

# 以超高真空化學束磊晶系統成長氮化銦薄膜對 結構特性之研究

陳維鈞<sup>1</sup> 郭守義<sup>2</sup> 賴芳儀<sup>3</sup> 蕭健男<sup>1</sup>

<sup>1</sup>財團法人國家實驗研究院儀器科技研究中心

30076 新竹市科學園區研發六路 20 號

<sup>2</sup>長庚大學電子工程學系

33302 桃園縣龜山鄉文化一路 259 號

<sup>3</sup>元智大學光電工程學系

32003 中壢市遠東路 135 號

## 摘要

本文利用自組裝之超高真空化學束磊晶系統成長高品質氮化銦(InN)薄膜於氮化鎵(GaN)磊晶層上，實驗過程中，主要探討以調變不同基板溫度對氮化銦薄膜結構及表面形貌之影響。由 x 光繞射實驗結果顯示，於不同基板溫度所成長之氮化銦薄膜皆是沿著 c 軸 GaN 磊晶層方向生長，幾乎無金屬銦殘留；在低溫 (~430°C) 所成長之氮化銦磊晶層有較佳的結晶品質；另外，由 SEM (scanning electron microscopy) 影像得知，在 550°C 時，沉積速率約為 1.2 m/hr，且其表面粗糙度會隨著基板溫度提高而增加；由穿透式電子顯微鏡結果中得知，氮化銦沿著氮化鎵晶軸生長且為磊晶結構，其 c 軸晶格常數約為 0.57 nm；兩者之間並無反應層。綜合以上結果得知，使用氮化鎵異質基板可成長出高品質之氮化銦薄膜。

**關鍵詞：**氮化銦薄膜，化學束磊晶系統，基板溫度

## Effect of Substrate Temperature on InN Films by UHV-Chemical Beam Epitaxy

WEI-CHUN CHEN<sup>1</sup>, SHOU-YI KUO<sup>2</sup>, FANG-I LAI<sup>3</sup> and CHIEN-NAN HSIAO<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Instrument Technology Research Center, National Applied Research Laboratories*

*20, R &D Rd. VI, Hsinchu Science Park, Hsinchu 300, Taiwan, R.O.C.*

<sup>2</sup>*Department of Electronic Engineering, Chang Gung University*

*No. 259, Wen-Hwa 1st Rd., Kwei-Shan, Tao-Yuan 33302, Taiwan, R.O.C.*

<sup>3</sup>*Department of Electro-Optical Engineering, Yuan-Ze University*

*135 Yuan-Tung Rd., Chungli, Taoyuan 32003, Taiwan, R.O.C.*

## ABSTRACT

Growth of high-quality thin InN films on *epi*-GaN layers has been realized by a self-designed

chemical-beam epitaxy system. The effects of growth temperature on the surface morphology and structural properties of the InN films were studied. The X-ray diffraction results indicated that the InN films having a wurtzite structure were preferentially oriented along the c-axis direction. Concurrently, no other diffraction peaks belonging to secondary phases or In metal appeared. The InN epilayers showed better quality at a lower growth temperature of 430°C. However, the SEM images revealed that as the growth rate reached 1.2  $\mu\text{m/hr}$  at 550°C, the surface roughness increased with the growth temperature. A high-resolution TEM image clearly showed that the InN epilayer is grown coherently on the GaN layer; moreover, the spacing of the (0002) lattice plane is about 0.57 nm, being very close to that of bulk InN. These results indicate that the GaN heterostructure is essential for engineering the growth of high-quality thin InN films.

