

文章编号: 2095-4980(2021)04-0648-05

## 基于表面钝化效应的砷化镓基太赫兹调制器性能

王元圣, 何雨莲, 李宜磊, 锁易昕, 杨青慧, 文岐业\*

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 611731)

**摘要:** 研究了表面化学硫硒钝化技术对砷化镓基光控太赫兹调制器性能的增强效应和机制。实验表明, 硫硒钝化能有效地去除砷化镓表面氧化物, 减少表面复合中心, 从而改善砷化镓的表面状态。钝化后, 光致发光(PL)强度显著增强, 是参考砷化镓基底的6倍。同时, 钝化效应可以显著提升砷化镓中少数载流子的寿命, 可达2.2 ns。表面钝化效应可以显著提高砷化镓基太赫兹调制器的调制性能, 在3 mW激光功率下测得调制深度为41%, 调制速率为88.81 MHz。该光控太赫兹调制器在低功率下具有高调制深度和调制速率, 在太赫兹通信领域有巨大的应用潜力。

**关键词:** 太赫兹波; 表面钝化; 光控; 调制器

中图分类号: O536

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2020670

## Performance of GaAs-based terahertz modulator based on surface passivation effect

WANG Yuansheng, HE Yulian, LI Yilei, SUO Yixing, YANG Qinghui, WEN Qiye\*

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu Sichuan 611731, China)

**Abstract:** This paper studies the enhancement effect and mechanism of surface chemical sulfur-selenium passivation technology on the performance of gallium arsenide-based light-controlled terahertz modulation devices. Experiments show that sulfur-selenium passivation can effectively remove gallium arsenide surface oxides, reduce surface recombination centers, and improve the surface state of gallium arsenide. After passivation, the Photoluminescence(PL) intensity is significantly enhanced, which is 6 times that of the reference gallium arsenide substrate. At the same time, the passivation effect can significantly increase the lifetime of minority carriers in gallium arsenide, up to 2.2 ns. The surface passivation effect can significantly improve the modulation performance of the GaAs-based terahertz modulator. The measured modulation depth is 41% and the modulation rate is 88.81MHz under 3 mW laser power. The optically controlled terahertz modulator has high modulation depth and modulation rate at low power, and has huge application potential in the field of terahertz communication.

**Keywords:** terahertz wave; surface passivation; optically controlled; modulator

太赫兹波是位于0.1~10 THz(3 mm~30  $\mu$ m)频率范围内的电磁波总称。太赫兹波具有低能量性、好的相干性、宽带性等许多优良特性, 在无线通信、无损检测、安全检查<sup>[1-3]</sup>等方面具有广阔的应用前景。与目前的无线通信技术相比, 太赫兹波段具有频谱丰富、带宽大、传输速率高的优势, 在未来的大容量无线通信领域存在巨大的科研和应用价值。目前, 电子科技大学号卫星的发射, 标志着太赫兹无线通信技术向实际应用迈出了坚实的一步。其中, 太赫兹调制器是太赫兹技术的核心技术之一。

2013年, 首都师范大学的张岩教授利用激光泵浦作用本征硅材料, 实现了全光控太赫兹波空间调制器<sup>[4]</sup>。这种空间型调制器可以实现太赫兹波前幅度和相位信息的调制, 因此可用于对太赫兹波束的偏转、聚焦、分束等多种功能。然而, 硅基太赫兹空间调制器虽具有成本低、调制深度高的优势, 但受制于较长的载流子寿命(~1 ms)<sup>[5]</sup>,

收稿日期: 2020-12-01; 修回日期: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61831012; 51572042); 科学挑战计划资助项目(TZ2018003)

