

半極性氮化銦材料成長與分析

Growth and Characterization of Semi-Polar InN Materials

陳維鈞、郭守義、賴芳儀、蕭健男

Wei-Chun Chen, Shou-Yi Kuo, Fang-I Lai, Chien-Nan Hsiao

氮化銦為一直接能隙半導體，其能隙約為 0.7 eV，適合應用於紅外光區之光電元件中，因沿 c 軸生長之極性 InN 具有較大的自發性極化效應，會降低電子電洞的複合機率，因此可利用半極性或非極性 InN，增加光電效率。半極性 InN 之研究中，以鋁酸鋇 (LaAlO₃, LAO)(112) 單晶做為基板，在不同溫度成長半極性 InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜。當半極性 InN 薄膜沉積在 510 °C 時有最佳結晶性，其 (10 $\bar{1}$ 3) 與 (0002) 半高寬分別約為 1408 與 1830 arcsec，且會有兩組 180 度對稱之晶域 (Domain)，其磊晶關係為 (10 $\bar{1}$ 3)_{InN} // (112)_{LAO} 與 [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} // [11 $\bar{1}$]_{LAO}。另外，LAO 與 InN 之間有極低晶格不匹配率 ([1 $\bar{2}$ 10]_{InN} 方向約為 -7.75%，[3032]_{InN} 方向約為 0.2%)，電性方面，半極性 InN 成長溫度於 510 °C 有最高之電子遷移率與最低載子濃度。光學特性經由 PL 光譜在 10 K 量測結果顯示，NBE 訊號範圍約為 0.72 至 0.81 eV。在 510 °C 所沉積之 InN 在所有的樣品中有最強的放射訊號與窄的半高寬值。因此，本研究主要在探討半極性 InN 生長於 (112) 鋁酸鋇 (LaAlO₃, LAO) 單晶基板上時所呈現出不同的光電與顯微結構特性。藉由其展現之光電與顯微結構之特性與行為便瞭解薄膜成長機制，有助於提升 InN-based 磊晶薄膜之品質。

InN material is a direct energy gap semiconductor which is potential for optoelectronics and electronics application. Semipolar InN(10 $\bar{1}$ 3) films were prepared on LaAlO₃(112) substrate by varying the substrate temperature. The results show that semipolar InN(10 $\bar{1}$ 3) layers can be grown at 510 °C with the (0002) FWHMs value of 1830 arcsec and (10 $\bar{1}$ 3) XRC FWHMs value of 1408 arcsec. Also, the InN film is in epitaxy with LAO substrate with orientation relationships of InN(10 $\bar{1}$ 3) // LAO(112) and [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} // [11 $\bar{1}$]_{LAO}. The lattice mismatch between InN and LAO can then be estimated to be 7.75 % along the [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} direction and 0.2 % along the [3032]_{InN} direction. Electronic properties showed that the InN film grown at 510 °C exhibits the highest electron mobility of 494 cm²/V-s and lowest carrier concentration of 2.4 × 10¹⁹ cm⁻³. PL spectra at 10 K showed the peaks of near band-edge emission at energies between 0.72–0.81 eV. However, InN grown at 510 °C has the highest peak intensity and the narrowest FWHM of these samples which has better quality.

一、前言

III-V 族氮化物半導體擁有許多優越的光電性質，例如 GaN、AlN 與 InN 分別具有 3.4 eV、6.2

eV 與 0.7 eV，幾乎涵蓋了紫外光至紅外光譜，極適合應用於光電轉換元件。其中 InN 材料因具有相當優越的光電特性與前瞻性，近十年中引起世界各國研究單位興趣並相繼地投入相關研究。InN 屬

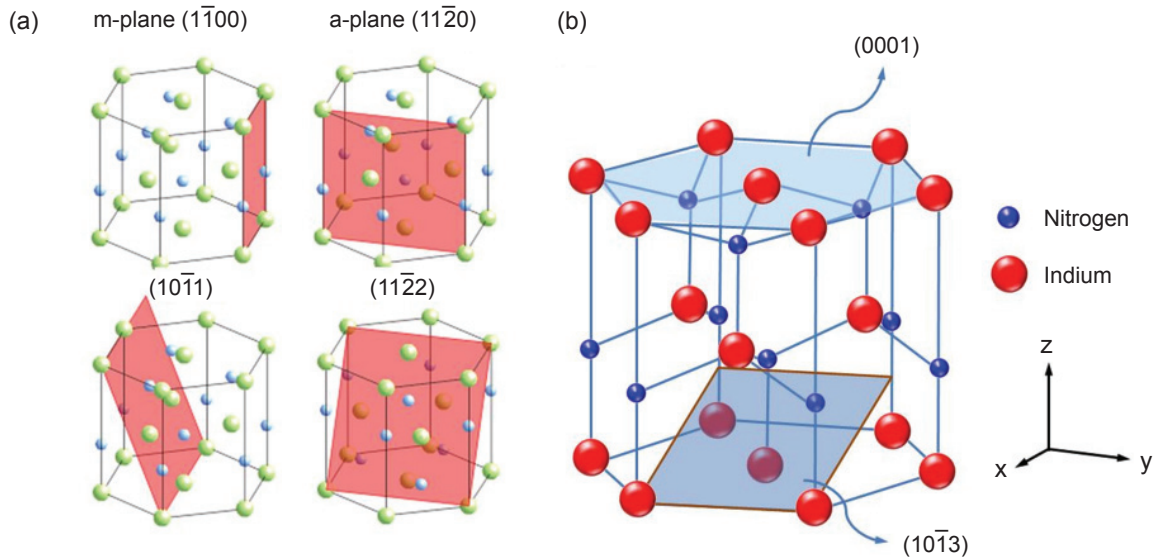


圖 1. (a) InN 極性、半極性與非極性晶面，(b) 本論文所成長之極性與半極性 InN 晶面。

於三五族化合物半導體材料，其晶體結構為六方晶系纖鋅礦結構 (wurtzite)，空間群為 $P6_3mc$ ，其晶格參數 $a = 3.54 \text{ \AA}$ ， $c = 5.706 \text{ \AA}$ 。InN 之纖鋅礦結構是由 In 原子與 N 原子沿 c 軸方向交互堆疊，一般通常 $\cdots ABAB \cdots$ 表示。目前 III-nitride 半導體材料通常以 c -plane 為生長方向稱之為“極性”面，除了極性面之外，其他晶面則稱為半極性或非極性晶面。圖 1 顯示不同晶軸方向的晶體示意圖，一般沿 c 軸 $[0001]$ 方向成長所得之 c -plane 纖鋅礦結構則為極性面磊晶薄膜，若磊晶薄膜沿著 a 軸 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向或 m 軸 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向成長所得之 a 或 m 面向則為非極性面磊晶薄膜，而磊晶面為斜面，如 $(1\bar{1}02)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 與 $(11\bar{2}2)$ 等則為半極性面。然而，現階段所發展的發光二極體元件多數是以 c -plane 成長方向之氮化物薄膜，主要是因為六方晶系在 c 面是最易堆積面，表面自由能最低，因此除了特殊製程外，一般都是以 c 軸為優選方向。

另外，極性 InN 通常可區分為 In-polar 與 N-polar 兩種，由於 In-polar 與 N-polar 有著不同的表面形貌、光電特性與化學及熱穩定性。極性面之極化效應包含自發性極化場 (spontaneous polarization field) 與壓電極化場 (piezoelectric polarization field)，舉例來說，當成長方向為 $[000\bar{1}]$ 時，具有較高的自發性極化場，此外，In-face 與 N-face 相比之下 In-face InN 具有較優的耐腐蝕

性；而 N-face InN 的熱穩定性比 In-face InN 優⁽¹⁾。文獻上得知，半極性與非極性的自發性極化場小於極性面⁽²⁾，與極性 InN 相比，半極性與非極性 InN 有雙重對稱的結構，而與 c -plane InN 之六重對稱結構不同，因此在型態與結構上的表面也不同。因此要成長出高品質、低缺陷密度的半極性與非極性材料是相當具有挑戰性的。

由於不同極性面有著不同特性，因此控制極性面的成長是相當重要的。一般而言，控制極性面成長主要是以長晶技術、基板與參數為主。目前控制成長 In-face 與 N-face InN 的極性面主要以 Ga-face 或 N-face 之 GaN 緩衝層為主，然而對於 In-face InN 的相關研究相當多，也已證實 In-face InN 的載子遷移率在室溫下可達 $2100 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，並且電子濃度低於 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ⁽³⁾。而 N-face InN 具有防表面雜質污染與較優的熱穩定性，但成長溫度與難度較高⁽⁴⁾。由文獻中說明⁽⁵⁾，以 RF-MBE 成長 In-face InN 之溫度約為 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，而成長 N-face InN 溫度約為 $550\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，Naoya 等人解釋是因為在成長過程 In-face InN 與 N-face InN 時表面的 N 原子與下層的 In 原子有著不同的鍵結結構，因此成長溫度亦不相同。

在極化效應方面，不同的半/非極性的氮化物材料有分別有較小與無自發性極化效應，而沿 c -plane 方向長晶的結構擁有較強的內部電場，表

示其結構內部存在較多極化電荷。由於極性 InN 的內建電場會導致導電帶與價電帶彎曲，而導電帶與價電帶越不平整，電子與電洞在量子井中便會分開侷限，這會降低電子與電洞在空間中再結合的機率，再結合所放射出的光子數也會減少，影響發光效率；而沿著半極性或非極性方向磊晶可以降低極化效應與能帶彎曲的機率，使電子電洞複合機率提高，可以提高量子效率進而提升發光元件的發光效率⁽⁶⁾。另外，由於 InN 的表面已證實有電荷堆積現象 (surface electron accumulation)^(7, 8)，並且會影響 InN 光學性質與元件的靈敏度和穩定性。關於此一奇特的現象，Segev 與 Van de Walle 利用第一原理理論計算⁽⁹⁾，發現除了極化場，影響 InN 表面電荷堆積的原因還有表面的銮與氮成份比例 (In/N)，只有在非極性方向且適當銮氮成份比的情況下，InN 表面電荷堆積的效應才有可能會消失，但是新的研究結果說明，Mg 的摻雜可能會與表面施子形成補償作用而降低表面電子堆積效應⁽¹⁰⁾。雖然現階段研究證實⁽¹¹⁾，半極性 InN 薄膜在發光效率上確實優於 *c*-plane InN 薄膜，但目前尚無明確地看到有

關半極性 InN 元件的報導，是因為半極性材料成長方向極難控制，以及高缺陷密度與表面粗糙度過大等因素，因此要成長高品質之半極性 InN 材料並應用於元件仍然是相當困難的。