**Key Words:** thin InN films, chemical-beam epitaxy system, substrate temperature

## 一、前言

近年來，因 III-V 族氮化物材料具有許多優越的特性，同時受到各國專家學者極力的研究並且廣泛的應用在光電元件中，其中更以氮化銦 (InN) 材料受到矚目。因 n 型氮化銦材料屬於一直接能隙材料，能隙約為 2.0 eV [2-6]，但因早期磊晶技術與設備較缺乏，自從發展出分子束磊晶 (molecular beam epitaxy) 系統 (MBE system) 之後，氮化銦材料的能隙被下修至約 0.7 eV 左右 (圖 1)，此一能隙接近於太陽光全光譜，若摻雜 Ga 或 Al 元素並適當調配其成分比例，則可應用於全光譜太陽能電池。另外，氮化銦亦具有高電子遷移率特性，在室溫下理論值可達  $4000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ，則可應用於高速電子元件與高頻元件等等，而在 Lu [3] 等人的研究論文中，更指出氮化銦材料可應用於化學與生物感測器。

現今成長氮化銦材料的技術不勝枚舉，依據沉積方式可概分為分子束磊晶，脈衝雷射蒸鍍法，化學氣相沉積與物理氣相沉積等等。但是要成長出高品質的氮化銦材料是相當不

容易的，因為氮化銦材料裂解溫度偏低，而一般磊晶製程溫度較高，故較不易以一般磊晶技術成長，另外，基板的選擇也是重要的一環，因目前大多數使用藍寶石基板 (sapphire,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，其晶格常數與氮化銦材料差距甚大 (~25.4%)，基於種種限制，增加了成長高品質氮化銦材料的困難。因此，若是要長出高品質氮化銦材料是相當不容易的。以目前來說，製備出高品質氮化銦薄膜的技術包含電漿輔助分子束磊晶系統 (plasma-assisted molecular beam epitaxy, PA-MBE) [1]、金屬有機汽相沉積 (metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) [5]、sputtering 等等，其中又以 MBE 法所成長出氮化銦薄膜具有較佳品質的結晶結構。

本文利用自組裝之超高真空電漿輔助化學束磊晶系統成長氮化銦材料，文中利用異質緩衝層並調變不同的製程溫度探討氮化銦材料的特性，本文利用 X 光繞射分析儀 (x-ray diffraction) 與掃描式電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 量測材料的晶體結構與表面形貌，而氮化銦材料的光學與電學特性則分別使用光激發光螢光光譜儀與霍爾量測系統，同時於文中加以探討氮化銦材料的晶體結構特徵與其光學性質。

## 二、實驗步驟

本文中所使用自組裝之電漿輔助化學束磊晶系統成長高品質氮化銦薄膜於氮化鎵 (GaN) 緩衝層材料上，系統架構如圖 2 所示。III 族來源使用有機金屬三甲基銦 (trimethylindium)，V 族使用經電漿解離後的活化氮原子 ( $\text{N}^*$ )，經由氣體輸送環可有效地於基板上沉積出氮化銦薄膜。其中氮氣電漿源的引入可解決一般氮化物磊晶製程的高溫環境，可有效解決高溫環境對氮化銦材料不利的因素。

