

# GaAs表面处理技术的研究进展及典型应用

王东岳, 王登魁, 魏志鹏\*

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

收稿日期: 2023年2月16日; 录用日期: 2023年5月22日; 发布日期: 2023年5月30日

## 摘要

GaAs表面处理技术可以极大程度降低表面氧化物和缺陷对GaAs性能的影响, 使其具有更好的光学性质与电学性质, 更大的增加了GaAs的应用范围。本文概述了湿法钝化、等离子体钝化、生成表面钝化膜三种表面处理方法的原理, 综述了表面处理技术的国内外研究进展及近年来表面处理的具体应用。最后, 结合现阶段表面处理方法的发展趋势对GaAs表面处理技术的应用前景进行了展望。

## 关键词

表面处理, GaAs, 湿法钝化, 等离子体钝化, 表面钝化膜

# Research Progress and Typical Application of GaAs Surface Treatment Technology

Dongyue Wang, Dengkui Wang, Zhipeng Wei\*

State Key Laboratory for High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Feb. 16<sup>th</sup>, 2023; accepted: May 22<sup>nd</sup>, 2023; published: May 30<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

GaAs surface treatment technology can greatly reduce the influence of surface oxides and defects on the properties of GaAs, so that it has better optical properties and electrical properties, and greatly increases the application range of GaAs. In this paper, the basic principles of three surface treatment methods, wet passivation, plasma passivation and surface passivation film formation, are summarized. Finally, combined with the current development trend of surface treatment methods, the application prospect of GaAs surface treatment technology is prospected.

\*通讯作者。

## Keywords

Surface Treatment, GaAs, Wet Passivation, Plasma Passivation, Surface Passivation Film

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

二十世纪九十年代以来,随着科学技术的飞速发展,光电子器件的市场逐渐展开,以 GaAs 为代表的 III-V 族半导体材料成为了半导体领域的研究热点。与 Si、Ge 这种传统的半导体材料相比, GaAs 具有较高的电子迁移率和光电转换效率、良好的抗辐照能力以及较低的本征载流子浓度[1] [2] [3] [4],这使得 GaAs 成为制备光电子器件的热门材料之一,在半导体激光器、光电探测器、太阳能电池等领域都具有广泛的应用[5] [6] [7] [8]。基于 GaAs 上述优良性能,人们研制出了纳米线、量子点等低维半导体纳米材料。

GaAs 作为一种复杂的高缺陷半导体,表面存在大量悬挂键,半导体界面处存在大量电活性缺陷,导致表面费米能级钉扎,而且其本身的表面结构十分不稳定,在空气中长时间存放,会与空气中的氧气发生反应,产生表面氧化物[9],引入了大量的杂质缺陷。由于 GaAs 具有较高的体表面积比,使其表面态密度升高[10],耗尽层厚度变大,非辐射复合增强,从而导致了 GaAs 的表面发光减弱,表面电流增大,对其发光特性及电学特性都产生了严重的影响,也严重限制了它在光电子器件中的应用[11]。为了改变这一弊端,我们需要对 GaAs 进行表面处理,降低表面氧化物和杂质缺陷对 GaAs 的影响,使其能够得到更加广泛的应用。近年来,对于 GaAs 的表面处理问题也备受研究者们关注。

本文综述了 GaAs 表面处理的方法、表面处理技术的国内外研究进展及近年来表面处理的具体应用,并对其发展前景进行了展望。

## 2. 对 GaAs 进行表面处理的方法

目前对于 GaAs 进行表面处理的方法主要分为表面湿法钝化、干法钝化两种方法。

其中表面湿法钝化主要是指将需要进行表面处理的 GaAs 浸泡在含有 S 元素或 N 元素的溶液中,使 GaAs 所生成的表面氧化物与溶液发生化学反应,从而将氧化层除去,达到提高 GaAs 光电特性的目的,如图 1 所示。由于钝化后的 GaAs 表面会与空气中氧气再次反应形成氧化物,所以湿法钝化后的 GaAs 稳定性依旧很差。干法钝化主要是将 GaAs 表面与空气隔离,从而阻断其表面的化学反应,干法钝化主要分为等离子体钝化和生成表面钝化膜两种。等离子体钝化主要是采用 Ar 等离子体、N<sub>2</sub> 等离子体和 F 等离子体等荷能离子对 GaAs 表面进行轰击,从而达到表面钝化的目的,等离子体钝化比较稳定,不易引入杂质,等离子体钝化处理装置结构如图 2 所示。生成表面钝化膜是在 GaAs 表面生成一层保护膜,如图 3 所示,这种方法可以减少载流子的非辐射复合,并且还可以产生和等离子体钝化相同的钝化效果。

## 3. GaAs 材料表面处理的研究进展

对 GaAs 进行表面处理是提高光电子半导体器件性能的一大核心问题,国内外研究人员在这方面进行了大量研究,也得到了显著成效。

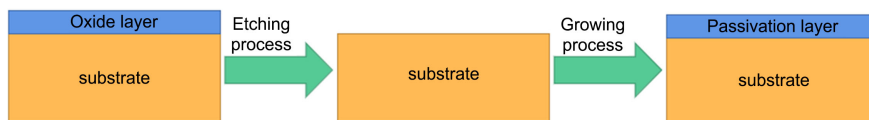


Figure 1. Schematic diagram of wet passivation process of GaAs surface  
图 1. GaAs 表面湿法钝化过程示意图

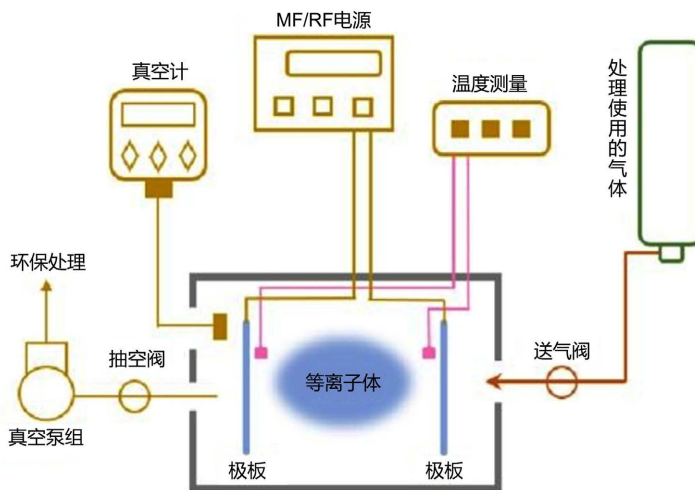


Figure 2. Structure diagram of plasma passivation treatment device  
图 2. 等离子体钝化处理装置结构示意图

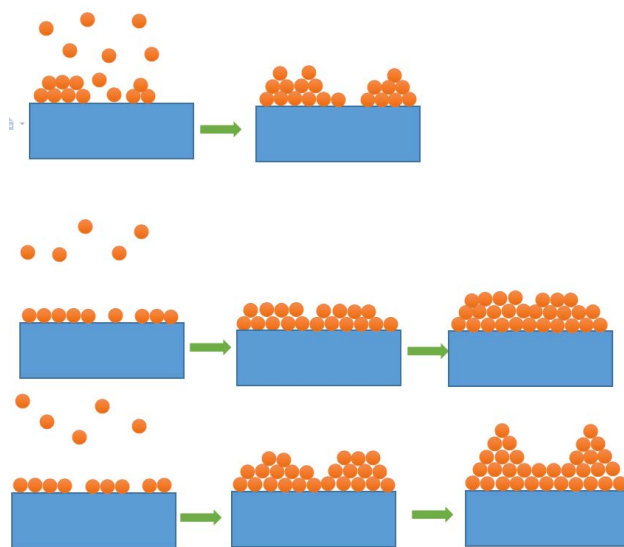


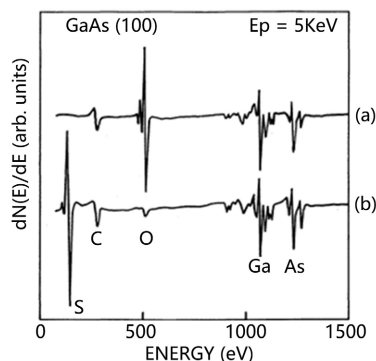
Figure 3. Schematic diagram of passive film formation process on GaAs surface  
图 3. GaAs 表面生成钝化膜过程示意图

### 3.1. 湿法钝化

#### 3.1.1. 无机 S 溶液湿法钝化

这项研究始于 1987 年, Sandroff C.J.等人[12]通过研究  $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$  对 GaAs 的钝化作用, 发现 S 溶液可以有效的去除 GaAs 的表面氧化物, 这就很好的解决了 GaAs 表面态密度高的问题, 并使其光致发光强

度得到显著增强。1989年, Oigawa H 等人[13]使用俄歇电子能谱学(AES)、低能电子能量损失光谱(LEELS)、反射式高能电子衍射(RHEED)等方法对通过 S 钝化后的 GaAs 材料进行测试, 发现 S 原子可以与 GaAs 材料中的 Ga 原子和 As 原子分别结合形成 Ga-S 键与 As-S 键, 从而减少了 O 原子的含量, 如图 4 所示。这也说明了 S 钝化有效的去除了 GaAs 表面的本征氧化物。



**Figure 4.** The spectral line (a) is the AES spectral line before sulfur passivation, and the spectral line (b) is the AES spectral line after sulfur passivation

**图 4.** 谱线(a)为硫钝化前的 AES 谱线, 谱线(b)为硫钝化后的 AES 谱线

为了提高钝化层的性能, 1996年, Bessolov V N 等人[14]开发了不同的硫钝化方法。他们以  $\text{Na}_2\text{S}$  为钝化液, 研究了不同温度及溶液配比对 GaAs 钝化效果的影响, 得到了以下结论: 1) 钝化液相同时, 钝化温度越高, GaAs 表面发光强度越强。2) 钝化温度相同时, GaAs 表面的硫钝化层厚度和 GaAs 表面发光强度均与硫钝化液的介电常数成反比。表 1 是不同钝化条件下 GaAs 表面生成硫钝化层的厚度。

**Table 1.** System resulting data of standard experiment

**表 1.** 标准试验系统结果数据

Passivation method		Thickness of sulfur passivation layer (MLs)
Untreated	—	0
$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	20°C	0.4
$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	100°C	0.7
$\text{Na}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	20°C	1.1
$\text{Na}_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20°C	0.8
$\text{Na}_2\text{S} + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	20°C	1.3

由于 GaAs 表面的化学反应对溶剂的介电常数、照明等工艺参数比较敏感, 所以研究者们开始改变各种参数从而对湿法钝化进行研究。2005年, Simonsmeier T.等人[15]使用  $\text{Na}_2\text{S}$  乙醇溶液对 GaAs 纳米线进行钝化研究, 并且使用激光照射浸泡在  $\text{Na}_2\text{S}$  乙醇溶液中的 GaAs 表面, 研究表明, 这种方法有效地去除了 GaAs 的表面氧化物, 而且激光照射的方法可以更好地对 GaAs 进行钝化, 与没有激光照射的样品相比, 光致发光提高了 90 倍, 并且具有更好的稳定性。2007年, 刘春玲等人[16]使用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  + 叔丁醇溶液、 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{NH}_4\text{OH}$  溶液、 $\text{CH}_3\text{CSNH}_2 +$  叔丁醇溶液分别对 GaAs(100)进行钝化, 通过对比发现, 溶液介电常数越低, 钝化效果越好, 钝化后的样品发光强度相当于 GaAs(100)的十倍, 极大地提高了其光学特性。

