

表面硫钝化对 GaAs 材料光响应特性的影响

夏宁¹, 方铤¹, 容天宇¹, 王登魁¹, 房丹¹, 唐吉龙¹, 王新伟¹, 王晓华¹, 李永峰², 姚斌², 魏志鹏¹

¹ 长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

² 吉林大学物理学院, 吉林 长春 130023

摘要 采用湿法硫钝化的方式, 显著降低了砷化镓(GaAs)材料的表面态密度。钝化处理后的 GaAs 薄膜光致发光强度提高了约 14 倍, 光电流和响应度均增大。从能带角度分析了样品性能提升的原因, 结果表明, 钝化处理有利于表面态密度和肖特基势垒高度的调节, 进而提升了样品性能。

关键词 薄膜; 砷化镓; 光致发光; 硫钝化; 光电流; 光响应

中图分类号 O472

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0603002

Effect of Surface Sulfur Passivation on Photoresponse Characteristics of GaAs Materials

Xia Ning¹, Fang Xuan¹, Rong Tianyu¹, Wang Dengkui¹, Fang Dan¹, Tang Jilong¹,
Wang Xinwei¹, Wang Xiaohua¹, Li Yongfeng², Yao Bin², Wei Zhipeng¹

¹ State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

² College of Physics, Jilin University, Changchun, Jilin 130023, China

Abstract The surface state density of gallium arsenide (GaAs) materials can be significantly lowered by surface sulfur passivation. After passivation, a 14-fold enhancement in the photoluminescence intensity of GaAs films is observed and the photocurrent and responsivity also increase. The performance improvement is analyzed from the perspective of energy bands and the results indicate that the passivation treatment is helpful for the adjustments of the surface density and the Schottky barrier height, which further improves the material performances.

Key words thin films; GaAs; photoluminescence; sulfur passivation; photocurrent; photoresponse

OCIS codes 310.6845; 040.5160; 250.5230; 300.6470

1 引言

砷化镓(GaAs)是一种重要的直接带隙半导体材料, 具有高的载流子迁移率^[1-3], 在高效率太阳能电池^[4-6]、近红外波段激光器^[7-8]以及高频器件^[9]等领域具有广泛的应用前景。但是, 大多数Ⅲ-V族半导体材料表面存在大量的不饱和悬挂键, 这会引起高

的表面态密度, 进而造成表面能带弯曲以及费米能级钉扎效应等, 不利于材料及相关器件性能的提升。

目前, 针对 GaAs 材料表面态的处理技术主要有干法钝化和湿法钝化两种^[10-11]。湿法钝化操作简单、过程可控, 受到研究人员的广泛关注。其中以硫化物的研究最为广泛, Lebedev 等^[12]通过红外时间分辨吸收光谱分析, 发现 GaAs 体材料钝化后的表

收稿日期: 2017-11-02; 收到修改稿日期: 2017-12-21

基金项目: 国家自然科学基金(61404009, 61474010, 61574022, 61504012, 61674021, 11674038)、吉林省科技发展计划(20160519007JH, 20160101255JC, 20160204074GX, 20170520117JH)

作者简介: 夏宁(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体光电探测器和低维材料方面的研究。

E-mail: narutoxia@163.com

导师简介: 方铤(1983—), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事半导体光电子材料与器件方面的研究。

E-mail: fangxuan110@126.com(通信联系人)

面复合速率显著降低,说明湿法钝化技术对材料表面态有抑制作用。Aleksiev 等^[13]通过湿法钝化 GaAs 纳米线,钝化后表面态密度减小。然而,关于湿法钝化对 GaAs 探测器光电转换性能的影响以及钝化处理过程中电极是否参与钝化的研究鲜有报道。

本文采用湿法硫钝化的方式对 GaAs 薄膜进行了表面处理。为了得到硫钝化处理的理想条件,通过光致发光(PL)分析了钝化时间对 GaAs 发光效率的影响。在此基础上,研究了硫钝化处理对 GaAs 光电性能的影响,分析了电极是否参与钝化对器件光电转换性能的影响。

2 实 验

2.1 硫钝化处理

在 GaAs 的硫钝化过程中,采用未掺杂的 GaAs 衬底为样品进行钝化实验,GaAs 衬底的载流子浓度为 $1.04 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$,电子迁移率为 $5.60 \times 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。硫钝化过程如下:首先使用丙酮和酒精对样品依次进行超声清洗,去除表面杂质;再