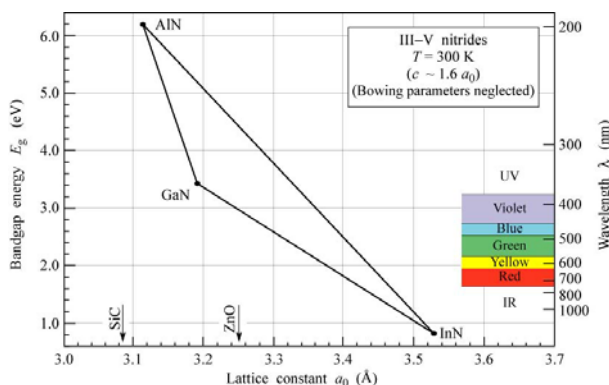


圖 1. 各材料之晶格常數與能隙關係圖

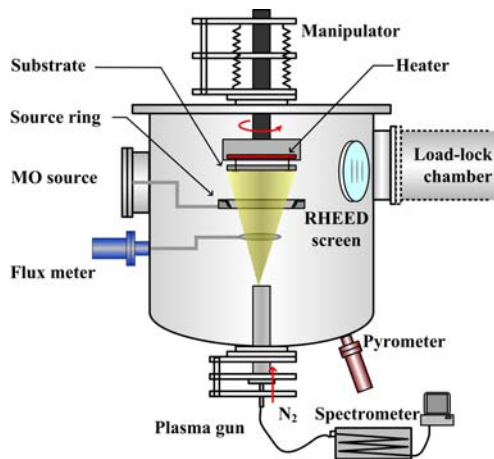


圖 2. 自組裝之超高真空化學束磊晶系統示意圖

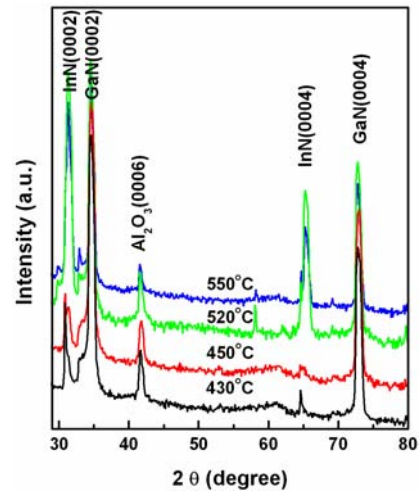
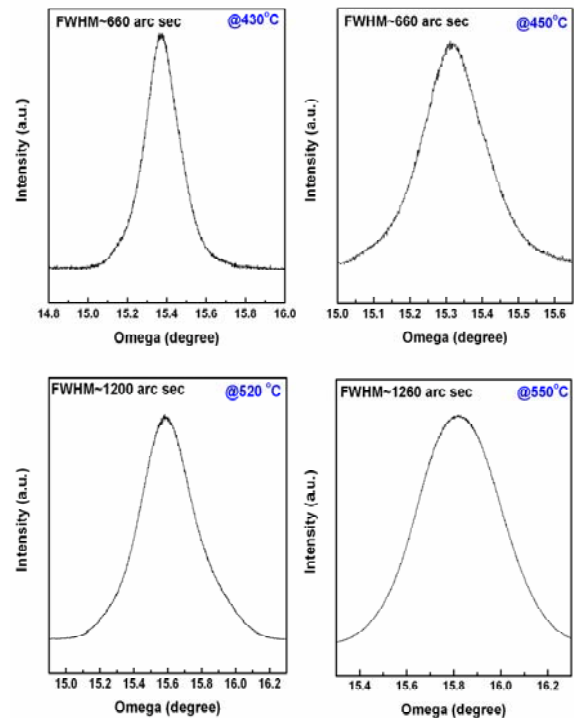
而實驗過程中亦透過光纖監控氮氣電漿中的成分組態，而光譜顯示氮氣電漿中多為活化的氮原子 ( $N^*$ )。超高真空化學束磊晶系統使用渦輪分子幫浦，將背景真空值維持於  $5 \times 10^{-9}$  Torr 下。成長初期於  $550^\circ\text{C}$  進行表面熱清潔與氮化 (nitridation) 處理分別為 30 分鐘與 10 分鐘，最後分別於不同基板溫度進行氮化銦薄膜成長約為 30 分鐘。

薄膜晶體結構使用 Bede D1 高解析 X 光繞射分析儀，光源為銅靶  $K\alpha$  線，波長為 0.154 nm；利用場發射掃描式電子顯微鏡與穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 觀察薄膜表面形貌與高解析晶格影像；電學特性使用霍爾量測分析儀測量薄膜的載子濃度與遷移率；光學能隙部分則使用光激發光螢光光譜儀。

### 三、結果與討論

圖 3 為 X-ray 繞射分析結果，由圖譜中顯示，在各個基板溫度成長 InN 薄膜時，薄膜皆以纖鋅礦 (wurtzite) 六方柱狀晶 (hexagonal columnar phase) 結構為主，並以 c 軸 (0002) 為優先生長方向，並進一步量測薄膜之半峰值得知，於低溫成長 ( $<450^\circ\text{C}$ ) 之 InN 薄膜具有最低半高寬值 (660 arcsec)，表示低溫成長有助於增進 InN 薄膜結晶品質，雖著製程溫度增加，半高寬值亦隨之增加，其原因為薄膜於高溫時有較快的沉積速率，使得薄膜內部開始累積應力，並形成缺陷，可由 TEM 高解析晶格影像圖對照得知。