为观察钝化后 GaAs 的表面粗糙度, 2015 年, Chen F. 等人[17]对经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 钝化处理过的 GaAs 进行分析测试, 图 5 是钝化前后的 AFM 图像, 我们可以看到硫钝化后的 GaAs 表面粗糙度明显减小。

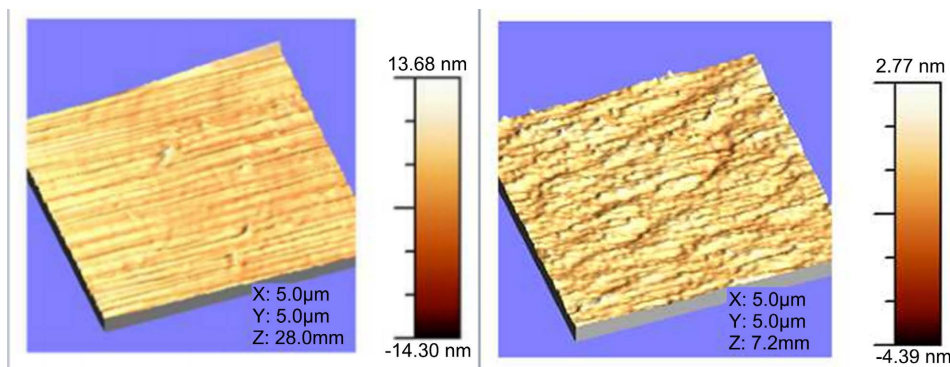


Figure 5. AFM images of GaAs surface before and after sulfur passivation

图 5. 硫钝化前后 GaAs 表面的 AFM 图像

为解决 S 湿法钝化后 GaAs 表面再氧化问题, 2020 年, Hedieh Mahmoodnia 等人[18]提出了在最佳条件下使用饱和的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液对 GaAs 进行钝化, 该方法立刻去除了 GaAs 表面氧化层, 并防止 GaAs 再氧化时间长达三天, 如图 6 所示。

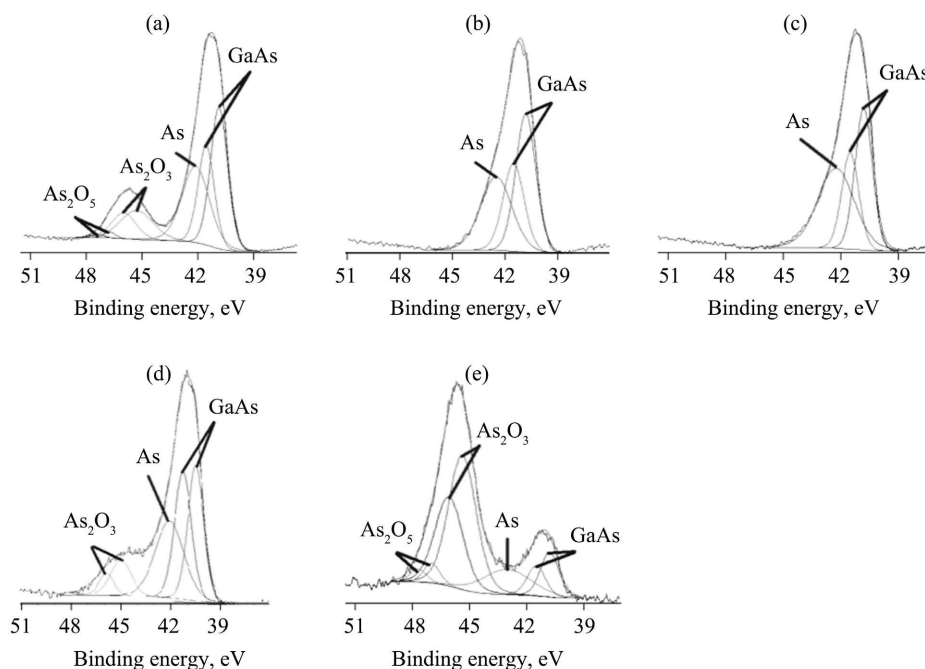


Figure 6. XPS spectrum of GaAs surface core energy level, (a) not passivated (b) immediately passivated (c) 3 days after passivation (d) 10 days after passivation (e) 50 days after passivation

图 6. GaAs 表面核心能级 XPS 光谱, (a) 未钝化 (b) 立即钝化 (c) 钝化 3 天后 (d) 钝化 10 天后 (e) 钝化 50 天后

综上, 可以看出 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液确实可以有效地去除 GaAs 表面的氧化物, 达到对其进行表面钝化的目的, 而且其优越效果表现在经处理后的 GaAs 表面的光致发光(PL)强度显著增强, 但这种处理方式钝化效率和稳定性的提高问题仍未解决。

### 3.1.2. 有机硫溶液湿法钝化

由于 S 钝化随着时间推移并不稳定, 因此, 要在功能器件中使用 GaAs, 迫切需要探索合适的钝化材料, 以长期保护其免受氧化和环境侵蚀, 研究者们开始利用硫醇键合原理, 使用有机硫分子(如烷基硫醇)在 GaAs 表面形成硫醇型自组装单分子膜(SAM)对其进行钝化。1991 年, Lunt S.R.等人[19]分别使用含硫元素的有机和无机溶液对 GaAs 进行钝化, 并使用 PL 来测试分析其光学特性, 使用 XPS 测试分析其化学特性, 研究表明, 有机溶液对 GaAs 进行钝化, 可以使 GaAs 表面光致发光变得更强, 而且 GaAs 表面会产生硫覆盖, 解决了 GaAs 表面态密度高的问题。2003 年, Yang G H 等人[20]为观察甲硫基甲烷(BMTM)对 GaAs 表面氧化的抑制作用, 以甲硫基甲烷(BMTM)作为钝化液, 对 GaAs 进行表面钝化处理, 并测试了它的光致发光光谱, 如图 7 所示, 在不改变发光峰位和谱线形状的情况下, 它的发光强度增强了之前的一倍左右, 并且在此期间, 并没有生成新的化学键, 这就说明这种钝化方式有效地去除了 GaAs 的表面氧化物, 并且没有在 GaAs 内部引入新的发光机制。

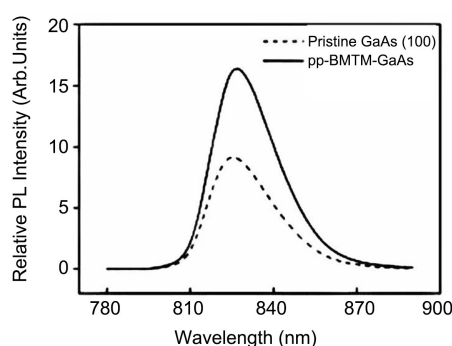


Figure 7. PL spectra of GaAs films before and after passivation at room temperature

图 7. GaAs 薄膜钝化前后的室温 PL 谱

为研究自组装单分子膜对 GaAs 钝化的稳定性, 2006 年, McGuinness C.L.等人[21]使用十八硫醇对 GaAs 进行钝化, 通过改变溶液参数, 使 GaAs 表面形成具有疏水性的、高度有序致密、稳定且可以重复的自组装单分子膜, 十八硫醇自组装单分子膜十分稳定, 用这个方法得到的 GaAs 暴露在空气中两周仍然没有氧化。

为研究不同烷基硫醇对 GaAs 的钝化作用, 2007 年, McGuinness C.L.等人[22], 通过研究十八硫醇自组装单分子膜和十二烷硫醇自组装单分子膜和 GaAs 界面的成分与电学性质发现, 致密度高的十八硫醇自组装单分子膜和十二烷硫醇自组装单分子膜能更加有效地防止 GaAs 被氧化, 而且在防止氧化的同时也不会引起界面电子态的变化。而后为对比研究各种 S 湿法钝化对 GaAs 表面的影响, 2013 年, Ghita R.V.等人[23]通过对比研究了经过 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 、ODT、DDT 四种溶液钝化后的 GaAs 的表面成分和电学性质, 测试结果说明 GaAs 表面有 Ga-S 和 As-S 键生成, 说明有 S 覆盖如图 8 所示, 同时 Ga-S 和 As-S 键的生成与 GaAs 晶相无关。

为了探索溶剂在形成用于 GaAs(001)电子钝化和化学钝化的高质量自组装单分子膜中的作用, 2014 年 Huang X.H.等人[24]以介电常数不同的溶液为钝化液, 在 GaAs(001)上形成十六烷硫醇自组装单分子膜, 通过对比得出, 低介电常数溶液中培养样品表面态明显降低, 分析其钝化前后的光学性质, 发现其发光并没有明显变化, 这也说明了十六烷硫醇溶液虽然具有良好的稳定性, 但是会使 GaAs 表面变得粗糙。由于烷基硫醇自组装单分子膜在 III-V 族表面上的有限热稳定性允许通过热退火在真空中去除自组装单分子膜, 2016 年, Cuypers D.等人[25]热退火去除了经过十八硫醇钝化的已经被 HCl 清洗过的 GaAs 而形

成的自组装单分子膜，这样所获得的 GaAs 表面无能带弯曲。而且十八硫醇与 HCl 中的过 Ga-硫醇盐和 As-硫醇盐键在 GaAs 表面产生了相对稳定的钝化膜，如图 9 所示。并且光致发光强度得到增强，钝化 24 小时时，光致发光达到最强，如图 10 所示。后为优化近场耦合的混合纳米光电子器件性能，2021 年，Cao X. [26]等人使用十八硫醇对距离表面 20、40 和 98 nm 的 GaAs/AlGaAs 量子点进行钝化，实验表明，经过十八硫醇钝化后，表面态部分消除，单光子发射特性及激子光谱特征在距表面 20 nm 时也可以很好保持，但该方法不能完全消除表面态，也许未来可以使用更多活性硫化物对其进行钝化。