另一方面，由於晶格不匹配所造成的應力會產生內建電場，而此極化電場會在生長方向產生一壓電極化效應⁽¹²⁾，因此會使電子、電洞波函數重疊機會降低，造成內部量子效率降低與發光效率不佳等，此現象稱為量子侷限史塔克效應 (quantum confined stark effect, QCSE)，因非極性面之自發性極化效應極小，因此在 *a* 或 *m* 晶面上該效應大幅地降低 (圖 2)⁽¹³⁾。在 Waltereit 等人於 2000 年研究論文中指出⁽¹⁴⁾，改變長晶方向可以有效地降低極化電荷效應，並增加元件的內部量子效應。同時指出 *a* 與 *c* 兩種不同的長晶方向具有不同的光電特性。當 *a* 面為磊晶成長方向時，可以避免自發性極化的產生，因此 *a* 與 *m* 面稱為非極性面。並經過光電特性分析後證實，非極性材料確實可以有效提升材料發光效率，因此開始了 III-V 族材料開始以半/非極性材料為研究方向。

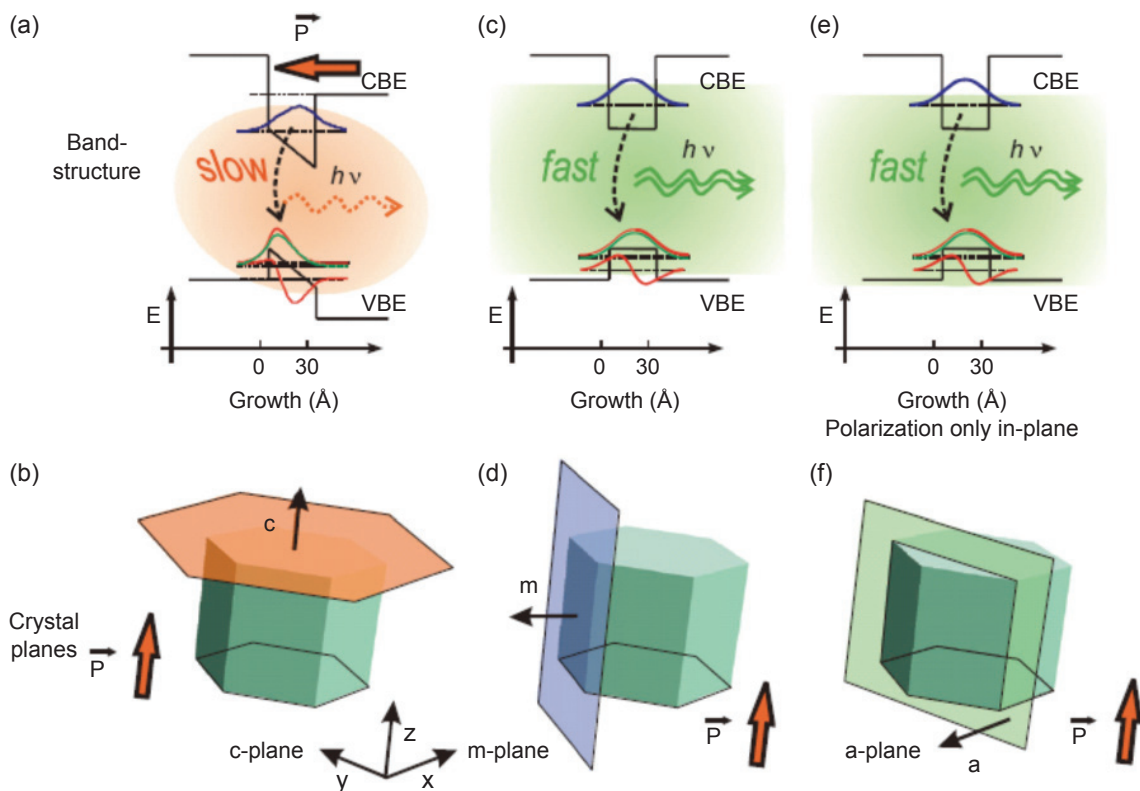


圖 2. 不同晶面之電子電洞複合機制示意圖。

根據文獻可知，In-polar InN 之 [0001] 自發性極化值約為 -0.032 C/m^2 ⁽¹⁵⁾ 或 -0.042 C/m^2 ⁽¹⁶⁾，但關於半極性 InN 相關材料之自發性極化值研究較少，Romanov 等人於 2006 年的研究報告中顯示⁽²⁾，他們計算了不同 In 濃度之半極性 InGaN 薄膜的極化效應，當隨著 inclination angle 的不同可以看見壓電極化效應與總極化效應會於 0° 最大，而在 45° 與 90° 則會趨近於 0，並且自發性極化效應影響程度極低，此結果說明，半極性/非極性面向材料確實可有效降低極化效應。另一方面，由於 InN 裂解溫度低，成長技術門檻較高，非極性材料發展較為緩慢，且一般常以 *r*-plane 藍寶石作為基板，因兩者間的晶格不匹配度較大，因此 Lu 等人⁽¹⁷⁾ 用 *r*-plane 藍寶石基板先成長出 *a*-plane GaN，接著以 GaN 為緩衝層成長出 *a*-plane InN，其結果顯示 *a*-plane InN 與 GaN 的晶格不匹配沿著 $[\bar{1}100]$ 與 $[0001]$ 方向為 10.2% 與 11%，並透過分析其光電特性上顯示都優於 *c*-plane InN。Takagi 研究團隊⁽¹⁸⁾ 利用 $\text{LiAlO}_2(100)$ 基板在 450°C 富銻的條件下成功長出 *m*-plane $\text{InN}(10\bar{1}0)$ ，並分析出其晶位關係為 $[0001]_{\text{InN}} // [010]_{\text{LiAlO}_2}$ 與 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{InN}} // [001]_{\text{LiAlO}_2}$ 。另外，2008 年 Koblmüller 等人⁽¹¹⁾ 已成功的利用 MBE 成長出 *m*-plane 的 InN 於 free-standing GaN 上，以其目前的研究成果指出，當 *m*-plane InN 成長溫度低於 445°C ，並沒有發現 In 金屬沉積，當超過 445°C 時，表面有大量的 In 金屬堆積現象，因此可能是非極性 InN 裂解溫度較極性 InN 低。在光學能隙部分，結晶性佳的非極性的 InN 薄膜確實有較佳的發光效率，並且由吸收光譜與螢光光譜結果發現，非極性 InN 薄膜吸收限約為 0.67 eV，PL 發光波長約為 0.6 eV，此紅移現象可能與(能)帶尾態 (band-tail state) 有關。

雖然文獻上可知，高品質之半/非極性 InN 可提高 In-rich InGaN 與其相關之半導體元件能力，但因為成長高品質之半極性 InN 較為困難，因此關於半極性 InN 的文獻相當少。Dinh 於 *m*-plane 藍寶石基板上成功以 MOVPE 方式製備出 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 磊晶薄膜⁽¹⁹⁾，並從 HRXRD 中發現，*m*-plane 藍寶石基板在 1050°C 經過 2 – 4 分鐘表面氮化處理後，會得到表面相當粗糙的 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$

磊晶薄膜。而 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 磊晶薄膜會呈現兩個晶域 (domain)，並且相互旋轉約 180° 。並且其磊晶關係為 $[\bar{3}032]_{\text{InN}} // [\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{sapphire}}$ 與 $[\bar{1}2\bar{1}0]_{\text{InN}} // [0001]_{\text{sapphire}}$ 。然而光學特性上發現，半極性 InN 的發光波長會較極性 InN 紅移約 0.1 – 0.4 eV。另外，因為薄膜與基板在結構上的差異，會使 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 在磊晶成長時出現兩組晶域並分別傾斜一個小角度。如 Cho 等人⁽²⁰⁾ 指出，以 $\text{GaAs}(110)$ 為基板成長 InN 時，InN 會以 $(10\bar{1}\bar{3})$ 為主要生長方向，其原因為 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 與 $\text{GaAs}(110)$ 僅有 -11% 的晶格不匹配率，然而 $\text{InN}(11\bar{2}0)$ 與 $\text{GaAs}(110)$ 晶格差異也約略為 -11%，因此同時會出現兩組晶面，特別的是，透過含有氫氣的載流氣體可以抑制 $\text{InN}(11\bar{2}0)$ 的成長。另外，由 HRXRD 發現，有兩組 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 晶相並相差 180° ，且 $\text{InN}(10\bar{1}\bar{3})$ 晶面成長時，傾斜了約 $1.1 - 1.4^\circ$ 。

由於 InN 具有多項優越光電特性的氮化物材料，若是可有效提升其晶體品質將會有助於光電元件的效率與壽命。然而，如何提升 InN 磊晶的光電特性亦是一個熱門的題目，在眾多的研究報告中提到除了使用不同的異質緩衝層除了可以降低 InN 本身在磊晶過程的晶格不匹配度可提升光電特性外，製作半極性材料也可以有效增加元件光電特性。目前有關於 InN 的研究報告中大多數使用 AlN、GaN 與 Si-based 等材料，但因為在各軸上晶格參數與熱膨脹係數差異的關係以及 InN 其解離溫度低於其他氮化物材料⁽²¹⁾，以致於無法成長出高品質且低缺陷密度的磊晶薄膜，因此，發展半/非極性 InN 相當重要，主要原因為：(1) 因成長 InN 薄膜時，由於晶格不匹配所造成的應力會產生內建電場，然而，極化電場會在生長方向產生一壓電極化效應 (piezoelectric polarization)⁽¹²⁾，因此會使電子、電洞波函數重疊機會降低，造成內部量子效率降低與發光效率不佳等；(2) 是因為 InN 的表面會有電荷堆積的現象；(3) 非極性 InN 通常具有高密度的平面缺陷與刃差排密度。基於上述原因，會降低 InN 相關元件的性能。為達到較佳品質之半極性 InN 磊晶薄膜，目前大多數的研究都以半極性 GaN 當緩衝層⁽²²⁾。但是，關於半/非極性 InN 的研究論文目前仍較少⁽²³⁾，主要是因為沒有適合

的基板，並且半極性 InN 的成長溫度與 V/III 流量比要求較為嚴苛，因此相當不容易成長出高品質及表面平整之半極性 InN 磊晶薄膜。本研究將利用自組裝之金屬有機分子束磊晶系統進行半極性 InN 薄膜成長，並利用不同基板溫度測試成長，同時以先進之分析技術進行材料微結構與光電特性探討。

二、實驗方式

本實驗使用電漿輔助有機金屬分子束磊晶系統成長半極性 InN 磊晶薄膜與 LaAlO₃(112) 基板上。三族來源使用三甲基銦 (trimethyl-indium, TMIn)，五族使用射頻 (13.56 MHz) 氮氣電漿所產生的活化氮。實驗進行前，先行將 1 × 1 cm² 大小之 LAO 基板分別置入丙酮與異丙醇有機溶劑中並加熱至 70 °C 約 20 分鐘去除表面殘留油脂與微粒，以得到乾淨表面。接著置入預備腔進行抽氣約一個工作天，當壓力抽至小於 10⁻⁹ Torr 時即透過傳輸手臂送至成長腔體。開始成長前，在成長腔體先將 LAO 基板在 550 °C 進行表面熱清潔約 30 分鐘，去除基板表面殘存有機物質。由於製程參數包含：基板溫度、電漿功率、V/III 比流量與工作距離都與 InN