圖 4 為掃描式電子顯微鏡所呈現之斷面微結構影像，由圖中顯示，製程溫度較低時，因 TMI 熱裂解效率不彰，無法有效提供薄膜成長所需的 III 族來源，致使薄膜成長速率

(a) InN/GaN/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜成長於不同製程溫度之晶體繞射圖

(b) 不同製程溫度半高寬量測結果，最小為 660 arcsec

圖 3. InN/GaN 於不同溫度成長之晶體結構繞射分析圖

偏低，約為 0.1 m/hr 左右；而在高溫製程時，已能有效的提供 III 族與 V 族來源，故此階段所成長之薄膜具有高沉積速率 ( $\sim 1.2$  m/hr)。

圖 5 為穿透式電子顯微鏡 InN/GaN 高倍率影像與晶體擇區繞射圖。由圖中可觀察得知，在  $550^\circ\text{C}$  下所成長的氮化銦薄膜厚約為 600 nm，且由晶格排列與繞射圖發現，InN 薄膜以 (0002) 為主要成長方向，並且沿著 GaN 緩衝層成

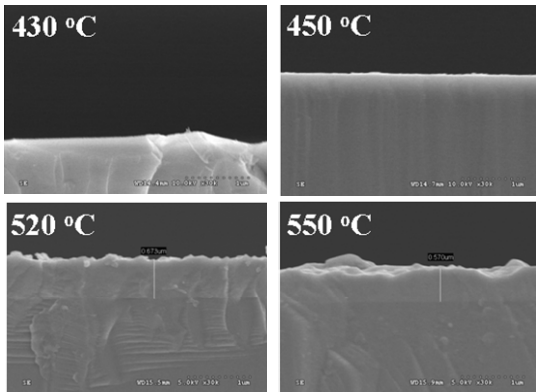


圖 4. InN 薄膜在不同製程溫度之 SEM 橫截面微結構

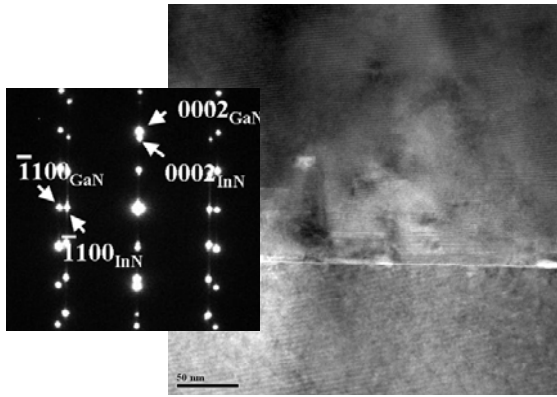


圖 5. InN/GaN 介面影像與擇區繞射圖，InN 沿著 GaN 生長，且為磊晶結構

長，與 XRD 所量測到的結果相符合。同時可觀察到薄膜中具有差排 (dislocation) 與疊差 (stacking fault) 缺陷，判斷原因為高沉積速率 (~20 nm/min) 與緩衝層之間的晶格錯位 (lattice mismatch) 所造成，因長晶過程時的應力是以差排的形式釋放，因此可由圖中觀察到這些現象；另外，由電子擇區繞射圖顯示，InN 薄膜繞射點呈現規則排列，其生長方向與 GaN 相同，故可由此得知，本實驗在 550°C 所成長之 InN 薄膜為磊晶薄膜。

表 1 為不同製程溫度成長之 InN 於室溫下的霍爾量測數據，由結果顯示，載子遷移率隨著製程溫度增加而增加，在 550°C 所成長之薄膜具有最高載子遷移率約為 464 cm<sup>2</sup>/V-s，其原因推論文因薄膜於高溫製程中具有高沉積速率，以致薄膜厚度較厚，根據文獻得知 [4]，載子遷移率與厚度有極大的關係，且遷移率亦隨著厚度增加而增加；而於 430°C 與 450°C 下沉積之 InN 薄膜其厚度較薄，受到表

表 1. 不同製程溫度於室溫下霍爾量測結果

Temperature (°C)	Mobility (cm <sup>2</sup> /V-s)	Concentration (cm <sup>-2</sup> )
430	30.3	-8.37e + 15
450	60	-4.231e + 15
520	119	-1.855e + 15
550	464	-1.357e + 15

面散射 (surface scattering) 較為嚴重，故推論其載子遷移率較低。

圖 6 為 InN 薄膜利用光激發螢光光譜分析儀所量測之結果。由結果顯示，低溫成長 (430°C 與 450°C) 之 InN 薄膜具有最低能隙，約為 0.62 eV 左右，並可與前述實驗結果相驗證；而提高基板溫度時，表面缺陷進而影響其光學能隙而有藍移的現象。

#### 四、結論

綜合本研究實驗結果得知，由本中心自行設計開發之高真空化學束磊晶系統 (radio-frequency chemical beam epitaxy, RF-CBE) 已成功地利用 GaN 異質基板成長出磊晶薄膜。而從 XRD 繞射圖譜、SEM 與霍爾量測的結果中可以了解到製程溫度對 InN 薄膜是一項關鍵性參數，成長溫度低於 450°C 時，有較佳的結晶品質與光學特性；於 550°C 之製程溫度有最好載子遷移率，且有較快的沉積速率。因此，

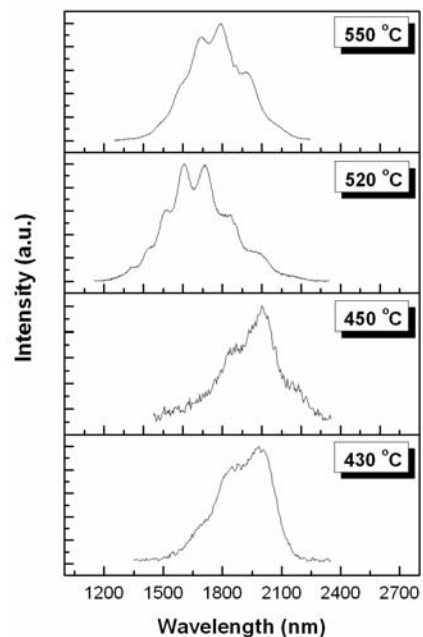


圖 6. 為不同基板溫度之光激發螢光光譜圖

在 InN 薄膜製程中，基板溫度成長參數為主要控制因數、而 RF 功率瓦數與金屬有機氣體流量等都是 InN 薄膜成長之重要參數。

### 參考文獻

- Gallinat, C. S., G Koblmuller, J. S. Brown, S Bernardis, J. S. Speck, G. D. Chern, E. D. Readinger, H. G. Shen and M. Wraback (2006) In-polar InN grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 89(3), 032109-1-032109-3.
- Hori, M., K. Kano, T. Yamaguchi, Y. Saito, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi and A. Suzuki (2002) Optical properties of  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  with entire alloy composition on InN buffer layer grown by RF-MBE. *Physica Status Solidi B*, 234(3), 750-754.
- Lu, H., W. J. Schaff and L. F. Eastman (2004) Surface chemical modification of InN for sensor applications. *Journal of Apply Physics*, 96(6), 3577-3579.
- Saito, Y., T. Tamaguchi, H. Kanazawa, K. Kano, T. Araki, Y. Nanishi, N. Teraguchi, A. Suzuki. (2002) Growth of high-quality InN using low-temperature intermediate layers by RF-MBE. *Journal of Crystal Growth*, 237-239, 1017-1021.
- Singh, P., P. Ruterana, M. Morales, F. Goubilleau, M. Wojdak, J. F. Carlin, M. Ilegems and D. Chateigner (2004) Structural and optical characterisation of InN layers grown by MOCVD. *Superlattices and Microstructure*, 36(4-6), 537-545.
- Wu, J., W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. Ager II, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi. (2002) Unusual properties of the fundamental band gap of InN. *Applied Physics Letters*, 80(21), 3967-3969.

收件：98.03.05 修正：98.06.19 接受：98.08.24