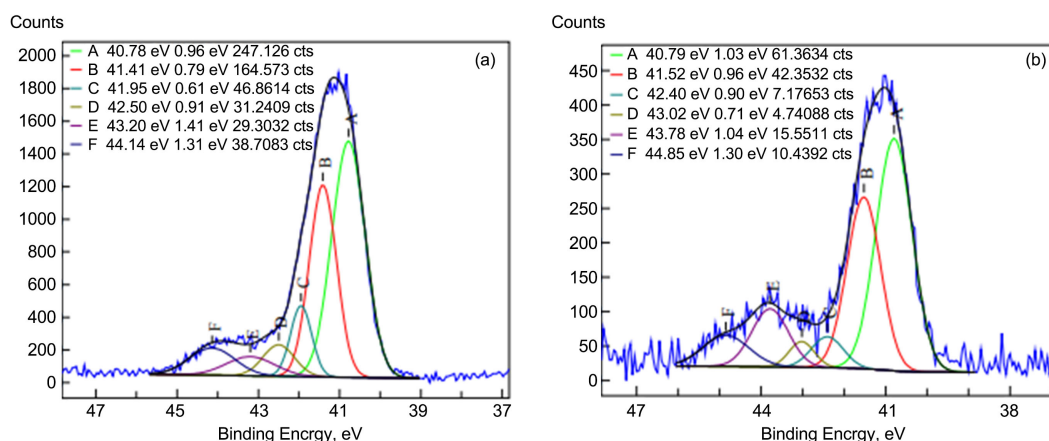


Figure 8. XPS spectra of GaAs surface passivated by ODT solution, (a) As 3d of p-GaAs; (b) As 3d of n-GaAs  
图 8. ODT 溶液钝化 GaAs 表面的 XPS 谱图, (a) p-GaAs 的 As 3d; (b) n-GaAs 的 As 3d

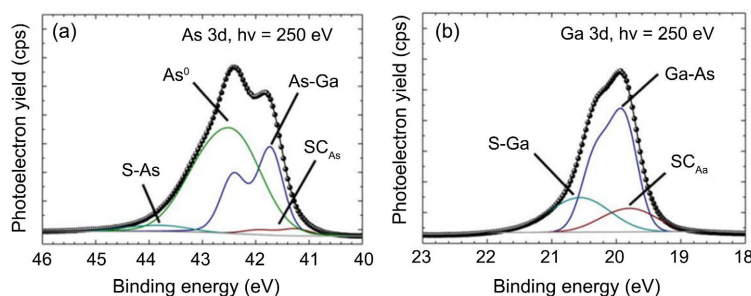


Figure 9. XPS Spectra of GaAs Surface Passivated by ODT Solution, (a) As 3d (b) Ga 3d  
图 9. ODT 溶液钝化 GaAs 表面的 XPS 谱图, (a) As 3d (b) Ga 3d

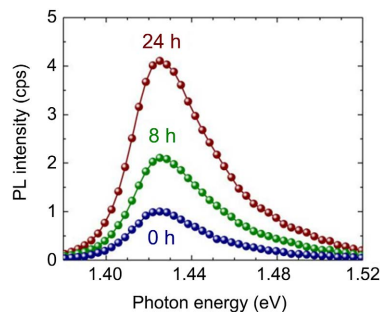


Figure 10. PL spectra of GaAs surface with increasing passivation time  
图 10. 随着钝化时间的增加 GaAs 表面的 PL 光谱

为了解这些分子在暴露于空气中时如何保护表面免受再氧化，是由于疏水性碳膜对氧扩散的抵抗力对 GaAs 表面产生的保护还是 S 端表面对氧反应的抵抗力对 GaAs 表面产生的保护。2017 年 Mancheno-Posso P. 等人[27]，通过对几种链烷硫醇钝化后的 GaAs 表面所形成的自组装单分子膜第二次氧化的问题进行了对比研究，发现 GaAs 表面可以被硫醇钝化是因为 GaAs 表面的 Ga 原子或者 As 原子会与硫醇形成化学键，其中烷基硫醇分子越长，硫醇钝化的效果越好。2019 年，Zhou L. 等人[28]研究了十八硫醇溶液钝化对 GaAs 表面和 GaAs 基 MOS 电容器的影响，实验表明，经过十八硫醇钝化的 GaAs 样品，表面的氧化物被有效地去除，并且生成的自组装单分子膜具有稳定性和良好的表面形貌，如图 11 所示。以上研究表明长链硫醇对 GaAs 钝化效果比较优秀，由于分子间作用力驱动有序结构的形成，长链烷硫醇更有可能形成结晶状自组装单分子膜。据观察，根据与 GaAs 相关的光致发光信号的强度判断，改变端基的类型，从亲水性到疏水性，可以提高 GaAs(001) 表面的钝化性能。分子间反应不仅取决于烷烃链的长度，还取决于硫醇分子周围的溶剂环境。对于硫醇钝化 GaAs 的方法，还是要从长链硫醇继续发展，对制备条件要更加严格的把控研究，对每种制备都要进行严格的表征，以此确定制备钝化效果更好的、可复制的、高组织性的自组装单分子膜的条件。

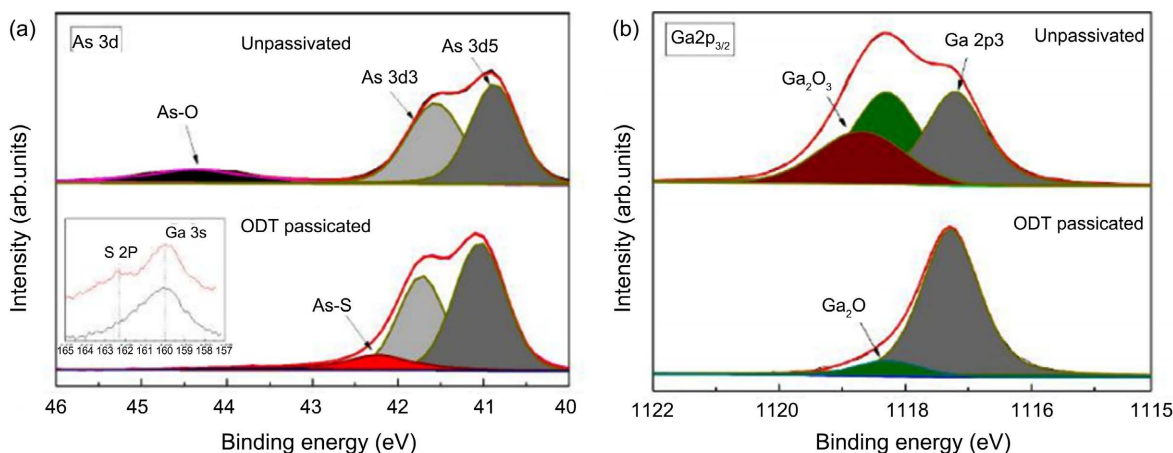


Figure 11. XPS Spectrogram of GaAs Surface Passivated by ODT Solution, (a) As 3d (b) Ga 2p<sub>3/2</sub>

图 11. ODT 溶液钝化 GaAs(001) 表面的 XPS 谱图, (a) As 3d (b) Ga 2p<sub>3/2</sub>

### 3.1.3. 含氮溶液湿法钝化

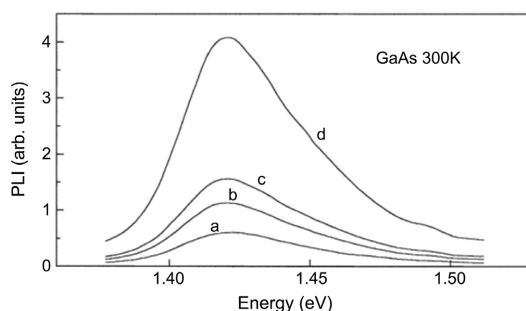
由于 S 湿法钝化稳定性比较差，研究者们开始寻求新的钝化方法。比如含 N 溶液的湿法钝化，这种湿法钝化与 S 溶液原理基本相同，主要是使用联氨溶液对 GaAs 表面进行钝化。2000 年，Berkovits V.L. 等人[29]以加入 Na<sub>2</sub>S 的联氨溶液为钝化液对 GaAs 进行钝化，并对其光学性质进行研究。实验证明，加入 Na<sub>2</sub>S 的联氨溶液也可以很好地去除 GaAs 表面的表面氧化物，并且形成钝化膜，与含 S 溶液钝化相比，加入 Na<sub>2</sub>S 的联氨溶液钝化后的 GaAsPL 强度更强，如图 12 所示。为研究 GaAs 表面产生的钝化膜，2002 年，Berkovits V.L. 等人[30]对使用加入 Na<sub>2</sub>S 的联氨溶液钝化的 GaAs 进行 XPS、PL、椭偏仪等测试，实验表明，GaAs 表明并没有与 S 元素反应生成钝化膜，而是产生了致密平整的 GaN 钝化膜，并且具有良好的稳定性，光致发光强度增长了 3.5 倍，如图 13 所示。

为研究不同 PH 值对 N 湿法钝化对 GaAs 表面的影响，2005 年，Berkovits V.L. 等人[31]对使用加入 Na<sub>2</sub>S 的联氨溶液钝化的不同 PH 值的 GaAs 进行 XPS、PL、椭偏仪等测试，研究发现，PH = 12 时，在 GaAs 表面产生了 GaN 单分子膜，PH < 8 时，在 GaAs 表面产生了 Ga-S 单分子膜，如图 14 所示，前者 PL 发光效果更好，说明前者更具有抗氧化性。



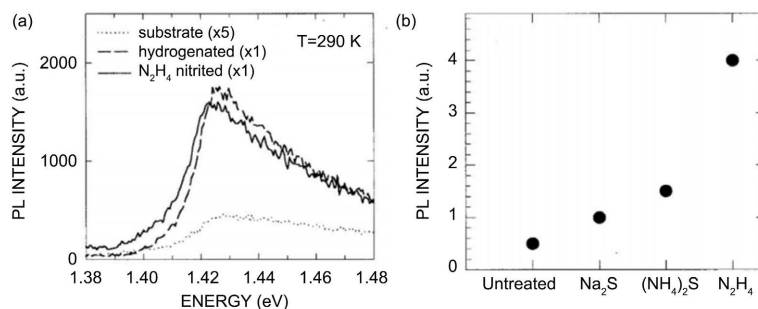
为研究上述钝化方法对 GaAs 表面复合速度和表面势垒的影响, 2007 年, Berkovits V.L. 等人[32]以联氨-硫化物溶液对 GaAs 表面进行 N 钝化, 并通过 PL 和反射光谱研究分析其表面复合速度。分析得出, GaAs 表面被联氨-硫化物溶液钝化后, 表面复合速度较之前相比降低了二十六倍, 钝化后的 GaAs 暴露在空气中存放三年, 表面复合速度仍比之前小十一倍。2011 年, Berkovits V.L. 等人[33]依旧以联氨-硫化物溶液对 GaAs 表面进行 N 钝化, 对 GaAs 表面对 Au/GaAs 肖特基结构电特性的影响进行了分析研究, 研究表明, 钝化形成的 GaN 膜直接与表面金属层接触, 减少了散射中心, 降低了能量势垒, 并且也减小了原子在界面间的迁移, 提高了材料的热稳定性。

