

Исследование влияния условий роста на легирование GaN углеродом из пропана и метана

© В.В. Лундин¹, Е.Е. Заварин¹, А.В. Сахаров¹, Д.Ю. Казанцев¹, Б.Я. Бер¹, А.Ф. Цацульников²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Научно-технологический центр микроэлектроники и субмикронных гетероструктур Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lundin.vpegroup@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 8 мая 2024 г.

В окончательной редакции 10 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июня 2024 г.

Произведено исследование преднамеренного легирования GaN углеродом из пропана и метана при МОС-гидридной эпитаксии в широком диапазоне условий роста, с использованием водорода и азота в качестве газа-носителя, при скоростях роста от 0.8 до 62 мкм/ч. Увеличение концентрации углерода при увеличении скорости роста обнаружено для обоих прекурсоров. Для одинаковых условий вхождение углерода из метана примерно на порядок слабее, чем из пропана. Обнаружено, однако, что метан, образующийся при пиролизе триметилгаллия, является важным источником фонового вхождения углерода, особенно при высокой скорости роста. Характер зависимости вхождения углерода от концентраций прекурсора углерода и аммиака существенно зависит от типа несущего газа. Температурные зависимости вхождения углерода из метана и фонового вхождения близки, в то время как пропан более эффективен как прекурсор при повышенной температуре.

Ключевые слова: легирование, МОС-гидридная эпитаксия, нитриды.

DOI: 10.61011/FTP.2024.03.58404.6655

1. Введение

Легирование эпитаксиальных слоев GaN углеродом широко используется при выращивании полуизолирующих буферов для электронных применений [1–4] и существенно влияет на свойства транзисторов с высокой подвижностью электронов [2,5–7]. Углерод в GaN является амфотерной примесью и может замещать в решетке как галлий (C_{Ga}), так и азот (C_N). Предположительно, полуизолирующие свойства GaN:C являются следствием взаимодействия C_N и C_{Ga} , формирующихся при росте в сравнимых концентрациях [7]. Однако в деталях этот процесс не ясен до сих пор.

Для обычно используемого процесса МОС-гидридной эпитаксии, при котором триметилгаллий (ТМГ) является прекурсором как галлия, так и углерода (фоновое легирование), характерен принципиальный недостаток: условия роста, обеспечивающие высокую концентрацию углерода, далеки от обеспечивающих высокое качество материала. Потенциально, проблема решается использованием для легирования отдельного прекурсора углерода.

Сообщалось, что высококачественные слои GaN:C и транзисторы с высокой подвижностью электронов (НЕМТ) с преднамеренно легированным углеродом буфером могут быть получены при МОС-гидридной эпитаксии с использованием пропана [8–11] или других углеводородов [8,12–15] в качестве прекурсоров углерода. Сообщалось также об использовании метана [16,17], этилена [18], пропана [19] и пентана [20]

для легирования GaN в хлорид-гидридной эпитаксии. Однако подавляющее большинство статей посвящено исследованию свойств выращенного материала и (или) их приборным применениям. Особенности вхождения углерода в GaN из углеводородов все еще малоизвестны. В то же время детальное экспериментальное исследование этого процесса может быть очень полезно для развития вычислительных моделей, оптимизации условий и конструкции реакторов.

В работе [21] мы описывали исследование легирования GaN углеродом из пропана в широком диапазоне условий в реакторе. Было установлено, что зависимость вхождения углерода от параметров процесса сильно отличается от типичных для легирования такими обычными примесями, замещающими атомы галлия, как кремний, магний, железо и т.д., что не так уж странно для амфотерной примеси. Во-первых, вхождение углерода сильно увеличивается при повышении скорости роста. Следует подчеркнуть, что увеличение потока ТМГ приводит к сильному увеличению вхождения углерода из пропана, несмотря на то что отношение потоков пропана к ТМГ при этом уменьшается. Это означает, что данное соотношение, обычно используемое как параметр процесса, не имеет смысла.

Следующая нетипичная особенность — зависимость вхождения углерода от концентрации пропана. При малых и средних скоростях роста концентрация углерода примерно пропорциональна концентрации пропана в степени 3/2. С увеличением концентрации аммиака и особенно скорости роста линейная компонента зависи-

мости становится доминирующей. Обнаружено также, что эффективность вхождения углерода обратно пропорциональна квадрату концентрации аммиака и слабо зависит от давления в реакторе. В работе [21] мы предположили, что наблюдавшиеся эффекты могут быть связаны с дополнительным вхождением углерода из метана, получающегося при пиролизе пропана [22], и с взаимодействием нитрида галлия с водородом, приводящим к покрытию поверхности атомами галлия и квазиравновесному характеру эпитаксиального процесса [23].

Цель текущего исследования заключается в получении дополнительных экспериментальных данных и проверке вышеприведенных предположений. Легирование GaN из метана было изучено в намного более широком диапазоне условий, чем в работе [8]. Было проведено сравнение вхождения углерода из метана и пропана при использовании в качестве несущего газа водорода и азота. Следует подчеркнуть, что мы изучали полное вхождение углерода, не разделяя его вхождение в разные позиции в кристаллической решетке.