結晶品質息息相關，為了減少變數，依據成長極性 InN 之實驗結果與文獻判定。由文獻得知，半/非極性 InN 最佳成長溫度約為 450–550 °C，而利用 RF-MOMBE 系統可成長 InN 之溫度亦從先前的實驗結果得知落在 300–550 °C，另外，由先前的實驗得知⁽²⁴⁾，高功率雖然可以增加 N₂ 解離的效率，但是使用低電漿功率、高 N₂ 流量可以補足解離效率不足的問題。因此，在製程溫度的選擇上，透過先期測試成長發現當使用成長極性 InN 之最佳溫度 500 °C 會出現微弱 InN(0002) 與 InN(0004) 訊號峰，當溫度升高至 530 °C 時，(0004) 繞射峰強度則減弱許多，如圖 3 所示，因此本章節實驗製程溫度設定將略高於成長極性 InN 之製程溫度。故以 465 °C、510 °C 與 540 °C 三種不同製程溫度成長半極性 InN 薄膜約兩個小時。成長 InN 薄膜之總工作壓力為 2.0 × 10⁻⁵ Torr，氮氣分壓與射頻電源於製程中皆保持固定數值，分別為 1 sccm (對應腔體壓力為 1.0 × 10⁻⁵ Torr) 與 350 W，TMIn 流量為 ~0.5 sccm。製程溫度量測主要以熱電偶接觸加熱片背面溫度並於螢幕上監控。實驗參數與實驗流程分別如表 1 與圖 4 所示。

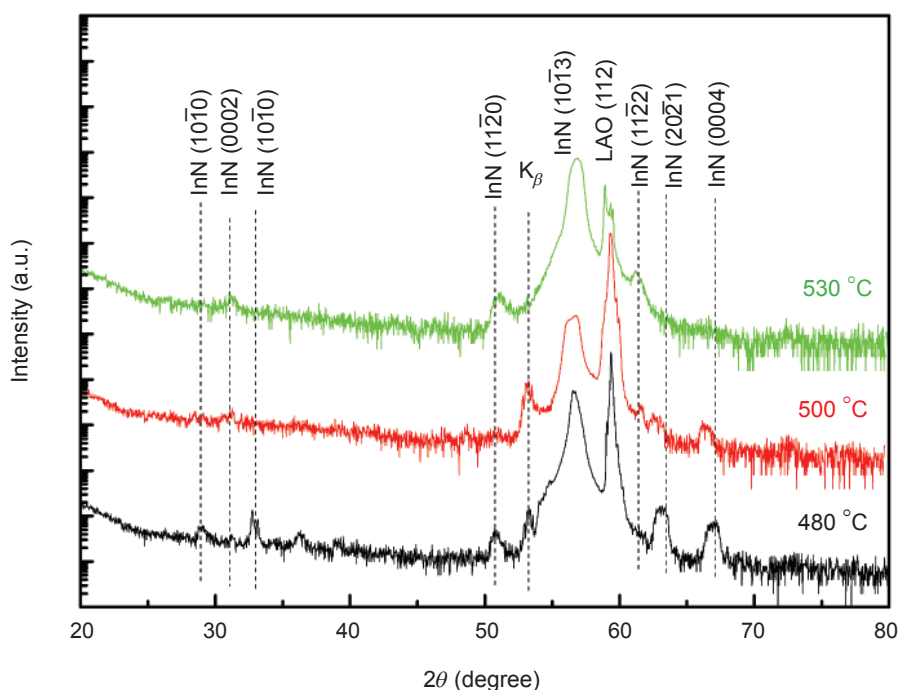


圖 3. 以成長極性 InN 之製程溫度進行測試成長半極性 InN 薄膜。

表 1. 成長半極性 InN 磊晶的實驗參數。

基板溫度對磊晶性質之影響	
Substrate	LaAlO ₃ (112)
Base pressure (Torr)	5×10^{-9}
Substrate temperature (°C)	465, 510, 540
Radio frequency power (W)	350
Growth time (min)	120
Nitrogen to trimethylindium (TMIn)	2

三、結果與討論

經由 RF-MOMBE 系統以不同基板溫度將 InN 沉積於 LAO 基板上，並參考極性 InN 之製程參數，N₂ 使用 1 sccm，TMIn 流量固定於 0.5 sccm，V/III 流量比約為 2。同時利用各式分析技術進行薄膜特性分析，將其各項分析結果整理後並於以下逐項討論。

1. 薄膜晶體結構

圖 5 為不同製程溫度條件下成長之 InN 沉積於 LAO(112) 基板之 θ - 2θ XRD 圖。由繞射圖得知，所有製程溫度下條件並無明顯 In 金屬訊號峰，且當 InN 薄膜製程溫度設定在 465 °C 時，InN 薄膜於 2θ 約 56.9 與 31.3° 出現兩根繞射峰，經比對後確認為 *c*-plane InN (0002) 與 semi-polar InN (10 $\bar{1}$ 3)。經計算繞射峰強度積分面積後得到 $I_{(0002)} = 33.9\%$ 與 $I_{(10\bar{1}3)} = 59.66\%$ ，因此可知在該溫度下是 InN(10 $\bar{1}$ 3) 為優先成長方向，推測因為 InN(10 $\bar{1}$ 3) 晶面與 LAO(112) 基板間晶格不匹配率僅有 0.2%，遠小於 InN(0002) 與 LAO(112) 基板間約 34% 晶格不匹配率，因此在兩晶面間會互相競爭成長之下，InN(10 $\bar{1}$ 3) 有優先成長的趨勢。其餘在 $2\theta - 53.2^\circ$ 與 $2\theta - 58.4^\circ$ 均出現微弱訊號，經比對後確認為 X 光中 K $_{\beta}$ 射線所分別產生之 LAO(112) 與 InN(0004) 訊號。當製程溫度在 510 °C 成長 InN 薄膜時，可以清楚地於 XRD 圖譜中觀察到除了基板訊號外，InN 薄膜在 2θ 約 56.9° 呈現單一方向的繞射，因此可知，該溫度下可抑制 InN(0002) 晶面生長，並經由分析後確認該樣品為單純之高優選方向 InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜。當成長溫度高於 540 °C，InN 薄

膜出現 (10 $\bar{1}$ 3) 及較微弱 (10 $\bar{1}$ 0) 與 (0002) 繞射峰訊號，由於 InN 已趨近於熱裂解溫度，同時該溫度也是接近 LAO 二階相變化之溫度，因此需透過更完整與詳細的分析才能得知產生微弱 (10 $\bar{1}$ 0) 訊號是否與其相關。另外，伴隨著微弱訊號峰在 $2\theta - 50.85^\circ$ 經確認後為 K 射線所產生之 InN(10 $\bar{1}$ 3) 訊號。因此，由 XRD 結果分析，成長溫度為 510 °C 較有利於半極性 InN 的成長。另外，藉由布拉格

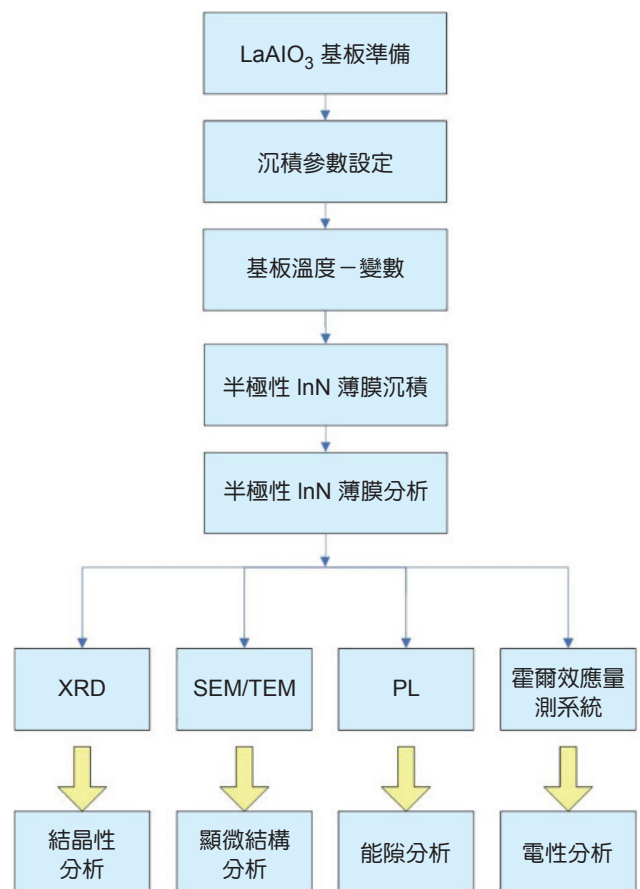


圖 4. 成長半極性 InN 薄膜之實驗流程圖。

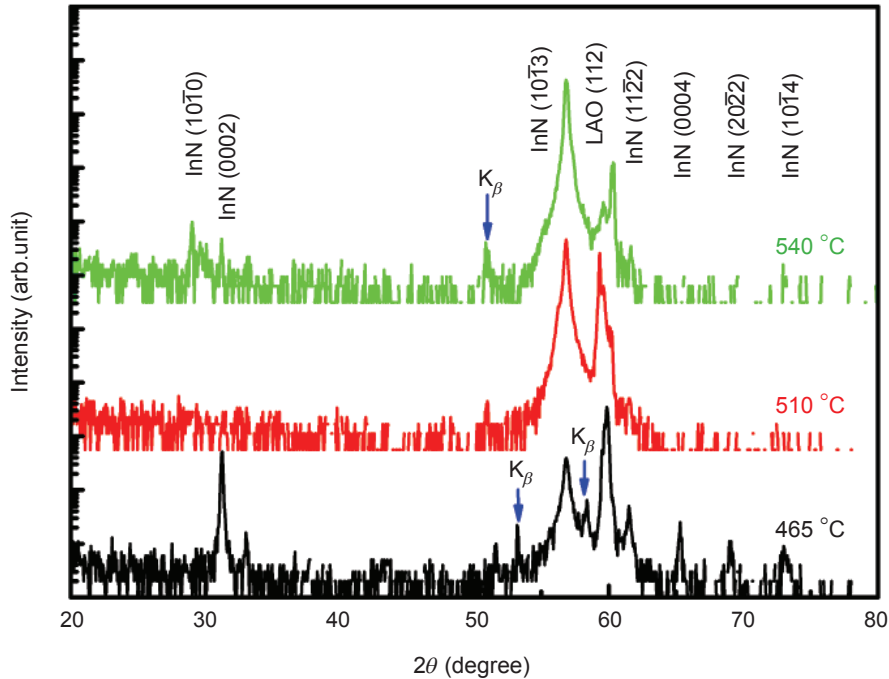


圖 5. 不同製程溫度下成長 InN 之 XRD 圖。

定律計算 $(10\bar{1}3)$ 之面間距約為 0.1617 nm，此值相當接近 InN 塊材所得到的值⁽²⁵⁾，因此可得知，InN 在成長時所累積之應力已藉由差排釋放。