用高纯度氮气(N_2)吹干液体溶剂并保存待用。将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液和异丙醇溶液按体积比 1:1 配置钝化溶液,并将 GaAs 衬底浸入钝化溶液中进行钝化处理,时间分别为 0,15,20,25,30 min(钝化溶液需加热至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$)。钝化结束后,使用去离子水对样品表面进行冲洗,去除残留溶液,以高纯度 N_2 吹干样品表面。

2.2 分析表征

在钝化处理后,对以上 5 组样品分别进行室温 PL 测试,分析得出最优的钝化时间。按照最优的钝化时间参数分析硫钝化处理对 GaAs 器件光电性能的影响。

对 GaAs 材料进行电极制备,采用磁控溅射的方式,在本征 GaAs 衬底表面蒸镀 Au 电极,电极大小为 $1 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。为了研究电极是否参与钝化对探测性能的影响,设置以下不同的钝化方式:样品 1 为在 GaAs 衬底上直接制备电极,样品 2 为在制备电极后样品整体钝化,样品 3 为样品钝化处理后制备电极。具体处理方式如图 1 所示。

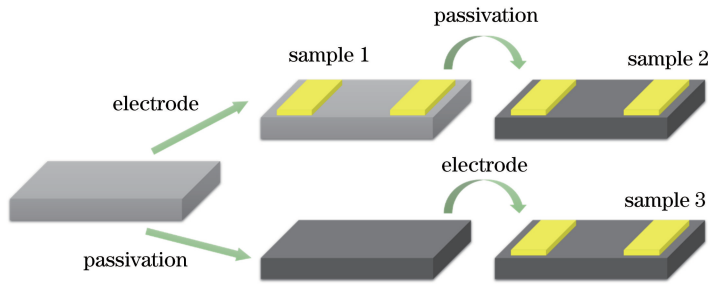


图 1 不同样品处理方式示意图

Fig. 1 Schematic of different treatment processes of samples

为了说明硫钝化对器件探测性能的影响,首先对探测器的光电流和暗电流特性进行测试。在黑暗条件和氙灯光照下对探测器测试,得到电流-电压(I - V)曲线,为了探究不同波长下的响应度,在 10 V 偏压下,在 $300 \sim 900 \text{ nm}$ 波段光照下对样品的响应度进行了全光谱扫描,扫描步长为 5 nm 。

3 实验结果

3.1 室温 PL 分析

首先对样品进行室温下的 PL 光谱测试,结果如图 2(a)所示,通过对比发光强度讨论钝化时间对 GaAs 材料表面态的去除效果。可以看出,随着钝化时间的延长,钝化后 GaAs 样品的 PL 光谱强度有着明显的改变,当钝化时间由 15 min 延长至 25 min 时,样品发光强度提高,主要原因在于,随着表面硫钝

化的进行,GaAs 材料表面由悬挂键所产生的表面氧化层逐渐被去除^[14-15],减弱了由表面能带弯曲所引起的光生载流子分离效果,同时提高了光生载流子的辐射复合效率,进而提高了 GaAs 材料的发光强度^[16]。然而,当钝化时间继续延长,即钝化时间为 30 min 时,GaAs 材料的发光强度并未继续提高,反而略微降低(低于钝化时间为 20 min 的),其主要原因是硫单质的形成^[14-17]。图 2(b)和图 2(c)所示分别为未钝化处理样品与钝化处理 25 min 样品的原子力显微镜(AFM)测试结果,其中 R_q 为均方根粗糙度。可以看出,钝化处理后的样品表面粗糙度明显降低,说明硫钝化处理可以有效去除表面态。