2. Эксперимент

Эпитаксиальные слои GaN:C выращивались на сапфировых подложках ориентации (0001) в установке МОС-гидридной эпитаксии Dragon-125 с горизонтальным индукционно-нагреваемым реактором вместимостью 3 подложки диаметром 2 дюйма или одна диаметром 100 мм. Температура роста измерялась двумя пирометрами, сфокусированными на нижней поверхности тонкого (11 мм) графитового подложкодержателя. Скорость роста измерялась с помощью многолучевой лазерной рефлектометрии (ORM). Триметилгаллий (ТМГ), аммиак, пропан и метан использовались в качестве прекурсоров, водород и азот — в качестве газов-носителей. Процесс роста начинался со стандартного низкотемпературного зародышевого слоя GaN и последующего роста нелегированного слоя GaN толщиной 1 мкм при температуре 1100 °С и давлении 800 мбар. Эти этапы были идентичны для всех структур, выращенных в данном исследовании. После этого выращивались слои GaN, легированные углеродом. Условия роста GaN:C варьировались относительно наших обычных для нелегированного или кремний-легированного GaN ($T = 1100^\circ\text{C}$, концентрация NH_3 в газовой фазе — 0.35–0.37, полный поток — 13 стандартных литров в минуту (SLM), скорость роста — ~ 6 мкм/ч) как это описано далее. Большинство эпитаксиальных слоев GaN:C выращивалось при давлении 100 мбар, что позволяло достичь высокой скорости роста (до 62 мкм/ч) простым увеличением потока ТМГ. При изучении зависимости эффективности легирования от давления все потоки в реакторе оставались неизменными. При изменении концентрации аммиака полный поток газа через реактор оставался неизменным за счет замещения аммиака несущим газом

(и наоборот), чтобы не изменялись концентрации других прекурсоров.

Вторично-ионный масс-спектрометрический (ВИМС) анализ производился на установке СAMEСА IMS-7f. При регистрации аналитического сигнала отрицательных вторичных ионов углерода в качестве первичных использовались ионы Cs^+ . Количественный анализ осуществлялся с помощью калибровочного образца GaN с ионной имплантацией углерода. Скорость распыления определялась измерением глубины кратеров с помощью механического профилометра АМВІОSXP-1.

Образцы для ВИМС измерений состояли из набора слоев GaN:C, выращенных при различных условиях, разделенных нелегированными слоями, являвшихся маркерами при измерениях. Каждая зависимость, описанная далее, была получена на основе результатов измерения одного образца, чтобы исключить влияние точности измерений на характер зависимости.

Концентрации метана, пропана, ТМГ, аммиака в газовой фазе и концентрация углерода в GaN обозначены далее по тексту, на рисунках и в формулах как X_{CH_4} , $X_{\text{C}_3\text{H}_8}$, X_{TMGa} , X_{NH_3} и C_{GaN} соответственно.

3. Результаты

В работе [8] сообщалось, что эффективность вхождения углерода из метана очень низка. Однако, так как мы наблюдали 40-кратное увеличение эффективности легирования из пропана при увеличении скорости роста [21], аналогичный эффект можно было ожидать и для метана. Зависимость концентрации углерода от скорости роста при легировании из GaN-метана показана на рис. 1 совместно с аналогичными зависимостями для легирования из пропана и нелегированных слоев. Подчеркиваем, что увеличение скорости роста производилось только за счет увеличения потока ТМГ, все остальные потоки, включая потоки легирующих газов, оставались неизменными. Таким образом, для слоев, выращенных быстрее, отношение легирующего газа к ТМГ было ниже. Следует обратить внимание также на то, что данные, показанные на рис. 1, получены при концентрации метана в газовой фазе в 3.7 раза выше, чем пропана. Видно, что при легировании из метана концентрация углерода возрастает при увеличении скорости роста даже быстрее, чем при легировании из пропана. Однако даже при очень быстром росте (40–60 мкм/ч) легирование из метана в ~ 10 раз менее эффективно, чем из пропана.

Наш анализ данных, приведенных в работе [8], показывает, что вхождение углерода из метана пропорционально X_{CH_4} в степени 3/4. Однако наши эксперименты показали, что концентрация углерода в GaN линейно зависит от концентрации метана в газовой фазе для высоких и низких скоростей роста, при использовании водорода и азота в качестве несущих газов (рис. 2). Единственным отличием этих двух несущих газов при легировании из

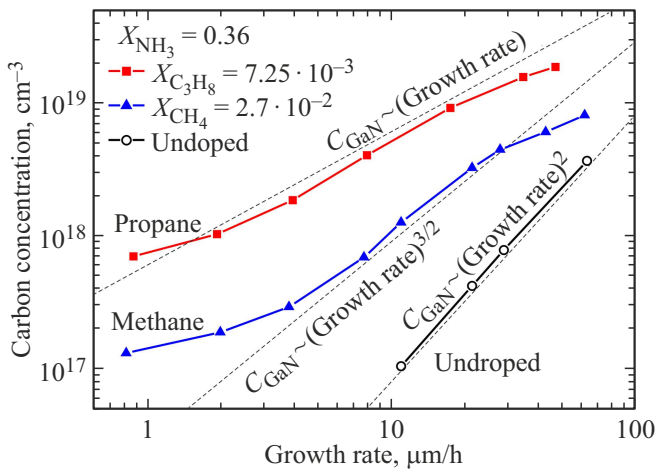


Рис. 1. Зависимость концентрации углерода от скорости роста для слоев GaN, легированных из метана и пропана, и нелегированных слоев GaN.