因由圖 5 得知，465 °C 成長之 InN 顯示為多晶結構，無法測得薄膜單一繞射峰半高寬訊號，因此可知其結晶性較差。圖 6 分別顯示 510 °C 與 540 °C 所成長之 InN($10\bar{1}3$) 與 InN(0002) 的 XRC 量測結果，當 X 光入射方向沿著 $[1\bar{2}10]_{\text{InN}}$ ，可測 InN($10\bar{1}3$) 之 XRC。結果顯示，當溫度約為 540 °C，($10\bar{1}3$) 與沿著 c 軸方向都具有高密度缺陷；然而製程溫度在 510 °C 時，InN($10\bar{1}3$) 與 InN(0002) 之 XRC 值分別為 1408 與 1830 arcsec，均為本組實驗中最小值，因此可知該溫度所成長之半極性 InN 在本組實驗中可得到最佳結晶品質，而 Cho 等人以 MOVPE 方式成長 InN($10\bar{1}3$) 於 GaAs(110) 基板上得到最佳結晶品質約為 3300 arcsec⁽²⁶⁾，因此使用 LAO(112) 基板所成長之 InN($10\bar{1}3$) 優於使用 GaAs(110) 基板成長之 InN($10\bar{1}3$) 磊晶薄膜^(20,27)。

為了進一步確認成長於 LAO(112) 基板上之 InN($10\bar{1}3$) 是否為單晶成長，以 X 光進行 ϕ 角掃描 (Phi-scan)。圖 7(a) 顯示為 510 °C 與 540 °C 所成長之薄膜 InN(0002) 與基板 LAO(001) 之 X 光 Phi-scan 圖譜。如圖所示，InN(0002) 繞射峰於 0—

360° 出現兩組繞射峰並相隔 180°，因此可以得知 InN 薄膜是磊晶成長於 LAO 基板上，其磊晶之相對關係分別為：InN($10\bar{1}3$) // LAO(112) 及 $[10\bar{1}0]_{\text{InN}}$ // $[11\bar{1}]_{\text{LAO}}$ 、 $[1\bar{2}10]_{\text{InN}} \perp [1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。同時，可發現 InN($10\bar{1}3$) 薄膜成長在 LAO(112) 基板上出現了兩組晶域 (Domain)，並相隔 180°，如圖 7(b) 所示。再者，圖 7(c) 為利用搖擺曲線以入射光沿著 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ 方向時，可量得兩組 ($10\bar{1}3$) 晶域之搖擺曲線 (黑線)，其第一組與第二組晶域的值分別為 0.55° (左) 與 0.545° (右)；當平面旋轉 90° 時，入射光即沿著 $[1\bar{2}10]_{\text{InN}}$ 方向時，可測得兩組晶域重疊之 InN($10\bar{1}3$) 薄膜搖擺曲線 (紅線)，其 ω 值約為 0.39°，與目前文獻上以 m -plane 藍寶石為基板成長之 InN($10\bar{1}3$) 薄膜結果相似⁽²⁸⁾。

2. 鋁酸鐳 (112) 基板與氮化銦 ($10\bar{1}3$) 晶向關係

然而，由 Phi-scan 得知 InN 與 LAO 之間的晶位關係後，藉由 CrystalMaker 軟體進行 LAO 與 InN 晶面排列組合模擬， $\text{LaAlO}_3(112)$ 之原子組態如圖 8 所示，各原子間的排列組合為一 $6.566 \times 5.360 \text{ \AA}^2$ 的矩形；另外， $\text{InN}(10\bar{1}3)^5$ 之原子組態是 In 與 N 為一 $7.075 \times 21.634 \text{ \AA}^2$ 的矩形，當沿著

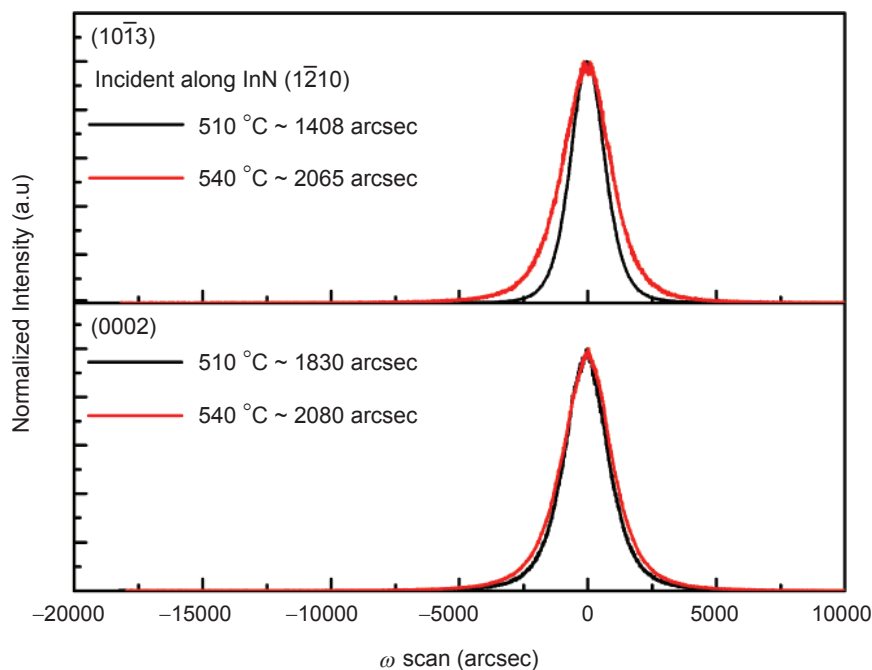


圖 6. 510 °C 與 540 °C 製程溫度下成長 InN 之 XRC 圖。

$[1\bar{2}10]_{\text{InN}}$ 方向時，InN 與 LAO 之間的晶格不匹配度約為 -7.75% ；當旋轉 90° 後也就是沿著 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ 方向時，InN 與 LAO 之間的晶格不匹配度僅約 0.2% ，因此可得知在 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ 方向時兩者之間晶格不匹配率極小。另外，透過模擬結構圖可得知 In 與 N 原子分別在 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 上排列情況。另外，如圖 9 所示，會發現 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 並非為一個原子級平整晶面，因此以 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 為成長方向時，可能會使薄膜表面粗糙度較高。因此由模擬結果顯示，LAO(112) 基板可能是有利於半極性 InN 薄膜的磊晶成長。

3. 半極性 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 薄膜表面形貌

然而，薄膜表面形貌影響著材料各項特性，因此利用 SEM 觀察不同溫度製備之 InN 薄膜沉積於 LAO 基板表面與橫截面形貌。由圖 10 所示，InN 之表面形貌觀察到隨著不同製程溫度產生急劇的變化，並且表面相當地粗糙。在 465°C 所成長之 InN 表面形貌清楚地顯示，薄膜表面有與奈米柱相似之結構，且該柱狀晶以接近垂直基板的方向成長，對應 XRD 圖譜可知，此奈米柱為 $\langle 0001 \rangle$ 指向，另一方面從橫斷面可發現，薄膜內部有許多孔洞，推測是因為 (0002) 晶面與 $(10\bar{1}3)$ 晶面交

界處因無繼續生長而留下的空隙。然而，特別的是，在 510°C 與 540°C 所成長之 InN 表面形貌觀察到有相當明顯非連續平台狀晶面。並且也觀察到 540°C 所成長之 InN 表面形成大量的六邊形晶體，其尺寸分佈範圍約 $2-3\ \mu\text{m}$ ，同時透過量測 InN 晶體與基板表面傾斜的角度約為 31.8° ，也符合 $\text{InN}(0002)$ 與 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 之夾角；而 465°C 所沉積的 InN 晶粒其尺寸約為 $150\ \text{nm}$ 。另一方面，透過橫截面形貌計算出所有製程溫度所成長 InN 之平均沉積速率約為 $1.2\ \mu\text{m}/\text{h}$ 。

此外，利用 TEM 分析 $\text{InN}(10\bar{1}3)$ 成長於 LAO(112) 基板之橫截面微觀結構。圖 11 為橫截面明視野 TEM 影像，電子束入射方向接近 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ and $[1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 。可清楚地從圖得知，薄膜厚度約為 $570\ \text{nm}$ ，並且顯示薄膜表面相當不平整，且在界面處有明顯較高密度的缺陷。另外，薄膜與基板之間的界面並無明顯看到有反應物生成，因此可得知，在此溫度下 LAO 基板與薄膜之間熱穩定性佳。

圖 12(a) 為沿著接近區軸為 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ 與 $[1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 之高解析 InN/LAO 橫截面影像圖，圖中可清楚地看到 InN 與 LAO 之間為磊晶成長，並且無界面無反應物，圖 12(b) 與圖 12(c) 為 InN 薄膜與 LAO 基板之 FFT 影像，經定義後的圖顯示

