}03 \rangle$ 的 BSFs，其次為布格向量 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 1\bar{1}20 \rangle$ 的差排。在 InN 磊晶薄膜成長過程中，BSFs 可藉由交互作用產生差排，且差排同樣可分解為 BSFs。

參考文獻

1. I. Vurgaftman and J. R. Meyer, *J. Appl. Phys.*, **94**, 3675 (2003).
2. A. G. Bhuiyan, A. Hashimoto, and A. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **94**, 2779 (2003).
3. M. Higashiwaki and T. Matsui, *J. Crystal Growth*, **252**, 128 (2003).
4. A. Wakahara and A. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 709 (1989).
5. C. J. Lu and L. A. Bendersky, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2817 (2003).
6. S.-Y. Kuo, F.-I. Lai, W.-C. Chen, W.-T. Lin, C.-N. Hsiao, H.-I. Lin, and H.-C. Pan, *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 1188 (2011).
7. X. H. Wu, P. Fini, E. J. Tarsa, B. Heying, S. Keller, U. K. Mishra, S. P. Denbaars, and J. S. Speck, *J. Crystal Growth*, **189/190**, 231 (1998).
8. J. W. Matthews, *Epitaxial Growth*, New York: Academic Press (1975).
9. D. N. Zakharov, Z. Liliental-Weber, B. Wagner, Z. J. Reitmeier, E. A. Preble, and R. F. Davis, *Phys. Rev. B*, **71**, 235334 (2005).
10. X. H. Wu, L. M. Brown, D. Kapolnek, S. Keller, B. Keller, S. P. DenBaars, and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, **80**, 3228 (1996).
11. W.-L. Wang, J.-R. Gong, C.-L. Wang, W.-T. Liao, J.-L. He, Y.-C. Chi, and J.-B. Shi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 6888 (2006).



王尉霖先生為國立交通大學材料科學與工程博士，現任晶發光電股份有限公司磊晶工程師。

Wei-Lin Wang received his Ph.D. in materials science and engineering from National Chiao Tung University. He is currently a senior technical staff in the Epitaxy Division of Ubilux Optoelectronics Corporation.



陳維鈞先生為國立台灣師範大學工業碩士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心副研究員。

Wei-Chun Chen received his M.S. in industrial education from National Taiwan Normal University. He is currently an associate researcher at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



郭守義先生為國立交通大學光電工程博士，現任長庚大學電子工程系副教授。

Shou-Yi Kuo received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently an associate professor in the Department of Electronic Engineering at Chang Gung University.



賴芳儀小姐為國立交通大學光電工程博士，現任元智大學光電工程系助理教授。

Fang-I Lai received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. She is currently an assistant professor in the Department of Photonics Engineering at Yuan-Ze University.



蕭健男先生為國立台灣大學材料科學博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心真空系統與薄膜技術廠廠長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in material science at National Taiwan University. He is currently the chief of Vacuum Technology Shop at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.



張立先生為英國牛津大學材料科學博士，現任國立交通大學材料科學與工程系教授。

Li Chang received his Ph.D. in material science from Oxford University, UK. He is currently a professor in the Department of Materials Science and Engineering at National Chiao Tung University.