为研究 GaN 膜的稳定性, 2014 年, Alekseev P.A. 等人[34]以联氨-硫化物溶液对 GaAs 基纳米线进行钝化, 研究其电导率与微光致发光, 实验证明了经过 N 钝化后, GaAs 纳米线的电导率与微光致发光有着明显的提高, 并且经过钝化后的 GaAs 光致发光是钝化前的 5 倍。GaAs 纳米线的表面态密度也较之前相比减小了 6 倍, 他们将钝化后的纳米线暴露于空气中存放 6 个月, 并未发现退化, 这也说明了 GaN 膜的稳定性。2016 年, Berkovits V.L. 等人[35]分别通过 S 钝化和 N 钝化处理 GaAs 表面, 并进行了对比分析, 对比得出 N 钝化所得钝化膜比 S 钝化产生的钝化膜稳定性高。这更加说明了 N 钝化后的 GaAs 表面更加稳定, 也解决了 S 钝化的缺陷。但 N 钝化破坏了表面晶体的有序性, 导致复杂成分的厚非晶层或严重缺陷的 GaN 层, 而不是单层厚度的相干膜, 当 GaN 的厚度几乎变成两个完整的单分子膜时, 其机械稳定性和与衬底晶格的一致性变差。这也是未来 N 钝化所需要解决的问题。



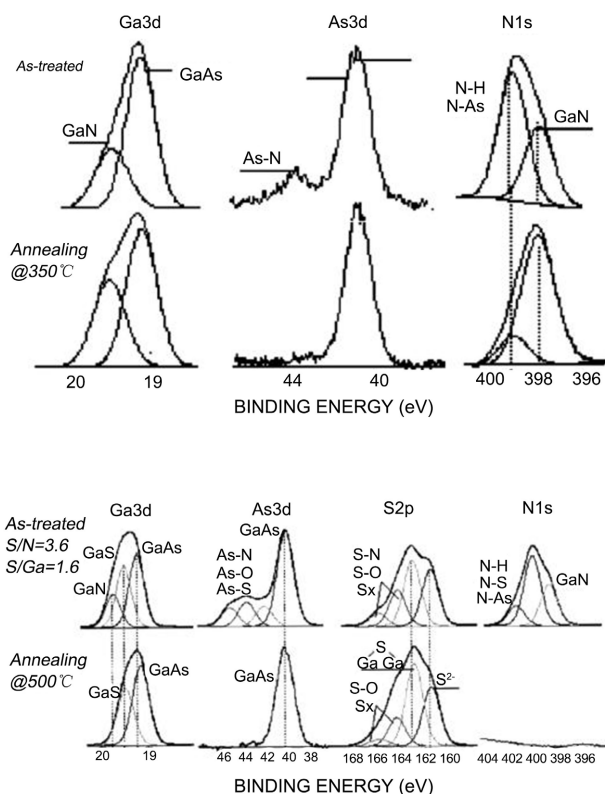
**Figure 12.** (a) GaAs photoluminescence spectra of untreated GaAs (100) surface, (b)  $\text{Na}_2\text{S}$ , (c)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  and (d) hydrazine solution

**图 12.** (a) 未处理 GaAs(100)表面、(b)  $\text{Na}_2\text{S}$ 、(c)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  和 (d) 肼基溶液的 GaAs 光致发光光谱



**Figure 13.** PL spectra of GaAs surface passivated by different methods, (a) passivation with hydrazine solution and  $\text{H}_2$  plasma; (b) Hydrazine solution and sulfur-containing solution passivation

**图 13.** 不同方法钝化 GaAs 表面的 PL 光谱, (a) 联氨溶液与  $\text{H}_2$  等离子体钝化; (b) 联氨溶液与含硫溶液钝化



**Figure 14.** XPS spectral line of GaAs surface when PH = 12 and XPS spectral line of GaAs surface when PH < 8

**图 14.** PH = 12 时, GaAs 表面的 XPS 谱线及 PH < 8 时, GaAs 表面的 XPS 谱线

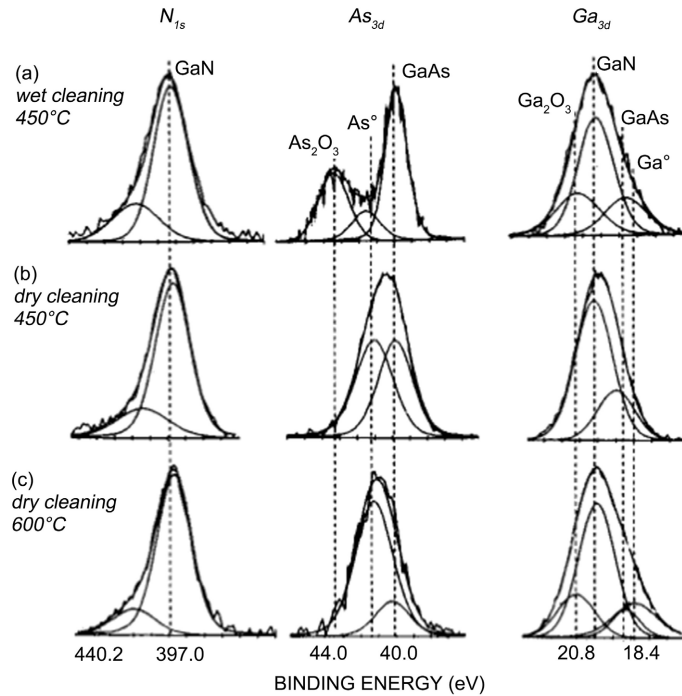
### 3.2. 等离子体钝化

人们还尝试用各种方法湿法钝化来钝化 GaAs 表面, 但高质量的绝缘钝化膜尚未实现。于是人们开始寻求更多的方法来对 GaAs 表面进行钝化, 1983 年, Lindstrom C. 等人[36]研究了 Ar 等离子体溅射刻蚀处理对 GaAs/GaAlAs 二极管表面的影响, 研究表明 Ar 等离子体溅射也可以去除 GaAs 表面氧化物。2000 年, Hashimoto J. 等人[37]使用 XPS 和 PL 对 Ar 等离子体溅射刻蚀的处于 ECR-CVD 设备中的 GaAs 表面进行研究, 研究表明处理时间为 2 小时时, 光致发光最强。但 Ar 等离子体干法钝化能量不易控制, 并且钝化后的 GaAs 纳米线稳定性差, 还是会存在再氧化的问题。

由于 Ar 等离子体钝化会对 GaAs 表面造成损伤, 而腔室压力与等离子体对 GaAs 表面的损伤有密切的联系, 2021 年, Wang Jinghui 等人[38]通过 Ar、O<sub>2</sub> 和 Ar/O<sub>2</sub> 混合等离子体对 GaAs 表面进行处理并研究了腔室压力等工艺参数对 GaAs 表面性能的影响。结果表明, 腔室压力、气体流量和射频功率对等离子体处理 GaAs 的表面性能有很强影响, 等离子体过程引起的 PL 退化可以很好地减弱, 甚至可以通过工艺参数的优化来消除。观察到 RMS 粗糙度随腔压增大而减小, 与 PL 测量结果一致。虽然 Ar 等离子体钝化可以有效地清除 GaAs 表面氧化物, 但也会对 GaAs 表面带来损伤, 而且稳定性差, 依旧存在二次氧化的问题。

在 GaAs 基半导体器件上制备干净且未受损的 GaAs 表面在器件技术中至关重要。在钝化技术中更是如此, 研究者们发现利用 N 进行干法钝化基本上不会引起表面损伤。1983 年, Pankove J. I. 等人[39]使用 NH<sub>3</sub> 等离子体对 GaAs 表面进行钝化处理, 当 GaAs 衬底为 600°C 时, 表面形成 GaN 钝化膜, 光致发光强度增强了 4 倍。1998 年, Losurdo M. 等人[40]对 GaAs 进行了 N<sub>2</sub> 等离子体氮化处理和 NH<sub>3</sub> 等离子体热

氮化处理, 经过对比分析得出,  $\text{NH}_3$  热氮化处理后的 GaAs 表面不仅产生了 GaN 钝化层, 还产生了一层粗糙的 GaAsN 层, 但  $\text{N}_2$  氮化处理后的 GaAs 并没有发生这种情况, 这也说明了  $\text{N}_2$  氮化处理的钝化效果更好, 但当温度超过  $600^\circ\text{C}$  时, 两种方法均产生粗糙的 GaN 钝化层, 如图 15 所示。



**Figure 15.** XPS spectral line, (a) N wet passivation at  $450^\circ\text{C}$  (b) N plasma passivation at  $450^\circ\text{C}$  (c) N plasma passivation at  $600^\circ\text{C}$

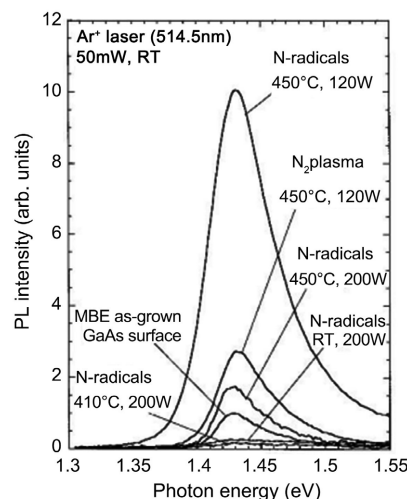
**图 15.** XPS 谱线, (a) 温度为  $450^\circ\text{C}$ , N 湿法钝化钝化 (b) 温度为  $450^\circ\text{C}$ , N 等离子体钝化 (c) 温度为  $600^\circ\text{C}$ , N 等离子体钝化

为生长出超薄立方结构的 GaN 层来钝化 GaAs, 2000 年, Anantathanasarn S. 等人[41]对 GaAs 表面进行射频 N 等离子体钝化, 从而形成的 GaN 钝化层具有超薄立方结构, 将其于 MBE 生长的具有 GaN 膜的 GaAs 相比较, 发现 PL 强度增加了十倍, 如图 16 所示。

为寻找更合适的电解质和沉积方法, 2006 年, Lu H.L. 等人[42]对 GaAs 表面进行  $\text{NH}_3$  等离子体干法钝化, 通过 XPS 分析得出,  $\text{NH}_3$  等离子体干法钝化可以有效的去除 GaAs 表面的氧化物与 As 原子, 从而形成 GaN 钝化层和 AsN 钝化层, 如图 17 所示。2013 年, Jia T. T. 等人[43]分别对 GaAs 表面进行了  $\text{NH}_3$  等离子体干法钝化和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液湿法钝化, 使用 XPS 进行测试分析, 发现  $\text{NH}_3$  等离子体干法钝化完全去除了 GaAs 表面的氧化物, 钝化效果明显好于  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液湿法钝化。而后为探究不同工艺参数对 N 等离子体钝化的影响, 2020 年, Yamina André 等人[44]对超长 GaAs 纳米线进行了 N 等离子体钝化, 研究了不同钝化温度、有无热退火操作对其形貌及光学特性的影响, 实验表明, 热退火操作改善了超长 GaAs 纳米线的表面氮化, 但是高温下 N 等离子体钝化会增加其表面粗糙度, 而且其钝化后发光强度增强, 这也说明了 N 等离子体钝化对于复杂的纳米线结构是一种有效的钝化方法。