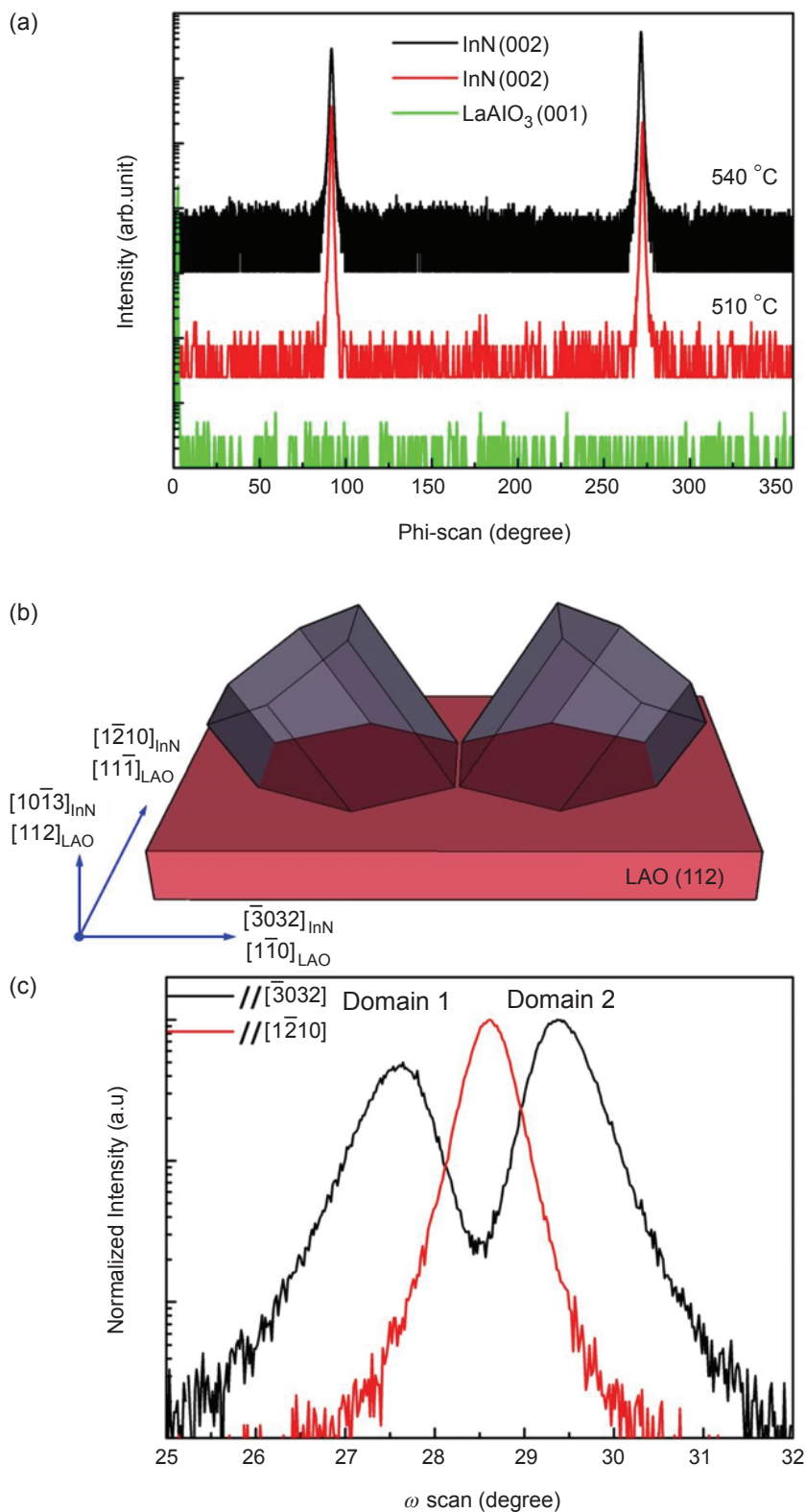


圖 7. (a) 製程溫度 510 °C 所成長 InN 之 Phi-scan 圖譜，(b) 磊晶示意圖，(c) 沿不同 X 光入射方向測得之 XRC 圖。

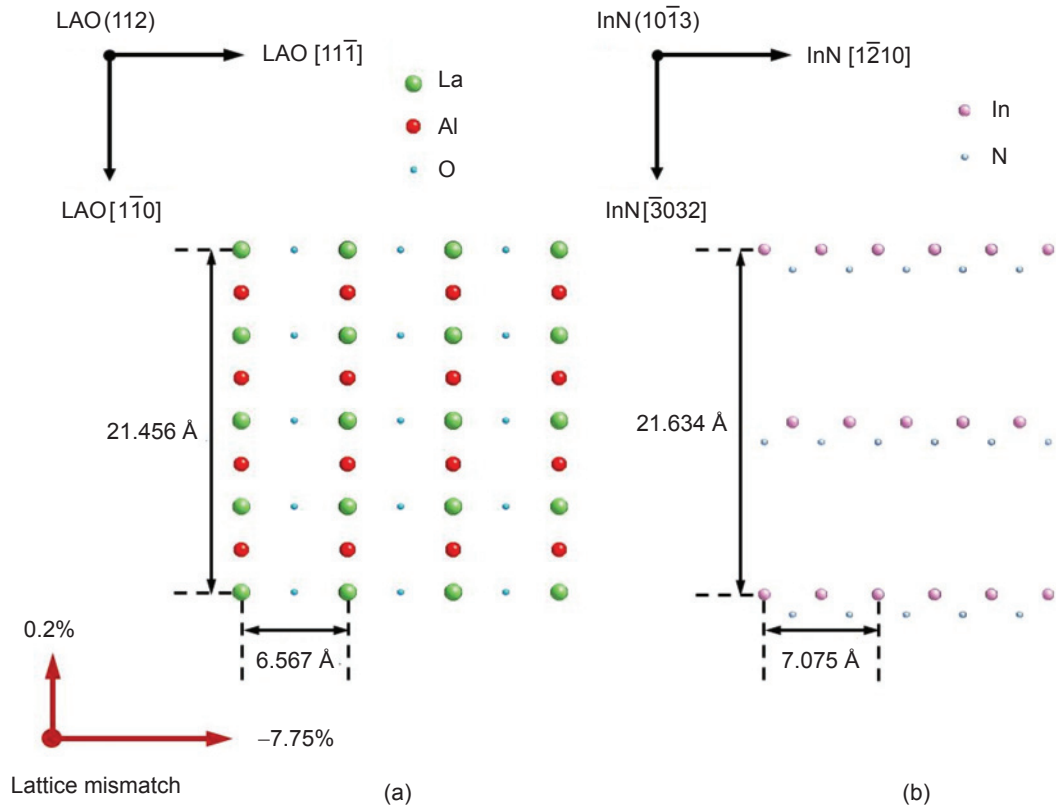


圖 8. (a) LAO(112) 與 (b) InN(10 $\bar{1}$ 3) 原子組態示意圖。

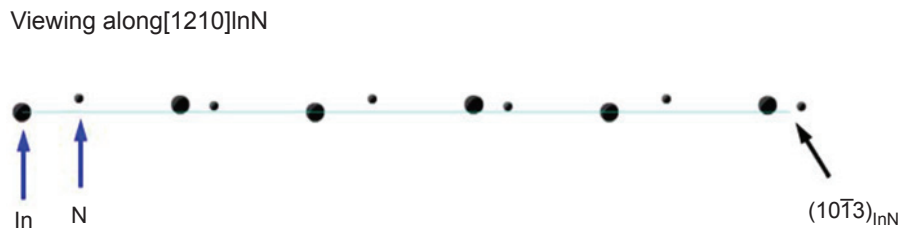


圖 9. 模擬 InN(10 $\bar{1}$ 3) 原子組態示意圖。

InN(10 $\bar{1}$ 3) 平行於 LAO 基板 (112)，與 InN(1 $\bar{2}$ 10) 平行於 LAO 基板 (11 $\bar{1}$) 等。另外，由於沿著 [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} 方向時，InN 與 LAO 之間的晶格不匹配度約為 -7.75%，因此透過圈選圖 12(b) 中 $\pm(1\bar{2}10)$ InN 與 圖 12(c) $\pm(11\bar{1})$ LAO 之 FFT 訊號點所形成的界面 IFFT 影像如圖 12(d) 所示，圖中直線條紋分別代表 InN(1 $\bar{2}$ 10) 與 LAO(11 $\bar{1}$) 晶面所構成的晶格條紋，同時在界面處可以看見 InN 與 LAO 之間晶格不匹配下異質界面所出現的錯配差排。

圖 13(a) 為沿著接近區軸為 [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} 與 [11 $\bar{1}$]_{LAO} 之高解析 InN/LAO 橫截面影像圖，可於圖中

清楚地觀察到有兩個晶域，並且兩個晶域之 (0002) 面與 LAO(112) 相差約 58.2°，而晶域交界處有較高密度的缺陷。圖 13(b) 與圖 13(c) 為 InN 薄膜與 LAO 基板之 FFT 影像，經定義後的圖顯示 InN($\bar{3}032$) 平行於 LAO (1 $\bar{1}0$)。圖 13(d) 為圈選圖 13(a) 白色框處 $\pm(\bar{3}032)$ InN 與 $\pm(1\bar{1}0)$ LAO 之 FFT 訊號點所形成的界面 IFFT 影像，圖中直線條紋分別代表 InN($\bar{3}032$) 與 LAO(1 $\bar{1}0$) 晶面所構成的晶格條紋，因沿著 [$\bar{3}032$]_{InN} 方向時，InN 與 LAO 之間的晶格不匹配度約為 0.2%，因此幾乎看不到 InN 與 LAO 之間因晶格不匹配所造成的錯配差排。

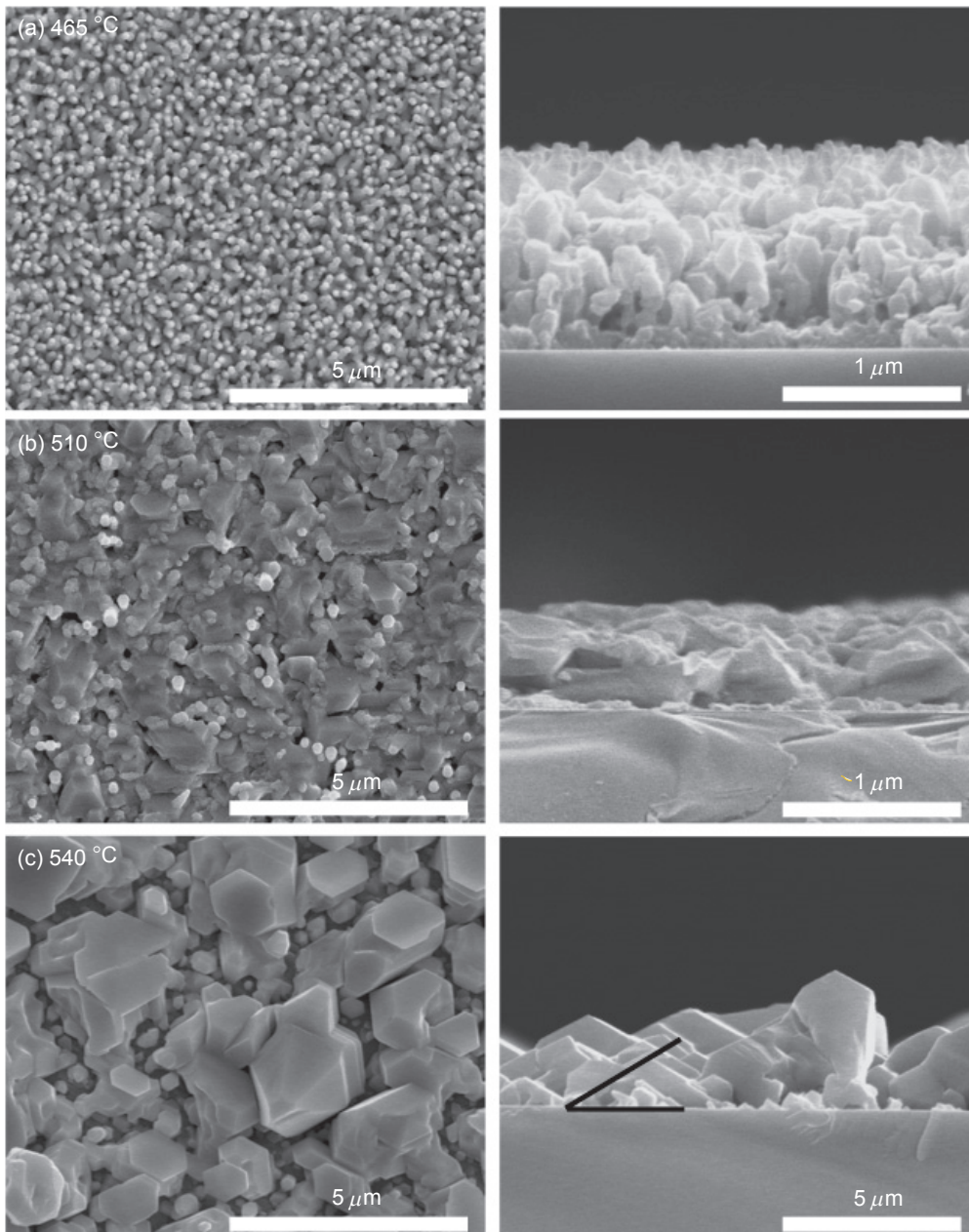


圖 10. (a) 465 °C、(b) 510 °C 與 (c) 540 °C 所成長半極性 InN 薄膜之 SEM 表面形貌與橫截面影像。

4. 半極性 InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜光電特性分析

由霍爾量測所得不同溫度成長半極性 InN(10 $\bar{1}$ 3)之載子濃度與遷移率結果如圖14。其中可見，當溫度在 465 °C 時，InN 薄膜表現出最低遷移率，約為 80 cm²/V-s；反之，當 InN 在 510 °C 成長時，表現出最高遷移率，約為 494 cm²/V-s，同時所對應之載子濃度約為 2.4 × 10¹⁹ cm⁻³，亦是所有樣品中最低的。其原因與該溫度下所成長InN