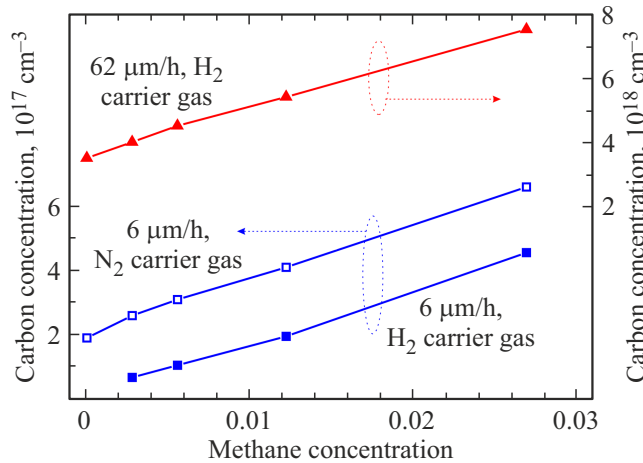


Рис. 2. Зависимость концентрации углерода от концентрации метана (см. разницу масштабов левой и правой осей). (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

метана является большой фоновый уровень углерода в случае азота.

Все это означает, что метан, образующийся при пиролизе пропана, не может существенно повлиять на процесс намеренного легирования и может учитываться только как малая поправка. Однако, как будет показано далее, представленные на рис. 1 и 2 данные доказывают, что метан, произведенный при пиролизе ТМГ, может играть очень существенную роль при фоновом легировании GaN углеродом.

В отличие от легирования из метана, изменение типа несущего газа принципиально меняет характер легирования GaN из пропана. На рис. 3, *a* и *b* показано сравнение зависимостей $C_{\text{GaN}}(X_{\text{C}_3\text{H}_8})$ для слоев GaN:C, выращенных со средними скоростями при низкой концентрации аммиака с использованием двух различных несущих газов. Следование степенному закону с показателем 3/2 в случае водорода меняется на строго линейную зависимость в случае азота.

Было обнаружено, что характер зависимости концентрации углерода в GaN от концентрации аммиака в реакторе также сильно зависит от типа несущего газа. В работе [21] мы сообщали, что при использовании водорода в качестве несущего газа при легировании из пропана $C_{\text{GaN}} \sim [X_{\text{NH}_3}]^{-2}$ при всех исследованных скоростях роста (соответствующие точки на рис. 4 показаны серым). Однако если в качестве несущего газа используется азот, концентрация углерода обратно пропорциональна концентрации аммиака в первой степени. Такой же характер зависимости наблюдается при легировании из метана для обоих типов несущего газа и для фонового вхождения (исследовано только для водорода) [24,25]. Таким образом, можно сделать вывод, что в общем случае $C_{\text{GaN}} \sim [X_{\text{NH}_3}]^{-1}$, а закон $C_{\text{GaN}} \sim [X_{\text{NH}_3}]^{-2}$ выполняется для специфического, практически важного сочетания пропана как прекурсора и водорода как несущего газа.

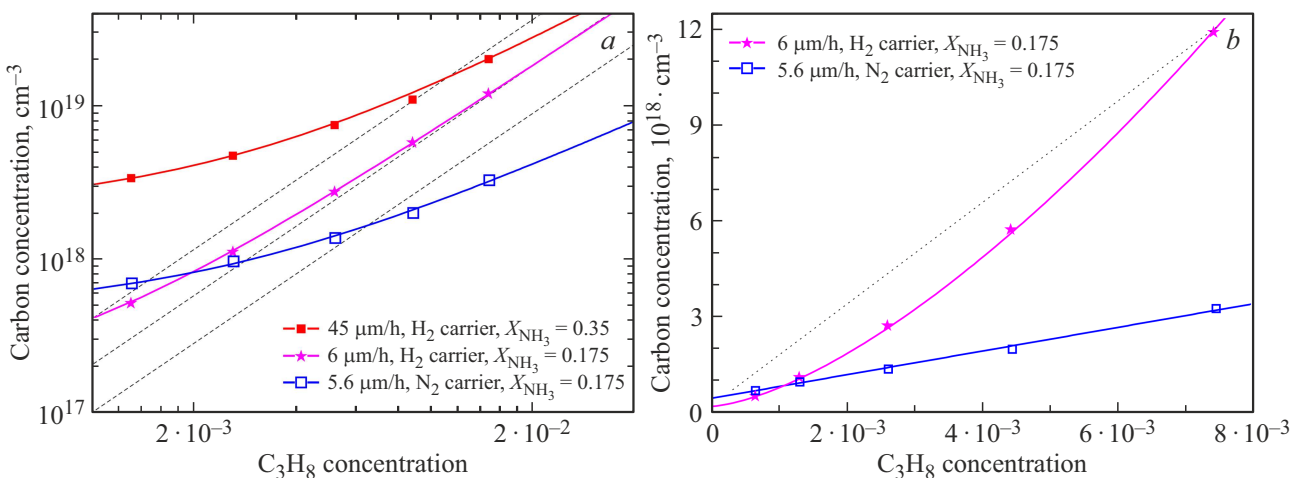


Рис. 3. Зависимость концентрации углерода от концентрации пропана для несущих газов водорода и азота в логарифмическом (*a*) и линейном (*b*) масштабе. На рис. *a* штриховая линия показывает зависимость $C_{\text{GaN}} \sim [X_{\text{C}_3\text{H}_8}]^{3/2}$, сплошные линии соединяют экспериментальные точки. На рис. *b* сплошные линии обозначают линейную зависимость для несущего газа-азота и зависимость $C_{\text{GaN}} \sim [X_{\text{C}_3\text{H}_8}]^{3/2} + C_{\text{background}}$ для несущего газа-водорода. Штриховая линия показывает линейную зависимость.