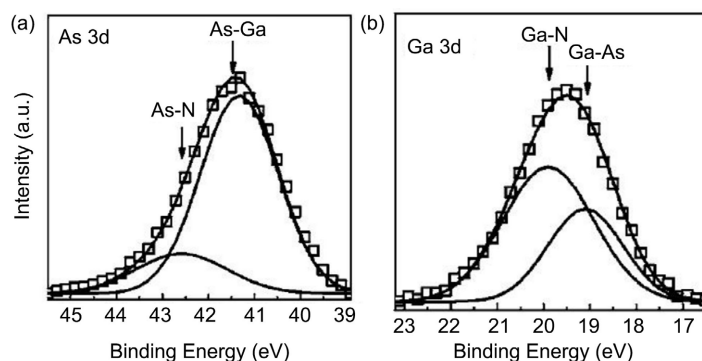
由于硫和氟是公认的 GaAs 表面非常有效的钝化材料, 所以研究者们也对 F 等离子体钝化 GaAs 表面进行了研究。1991 年, Iida M. 等人[45]使用  $\text{CF}_4$  等离子体对 GaAs 表面进行钝化, 并研究钝化时间及衬底温度对其钝化层的影响, 研究表明, GaAs 表面被 F 钝化后, 在表面生成  $\text{Ga}_x\text{F}_y\text{O}_z$  和 As 原子组成的钝化层, 并且随着衬底温度的升高, 所生成的钝化层也随之变厚。同年, Dittrich T. TH. 等人[46]分别对 GaAs

表面进行了  $\text{CF}_4$  等离子体钝化、 $\text{SF}_6$  等离子体钝化、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  等离子体钝化、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ :  $\text{O}_2$  含 F 等离子体钝化, 并使用光反射法对其进行研究, 研究发现, GaAs 表面经 F 等离子体处理后所生成的钝化膜与表面势垒层之间界面在 530 K 时稳定, 并且并没有损坏 GaAs 表面, 通过 XPS 分析, 发现钝化膜的主要成分为  $\text{GaF}_3$ 。



**Figure 16.** PL Spectra of GaAs surface treated by different nitriding methods

**图 16.** 不同氮化方法处理 GaAs 表面的 PL 光谱



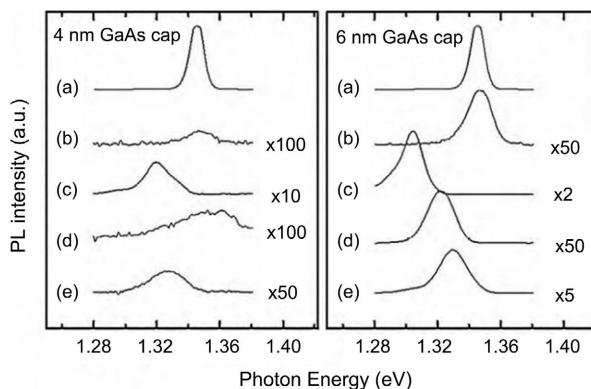
**Figure 17.** XPS Spectra of GaAs surface passivated by  $\text{NH}_3$  Plasma, (a) As 3d (b) Ga 3d

**图 17.**  $\text{NH}_3$  等离子体钝化 GaAs 表面的 XPS 谱图, (a) As 3d (b) Ga 3d

为了证明 F 等离子体钝化确实可以去除 GaAs 表面污染, 并在砷化镓表面形成一层氧化层。这种氧化物在再生之前可以在 MBE 系统中解吸, 从而处理 GaAs 表面氧化物再生问题, 2009 年, Desplats O. 等人[47]对 GaAs 表面进行了  $\text{O}_2$ : $\text{SF}_6$  等离子体钝化, 实验表明  $\text{O}_2$ : $\text{SF}_6$  等离子体钝化可以有效去除 GaAs 表面的氧化物与碳污染。为了进一步研究钝化气体的选择对 GaAs 的影响, 以得到 F 等离子体钝化 GaAs 的最佳条件, 2018 年, Murin D. B. 等人[48]对 GaAs 表面进行了 RF 放电  $\text{CCl}_2\text{F}/\text{Ar}$  混合气体干法钝化, 实验原理主要还是由混合气体中的 F 等离子体对 GaAs 表面进行钝化, 去除其表面氧化物, 从而降低其表面态密度。但研究表明, 这种方法会给 GaAs 表面带来碳污染。综上, F 等离子体钝化虽然可以有效的去除 GaAs 表面氧化物, 降低其表面态密度, 但是混合气体可能引入新的杂质污染并对 GaAs 表面产生损伤, 如果使用纯 F 等离子体钝化 GaAs 会使 GaAs 表面变得粗糙。

### 3.3. 生成钝化膜

后来研究者们发现,可以通过在 GaAs 表面生成一层钝化膜来对 GaAs 表面进行钝化。2009 年, Gao F.等人[49]在 GaAs 表面镀制 AlN 钝化膜,所制备的 GaAs 基金属氧化物半导体场效应管具有良好的反向电容-电压特性。由于许多钝化工艺的温度都超过了 400°C,为研究在较低沉积温度下的钝化效果,2010 年, Bosund M.等人[50]通过等离子体增强化学的气相沉积法在 200°C 以下将 AlN 钝化膜镀制在量子阱结构的 GaAs 表面,所得 InGaAs/GaAs 量子阱比未镀制 AlN 钝化膜之前的 PL 提高 30 倍,如图 18 所示。



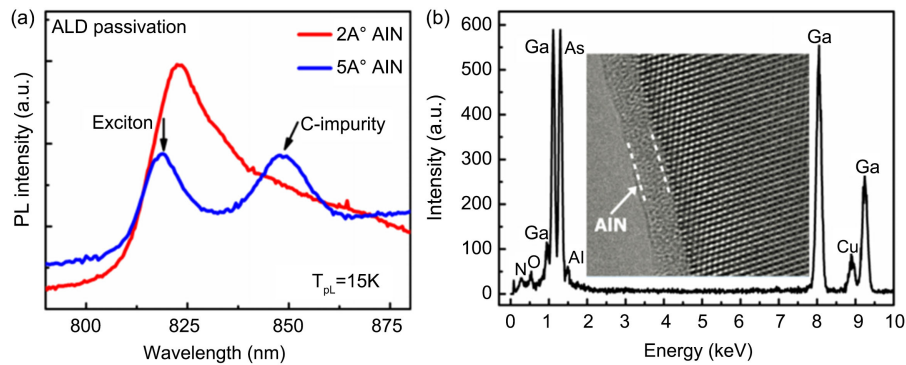
**Figure 18.** PL spectrum of GaAs surface with AlN film passivated quantum well structure, (a) GaAs thickness is 4 nm; (b) GaAs thickness is 6 nm

**图 18.** AlN 膜钝化量子阱结构的 GaAs 表面 PL 光谱, (a) GaAs 厚度为 4 nm; (b) GaAs 厚度为 6 nm

由于很少有关于等离子体增强化学的气相沉积法镀制 AlN 钝化膜的研究,2014 年, Mattila P.等人[51],通过等离子体增强化学的气相沉积法将 AlN 钝化膜镀制 GaAs 表面,并研究了其对 InGaAs/GaAs 结构性能的影响。研究表明,当钝化膜厚度为 0.5 nm 时,样品中的内建电场强度最低,光致发光强度最高,并且并不会影响 GaAs 的表面形态。为评估大部分 ALD 材料是否提供一定程度的钝化和长期氧化保护,而不会对 GaAs 表面产生任何不利影响。2016 年, Dhaka V.等人[52]在低温环境下利用原子层沉积的方法在 GaAs 纳米线表面镀制 AlN 钝化膜,通过与 TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GaN、TiO<sub>2</sub>膜相对比,发现只有 AlN 膜对 GaAs 表面具有钝化作用,当钝化膜厚度为 2Å 时,光致发光效果最好。如图 19 所示。虽然镀制 AlN 钝化膜对 GaAs 表面钝化效果较好,但较高的沉积温度可能对 GaAs 表面产生损害,而较低的沉积温度,关于 ALD 沉积的研究还不是很成熟,还需要继续研究,AlN 膜也成为了未来发展前景较好的钝化材料。

除 AlN 膜外,研究者们发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜也可以有效地对 GaAs 表面进行钝化。2005 年, Huang M. L.等人[53],利用原子层沉积法在 In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>As/GaAs 表面沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜,实验表明,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/InGaAs/GaAs 异质结结构在未经任何处理的情况下,漏电流密度为 10<sup>-8</sup>~10<sup>-9</sup> A/cm<sup>2</sup>,表面态密度为 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup>·eV<sup>-1</sup>。这说明了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜可以有效的去除 GaAs 基材料表面的氧化物,降低表面态密度,从而避免费米能级钉扎现象。为分析三甲基铝的原子层沉积过程,2008 年, Mилоjevic M.等人[54]利用原子层沉积法在 InGaAs 表面沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜,当沉积温度为 300°C 时,InGaAs 表面的 Ga-O 键变为单层,而 As-O 键完全消失,这说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜可以有效的去除 III-V 族材料表面的氧化物,从而得到干净的材料表面。因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜良好的钝化作用,2014 年, He G.等人[55]为改善 InGaAs 基 MOSCAP 的界面质量和电学性质,利用原子层沉积法在 InGaAs 表面沉积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜,实验表明,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜可以有效的减少 InGaAs 表面的氧化物浓度,并减小其界面态密度,降低边界陷阱密度,优化频率色散。这也就说明了,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>钝化膜

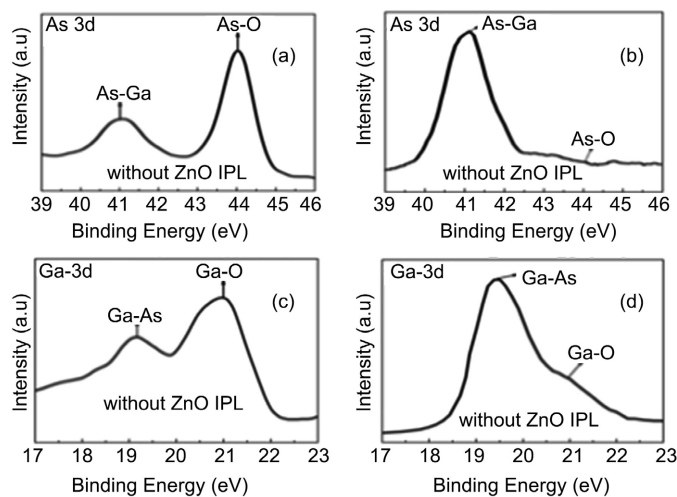
可以有效的改善 InGaAs 材料的界面条件。2020 年, Santanu Manna 等人[56]对几十纳米 GaAs 量子点使用液滴蚀刻的方式进行硫钝化并沉积  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化层, 并研究其发光特性, 实验表明, 表面钝化可以使 GaAs 量子点表面态密度降低, 并可以恢复 GaAs 量子点的发光强度, 但是该方法如果想要抑制远低于表面的量子点有体区产生的电荷噪声, 需要优化其生长质量或者施加外部电场。虽然  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化膜对于 GaAs 表面可以有效的进行钝化, 并且对界面层进行抑制, 但对其钝化后的 GaAs 的光学特性研究很少, 但总体来说,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  钝化膜是钝化 GaAs 表面和改善界面质量的好方法。



**Figure 19.** GaAs nanowires covered with AlN passivation film grown by PEALD, (a) PL emission spectrum at 15 K and (b) EDX spectrum in the middle of the covered nanowires

**图 19.** 用 PEALD 生长的 AlN 钝化膜覆盖的 GaAs 纳米线, (a) 15 K 下的 PL 发射光谱和 (b) 覆盖纳米线中间的 EDX 光谱

由于 ZnO 带隙宽度较宽, Zn-O 键具有高激发结合能, 所以虽然本身含有氧化物, 但并不会与 GaAs 表面反应产生氧化物, 所以被用来钝化 GaAs 表面。2011 年, Kundu S. 等人[57]为了研究栅极  $\text{ZnO}_2$  与 GaAs 之间的界面特性, 通过化学气相沉积法在 GaAs 表面镀制 ZnO 钝化膜, 实验表明, 生长了 2 nm 的 ZnO 氧化膜后, GaAs 表面氧化物几乎完全被消除, 同年, S.Kundu 等人[58]通过全电导法确定 GaAs 与 ZnO 之间的界面态密度低至  $2.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$ 。而且钝化后的电容器界面质量良好, 介电可靠性较高, 如图 20 所示。



**Figure 20.** XPS spectra of ZnO film before and after passivation after annealing at 400°C in nitrogen

**图 20.** 氮气条件下 400°C 退火, ZnO 膜钝化前后的 XPS 谱线

2014年, Byun Y.C.等人[59]在 GaAs 表面原子层沉积 ZnO 膜的同时结合了(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 湿法钝化, 经实验得出, S 钝化去除了 GaAs 表面的氧化物, 在 GaAs 表面生成了 Ga-S 键, 并未完全去除 Ga-O 和游离的 As。S 钝化后, 镀制 ZnO 膜, 表面氧化物与 As 消失, 这说明 ZnO 钝化膜有效的抑制了在 GaAs 价带附近的氧化物缺陷对载流子的俘获。两种钝化也有效的费米能级的钉扎, 降低了带隙的界面态。同时也发现虽然 ALD-ZnO 钝化并不是 n 型 GaAs 上的一种较好的技术, 预计其在 p 型 GaAs 上的应用对于反型 MOSFET 是非常有前景的。2018年, Liu CH.等人[60]在 p-In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As 基 MOSCAP 中镀制了 ZnO 钝化膜。有效的优化了 MOSCAP 的电学特性, 使其电容增大、栅漏电流降低、表面态密度减小。

综上所述, 湿法钝化、等离子体钝化以及生成表面钝化膜三种方式可以有效的对 GaAs 材料进行表面钝化, 钝化方法如图 21 所示。

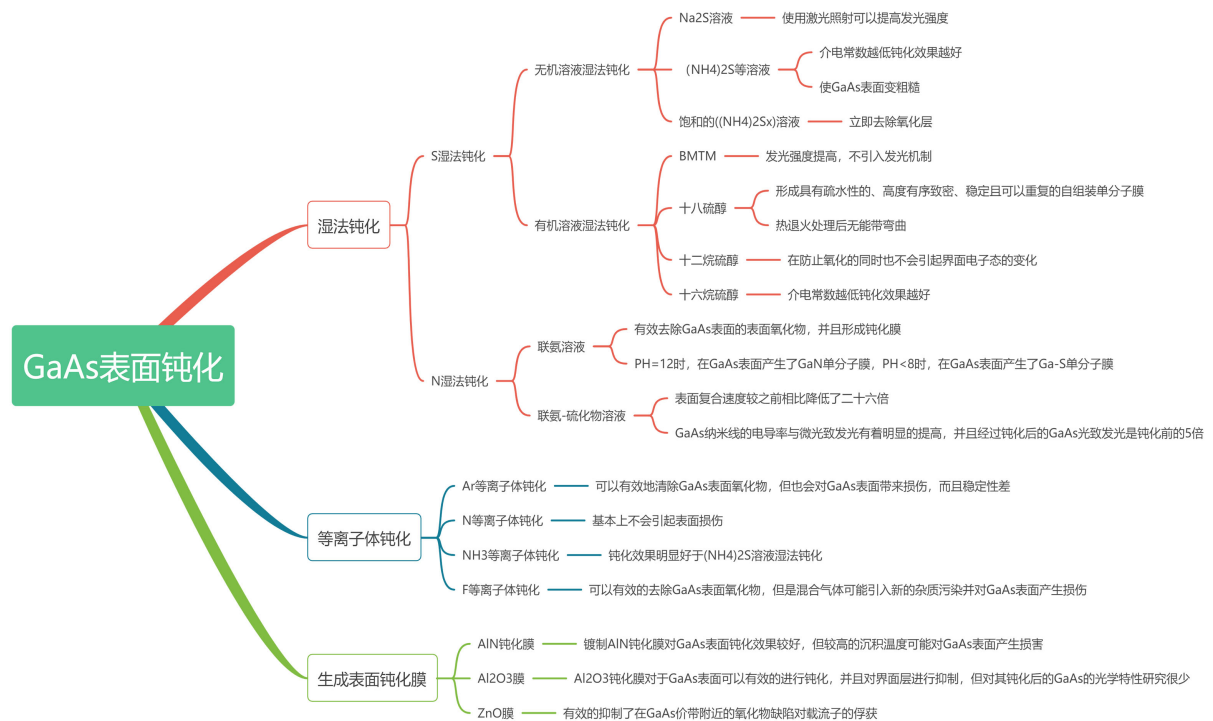


Figure 21. Diagram of three different passivation modes  
图 21. 三种不同钝化方式示意图

#### 4. GaAs 钝化技术的具体应用

2010年, 李再金等人[61]研究了镀制钝化膜对 808 nm GaAs 激光器输出功率的影响, 结果表明, 在前后腔面镀制钝化薄膜会将其输出功率提升 36%。

2016年, 何新等人[62]对 980 nm 半导体激光器腔面进行了 N 等离子体干法钝化, 并测试其 AES, 结果表明, 钝化后的腔面上存在 N 元素, 这就说明了钝化在去除氧化物的同时, 也生成了 Ga-N 膜。并通过 P-I 测试, 发现激光器输出功率有明显的提高, 如图 22 所示, 而且光学灾变损伤阈值功率由 16.5 W 提升至 22.2 W。

2019年, 王鑫等人[63]等人为研究 915 nm 高功率半导体激光器的输出功率, 对其进行真空解理并镀制 ZnSe 钝化膜, 实验表明, 处理后的激光器腔面光学灾变阈值最高为 14.8 W, 并且激光器输出功率提升 23%。

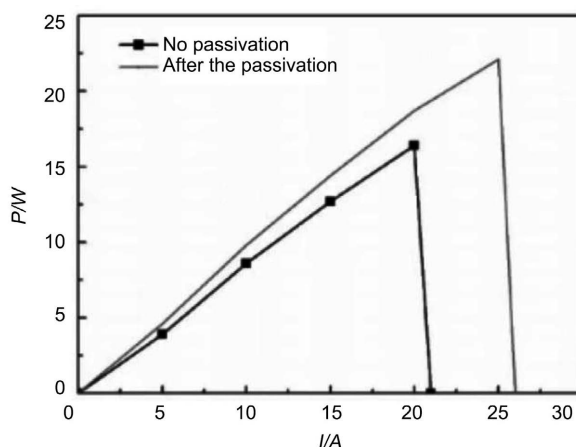


Figure 22. P-I curve of single laser tube

图 22. 激光器单管 P-I 曲线

2020 年, Chellu Abhiroop 等人[64]通过研究联氨化学处理 N 钝化、先使用联氨 N 钝化后原子层沉积  $\text{AlO}_x$  和等离子体增强原子层沉积  $\text{AlN}_x$  钝化的三种方法对 InAs/GaAs 量子点的光学特性的影响,结果表明,三种方法都有效的除去了量子点表面的氧化物,而  $\text{AlN}_x$  钝化法的表现最为出色,使量子点在器件应用中表面复合速率更低,更加稳定,寿命更长,如图 23 所示。

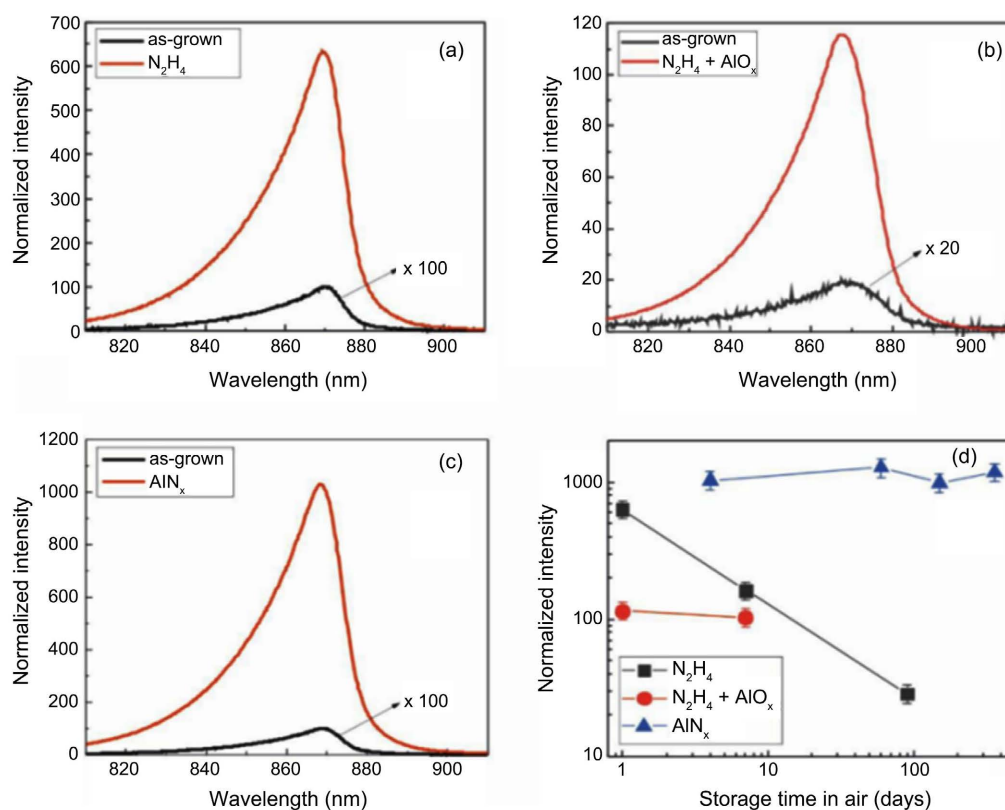


Figure 23. (a)  $\text{N}_2\text{H}_4$  passivation, (b)  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{AlO}_x$  passivation and (c)  $\text{AlN}_x$  passivation (d) The stability of surface passivation with the change of PL peak intensity during air exposure

图 23. (a)  $\text{N}_2\text{H}_4$  钝化、(b)  $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{AlO}_x$  钝化和(c)  $\text{AlN}_x$  钝化(d) 在空气暴露期间,随着 PL 峰值强度的变化,表面钝化的稳定性