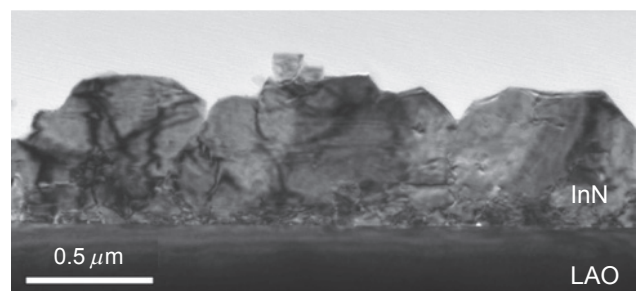


圖11. 510 °C 成長 InN 之明視野 TEM 橫截面影像。

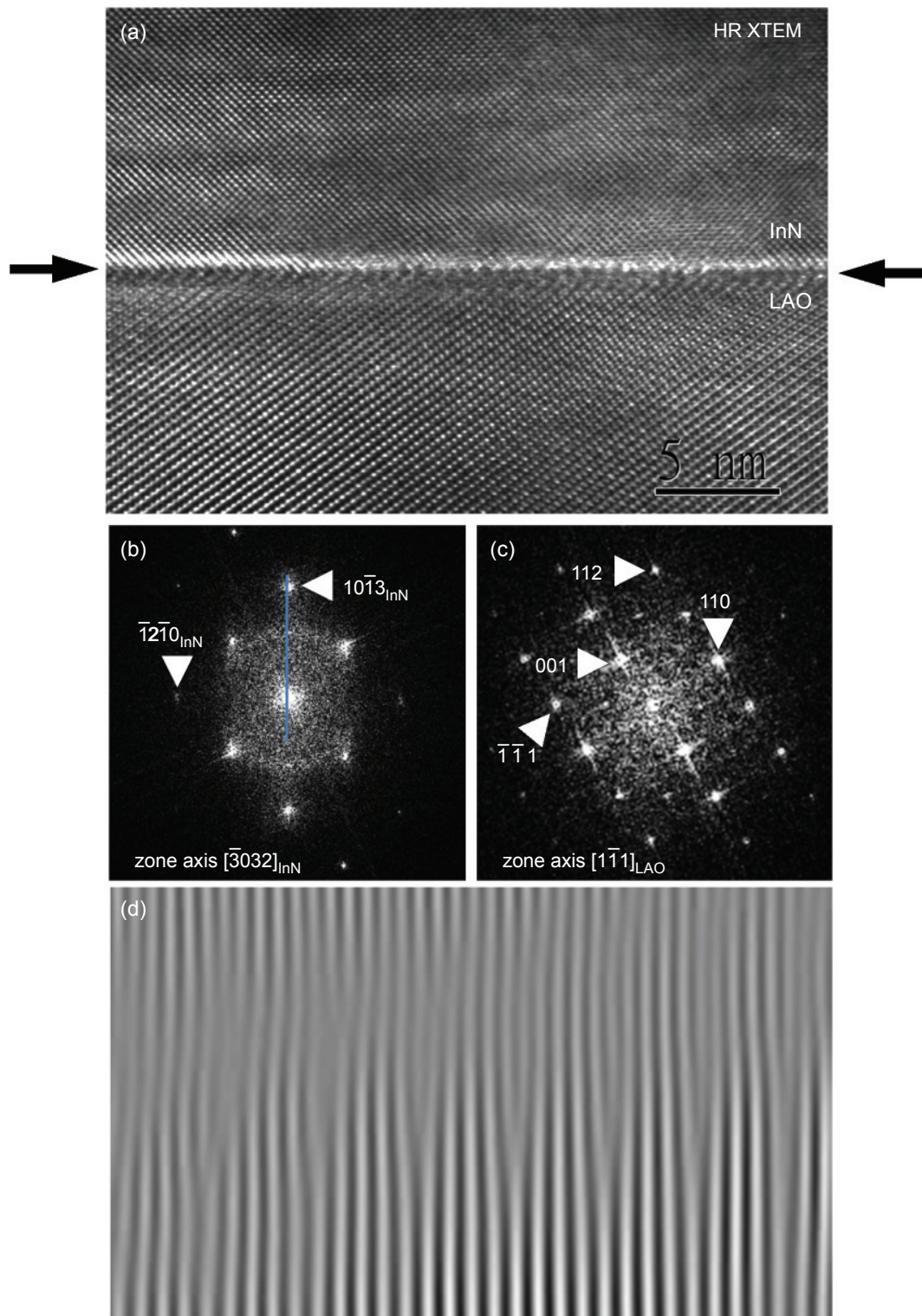


圖 12. 510°C 成長 InN 並沿著區軸為 $[\bar{3}032]_{\text{InN}}$ 與 $[1\bar{1}0]_{\text{LAO}}$ 之 (a) 高解析界面 TEM 橫截面影像，(b) 圈選 $\pm(1\bar{2}10)_{\text{InN}}$ 與 $\pm(11\bar{1})_{\text{LAO}}$ 之 FFT 訊號點所形成的界面 IFFT 影像，(c) 與 (d) 為 InN 與 LAO 之 FFT 影像。

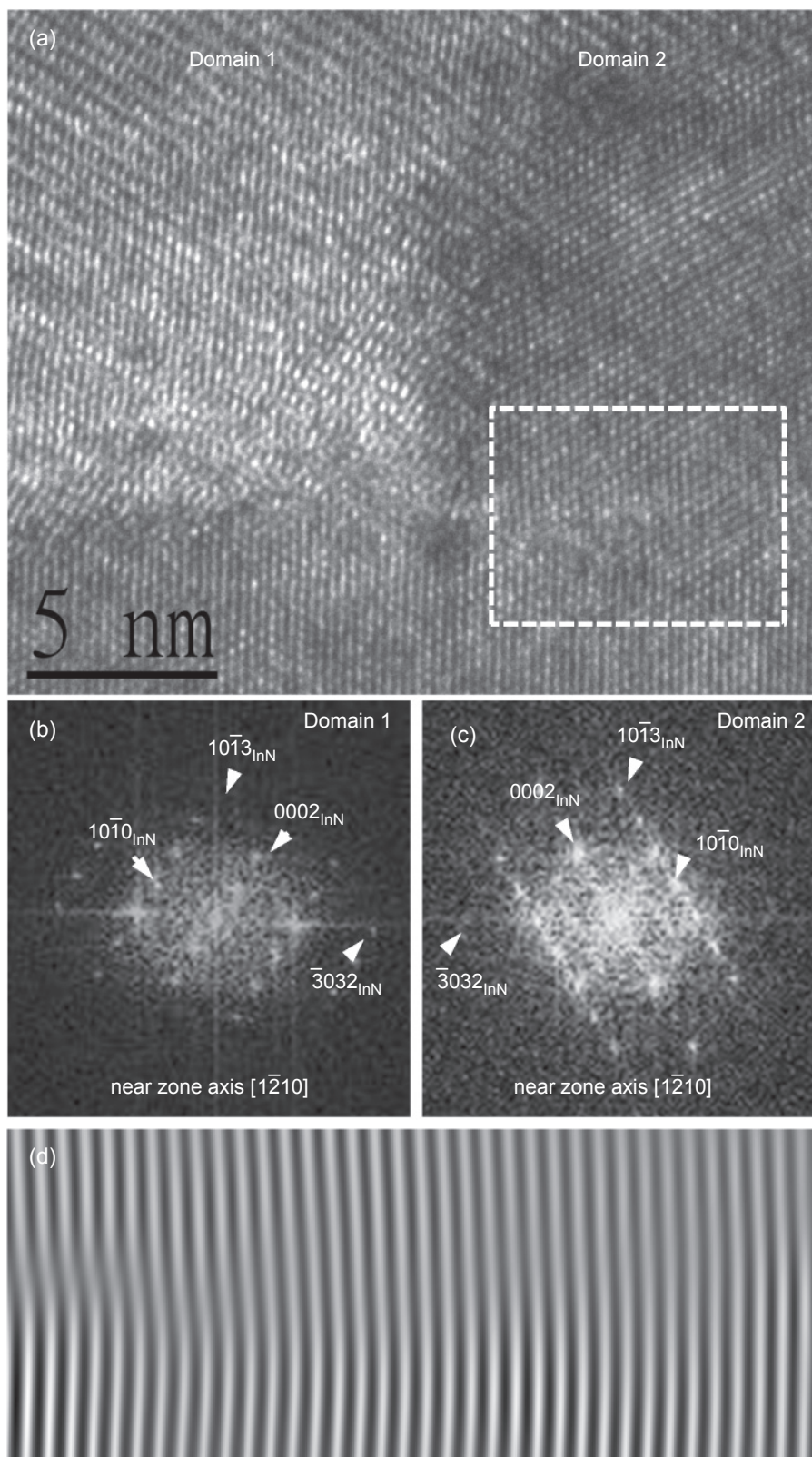


圖 13. 510°C 成長 InN 並沿著區軸為 $[\bar{1}210]\text{InN}$ 與 $[11\bar{1}]\text{LAO}$ 之 (a) 高解析界面 TEM 橫截面影像，(b) 圈選 $\pm(3032)\text{InN}$ 與 $\pm(1\bar{1}0)\text{LAO}$ 之 FFT 訊號點所形成的界面 IFFT 影像，(c) 與 (d) 為 InN 兩組晶域之 FFT 影像。

的結晶品質有極大的關係，另外，推測可能受到有機金屬前驅物雜質影響較少或較少的氮空缺，因此有高於 *c*-plane InN 的電子遷移率。540 °C 成長的 InN 顯示其電子遷移率 (143 cm²/V-s) 只略高於 465 °C 成長的 InN 電子遷移率 (80 cm²/V-s)，雖然結晶性優於 465 °C 成長的 InN，但推測因為表面晶體不連續，以致於被量測出較低電子遷移率。