因此,在 GaAs 材料表面氧化层的去除过程中,与 S 有关的成键过程同时发生。而这些硫单质的过度积累将诱发散射,故降低了样品的发光强度。此

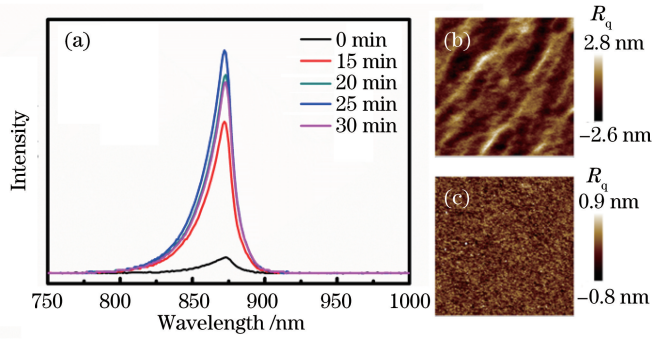


图 2 (a)室温中不同钝化时间下样品的 PL 光谱;(b)未钝化 GaAs 样品的 AFM 图;
(c)钝化处理 25 min 后的 GaAs 衬底 AFM 图

Fig. 2 (a) PL spectra at room temperature of samples for different passivation time; (b) AFM diagram of GaAs samples without passivation; (c) AFM diagram of GaAs samples after passivation treatment for 25 min

外,该钝化过程中样品的发光峰位并未发生明显移动,所测得的所有样品的发光峰均位于 1.422 eV 处,与 GaAs 体材料室温下的带隙(1.42 eV)相匹配,该峰位发光属于 GaAs 的带边发射。由样品的室温 PL 光谱测试结果可知,利用硫钝化可以有效抑制 GaAs 材料的高表面态密度,减少材料的非辐射复合过程,从而提高光载流子的辐射复合效率^[18]。

为了研究钝化效果的稳定性,在得到最佳钝化处理时间后,对钝化处理 25 min 的样品进行光学稳定性研究,每间隔 24 h 对样品进行室温 PL 测试,如图 3 所示。当钝化处理样品放置 24 h 和 48 h 后,样品的发光强度分别是未钝化样品的 10 倍和 8 倍,钝化效果趋于稳定。在 30 d 后,再次对钝化处理 25 min 的样品进行测试,相比未钝化样品,其发光强度仍然提高了 6.4 倍,说明采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 水溶液和异丙醇的混合溶液进行钝化处理具有一定的稳定性。

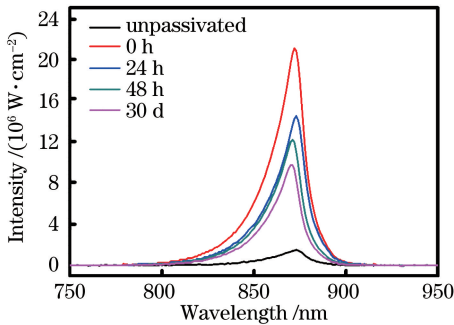


图 3 钝化处理样品放置不同时间后的 PL 光谱
Fig. 3 PL spectra of samples after passivation treatment for different standing time

3.2 光响应测试

通过 PL 测试可知,钝化处理后器件的表面态密度得到了有效抑制。为了研究硫钝化处理对

GaAs 材料电学性质的影响,分别对三组探测器样品的光电流和暗电流进行了测试分析。

图 4 所示为三组样品在室温下测试得到的暗电流和光电流的 $I-V$ 曲线。从图中可以看出,相比于未钝化处理的样品 1,经硫钝化处理的样品 2 和样品 3 的光电流明显增大。在 10 V 偏压下,样品 1 的光电流值为 0.15 mA,光开关比为 1.56×10^3 ;硫钝化处理后,样品 2 和样品 3 的光电流值分别为 0.33 mA 和 0.62 mA,光开关比分别为 2.31×10^3 和 4.04×10^3 。相比于未钝化样品,样品 3 的光电流增大了 4 倍,光开关比也有显著的增大。对比图 4 中暗电流曲线可以看出,由于采用金属-半导体-金属(MSM)结构,器件的暗电流较小^[19-21],钝化处理后其暗电流并没有明显的变化。

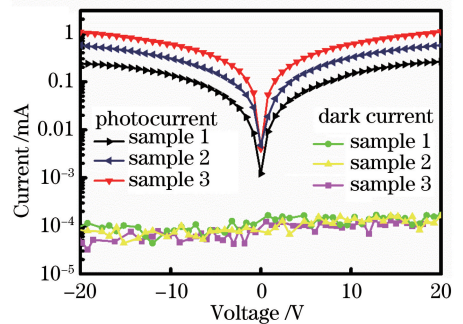


图 4 三组样品的光电流和暗电流曲线
Fig. 4 Photocurrent and dark current curves of three groups of samples

值得注意的是,虽然采用了相同的钝化夜处理,样品 3 相比于样品 2,其光电流有近 2 倍的增大。

在此基础之上,进一步对样品的光响应特性进行了测试和分析。在 10 V 偏压下,在 300~900 nm 波段对样品进行了全光谱扫描。图 5 所示为三组样品在不同波长下的响应谱。

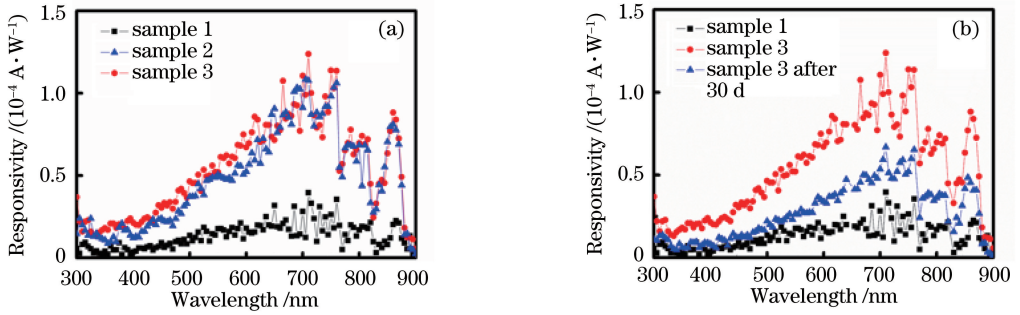


图 5 样品在 300~900 nm 波段内的响应度曲线。(a)不同样品;(b) 30 d 后的样品 3

Fig. 5 Responsivity at 300-900 nm of samples. (a) Different samples; (b) sample 3 after 30 d

首先判断响应谱中的截止波长 λ_c , 当入射光子能量等于或大于半导体的禁带宽度时, 价带中的电子才能被入射光子激发到导带, 从而产生电子-空穴对。由图 5(a)可以看出, 三组样品响应谱的截止波长都在 870 nm 附近, 与 GaAs(带隙为 1.42 eV)的理论截止波长(873 nm)相对应。在硫钝化处理后, 器件的响应度得到明显提升。样品 1 在 10 V 偏压下, 700 nm 波段的响应度为 $2.82 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$; 钝化处理后的样品 2 的响应度达到了 $9.12 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 增大了 3 倍; 而样品 3 的响应度有了进一步的增大, 达到 $1.11 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 说明在硫钝化处理后, GaAs 探测器的性能得到了较大的提高。

对样品 3 在 30 d 后再次进行了光响应度测试, 结果如图 5(b)所示。在 10 V 偏压下, 样品在 700 nm 附近的响应度为 $5.92 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 相比于未钝化样品, 其响应度增大了一倍。这说明硫钝化处理对 GaAs 材料光响应性质的提升具有一定的稳定性。

3.3 能带分析

为了进一步分析光电性能提升的原因, 从能带角度对钝化前后样品光电特性的变化进行了分析。

GaAs 探测器的能带结构如图 6 (a)所示, 由于 Au 的功函数大于 GaAs 的功函数^[22], Au 电极与 GaAs 表面间形成了肖特基结, 图 6 (a)中插图所示为探测器中双肖特基结示意图。器件中金属与半导体之间形成了背靠背的肖特基接触。在施加偏压的条件下, 一侧为正向偏置, 另一侧为反向偏置, 若右侧为正向偏置, 左侧为反向偏置, 则样品的暗电流较小。图 6(b)~(d)所示分别为未钝化样品 1、钝化处理样品 2 和样品 3 的能带结构示意图。从图 6(b)中可以看出, 样品 1 的光电流为 0.15 mA, 由于材料表面原子结构周期性的断裂, 材料表面形成了不饱和的悬挂键, 进而形成了非辐射复合中心, 从而捕获载流子。因此, 仅有少量电子被电极捕获, 影响了材料的光电转换效率。

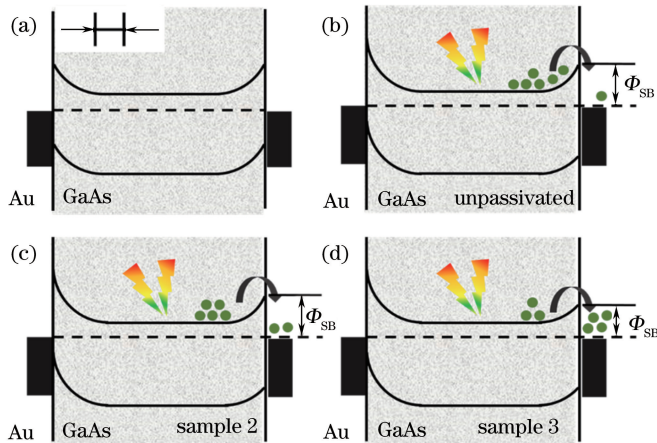


图 6 GaAs 样品能带示意图。(a)无光照;(b)样品 1, 光照;(c)样品 2, 光照;(d)样品 3, 光照

Fig. 6 Schematic of energy bands of GaAs samples. (a) Dark; (b) sample 1, under light;

(c) sample 2, under light; (d) sample 3, under light

相比于样品 1, 样品 2 是在制备电极后再对整体器件作钝化处理。在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与异丙醇溶液中, 由于介电常数较小, S 很容易与 GaAs 表面原子发生反应。GaAs 表面氧化层溶解于钝化液中, 同时与 GaAs 发生反应生成 Ga—S 键和 As—S 键, 从而降低了材料表面的表面态密度。由于表面态的改善, 原有被表面复合中心捕获的载流子可以被电极提取, 从而有更多的载流子可以贡献于光电流。

样品 3 是对 GaAs 衬底钝化后再制备 Au 电极, 故金属与半导体接触的部分先被钝化处理再与电极之间形成肖特基结。然而, 样品 2 中金属与半导体接触的部分, 由于电极的覆盖而无法被钝化。这种处理方式上的差异, 导致了样品 3 中的肖特基势垒高度 Φ_{SB} 小于样品 2。势垒高度越低, 电子越容易越过势垒被电极捕获。因此, 虽然采用相同的钝化液处理, 样品 3 相较于样品 2 有更大的光电流。

4 结 论

研究了硫钝化处理对 GaAs 材料光学性能和光电性能的影响, 采用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 与异丙醇溶液对 GaAs 薄膜进行了湿法硫钝化处理。在 PL 测试中, 钝化样品的发光强度提高了 14 倍, 实现了对表面态的有效抑制。在光电性能的研究中, 对两种不同的钝化形式进行了分析测试, 样品 2 的光电流增大了 2 倍, 样品 3 的光电流增大了 4 倍。探测器在 300~900 nm 波段的响应度测试中, 样品 3 在 700 nm 波段、10 V 偏压下的响应度达到 $1.11 \times 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$, 相比未钝化样品, 其响应度增大了近 4 倍。从能带角度分析了两种不同钝化方式对器件探测性能提升的原因, 对于先制备电极后进行钝化处理的样品 2, 钝化处理降低了材料的表面态密度, 但是在金属-半导体基础面仍然存在表面态问题。对于整体钝化处理的样品 3, 表面态问题得到改善, 势垒高度降低, 进而器件的光电性能得到提高。研究结果对推动 GaAs 基材料在光电器件领域的应用具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Dai X, Zhang S, Wang Z L, *et al.* GaAs/AlGaAs nanowire photodetector [J]. Nano Letters, 2014, 14(5): 2688-2693.
- [2] Joyce H J, Baig S A, Parkinson P, *et al.* The influence of surfaces on the transient terahertz conductivity and electron mobility of GaAs nanowires [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50(22): 224001.
- [3] Das S, Nayak R K, Panda A K, *et al.* Multisubband electron mobility in asymmetric GaAs/AlGaAs quantum well structures [J]. Superlattices and Microstructures, 2014, 66: 39-47.
- [4] Liang D, Kang Y S, Huo Y J, *et al.* High-efficiency nanostructured window GaAs solar cells [J]. Nano Letters, 2013, 13(10): 4850-4856.
- [5] Xue Q, Wu W H, Ye Y X, *et al.* Property degradation of GaAs/Ge solar cells after femtosecond laser irradiation [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(4): 041405.
薛青, 吴文慧, 叶云霞, 等. 飞秒激光辐照对 GaAs/Ge 太阳能电池的性能退化研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(4): 041405.
- [6] Fang Z J, Chen G T, Ye Q, *et al.* Progress of photovoltaic electric power generation [J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(1): 5-14.
方祖捷, 陈高庭, 叶青, 等. 太阳能发电技术的研究进展[J]. 中国激光, 2009, 36(1): 5-14.
- [7] Xu J Y, Li L K, Zhang J M, *et al.* AlGaAs/GaAs multiple quantum well lasers [J]. Chinese Journal of Lasers, 1990, 17(s1): 84-87.
徐俊英, 李立康, 张敬明, 等. AlGaAs/GaAs 多量子阱激光器[J]. 中国激光, 1990, 17(s1): 84-87.
- [8] Zhang S, Guo S X, Gao F L, *et al.* Direct current and $1/f$ noise characteristics of InGaAsP/GaAs high power quantum well laser diodes [J]. Chinese Journal of Lasers, 2008, 35(8): 1144-1148.
张爽, 郭树旭, 郜峰利, 等. 大功率 InGaAsP/GaAs 量子阱半导体激光器的直流和 $1/f$ 噪声性质[J]. 中国激光, 2008, 35(8): 1144-1148.
- [9] Seyedi M A, Yao M, O'Brien J, *et al.* Large area, low capacitance, GaAs nanowire photodetector with a transparent Schottky collecting junction [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(25): 251109.
- [10] Wang W C, Gong C, Shan B, *et al.* Sulfur passivation effect on HfO_2/GaAs interface: A first-principles study [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(23): 232113.
- [11] Bagraev N T, Chaikina E I, Danilovskii E Y, *et al.* Sulfur passivation of semi-insulating GaAs: Transition from Coulomb blockade to weak localization regime [J]. Semiconductors, 2016, 50(4): 466-477.
- [12] Lebedev M V, Ikeda K, Noguchi H, *et al.* Effect of surface treatment with different sulfide solutions on the ultrafast dynamics of photogenerated carriers in GaAs(100) [J]. Applied Surface Science, 2013, 267: 185-188.
- [13] Alekseev P A, Dunaevskiy M S, Ulin V P, *et al.*

- Nitride surface passivation of GaAs nanowires: Impact on surface state density [J]. *Nano letters*, 2014, 15(1): 63-68.
- [14] Arabasz S, Bergignat E, Hollinger G, *et al.* XPS study of surface chemistry of epi-ready GaAs (100) surface after $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ passivation [J]. *Vacuum*, 2006, 80(8): 888-893.
- [15] Arabasz S, Bergignat E, Hollinger G, *et al.* XPS analysis of surface chemistry of near surface region of epi-ready GaAs(100) surface treated with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ solution [J]. *Applied Surface Science*, 2006, 252(21): 7659-7663.
- [16] Riikonen J, Sormunen J, Koskenvaara H, *et al.* Passivation of GaAs surface by ultrathin epitaxial GaN layer[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 272(1/4): 621-626.
- [17] Yuan Z L, Ding X M, Hu H T, *et al.* Investigation of neutralized $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solution passivation of GaAs(100) surfaces [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 71(21): 3081-3083.
- [18] Ali S T, Ghosh S, Bose D N. Ruthenium and sulphide passivation of GaAs [J]. *Applied Surface Science*, 1996, 93(1): 37-43.
- [19] Nusir A I, Hill A M, Manasreh M O, *et al.* Near-infrared metal-semiconductor-metal photodetector based on semi-insulating GaAs and interdigital electrodes[J]. *Photonics Research*, 2015, 3(1): 1-4.
- [20] Sharaf R, Daneshmandi O, Ghayour R, *et al.* A new GaAs metal-semiconductor-metal photodetector based on hybrid plasmonic structure to improve the optical and electrical responses [J]. *Plasmonics*, 2016, 11(2): 441-448.
- [21] Afzal N, Devarajan M, Ibrahim K. Growth of AlInN film on GaAs substrate and its application to MSM UV photodetector [J]. *Materials Research Express*, 2016, 3(8): 085904.
- [22] Özerli H, Karteri İ, Karataş S, *et al.* The current-voltage and capacitance-voltage characteristics at high temperatures of Au Schottky contact to s-type GaAs [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 53: 211-217.