\*通信作者: 文岐业 email:qywen@uestc.edu.cn

难于用硅来实现高速太赫兹调制器件。砷化镓作为一种重要的直接带隙半导体材料,具有高的载流子迁移率和短的载流子寿命( $\sim 1$  ns),是实现高速太赫兹调制器件的选择之一。砷化镓材料表面由于周期性结构的断裂,存在大量不饱和悬挂键。当暴露在空气中时,会形成砷和镓的氧化物,并引入非辐射复合中心,引起高的表面态密度,造成费米能级钉扎效应<sup>[6]</sup>,严重影响器件性能,使砷化镓基调制器为了获得合适调制深度而需要更大的泵浦激光功率。自1987年Sandroff等<sup>[7]</sup>发现经过 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 处理后,GaAs/AlGaAs晶体管的电流增益和光致荧光强度明显增加,越来越多的研究人员开始研究使用含硫溶液去除砷化镓材料表面的氧化物,减小材料的表面态密度,如 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ <sup>[8]</sup>、硫醇<sup>[9]</sup>、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液<sup>[10]</sup>、硒醇<sup>[11]</sup>。因此,通过硫钝化的方式可有效去除砷化镓表面氧化物,在材料表面形成硫钝化层,从而减少表面复合中心,提高少数载流子寿命,进而提高太赫兹调制器的调制深度。

本文提出了一种表面钝化效应增强砷化镓基光控太赫兹调制器。先通过强酸刻蚀掉砷化镓表面的氧化物,再将晶片放入硫硒钝化液中进行反应,形成一层致密的硫化物和硒化物混合薄膜。这种钝化膜一方面可以隔绝空气中的氧气;另一方面去除了砷化镓表面的氧化物,降低了表面态密度,增加了少数载流子寿命。砷化镓调制器界面状态的改善,显著提高了调制器的调制深度。实验表明,表面钝化增强的砷化镓基光控太赫兹调制器在波长为800 nm的泵浦激光功率作用下,在泵浦功率为3 mW时,其调制深度增加了14%,达到41%。同时,测得钝化后少数载流子寿命 $\tau_c$ 为2.2 ns,响应时间为 $5.12\tau_c$ <sup>[5]</sup>,即调制速率为88.81 MHz。

## 1 实验过程

实验选取大小10 mm×10 mm、双面抛光(100晶向)、厚度约625  $\mu\text{m}$ 的N型非掺杂砷化镓片。将砷化镓片分别经过丙酮、无水乙醇以及去离子水超声清洗5 min,去除表面脂类杂质和有机物,并用氮气吹干。将清洗好的砷化镓片放置于强酸刻蚀液中刻蚀1 min,去除砷化镓表面的氧化物,刻蚀液比例为 $\text{V}(\text{H}_2\text{SO}_4):\text{V}(\text{H}_2\text{O})=1:5$ 。将叔丁醇溶于硫化铵溶液中,配成饱和溶液,并加入同等体积的含硒单质的硝酸溶液配制成钝化液。将酸刻蚀后的砷化镓放入钝化液中,钝化处理时,需在水浴加热的条件下保持钝化温度为50  $^\circ\text{C}$ ,钝化时间为20 min,钝化过程中要间隔一定时间搅拌,防止钝化时产生气泡,影响钝化效果。只经过清洗的砷化镓作为参考。

利用PL光谱(爱丁堡FLS980)分析砷化镓基太赫兹调制器经过酸刻蚀和钝化后的表面状态。利用光泵浦太赫兹时域光谱系统测试调制器的时域谱,频域的透射谱根据快速傅里叶变换对时域谱进行处理得到。实验中所用激光源为Spectrum Physics放大器,产生中心波长为800 nm,脉宽为50 fs,重复频率为1 kHz的脉冲,最大功率可达3 W。经分束镜后产生一路泵浦光,其最大功率可达1 W。激光光斑直径约为5 mm,可完全覆盖太赫兹波束。同时,利用泵浦激光与太赫兹波束的时间延迟关系,测试分析砷化镓基调制器中少数载流子的寿命。

## 2 结果与讨论

通过钝化处理,砷化镓表面态密度大大降低,辐射复合增强,因而荧光强度得到提高。图1为3种处理方式下砷化镓样品的PL光谱图,可以发现经过酸刻蚀和钝化液钝化后的PL强度较未经处理的砷化镓样品有明显提升。其中,经酸刻蚀后PL发光强度增加到原来的3.5倍,其原因在于砷化镓表面氧化物的去除;经钝化液处理后,PL发光强度增加到原来的6倍,表明砷化镓表面形成硫化物和硒化物的钝化层,表面状态得到改善。

图2(a)~(c)分别为裸砷化镓、酸刻蚀砷化镓以及钝化砷化镓在800 nm激光泵浦作用下的太赫兹时域谱。随着泵浦激光功率的加大,瞬时光生载流子的数量随之增加,可以观察到透过砷化镓的太赫兹波强度逐渐减小。从图中可以看出,在3 mW激光下,经酸刻蚀的砷化镓和钝化后的砷化镓的太赫兹波透射强度明显低于参考砷化镓。在激光功率为60 mW时,透过砷化镓基调制器的太赫兹波强度已经很微弱,大部分的太赫兹波被吸收和反射,且不同处理方式下的砷化镓基调制器对太赫兹波的透射强度接近。在低功率的泵浦激光入射时,表面光生载流子的重组占据主导地位,但随着泵浦激光功率的增大,光生载流子逐渐向砷化镓体内扩散,这时体内重组占据主导地位<sup>[12]</sup>。

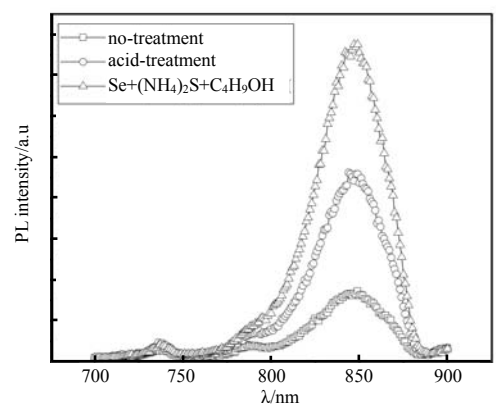


Fig.1 PL spectra of GaAs samples by different processing methods

图1 不同处理方式下GaAs样品的PL光谱

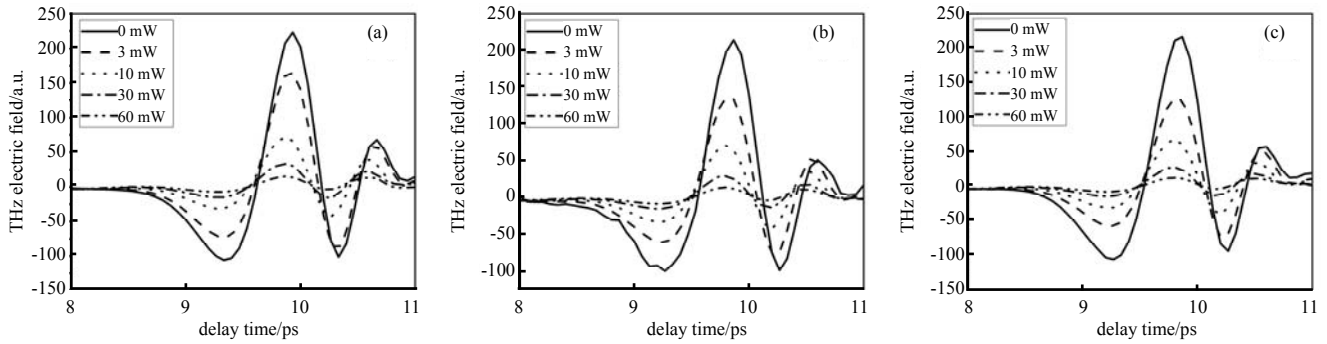


Fig.2 The THz time-domain spectrums of (a) the bare GaAs, (b) the acid-etched GaAs and (c) the passivated GaAs  
图 2 砷化镓的 THz 时域谱(a)、酸刻蚀后砷化镓的 THz 时域谱(b)和钝化后砷化镓的 THz 时域谱(c)

对图 2 所示的时域谱分别进行快速傅里叶变换,得到 800 nm 激光泵浦作用下的太赫兹透射谱,如图 3 所示。在没有激光泵浦作用时,砷化镓、酸刻蚀以及钝化处理的砷化镓的太赫兹透射率均在 70%左右。随着激光功率的增加,太赫兹的透射率逐渐下降。其中激光功率为 3 mW 时,酸刻蚀、钝化处理和未经处理的砷化镓的透射率分别为 46%、38%和 55%,酸刻蚀和钝化处理砷化镓的透射率明显低于未经处理的砷化镓。继续增加激光功率,3 种处理方式下的透射曲线趋于相同,这时钝化效应已不明显。在激光功率为 60 mW 时,太赫兹波的透射率均低于 10%,可认为砷化镓基调制器对太赫兹波实现了关断。

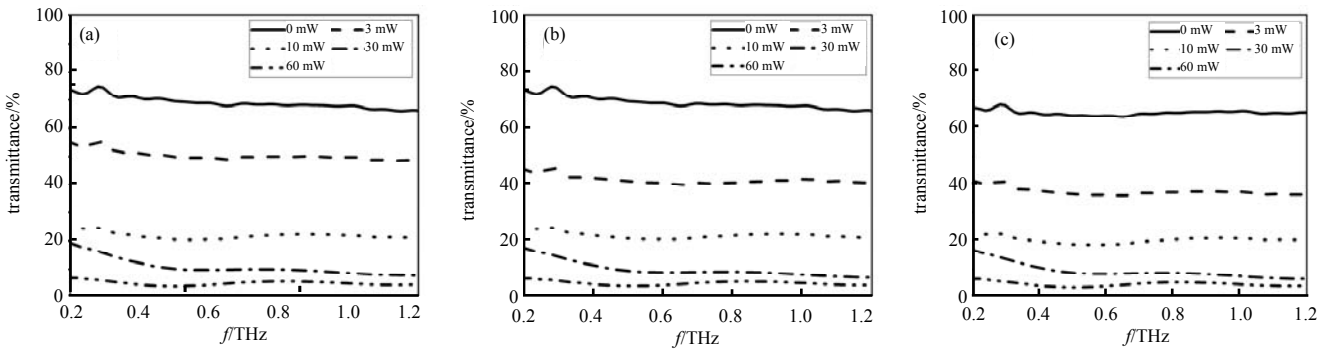


Fig.3 The THz transmission spectrums of (a) the bare GaAs, (b) the acid-etched GaAs and (c) the passivated GaAs  
图 3 砷化镓的 THz 透射谱(a)、酸刻蚀后砷化镓的 THz 透射谱(b)和钝化后砷化镓的 THz 透射谱(c)

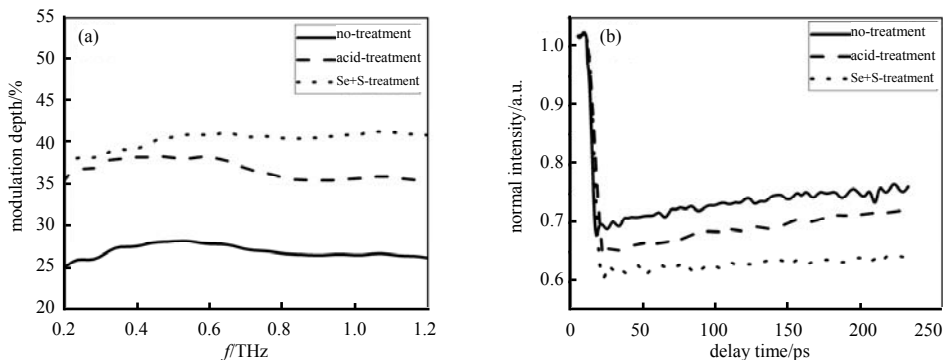


Fig.4 (a)The modulation depth of GaAs;(b) the carrier-lifetime of GaAs with different processing methods under 3 mW  
图 4 不同处理方式的砷化镓在 3 mW 下的调制深度(a)、载流子寿命(b)

为直观说明钝化效应对砷化镓调制性能的提高,将激光功率设为 3 mW,对 3 种处理方式下的砷化镓调制器在 0.2~1.2 THz 范围内的调制深度进行对比,如图 4(a)所示。调制深度定义为  $(T_0 - T_x)/T_0$ ,其中  $T_0$  和  $T_x$  分别为泵浦激光功率为 0 W 和  $x$  W 时的透射太赫兹波强度。砷化镓的调制深度约为 27%,经过酸刻蚀后的砷化镓调制深度约为 35%,经过钝化后的砷化镓调制深度约为 41%,分别提升了 8%和 14%。这种低激光功率下的高调制深度,表明钝化处理后的砷化镓对太赫兹波具有很好的调制效果,这对于光控 THz 设备意义重大。相比于砷化镓调制器,酸刻蚀后砷化镓调制器性能提升的原因在于砷化镓的氧化物会引入非辐射复合中心,这点与 Si/SiO<sub>2</sub> 不同<sup>[6]</sup>,

而酸刻蚀后,去除了砷化镓表面的氧化物,减少了表面复合中心,因而提高调制深度。而钝化后的砷化镓较酸刻蚀后砷化镓调制性能提升的原因在于酸刻蚀掉氧化物后,砷化镓在钝化液中和 Se/S 反应,生成硒化物和硫化物的混合薄膜,改善了表面状态,增加载流子寿命,使砷化镓表面载流子瞬时浓度增加,从而提高了调制深度<sup>[12]</sup>。同时,经过钝化后,砷化镓材料表面的粗糙度得到了明显改善<sup>[10]</sup>。

少数载流子寿命是太赫兹调制器件的关键参数之一,因此对钝化前后的砷化镓调制器进行了少数载流子寿命研究分析,如图 4(b)所示。当泵浦激光作用到砷化镓调制器上,砷化镓上产生大量的光生载流子,对太赫兹波进行吸收,因此太赫兹波透射强度降低。对比未处理的砷化镓,经酸刻蚀后和钝化后的砷化镓的太赫兹波透射强度明显降低,分别降低了 35%和 40%,这与图 4(a)所示的调制深度基本一致。同时,可以看出,钝化后的砷化镓曲线恢复速度明显更慢。为研究砷化镓基光控调制器的调制速率,使用单指数拟合的方式对载流子寿命曲线进行拟合<sup>[13]</sup>,得到砷化镓、酸刻蚀砷化镓以及钝化砷化镓的少数载流子寿命  $\tau_e$  分别为 0.6 ns, 0.8 ns 和 2.2 ns。少数载流子的寿命主要由体寿命  $\tau_b$  和表面寿命  $\tau_s$  决定,通常体寿命  $\tau_b$  为常数,因此少数载流子的寿命主要受  $\tau_s$  影响,而  $\tau_s$  与表面复合速率  $S$  成反比关系。经过钝化处理后,表面态密度降低,因此表面复合速率  $S$  降低<sup>[14]</sup>,少数载流子寿命增加。根据 2015 年 Kannegulla<sup>[5]</sup>等提出少数载流子寿命  $\tau_e$  和调制速率(Modulation Speed, MS)的关系,即  $MS=1/5.12\tau_e$ ,砷化镓、酸刻蚀砷化镓以及钝化砷化镓的调制速率分别为 325.52 MHz, 244.14 MHz, 88.81 MHz。在 2015 年文岐业组<sup>[15]</sup>通过对硅进行掺杂,在 340 GHz 的频率下获得了 4.3 MHz 的调制速率和 21%的调制深度。与其相比,基于表面钝化效应的砷化镓基太赫兹调制器成本低,实现简单,获得的调制器性能更加出色。

### 3 结论

本文研究了表面化学硫硒钝化技术对砷化镓基光控太赫兹调制器性能的增强效应和机制。首先通过酸刻蚀砷化镓,去除表面的氧化物,再利用钝化处理在砷化镓基底上形成一层致密的硫化物和硒化物混合薄膜,使调制器具有良好的界面状态。然而,硫化物和硒化物薄膜在空气中容易再次氧化,其稳定性只有数天<sup>[16]</sup>,如何提升其稳定性将是下一步的研究重点。总之,该砷化镓基调制器具有出色的调制性能,在 3 mW 的泵浦激光下,钝化后调制器的少数载流子寿命提高到 2.2 ns,调制速率可达 88.81 MHz,调制器的调制深度上升约 14%,达到 41%。此外,该调制器成本低,实现简单,具有出色的调制性能,可工作在较宽的频率范围(0.2~1.2 THz)内,在太赫兹通信领域有巨大的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] KLEINE-OSTMANN T, NAGATSUMA T. A review on terahertz communications research[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2011, 32(2):143-171.
- [2] FUKASAWA R. Terahertz imaging: widespread industrial application in non-destructive inspection and chemical analysis[J]. IEEE Transactions on Terahertz Science & Technology, 2015, 5(6):1121-1127.
- [3] DING L, DING X, YE Y, et al. Overview of passive terahertz imaging systems for indoor concealed detection[J]. Chinese Optics, 2017, 10(1):114-121.
- [4] XIE Z, WANG X, YE J, et al. Spatial terahertz modulator[J]. Scientific Reports, 2013(3):3347.
- [5] KANNEGULLA A, SHAMS M I B, LIU L, et al. Photo-induced spatial modulation of THz waves: opportunities and limitations[J]. Optics Express, 2015, 23(25):32098-32112.
- [6] ROBERTSON J, GUO Y, LIN L. Defect state passivation at III-V oxide interfaces for complementary metal-oxide-semiconductor devices[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(11):112806.
- [7] SANDROFF C J, NOTTENBURG R N, BISCHOFF J, et al. Dramatic enhancement in the gain of a GaAs/AlGaAs heterostructure bipolar transistor by surface chemical passivation[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51(1):33-35.
- [8] LI Z S, CAI W Z, SU R Z, et al. S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> treatment: a new sulfur passivation method of GaAs surface[J]. Applied Physics Letters, 1994, 64(25):3425-3427.
- [9] 刘春玲, 张晶, 么艳平, 等. 多种含硫溶液钝化(100)GaAs 表面的实验研究[J]. 发光学报, 2007, 28(6):904-906. (LIU Chunling, ZHANG Jing, MO Yanping, et al. Research on (100)GaAs surface passivation with sulf-solutions[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2007, 28(6):904-906.)
- [10] CHEN Fang, TANG Jilong, LIU Guojun, et al. The surface and photoluminescence properties of GaAs passivated by wet chemical method[J]. Advanced Materials Research, 2015(1118):154-159.

- [21] POURSAFAR J, BASHIRPOUR M, KOLAHDOUZ M, et al. Ultrathin solar cells with Ag meta-material nanostructure for light absorption enhancement[J]. Solar Energy, 2018, 166(1):98-102.
- [22] MAIER Stefan A. Plasmonics: fundamentals and applications[M]. New York: Springer US, 2007.

#### 作者简介:

蒋 锐(1991-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹光电导器件. email:2018100209@mails.cust.edu.cn.

李全勇(1977-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为太赫兹光电导器件研究.

程 爽(1995-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术研究.

王奇书(1995-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术研究.

辛胤杰(1995-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术研究.

(上接第 651 页)

- [11] 周路, 王云华, 贾宝山, 等. GaAs 表面硫钝化工艺新研究[J]. 真空科学与技术学报, 2012(5):376-378. (ZHOU Lu, WANG Yunhua, JIA Baoshan, et al. Novel type of sulf-solution for GaAs surface passivation[J]. Journal of Vacuum Science and Technology, 2012, 32(5):376-378.)
- [12] LLOYD-HUGHES J, MERCHANT S K E, LAN F, et al. Influence of surface passivation on ultrafast carrier dynamics and terahertz radiation generation in GaAs[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(23):232102.
- [13] 高冬美, 陆绮荣, 韦艳冰, 等. P 型 4H-SiC 少数载流子寿命的研究[J]. 中国测试, 2012, 38(1):19-21. (GAO Dongmei, LU Qirong, WEI Yanbing, et al. Study on minority carrier lifetime of P type 4H-SiC[J]. China Measurement & Testing Technology, 2012, 38(1):19-21.)
- [14] 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(2):185-188.
- [15] 田伟, 文岐业, 陈智, 等. 硅基全光宽带太赫兹幅度调制器的研究[J]. 物理学报, 2015(2):384-390. (TIAN Wei, WEN Qiye, CHEN Zhi, et al. Optically tuned wideband terahertz wave amplitude modulator based on gold-doped silicon[J]. Acta Physica Sinica, 2015(2):384-390.)
- [16] 夏宁, 方铨, 容天宇, 等. 表面硫钝化对 GaAs 材料光响应特性的影响[J]. 中国激光, 2018, 45(6):92-97. (XIA Ning, FANG Xuan, RONG Tianyu, et al. Effects of surface sulfur passivation on photoresponse characteristics of GaAs materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6):92-97.)

#### 作者简介:

王元圣(1995-), 男, 四川省达州市人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹光控调制器. email:18708129313@163.com.

李宜磊(1991-), 男, 成都市人, 在读博士研究生, 主要研究方向为太赫兹磁光调制器.

杨青慧(1979-), 女, 辽宁省阜新市人, 教授, 博导, 主要研究方向为太赫兹波传输特性与磁光子晶体波导等.

何雨莲(1990-), 女, 四川省简阳市人, 在读博士研究生, 主要研究方向为太赫兹空间调制器.

锁易昕(1997-), 男, 石家庄市人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为太赫兹调控器件.

文岐业(1976-), 男, 桂林市人, 教授, 博导, 主要研究方向为太赫兹波传输与调控理论、太赫兹功能器件与系统应用等.