另外在 10 K 低溫下進行半極性 InN 薄膜 PL 光學特性量測，如圖 15 所示，所有樣品所量測到的近帶隙發光波長 (near-band-edge emission, NBE) 落於 0.73–0.81 eV，與 InN (11 $\bar{2}$ 2) 及 Dinh 等人發表的 InN(10 $\bar{1}$ 3) 的結果相當接近^(19, 29)。另一方面，分析所有樣品的發光波長的半高寬後得知，465 °C 成長的 InN 其發光波長之半高寬約為 110 meV、510 °C 成長的 InN 其發光波長之半高寬約為 100 meV 與 540 °C 成長的 InN 其發光波長之半高寬約為 150 meV。然而，發光波長對應到 InN 的自由電子濃度，最顯著的是 510 °C 所成長的半極性 InN，因其自由電子濃度最低，因此從圖 15 看到其發光波長最長；而 465 與 540 °C 所成長的半極性 InN，雖然電子濃度與 510 °C 所成長的 InN 並無差異太大，是因為 465 °C 成長的 InN 結晶性較差，而 540 °C 所成長的 InN 薄膜自由電子濃度略高於 510 °C 所成長的 InN，且兩者的結晶性並無差異很大，因此可看見發光波長略短於 510 °C 所

成長的 InN 薄膜。

由於不能確認載子濃度是否影響半極性 InN 發光機制以及低溫 PL 光譜所發現的不對稱峰，因此利用 50 mW 之雷射功率進行變溫 (10–300 K) 光激發螢光光譜量測所有半極性 InN 樣品。如圖 16 所示，所有的樣品可清楚地看見隨著量測溫度越低，波形越明顯且明顯不對稱，特別是在 10 K 時，可明顯觀察到 PL 波峰的不對稱，並可分類出一主峰是由兩至三個小波峰所組成，當量測溫度 20 K 時，可看見 InN 之 PL 波峰明顯些微的藍移 (Blue shift)，而量測溫度上升至 60 K 左右時，PL 峰值則會開始呈現紅移 (red shift)，使其呈現一 s 形狀，稱之為 s 形狀 (s-shaped) 變化。由於 InN 在晶過程中，產生許多 N 空缺而使施體數目增加，形成能帶尾巴 (band tail)，雜質缺陷造成位能波動，使載子有機會侷限在價帶的能帶尾巴⁽³⁰⁾，因此這可能是因為能帶產生了侷限化 (localize) 之故，因此當溫度升高時，被束縛之載子因獲得能量有機會得以逃脫受侷限化之區域，躍遷至較高的態處或未經鬆弛至較低得態處即複合，因而產生藍移的現象。待溫度升高至一定後，則因熱效應所產生之晶格震動使得能帶變寬而產生紅移。故由 PL 分析得知，半極性 InN 之載子傳輸有著複雜的複合機制。

然而，由變溫 PL 量測可以得知所有 InN 樣品

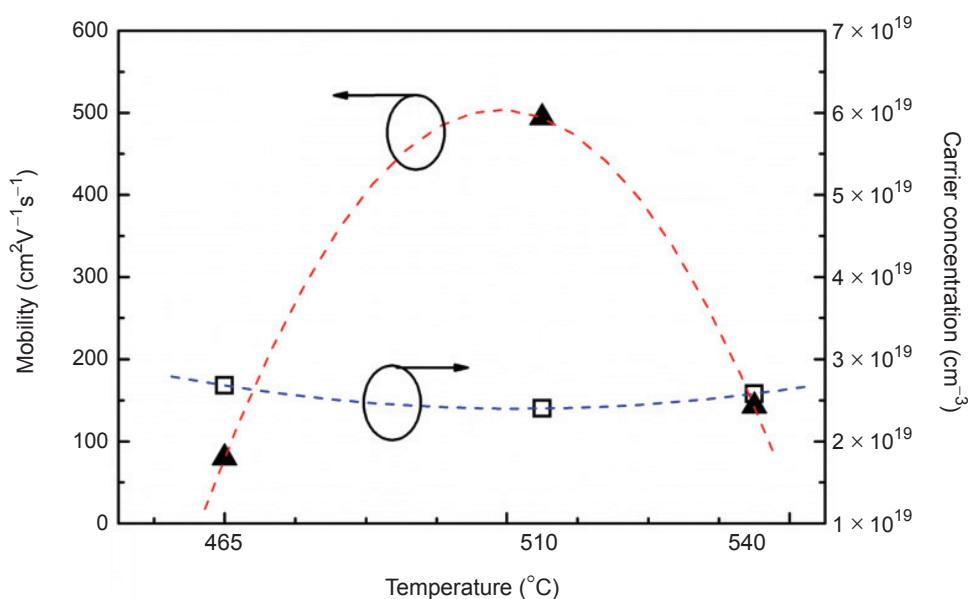


圖 14. 不同製程溫度下成長 InN 之電子遷移率與載子濃度分布。

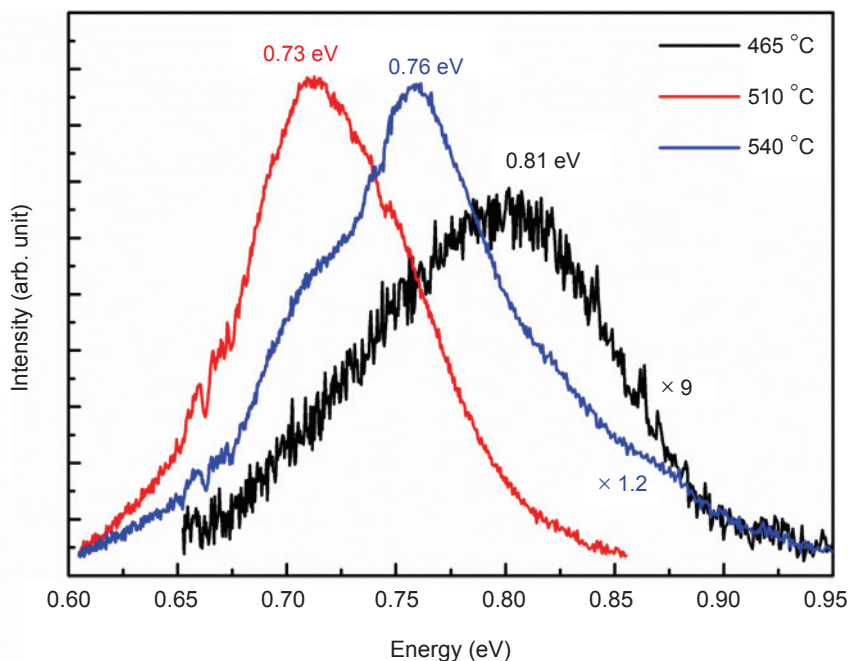


圖 15. 不同製程溫度下所成長 InN 薄膜於 10 K 之 PL 光譜。

包含之發光波長，但仍無法確認其發光機制，因此，透過調變雷射功率並分別針對每一主峰與組成峰進行 PL 光譜量測。由圖 17(a) 可發現，P2 峰值在不同功率下所得到的 PL 波長位置經擬合後其 k 值分別為 1.1(465 °C) 與 1(510 與 540 °C)，透過文獻得知⁽³¹⁾，NBE 波長於不同激發源功率下量測時，經擬合後 k 值會約為 1。因此可以確認 P2 波長為 NBE，當可以確認 NBE 波長後就可以由能帶發光機制得知在 Near-band-edge 右邊之波峰為 Free to band。然而 Near-band-edge 跟 LO phonon 之間相差 70–73 meV⁽³²⁾ 所以可以確定 540 °C 所成長 InN 其 P1 為 LO 訊號。因此可以透過以上推論分析得知各種製程溫度下 PL 波峰所包含的發光機制種類如表 2 所示。由此結果來推論，InN(10 $\bar{1}$ 3) 發光波長受到自由載子濃度的影響程度較小，主要發光機制是 NBE。

四、結論

利用射頻電漿有機金屬分子束磊晶系統成功於 LAO(112) 基板上以 465–540 °C 成長出半極性 InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜，由各項分析結果得知，薄膜結晶品質及表面形貌跟成長溫度有高度相關性；而當成長溫度約 510 °C，可得到較佳結晶品質與光電特性。InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜在 LAO(112) 基板上由 Phi-scan 得知具有相差約 180° 之兩組晶域，並且可得兩者之間可有磊晶關係為：InN(10 $\bar{1}$ 3) // LAO(112) 及 [1 $\bar{2}$ 10]_{InN} // [11 $\bar{1}$]_{LAO}、[12 $\bar{1}$ 0]_{InN} \perp [1 $\bar{1}$ 0]_{LAO}。由 PL 分析得知，InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜具有高載子濃度進而使能帶變大，且發光波長的不對稱性具有 NBE 與 Free to band 發光機制；同時由變溫 PL 結果得知，NBE 波長於低溫時會先藍移，待溫度上升時又會出現紅移現象。綜合來談，InN(10 $\bar{1}$ 3) 薄膜其載子

表 2. PL 變溫量測所得到之 LO 聲子、Near-band-edge 與 Free to band 發光波長。

Temperature	P1	P2	P3
Peak number	LO 聲子	Near-band-edge	Free to band
465 °C		0.77 eV	0.83 eV
510 °C		0.73 eV	0.78 eV
540 °C	0.68 eV	0.75 eV	0.82 eV