2021年, HE Y.等人[65]使用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 对GaAs太赫兹调制器进行钝化,极大地提高了GaAs太赫兹调制器的调制频率,并且对响应速度的影响极小,而且GaAs的PL强度增加了5.8倍,载流子寿命增加了1.5倍。

2021年,Guo S.等人[66]对GaAs二维非层状薄片光电探测器进行硫钝化和等离子体钝化,实验证明,硫钝化后,光电探测器在8V下响应度提高了14倍,等离子体钝化后,响应度与硫钝化后基本相同,并且证实了响应度的提高的根源是表面态密度的降低。

2022年,Mehdi H.等人[67]研究了不同温度下 $\text{N}_2$ 等离子体氮化暴露在空气中40天的GaAs(001)衬底,并制作了各种不同的GaN肖特基二极管,发现高温( $500^\circ\text{C}$ )时,GaN/GaAs界面氮化时,既没有检测到As元素也没有检测到Ga和As氧化物,从而产生3.1 nm厚的GaN层。

2022年,Wu D.等人[68]发现,由于钝化膜制备的温度与器件使用时的温度相差较大,层内会出现应力,应力的存在会影响InSb红外探测器的光谱性能,当 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{SiN}_x$ 的厚度分别为0.1  $\mu\text{m}$ 和0.42  $\mu\text{m}$ 时,双层钝化膜体系的外透射率最大,应变最小。

综上所述,通过对GaAs进行表面处理,可以提高激光器的功率、在对响应速度影响较小的基础上提高太赫兹调制器的调制频率、提高光电探测器的响应度。在半导体激光器、光电探测器、太阳能电池等领域有着广泛的应用前景。

## 5. 总结与展望

经过数十年的探索与研究,GaAs的表面处理研究已经成为了提高GaAs基材料光学电学性能不可或缺的一部分,从湿法钝化到干法钝化再到表面镀制钝化膜,都对半导体光电子器件领域做出了巨大的贡献。本文综述了对GaAs基材料进行表面处理的基本方法,着重介绍了各种表面处理方法的研究进展,总结了GaAs表面处理在半导体激光器、光电探测器、太阳能电池等领域的具体应用。

虽然对GaAs表面处理的技术研究已经取得了长足的进步,但随着光电子器件的发展,对于表面处理技术还有着更高的要求,对于许多细节还需要进一步地探索与研究。以硫元素和氮元素为主的湿法钝化,反应过程不易控制,而且还存在再氧化等问题,钝化后的样品可存放时间短暂,而且存在受主类陷阱退化、阈值电压漂移和导通电流仍然存在等问题。等离子体钝化,虽然说反应可控,钝化后的样品比较稳定,但是其存在损伤材料表面的问题而且对于PH值等要求都很高。而且以上两种钝化方式都被用于去除表面氧化物,并且减少沉积氧化物与GaAs之间的相互作用,但即使工艺一再优化,所显示的界面态密度仍然很高。镀制钝化膜技术,可以使等离子体钝化更加稳定,但对退火条件要求较高,进一步精进GaAs表面的氮化条件与硫化条件,通过湿法清洗和镀制钝化膜相结合,并进一步优化ALD退火条件有望进一步优化对于GaAs的表面处理技术。相信不久的将来,GaAs的表面处理技术会进一步精进,能够更好的、更稳定的提高GaAs基光电子器件的性能。

## 基金项目

国家自然科学基金(12074045)、吉林省科技厅自然基金(20210101473JC)。

## 参考文献

- [1] Dhifallah, I., Daoudi, M., Bardaoui, A., *et al.* (2010) Photoluminescence Studies of 2DEG Confinement in InAs Ultrathin Layer Introduced in GaAs/AlGaAs Structure. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **42**, 2134-2138. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.04.012>
- [2] Ji, H.M., Liang, B.L., Simmonds, P.J., *et al.* (2015) Hybrid Type-I InAs/GaAs and Type-II GaSb/GaAs Quantum Dot Structure with Enhanced Photoluminescence. *Applied Physics Letters*, **106**, Article ID: 103104. <https://doi.org/10.1063/1.4914895>

- [3] Kim, Y.S., Marsman, M., Kresse, G., Tran, F. and Blaha, P. (2010) Towards Efficient Band Structure and Effective Mass Calculations for III-V Direct Band-Gap Semiconductors. *Physical Review B*, **82**, Article ID: 205212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205212>
- [4] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2008.
- [5] Liu, H., Wang, T., Jiang, Q., *et al.* (2011) Long-Wavelength InAs/GaAs Quantum-Dot Laser Diode Monolithically Grown on Ge Substrate. *Nature Photonics*, **5**, 416-419. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.120>
- [6] Saxena, D., Mokkalapati, S., Parkinson, P., *et al.* (2013) Optically Pumped Room-Temperature GaAs Nanowire Lasers. *Nature Photonics*, **7**, 963-968. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.303>
- [7] Xu, Z., Lin, S., Li, X., *et al.* (2016) Monolayer MoS<sub>2</sub>/GaAs Heterostructure Self-Driven Photodetector with Extremely High Detectivity. *Nano Energy*, **23**, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.011>
- [8] Kosten, E.D., Atwater, J.H., Parsons, J., Polman, A. and Atwater, H.A. (2013) Highly Efficient GaAs Solar Cells by Limiting Light Emission Angle. *Light: Science & Applications*, **2**, e45. <https://doi.org/10.1038/lsa.2013.1>
- [9] 任殿胜, 王为, 李雨辰, 等. GaAs(100)表面氧化的 XPS 研究[J]. 化学物理学报, 2004, 17(1): 87-90.
- [10] Gutsche, C., Niepelt, R., Gnauck, M., *et al.* (2012) Direct Determination of Minority Carrier Diffusion Lengths at Axial GaAs Nanowire p-n Junctions. *Nano Letters*, **12**, 1453-1458. <https://doi.org/10.1021/nl204126n>
- [11] 田增霞, 崔碧峰, 徐晨, 等. 808 nm 半导体激光器腔面硫钝化工艺研究[J]. 固体电子学研究与进展, 2006, 26(2): 201-204.
- [12] Skromme, B.J., Sandroff, C.J., Yablonovitch, E. and Gmitter, T. (1987) Effects of Passivating Ionic Films on the Photoluminescence Properties of GaAs. *Applied Physics Letters*, **51**, 2022-2024. <https://doi.org/10.1063/1.98280>
- [13] Oigawa, H., Fan, J.F., Nannichi, Y., *et al.* (1989) Studies on an (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>x</sub>-Treated GaAs Surface Using AES, LEELS and RHEED. *Japanese Journal of Applied Physics*, **28**, L340. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.L340>
- [14] Bessolov, V.N., Konenkova, E.V. and Lebedev, M.V. (1996) Solvent Effect on the Properties of Sulfur Passivated GaAs. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **14**, 2761-2766. <https://doi.org/10.1116/1.588827>
- [15] Simonsmeier, T., Ivankov, A. and Bauhofer, W. (2005) Sulfidic Photochemical Passivation of GaAs Surfaces in Alcoholic Solutions. *Journal of Applied Physics*, **97**, Article ID: 084910. <https://doi.org/10.1063/1.1875741>
- [16] 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.
- [17] Chen, F., Tang, J.L., Liu, G.J., *et al.* (2015) The Surface and Photoluminescence Properties of GaAs Passivated by Wet Chemical Method. *Advanced Materials Research*, **1118**, 154-159. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1118.154>
- [18] Sharon, R.L., Gail, N.F., Patrick, G.S., *et al.* (1991) Chemical Studies of the Passivation of GaAs Surface Recombination Using Surfides and Thiols. *Journal of Applied Physics*, **70**, 7449-7467. <https://doi.org/10.1063/1.349741>
- [19] Mahmoodnia, H., Salehi, A. and Mastelaro, V.R. (2021) XPS Study of Long-Term Passivation of GaAs Surfaces Using Saturated Ammonium Sulfide Solution under Optimum Condition. *Russian Journal of Electrochemistry*, **57**, 471-477. <https://doi.org/10.1134/S1023193521050104>
- [20] Yang, G.H., Zhang, Y., Kang, E.T., *et al.* (2003) Surface Passivation of (100)-Oriented GaAs via Plasma Deposition of an Ultrathin S-Containing Polymer Film and Its Effect on Photoluminescence. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8592-8598. <https://doi.org/10.1021/jp034597r>
- [21] McGuinness, C.L., Shaporenko, A., Mars, C.K., *et al.* (2006) Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Preparation and Characterization of Highly Organized Octadecanethiolate Monolayers on GaAs (001). *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 5231-5243. <https://doi.org/10.1021/ja058657d>
- [22] McGuinness, C.L., Shaporenko, A., Zharnikov, M., Walker, A.V. and Allara, D.L. (2007) Molecular Self-Assembly at Bare Semiconductor Surfaces: Investigation of the Chemical and Electronic Properties of the Alkanethiolate-GaAs (001) Interface. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 4226-4234. <https://doi.org/10.1021/jp065173a>
- [23] Ghita, R.V., Negrila, C.C., Cotirlan, C., *et al.* (2013) On the Passivation of GaAs Surface by Sulfide Compounds. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures*, **8**, 1335-1344.
- [24] Huang, X. and Dubowski, J.J. (2014) Solvent-Mediated Self-Assembly of Hexadecanethiol on GaAs (001). *Applied Surface Science*, **299**, 66-72. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.187>
- [25] Cuyppers, D., Fleischmann, C., van Dorp, D.H., *et al.* (2016) Sacrificial Self-Assembled Monolayers for the Passivation of GaAs (100) Surfaces and Interfaces. *Chemistry of Materials*, **28**, 5689-5701. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01732>
- [26] Cao, X., Yang, J., Li, P., *et al.* (2021) Single Photon Emission from ODT Passivated Near-Surface GaAs Quantum Dots. *Applied Physics Letters*, **118**, Article ID: 221107. <https://doi.org/10.1063/5.0046042>

- [27] Mancheno-Posso, P. and Muscat, A.J. (2017) Self-Assembly of Alkanethiolates Directs Sulfur Bonding with GaAs (100). *Applied Surface Science*, **397**, 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.016>
- [28] Zhou, L., Chu, X.F., Chi, Y.D. and Yang, X.T. (2019) Property Improvement of GaAs Surface by 1-Octadecanethiol Passivation. *Crystals*, **9**, Article 130. <https://doi.org/10.3390/cryst9030130>
- [29] Berkovits, V.L., L'vova, T.V. and Ulin, V.P. (2000) Chemical Nitridation of GaAs (100) by Hydrazine-Sulfide Water Solutions. *Vacuum*, **57**, 201-207. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(00\)00126-3](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(00)00126-3)
- [30] Berkovits, V.L., Ulin, V.P., Losurdo, M., *et al.* (2002) Wet Chemical Nitridation of GaAs (100) by Hydrazine Solution for Surface Passivation. *Applied Physics Letters*, **80**, 3739-3741. <https://doi.org/10.1063/1.1479212>
- [31] Berkovits, V.L., Ulin, V.P., Losurdo, M., Capezzuto, P. and Bruno, G. (2005) Wet Chemical Treatment in Hydrazine-Sulfide Solutions for Sulfide and Nitride Monomolecular Surface Films on GaAs(100). *Journal of the Electrochemical Society*, **152**, G349. <https://doi.org/10.1149/1.1878032>
- [32] Berkovits, V.L., Paget, D., Karpenko, A.N., Ulin, V.P. and Tereshchenko, O.E. (2007) Soft Nitridation of GaAs(100) by Hydrazine Sulfide Solutions: Effect on Surface Recombination and Surface Barrier. *Applied Physics Letters*, **90**, Article ID: 022104. <https://doi.org/10.1063/1.2402233>
- [33] Berkovits, V.L., L'vova, T.V. and Ulin, V.P. (2011) Nitride Chemical Passivation of a GaAs(100) Surface: Effect on the Electrical Characteristics of Au/GaAs Surface-Barrier Structures. *Semiconductors*, **45**, 1575-1579. <https://doi.org/10.1134/S1063782611120037>
- [34] Alekseev, P.A., Dunaevskiy, M.S., Ulin, V.P., *et al.* (2015) Nitride Surface Passivation of GaAs Nanowires: Impact on Surface State Density. *Nano Letters*, **15**, 63-68. <https://doi.org/10.1021/nl502909k>
- [35] Berkovits, V.L., Gordeeva, A.B., L'vova, T.V., *et al.* (2016) Nitride and Sulfide Chemisorbed Layers as the Surface Passivants for A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> Semiconductors. In: Kervalishvili, P. and Yannakopoulos, P., Eds., *Nuclear Radiation Nanosensors and Nanosensory Systems*, Springer, Dordrecht, 61-79. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7468-0\\_6](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7468-0_6)
- [36] Lindstrom, C. and Tihanyi, P. (1983) Cleaning of GaAs Surfaces with Low-Damage Effects Using Ion-Beam Milling. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **30**, 711-713. <https://doi.org/10.1109/T-ED.1983.21194>
- [37] Hashimoto, J., Ikoma, N., Murata, M., *et al.* (2000) Surface Treatment by Ar Plasma Irradiation in Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, **39**, Article 2761. <https://doi.org/10.1143/JJAP.39.2761>
- [38] Wang, J., Gao, X., Cai, Y., *et al.* (2021) The Photoluminescence Characteristics of GaAs Surface by Plasma Treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **134**, Article ID: 106050. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106050>
- [39] Ichikawa, H., Ito, M., Hamada, K., *et al.* (2008) Electrostatic-Discharge-Induced Degradation Caused by Argon Ion Bombardment in Facet-Coating Process of GaInAsP/InP Laser Diode. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47**, Article 7886. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7886>
- [40] Losurdo, M., Capezzuto, P., Bruno, G., Lefebvre, P.R. and Irene, E.A. (1998) Study of the Mechanisms of GaN Film Growth on GaAs Surfaces by Thermal and Plasma Nitridation. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **16**, 2665-2671. <https://doi.org/10.1116/1.590253>
- [41] Anantathanasarn, S., Ootomo, S., Hashizume, T. and Hasegawa, H. (2000) Surface Passivation of GaAs by Ultra-Thin Cubic GaN Layer. *Applied Surface Science*, **159**, 456-461. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00077-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00077-5)
- [42] Lu, H.L., Sun, L., Ding, S.J., *et al.* (2006) Characterization of Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GaAs Interface Improved by NH<sub>3</sub> Plasma Pretreatment. *Applied Physics Letters*, **89**, Article ID: 152910. <https://doi.org/10.1063/1.2363145>
- [43] Jia, T.T., Cheng, X.H., Chao, D., *et al.* (2013) Properties of LaAlO<sub>3</sub> Thin Film on GaAs(100) Treated by *in situ* NH<sub>3</sub> Plasma. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **307**, 349-352. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.01.079>
- [44] André, Y., Goktas, N.I., Monier, G., *et al.* (2020) Optical and Structural Analysis of Ultra-Long GaAs Nanowires after Nitrogen-Plasma Passivation. *Nano Express*, **1**, Article ID: 020019. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/aba7f1>
- [45] Iida, M., Kaibe, H.T.K.H.T. and Okumura, T.O.T. (1991) Low-Temperature Fluorination of GaAs Surface by CF<sub>4</sub> Plasma. *Japanese Journal of Applied Physics*, **30**, Article 1581. <https://doi.org/10.1143/JJAP.30.1581>
- [46] Dittrich, T., John, S. and John, W. (1991) Characterization of the n-GaAs Surface after CF<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: O<sub>2</sub> Plasma Treatment by Photorefectance. *Physica Status Solidi (a)*, **128**, 435-446. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211280220>
- [47] Desplats, O., Gallo, P., Doucet, J.B., *et al.* (2009) On the Use of a O<sub>2</sub>: SF<sub>6</sub> Plasma Treatment on GaAs Processed Surfaces for Molecular Beam Epitaxial Regrowth. *Applied Surface Science*, **255**, 3897-3901. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.09.062>

- [48] Murin, D.B. and Dunaev, A.V. (2018) Etching of GaAs in the Plasma of a Freon R-12—Argon ( $\text{CCl}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ ) Mixture. *Russian Microelectronics*, **47**, 434-442. <https://doi.org/10.1134/S1063739719010062>
- [49] Gao, F., Lee, S.J. and Kwong, D.L. (2009) Enhancement Mode GaAs Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor Integrated with Thin AlN Surface Passivation Layer and Silicon/Phosphorus Coimplanted Source/Drain. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **27**, 214-217. <https://doi.org/10.1116/1.3025909>
- [50] Bosund, M., Mattila, P., Aierken, A., et al. (2010) GaAs Surface Passivation by Plasma-Enhanced Atomic-Layer-Deposited Aluminum Nitride. *Applied Surface Science*, **256**, 7434-7437. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.085>
- [51] Mattila, P., Bosund, M., Jussila, H., et al. (2014) Properties of Atomic-Layer-Deposited Ultra-Thin AlN Films on GaAs Surfaces. *Applied Surface Science*, **314**, 570-574. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.024>
- [52] Dhaka, V., Perros, A., Naureen, S., et al. (2016) Protective Capping and Surface Passivation of III-V Nanowires by Atomic Layer Deposition. *AIP Advances*, **6**, Article ID: 015016. <https://doi.org/10.1063/1.4941063>
- [53] Huang, M.L., Chang, Y.C., Chang, C.H., et al. (2005) Surface Passivation of III-V Compound Semiconductors Using Atomic-Layer-Deposition-Grown  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Applied Physics Letters*, **87**, Article ID: 252104. <https://doi.org/10.1063/1.2146060>
- [54] Milojevic, M., Aguirre-Tostado, F.S., Hinkle, C.L., et al. (2008) Half-Cycle Atomic Layer Deposition Reaction Studies of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on  $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (100) Surfaces. *Applied Physics Letters*, **93**, Article ID: 202902. <https://doi.org/10.1063/1.3033404>
- [55] He, G., Gao, J., Chen, H., et al. (2014) Modulating the Interface Quality and Electrical Properties of HfTiO/InGaAs Gate Stack by Atomic-Layer-Deposition-Derived  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Passivation Layer. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 22013-22025. <https://doi.org/10.1021/am506351u>
- [56] Manna, S., Huang, H., da Silva, S.F.C., et al. (2020) Surface Passivation and Oxide Encapsulation to Improve Optical Properties of a Single GaAs Quantum Dot Close to the Surface. *Applied Surface Science*, **532**, Article ID: 147360. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147360>
- [57] Kundu, S., Shripathi, T. and Banerji, P. (2011) Interface Engineering with an MOCVD Grown ZnO Interface Passivation Layer for  $\text{ZrO}_2$ -GaAs Metal-Oxide-Semiconductor Devices. *Solid State Communications*, **151**, 1881-1884. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.09.033>
- [58] Kundu, S. and Banerji, P. (2011) Metal-Oxide-Semiconductor devices on GaAs with High-k Dielectric and MOCVD Grown ZnO Interface Passivation Layer. 2011 *International Conference on Nanoscience, Technology and Societal Implications*, Bhubaneswar, 8-10 December 2011, 1-6. <https://doi.org/10.1109/NSTSI.2011.6111800>
- [59] Byun, Y.C., Choi, S., An, Y., McIntyre, P.C. and Kim, H. (2014) Tailoring the Interface Quality between  $\text{HfO}_2$  and GaAs via *in situ* ZnO Passivation Using Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 10482-10488. <https://doi.org/10.1021/am502048d>
- [60] Liu, C., Lü, H., Yang, T., et al. (2018) Ultrathin ZnO Interfacial Passivation Layer for Atomic Layer Deposited  $\text{ZrO}_2$  Dielectric on the p- $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$  Substrate. *Applied Surface Science*, **444**, 474-479. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.099>
- [61] 李再金, 胡黎明, 王焯, 等. 808 nm 含铝半导体激光器的腔面镀膜[J]. 光学精密工程, 2010, 10(6): 1258-1262.
- [62] 何新, 崔碧峰, 刘梦涵, 等. 大功率半导体激光器腔面氮钝化的研究[J]. 激光与红外, 2016, 46(7): 805-808.
- [63] 王鑫, 朱凌妮, 赵懿昊, 等. 915 nm 半导体激光器新型腔面钝化工艺[J]. 红外与激光工程, 2019, 48(1): 77-81.
- [64] Chellu, A., Koivusalo, E., Raappana, M., et al. (2021) GaAs Surface Passivation for InAs/GaAs Quantum Dot Based Nanophotonic Devices. *Nanotechnology*, **32**, Article ID: 130001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd0b4>
- [65] He, Y.L., Wang, Y.S., Yang, Q.H., Zhang, H.W. and Wen, Q.Y. (2021) Enhanced Performance of a Fast GaAs-Based Terahertz Modulator via Surface Passivation. *Photonics Research*, **9**, 2230-2236. <https://doi.org/10.1364/PRJ.438196>
- [66] Shuai, G., Dan, Y., Dengkui, W., et al. (2021) Response Improvement of GaAs Two-Dimensional Non-Layered Sheet Photodetector through Sulfur Passivation and Plasma Treatment. *Vacuum*, **197**, Article ID: 110792. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110792>
- [67] Mehdi, H., Réveret, F., Robert-Goumet, C., et al. (2022) Investigation of  $\text{N}_2$  Plasma GaAs Surface Passivation Efficiency against Air Exposure: Towards an Enhanced Diode. *Applied Surface Science*, **579**, Article ID: 152191. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152191>
- [68] Wu, D., Liu, W., Wang, W. and Lyu, Y.Q. (2022) Modeling of Thermal Stresses in Passivation Layers of InSb Infrared Detector. *Eighth Symposium on Novel Photoelectronic Detection Technology and Applications*, **12169**, 106-111. <https://doi.org/10.1117/12.2619717>