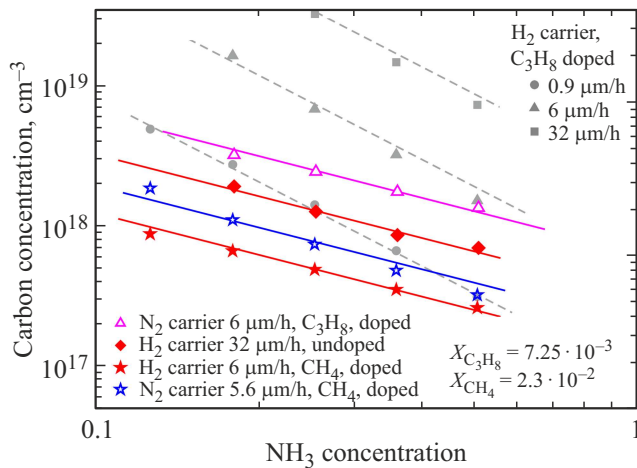


Рис. 4. Зависимость концентрации углерода от концентрации NH_3 . Штриховые и сплошные линии обозначают соответственно зависимости $C_{\text{GaN}} \sim [\text{X}_{\text{NH}_3}]^{-2}$, и $C_{\text{GaN}} \sim [\text{X}_{\text{NH}_3}]^{-1}$ с разными коэффициентами пропорциональности.

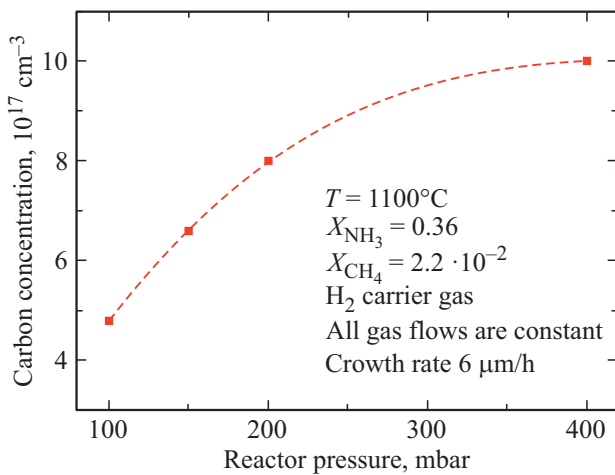


Рис. 5. Зависимость концентрации углерода в слоях GaN, легированных из метана, от давления в реакторе.

Еще одно различие между пропаном и метаном как прекурсорами углерода состоит в зависимости вхождения углерода от давления в реакторе. В работе [21] мы сообщали, что при легировании из пропана концентрация углерода не зависит от давления. При легировании из метана концентрация углерода возрастает с давлением (рис. 5). Эффект не очень сильный (изменение в 2 раза при увеличении давления от 100 до 400 мбар), но заметный.

Мы также изучили влияние температуры на вхождение углерода для существенно большего интервала температур, чем приведено в работе [8]. Для увеличения уровня фоновое легирования концентрация аммиака уменьшена от нашего обычного значения 0.35 до 0.175, а скорость роста была уменьшена до 3.5 мкм/ч для улучшения планарности GaN, выращенного при пониженных температурах. В этой серии экспериментов при изменении температуры поток ТМГ корректировался ($\pm 15\%$ во всем интервале температур) для поддержания неизменной скорости роста. Зависимость концентрации углерода от температуры для нелегированного GaN и легированного из метана и пропана приведена на рис. 6, а. Хорошо видно, что зависимости для метана и фоновое легирования очень похожи, концентрация углерода быстро снижается при увеличении температуры. В отличие от этих случаев, снижение эффективности легирования с ростом температуры для пропана намного слабее, что согласуется с узким диапазоном данных работы [8]. Изменение эффективности легирования с температурой для пропана и метана показано на рис. 6, б. В этом случае концентрация дополнительного углерода означает разницу между измеренной концентрацией C_{GaN} и фоновой концентрацией для данной температуры. Данные для температуры 900°C очень приблизительные из-за малости концентрации дополнительного углерода по сравнению с фоновой. Тем не менее даже с такой точностью можно отчетливо видеть, что пропан наиболее эффективен как прекурсор при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$, а

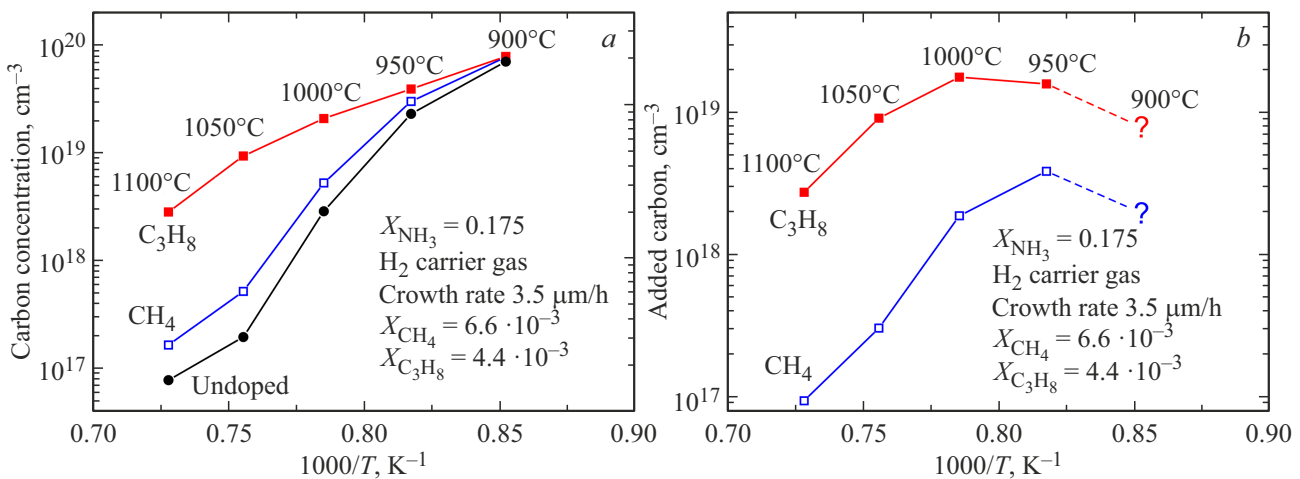


Рис. 6. Зависимости концентрации углерода (a) и разницы концентраций углерода в легированных и нелегированных слоях (b) от температуры при легировании из пропана и метана.

при снижении температуры его эффективность снижается. Для метана наличие такого максимума неочевидно, но если он есть, то соответствует меньшим температурам. Было также обнаружено, что при пониженных температурах (1000°C и ниже) $C_{\text{GaN}} \sim X_{\text{C}_3\text{H}_6}$, сверхлинейность развивается при более высоких температурах.

4. Обсуждение результатов

Приведенные данные позволяют немного порассуждать о процессе фонового легирования нитрида галлия углеродом. Общеизвестно, что при МОС-гидридной эпитаксии в присутствии водорода, еще до достижения подложки, ТМГ разлагается до монометилгаллия (ММГ) с выделением метана, а поэтому каждая молекула ТМГ в реакторе производит 2 молекулы метана. Однако для GaN считается, а для GaAs доказано [26], что фоновое вхождение углерода происходит только из ММГ, а метан не участвует в процессе фонового легирования. Мы готовы оспорить данное утверждение.

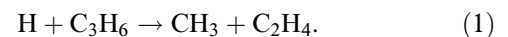
Данные, приведенные на рис. 6, *a* и *b*, соответствуют довольно низкой скорости роста. Концентрация ТМГ составляла $X_{\text{TMGa}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ (поток ТМГ — 140 мкмоль/мин, полный поток — 13 стандартных литров в минуту (SLM)). Таким образом, концентрация метана, произведенного из ТМГ, составляет $4.8 \cdot 10^{-4}$. В этих экспериментах при $X_{\text{CH}_4} = 6.6 \cdot 10^{-3}$ и 1050°C концентрация дополнительного углерода составляет $3.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Вхождение углерода из метана пропорционально его концентрации, поэтому мы можем утверждать, что вхождение углерода из метана, полученного при пиролизе ТМГ, составляет $2.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Это $\sim 10\%$ от уровня фонового легирования при данных условиях ($2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Это немного, но должно быть учтено при детальном анализе эпитаксиального процесса. Можно утверждать, что величина этой доли не должна зависеть от X_{NH_3} , так как легирование из метана и фоновое легирование демонстрируют одинаковые зависимости от концентрации аммиака.

Более того, при быстром росте роль этого „фонового“ метана становится действительно существенной. Такие же расчеты, проведенные для данных, представленных на рис. 1 и 2, соответствующих большим скоростям роста, показывают, что в диапазоне скоростей роста $10\text{--}60 \text{ мкм/ч}$ метан, произведенный при пиролизе ТМГ, отвечает за $40\text{--}60\%$ всего фонового углерода.

Таким образом, фоновое вхождение углерода происходит не только из монометилгаллия. При повышенных скоростях роста, когда легирование из метана относительно эффективно, нет большой разницы в скорости вхождения атомов углерода, достигших поверхности в составе металлоорганических молекул или в составе метана, уже произведенного из ТМГ. Следующий вопрос — почему вхождение углерода из пропана так сильно зависит от типа несущего газа. В принципе это

может происходить из-за изменения газозависимых химических реакций в объеме реактора или поверхностных химических реакций. Некоторые рассуждения на эту тему возможны на основе совместного анализа наших данных и публикаций других групп.

Пиролиз пропана (чистого, разбавленного аргоном и водородом) в интервале температур $656\text{--}746^\circ\text{C}$ изучался в работе [27]. Температура газа в горячей зоне горизонтального МОС-гидридного реактора находится примерно в этом диапазоне. Длительность протекания реакций в этих экспериментах была много больше, чем в нашем МОС-гидридном реакторе, но у нас нет других данных для сравнения. В работе [27] было показано, что продуктами пиролиза пропана являются этилен, пропилен, этан и метан. Легирование из метана малоэффективно, поэтому его мы обсуждать не будем. При температуре 656°C основными продуктами пиролиза пропана являются этилен и пропилен, производимые примерно в одинаковых количествах. Выход этана составляет всего несколько процентов от выхода этилена. С ростом температуры скорость пиролиза возрастает, и этилен становится основным его продуктом. При 746°C выход этилена в 2.7 раза выше выхода пропилена, выход этана остается низким. Разбавление пропана аргоном не влияет заметным образом на процесс при любой температуре в исследованном диапазоне. При низкой температуре водород также не влияет на процесс. Однако при 746°C присутствие водорода повышает отношение этилена к пропилену выше 5. Выход этана немного возрастает, но остается низким ($\sim 5\%$ от этилена). В работе сделано предположение, что увеличение отношения этилен/пропилен при разбавлении водородом происходит в результате реакции



Представляется разумным предположить, что разбавление аргоном не отличается для данного процесса от разбавления азотом. Мы также можем предположить, что в нашем горизонтальном реакторе использование азота в качестве газа-носителя приводит к некоторому снижению температуры по сравнению с водородом. Поэтому мы можем предположить, что в нашем случае при использовании азота в качестве несущего газа пропан разлагается до этилена и пропилена в близких количествах, а в случае водорода основным продуктом является этилен.

В работе [8] изучалось легирование GaN углеродом для ряда углеводородов. Наш количественный анализ опубликованных там данных показал, что для ацетилена, этилена, пропана и изобутана концентрация вошедшего углерода пропорциональна потоку прекурсоров в степени $3/2$. Этот закон выполняется даже точнее, чем в наших экспериментах. Кроме того, эффективности легирования из ацетилена, этилена и пропана идентичны как функции их мольных потоков (а не „добавленного углерода“, как в работе [8]). Эффективность легирования из изобутана совпадает с вышеперечисленными

углеводородами, если его мольный поток до множить на коэффициент 1.3.

Эти рассуждения хорошо согласуются с экспериментами, описанными в работе [8], в которой в качестве газа-носителя использовался водород. Если в этом случае пропан разлагается в основном до этилена, и концентрация произведенного этилена близка к концентрации пропана на входе в реактор, то эффективность легирования из пропана и этилена должна совпадать. Именно это и описано в работе [8]. Мы не располагаем данными о легировании из этана — третьего продукта разложения пропана, но он не может отвечать за какие-либо из наблюдавшихся эффектов. Этилен образуется в значительно большем количестве и имеет те же эффективность и характер легирования, что и пропан [8]. При использовании азота в качестве несущего газа этилен и пропилен должны производиться в сопоставимых количествах. Допущение, что пропилен малоэффективен как прекурсор углерода может объяснить только наблюдаемое снижение концентрации углерода, но не изменение зависимости со степени $3/2$ на линейную. Более того, вероятно, пропилен столь же эффективный прекурсор, как и этилен.

Прежде всего вышеописанное преобразование пропилена в этилен (1) — это вторичный процесс и может не успеть произойти в МОС-гидридном реакторе с коротким временем нахождения продуктов в горячей зоне. Далее, это предположение подтверждается данными по легированию GaN углеродом из изобутана [8,14]. Пиролиз изобутана (чистого, разбавленного аргоном и водородом) изучался в работах [28,29]. Показано, что основными продуктами этой реакции являются пропилен и метан и что состав продуктов не изменяется в присутствии водорода. Выход этилена много ниже. Более того, общепризнано, что при пиролизе пропана этилен и пропилен являются продуктами одной и той же цепи реакций и производятся одновременно (см., например, [30]). В присутствии водорода в существенной концентрации реакция (1) приводит только к уменьшению концентрации пропилен и увеличению концентрации этилена. Напротив, при пиролизе изобутана этилен является исключительно продуктом вторичного преобразования [28,29]. Он образуется из пропилен и наблюдается только при существенной степени разложения изобутана. В МОС-гидридном реакторе для этого процесса может просто не хватить времени. Поэтому, с одной стороны, мы можем полагать, что при легировании из изобутана основным источником углерода является пропилен. С другой стороны, в соответствии с работами [8,14] легирование из изобутана очень похоже на легирование из пропана и этилена.

Возвращаясь к легированию из пропана, мы можем сделать вывод, что изменение типа несущего газа приводит к изменению газозависимых реакций пиролиза пропана, но это не может отвечать за изменение зависимости со степени $3/2$ на линейную.

При рассуждении о влиянии несущего газа на протекание поверхностных реакций, изменяющем процесс легирования GaN углеродом из пропана, очень привлекательно предположить, что водород (а также концентрации аммиака и ТМГ) влияет на формирование вакансий азота на поверхности GaN, а значит, на вхождение углерода в узлы подрешетки азота (C_N). Однако в соответствии с моделью, развитой в работе [7] и некоторых других публикациях, для формирования полуизолирующих слоев GaN:C требуются сравнимые концентрации C_N и C_{Ga} . В ходе работы мы выращивали слои GaN:C в существенно разных условиях, приводящих к очень большому различию в эффективности вхождения углерода, и, и все они были полуизолирующими. Таким образом, или должен существовать механизм, увеличивающий скорость вхождения C_{Ga} синхронно с C_N , или описанная в работе [7] модель требует ревизии (как, например, в работе [31]), или необходимо искать другие варианты объяснения наблюдаемых закономерностей.

Альтернативные рассуждения возможны на основе наших исследований осаждения графена из пропана [32]. В этой работе мы сообщали, что при очень близких к использованному в представляемой работе условиях в реакторе, но без подачи аммиака и ТМГ, на поверхности сапфира в результате пиролиза пропана осаждается слой графена. Однако это происходит, только если в качестве несущего газа использовался водород. Использование азота при любых температурах в исследованном диапазоне приводило к осаждению аморфного углерода. Было также показано, что даже очень маленькая концентрация аммиака в водороде (0.2%) подавляет осаждение графена на сапфире, но на предварительно осажденном графене осаждение продолжается вплоть до концентрации аммиака как минимум 2%. Уже осажденные слои графена стабильны в смесях $NH_3:N_2$ до концентрации аммиака примерно 10% и только при 20% начинается медленное стравливание. Удивительно, но в смесях $NH_3:N_2$ графен много менее стабилен, всего 0.2% аммиака достаточно для начала травления, которое быстро ускоряется с ростом концентрации аммиака.

Таким образом, и водород, и аммиак влияют на поверхностные процессы вхождения углерода при росте графена. Мы не можем исключить, что что-то подобное происходит и при легировании GaN углеродом. Во время изучения осаждения графена мы наблюдали еще один эффект. Присутствие галлия в форме GaN-депозитов в реакторе, разлагаемых водородом до галлия, или очень малой подачи ТМГ перед началом осаждения графена, ускоряет осаждение графена (этот эффект было трудно использовать воспроизводимо, он ухудшал свойства графена, процесс происходил и без каких-либо следов галлия, поэтому он так и не был опубликован). В соответствии с работой [21] увеличение концентрации H_2 и снижение концентрации NH_3 приводят к увеличению покрытия поверхности GaN адатомами галлия. Этот эффект также может отвечать за наблюдаемые зависимости вхождения углерода от типа несущего газа и

концентрации аммиака. Вышеперечисленные возможные механизмы влияния состава несущего газа на поверхностные процессы при вхождении углерода не являются взаимоисключающими.

В заключение данного раздела мы признаем, что точное объяснение наших экспериментальных результатов невозможно без применения сложных методов экспериментального исследования распределения компонент в объеме реактора и (или) детального численного моделирования физических и химических процессов в объеме реактора и на поверхностях. К сожалению, мы не располагаем ни ресурсами, ни необходимым опытом для такой работы. Однако мы надеемся, что вышеприведенные рассуждения, как и наши экспериментальные результаты, могут помочь другим группам в разработке детальной модели легирования GaN углеродом из углеводородов.

5. Заключение

Легирование GaN углеродом с использованием метана и пропана как прекурсоров углерода было исследовано в широком диапазоне условий в реакторе, с использованием водорода и азота в качестве газа-носителя. Обнаружено, что концентрация углерода возрастает с увеличением скорости роста и при легировании и из метана, и из пропана.

Показано, что комбинация пропана как прекурсора и водорода как несущего газа очень специфична. В этом случае концентрация углерода в слоях GaN примерно пропорциональна концентрации пропана в степени $3/2$ для низких и средних скоростей роста и обратно пропорциональна квадрату концентрации аммиака для всех скоростей роста в исследованном диапазоне. Для остальных трех случаев (пропан и азот, метан и оба несущих газа) концентрация углерода линейно зависит от концентрации прекурсора и обратно пропорциональна концентрации аммиака. При использовании метана как прекурсора концентрация углерода возрастает с давлением, а при использовании пропана она не зависит от давления. Наконец, установлено, что температурные зависимости вхождения углерода из метана и фонового вхождения близки, в то время как пропан более эффективен как прекурсор при повышенной температуре. Анализ экспериментальных результатов показал, что метан, произведенный при пиролизе триметилгаллия, является важным источником углерода в слоях GaN (особенно при высокой скорости роста) и что за зависимость эффективности легирования из пропана от типа несущего газа отвечают поверхностные химические процессы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.Z. Wang, S.L. Selvaraj, K.T. Win, S.B. Dolmanan, T. Bhat, N. Yakovlev, S. Tripathy, G.Q. Lo. *J. Electron. Mater.*, **44** (10), 3272 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3832-3>
- [2] P. Gamarra, C. Lacam, M. Tordjman, J. Splettstosser, B. Schauwecker, M.-A. di Forte-Poisson. *J. Cryst. Growth*, **414**, 232 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.10.025>
- [3] D.S. Kim, C.H. Won, H.S. Kang, Y.J. Kim, Y.T. Kim, I.M. Kang, J.-H. Lee. *Semicond. Sci. Technol.*, **30** (3), 035010 (2015). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/3/035010>
- [4] S. Kato, Y. Satoh, H. Sasaki, I. Masayuki, S. Yoshida. *J. Cryst. Growth*, **298**, 831 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.10.192>
- [5] K. Harrouche, S. Venkatachalam, F. Grandpierron, E. Okada, F. Medjdoub. *Appl. Phys. Express*, **15**, 116504 (2022). <https://doi.org/10.35848/1882-0786/ac9c46>
- [6] S. Wu, X. Yang, Z. Wang, Z. Ouyang, H. Huang, Q. Zhang, Q. Shang, Z. Shen, F. Xu, X. Wang, W. Ge, B. Shen. *Appl. Phys. Lett.*, **120** (24), 242101 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0093514>
- [7] G. Verzellesi, L. Morassi, G. Meneghesso, M. Meneghini, E. Zanoni, G. Pozzovivo, S. Lavanga, T. Detzel, O. Häberlein, G. Curatola. *IEEE Electron Dev. Lett.*, **35** (4), 443 (2014). <https://doi.org/10.1109/LED.2014.2304680>
- [8] X. Li, O. Danielsson, H. Pedersen, E. Janzen, U. Forsberg. *J. Vac. Sci. Technol.*, **B 33**, 021208 (2015). <http://dx.doi.org/10.1116/1.4914316>
- [9] X. Li, J. Bergsten, D. Nilsson, O. Danielsson, H. Pedersen, N. Rorsman, E. Janzen, U. Forsberg. *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 262105 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4937575>
- [10] J. Bergsten, X. Li, D. Nilsson, O. Danielsson, H. Pedersen, E. Janzen, U. Forsberg, N. Rorsman. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 05FK02 (2016). <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.05FK02>
- [11] В.В. Лундин, Е.Е. Заварин, П.Н. Брунков, М.А. Яговкина, А.В. Сахаров, М.А. Ситинин, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, А.Ф. Цацульников. *Письма ЖТФ*, **2** (10), 85 (2016). <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43191> [W.V. Lundin, E.E. Zavarin, P.N. Brunkov, M.A. Yagovkina, A.V. Sakharov, M.A. Sinityn, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, A.F. Tsatsulnikov. *Techn. Phys. Lett.*, **42** (5), 539 (2016). <https://doi.org/10.1134/S106378501605028X>].
- [12] H. Yacoub, C. Mauder, S. Leone, M. Eickelkamp, D. Fahle, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **64** (3), 991 (2017). <https://doi.org/10.1109/TED.2017.2647841>
- [13] H. Yacoub, Th. Zweipfennig, G. Lukens, H. Behmenburg, D. Fahle, M. Eickelkamp, M. Heuken, H. Kalisch, A. Vescan. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **65** (8), 3192 (2018). <https://doi.org/10.1109/TED.2018.2850066>
- [14] X. Li, S. Zhu. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2011**, 012083 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2011/1/012083>
- [15] L. Zhang, Z. Dong, X. Deng, X. Zhou, K. Xu, F. Yang, G. Yu, X. Zhang, Y. Fan, Z. Zeng, Z. Wei. *B. Zhang. Mater. Lett.*, **345**, 134475 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134475>
- [16] M.E. Zvanut, S. Paudel, E.R. Glaser, M. Iwinska, T. Schacki, M. Bockowski. *J. Electron. Mater.*, **48**, 2226 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07016-w>
- [17] Y. Lai, D. Wang, Q. Kong, X. Luo, J. Tang, R. Liu, F. Hou, X. Wang, T.J. Baker. *J. Cryst. Growth*, **573**, 126216 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126216>
- [18] Q. Liu, M. Zajac, M. Iwinska, S. Wang, W. Zhuang, M. Bockowski, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **121** (17), 172103 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0118250>

- [19] R. Zhang, T. F. Kuech. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **482**, 709 (1998). <https://doi.org/10.1557/PROC-482-709>
- [20] E. Richter, F.C. Beyer, F. Zimmermann, G.Gartner, K. Irmischer, I. Gamov, J. Heitmann, M. Weyers, G. Trankle. Cryst. Res. Technol., **55** (2), 1900129 (2020). <https://doi.org/10.1002/crat.201900129>
- [21] W.V. Lundin, A.V. Sakharov, E.E. Zavarin, D.Yu. Kazantsev, B.Ya. Ber, M.A. Yagovkina, P.N. Brunkov, A.F. Tsatsulnikov. J. Cryst. Growth, **449**, 108 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.06.002>
- [22] S.K. Layokun, D.H. Slater. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **18** (2), 232 (1979). <https://doi.org/10.1021/i260070a008>
- [23] E.V. Yakovlev, R.A. Talalaev, A.V. Kondratyev, A.S. Segal, A.V. Lobanova, W.V. Lundin, E.E. Zavarin, M.A. Sinitsyn, A.F. Tsatsulnikov, A.E. Nikolaev. J. Cryst. Growth, **310** (23), 4862 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.07.099>
- [24] R.G. Wilson, F.A. Stevie, C.W. Magee. *Secondary ion mass spectrometry: a practical handbook for depth profiling and bulk impurity analysis* (Wiley, N. Y., 1989).
- [25] T. Ciarkowski, N. Allen, E. Carlson, R. McCarthy, C. Youtsey, J. Wang, P. Fay, J. Xie, L. Guido. Materials, **12** (15), 2455 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12152455>
- [26] R.M. Lum, J.K. Klingert, D.W. Kisker, D.M. Tennant, M.D. Morris, D.L. Malm, J. Kovalchick, L.A. Heimbrook. J. Electron. Mater., **17** (2), 101 (1988). <https://doi.org/10.1007/BF02652137>
- [27] A.M. Kamiński, J. Sobkowski. React Kinet. Catal. Lett., **16**, 105 (1981). <https://doi.org/10.1007/BF02065439>
- [28] W. Li, G. Wang, Y. Li, T. Li, Y. Zhang, C. Cao, J. Zou, C.K. Law. Combustion and Flame, **191**, 126 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.002>
- [29] L.V. Shevel'kova, A.V. Ivanyuk, N.S. Nametkin. Petrol. Chem. USSR, **20** (4), 201 (1980). [https://doi.org/10.1016/0031-6458\(80\)90050-7](https://doi.org/10.1016/0031-6458(80)90050-7)
- [30] G. Pratt, D. Rogers. J. Chem. Soc., Faraday Trans., **75**, 1101 (1979). <https://doi.org/10.1039/F19797501101>
- [31] Z. Shen, X. Yang, S. Wu, H. Huang, X. Yan, N. Tang, F. Xu, X. Wang, W. Ge, B. Huang, B. Shen. AIP Advances, **13**, 035026 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0133421>
- [32] W.V. Lundin, E.E. Zavarin, A.V. Sakharov, D.A. Zakheim, V.Yu. Davydov, A.N. Smirnov, I.A. Elisseyev, M.A. Yagovkina, P.N. Brunkov, E.Yu. Lundina, L.K. Markov, A.F. Tsatsulnikov. J. Cryst. Growth, **504**, 1 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.09.017>

Редактор Г.А. Оганесян

Study of growth conditions effect on GaN doping with carbon from propane and methane

W.V. Lundin¹, E.E. Zavarin¹, A.V. Sakharov¹,
D.Yu. Kazantsev¹, B.Ya. Ber¹, A.F. Tsatsulnikov²

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² Submicron Heterostructures for Microelectronics
Research and Engineering Center
of the Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A comprehensive study of intentional GaN carbon doping from propane and methane during MOVPE was performed in a wide range of growth conditions using both hydrogen and nitrogen carrier gas with growth rate varies from 0.8 to 62 $\mu\text{m/h}$. Carbon concentration raise with growth rate was revealed both precursors. For the same conditions carbon incorporation from methane is about one order lower than from propane. However, methane produced by trimethylgallium pyrolysis was revealed to be an important source for background carbon incorporation, especially at high growth rate. Character of the dependencies of carbon incorporation on concentration of carbon precursor and ammonia is significantly different for nitrogen and hydrogen carrier gases. Temperature dependencies of carbon incorporation from methane and background incorporation are similar while propane is more effective precursor at high temperature.