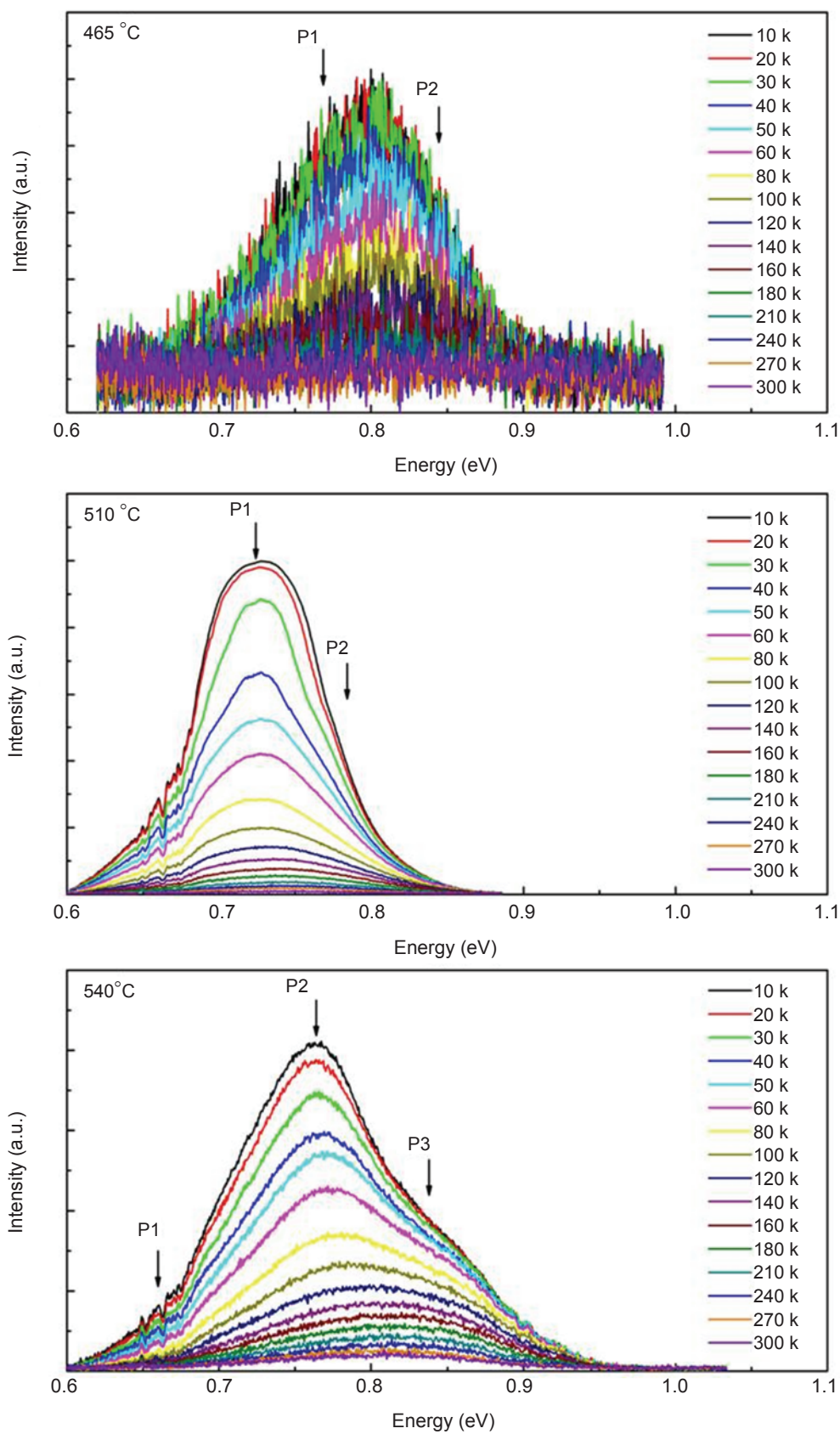


圖 16. 不同製程溫度下所成長之 InN 於 10–300 K 變溫 PL 光譜。

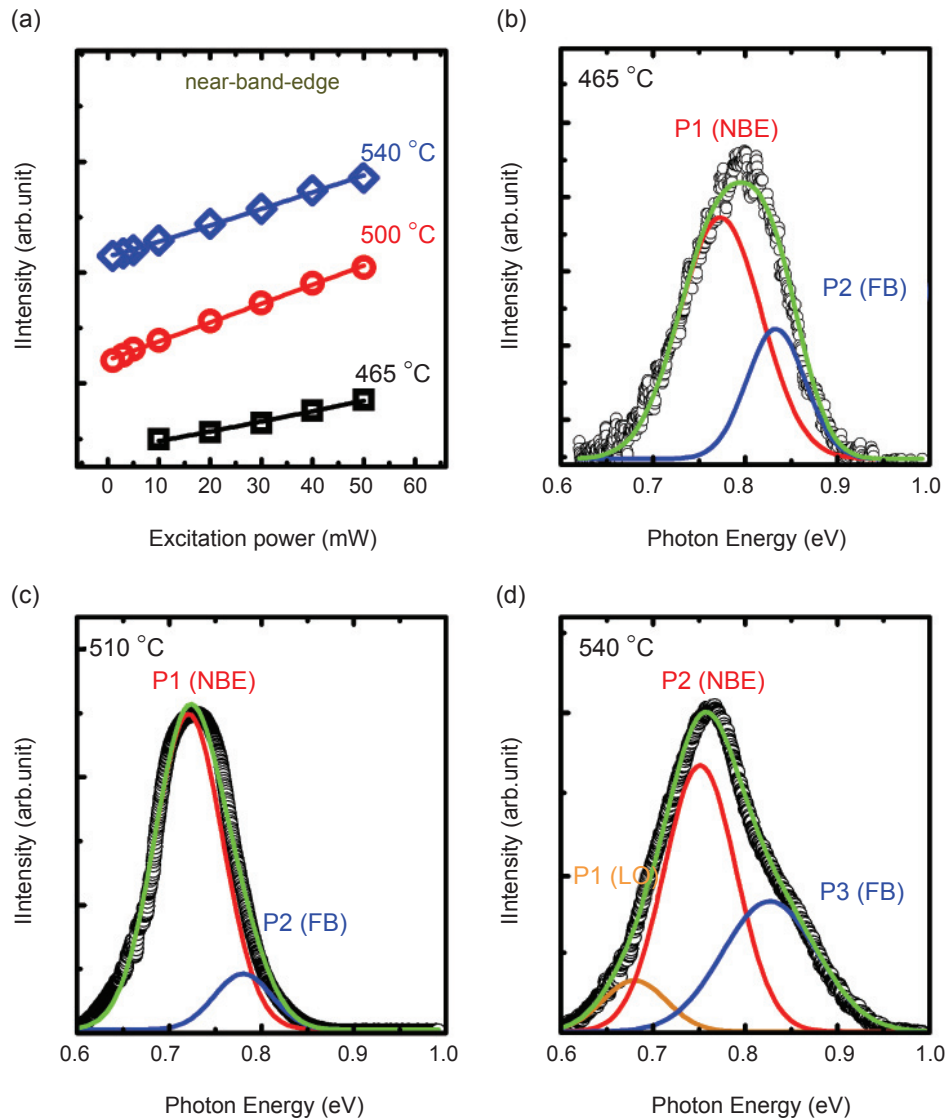


圖 17. (a) 所有 InN 樣品之主峰於不同激發源功率量測結果。(b)、(c)、(d) 不同製程溫度成長 InN 其主峰經擬合後之 PL 光譜。

傳輸方式有著複雜的複合機制。由於半極性 InN 之相關研究才剛起步，仍有許多未知的特性值得研究，藉由目前已知的研究成果來推論：要成長半極性 InN，主要取決於基板的結構特性，並且只要能夠發現減少極化電荷的方法，例如長晶方向、摻雜濃度、應力改善等，與克服長晶時因晶格不匹配所產生的缺陷與熱膨脹差異，即有機會可以得到高品質的半極性磊晶薄膜。

參考文獻

1. H. Naoi, D. Muto, T. Hioka, Y. Hayakawa, A. Suzuki, T. Araki and Y. Nanishi, *Phys. Status Solidi b*, **244**, 1834 (2007).
2. A. E. Romanov, T. J. Baker, S. Nakamura and J. S. Speck, *J. Appl. Phys.*, **100**, 023522 (2006).
3. H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Wu, W. Walukiewicz, D. C. Look and R. J. Molnar, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **743**, L4.10 (2003).
4. K. Xu and A. Yoshikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 251 (2003).
5. H. Naoia, F. Matsudab, T. Arakib, A. Suzukic and Y. Nanishi, *J. Cryst. Growth*, **269**, 155 (2004).
6. E. Kuokstis, C. Q. Chen, M. E. Gaevski, W. H. Sun, J. W. Yang, G. Simin and M. A. Khan, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4130 (2002).
7. Y. J. Cho, M. Ramsteiner and O. Brandt, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 072101 (2013).
8. O. Bierwagen, S. Choi and J. S. Speck, *Phys. Rev. B*, **85**, 165205

- (2012).
9. D. Segev and C. G. Van de Walle, *Europhys. Lett.*, **76**, 305 (2006).
 10. W. M. Linhart, J. Chai, R. J. H. Morris, M. G. Dowsett, C. F. McConville, S. M. Durbin and T. D. Veal, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 247605 (2012).
 11. G. Koblmüller, A. Hirai, F. Wu, C. S. Gallinat, G. D. Metcalfe, H. Shen, M. Wraback and J. S. Speck, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 171902 (2008).
 12. E. T. Yu, Book chapter for inclusion in III-V Nitride Semiconductor: Application and Devices.
 13. C. Wetzel, M. Zhu, J. Senawiratne, T. Detchprohm, P. D. Persans, L. Liu, E. A. Preble and D. Hanser, *J. Cryst. Growth*, **310**, 3987 (2008).
 14. P. Waltereit, O. Brandt, A. Trampert, H. T. Grahn, J. Menniger, M. Ramsteiner, M. Reiche and K. H. Ploog, *Nature* **406**, 865 (2000).
 15. F. Bernardini and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B*, **56**, R10024 (1997).
 16. F. Bernardini, V. Fiorentini and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **63**, 193201 (2001).
 17. H. Lu, W. J. Schaff, L. F. Eastman, J. Wu, W. Walukiewicz, V. Cimalla and O. Ambacher, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1136 (2003).
 18. Y. Takagi, D. Muto, T. Yamaguchi, T. Araki and Y. Nanishi, *Phys. Status Solidi c*, **6**, S425 (2009).
 19. D. V. Dinh, M. Pristovsek, R. Kremzow and M. Kneissl, *Phys. Status Solidi RRL*, **4**, 127 (2010).
 20. H. C. Cho, M. Suematsu, H. Murakami, Y. Kumagai, R. Tob and A. Koukitu, *Phys. Status Solidi c*, **8**, 2025 (2011).
 21. J. S. Hwang and C. H. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **72**, 290 (2001).
 22. T. B. Wei, Q. Hu, R. F. Duan, X. C. Wei, Z. Q. Huo, J. X. Wang, Y. P. Zeng, G. H. Wang and J. M. Li, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4153 (2009).
 23. C. L. Hsiao, T. W. Liu, C. T. Wu, H. C. Hsu, G. M. Hsu, L. C. Chen, W. Y. Shiao, C. C. Yang, Andreas Gällström, P. O. Holtz, C. C. Chen and K. H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 111914 (2008).
 24. 陳維鈞, 田志盛, 吳岳翰, 郭守義, 賴芳儀, 蕭健男, 張立, “化學束磊晶系統成長氮化銦磊晶薄膜之製程研究”, 科儀新知, 第198期, 20 (2014)
 25. N. E. Christensen and I. Gorczyca, *Phys. Rev. B*, **50**, 4397 (1994).
 26. H. C. Cho, R. Togashi, H. Murakami, Y. Kumagai and A. Koukitu, *J. Cryst. Growth*, **367**, 122 (2013).
 27. M. Orihara, S. Yagi, Y. Hijikata and H. Yaguchi, *Phys. Status Solidi c*, **9**, 658 (2012).
 28. M. Moret, S. Ruffenach, O. Briot and B. Gil, *Phys. Status Solidi a*, **207**, 24 (2010).
 29. G. W. Shu, P. F. Wu, M. H. Lo and J. L. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 131913 (2006).
 30. T. Schmidt and K. Lishka, *Phys. Rev. B*, **45**, 8989 (1992).
 31. D. Zanato, N. Balkan, B. K. Ridley, G. Hill and W. J. Schaff, *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 1024 (2004).



陳維鈞先生為國立交通大學材料科學與工程博士，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 Ph.D in materials science and engineering from National Chiao Tung 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教授。

Shou-Yi Kuo received his Ph.D. in electro-optical engineering from National Chiao Tung University. He is currently a 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副教授。

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



蕭健男先生為國立台灣大學材料科學與工程學博士，現任國家實驗研究院儀器科技研究中心研究員兼任真空設備技術組組長。

Chien-Nan Hsiao received his Ph.D. in materials science and engineering from National Taiwan University. He is currently a researcher and division director of Vacuum Equipment Technology Division at Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories.