

## ZUR SAUERSTOFFREDUKTION AN n-GaAs-ELEKTRODEN

Roland SCHLESINGER und Peter Johannes JANIETZ

*Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin,  
Bereich für physikalische und theoretische Chemie, 1080 Berlin, D.D.R.*

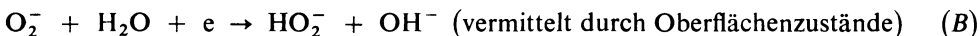
Eingegangen am 10. April 1989

Angenommen am 13. Juli 1989

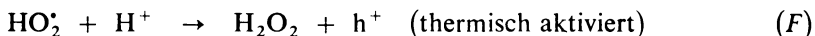
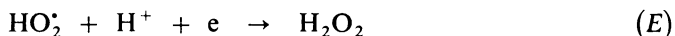
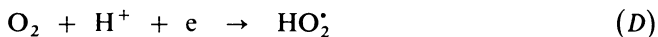
Die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff an n-GaAs(100) in sauren und alkalischen Elektrolyten wird mittels zyklischer Voltammetrie untersucht. Es wird eine ungewöhnliche Abhängigkeit des Reduktionspeaks von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode in 0,5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefunden. Die Gestalt der Zyklovoltammogramme wird qualitativ auf der Basis eines Ladungstransfer-Modells erklärt. Es wird postuliert, daß der Elektronentransfer durch sauerstoffadsorptionsinduzierte, nahe der Leitungsbandkante lokalisierte Oberflächenzustände vermittelt wird. Es werden Argumente dafür geliefert, daß ein in der Literatur beschriebener Reduktionspeak in der potentiodynamischen Dunkelstromkurve für n-GaAs/0,5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht der Reduktion von Arsenoxidationsprodukten, sondern der Reduktion von im Elektrolyten gelösten Sauerstoff zuzuordnen ist.

Zahlreiche Redoxprozesse in wäßrigen Elektrolyten, die für Metallelektroden als weitgehend geklärt gelten, werden im Fall von Halbleiterelektroden nach wie vor kontrovers in der Literatur diskutiert. Dies gilt insbesondere für die Sauerstoffreduktion (siehe z.B. Ref.<sup>1</sup> und die darin zitierte Literatur).

Im Fall von n-GaAs wurde von Pettinger et al.<sup>2</sup> folgender Mechanismus vorgeschlagen:



Li und Mitarbeiter<sup>3</sup> diskutierten für p-GaAs in sauren Elektrolyten einen davon abweichenden Mechanismus:



Potentiodynamische Dunkelstrommessungen in schwefelsaurer Lösung ergaben einen Reduktionspeak nahe  $-0,5\text{ V}$  (vs SCE)<sup>4,5</sup>. Allongue und Cachet<sup>4</sup> sowie Herrnberger et al.<sup>5</sup> führten die Möglichkeit der Reduktion von Arsenoxidationsprodukten zur Erklärung an.

In der vorliegenden Arbeit werden kathodische Reduktionsprozesse an n-GaAs in wäßrigen Elektrolyten diskutiert, die mittels zyklischer Voltammetrie untersucht wurden. Es konnte im Fall von  $0,5\text{M-H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt ein Reduktionspeak zwischen  $-0,4\text{ V}$  und  $-0,6\text{ V}$  (vs SCE) beobachtet werden, dessen Ausprägung stark von der Vorbehandlung der Elektrode abhängt und der durch sorgfältige Spülung des Elektrolyten mit von Sauerstoff befreitem Stickstoff eliminiert werden kann. Es wird ein Modell vorgeschlagen, wonach gelöster Sauerstoff unter Beteiligung von adsorptionsinduzierten Oberflächenzuständen reduziert wird.

### EXPERIMENTELLER TEIL

Es wurden (100)-orientierte, Te-dotierte n-GaAs-Einkristalle ( $N_D = 3-7 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ ) verwendet. Ohmsche Rückseitenkontakte wurden durch Aufdampfen einer Au-Ge-Legierung hergestellt.  $0,25-0,4\text{ cm}^2$  große Halbleiterproben wurden auf rotationsfähigen Teflonhalterungen fixiert. Die Elektroden wurden überwiegend vor den Messungen 25 Sekunden in einem Gemisch aus  $\text{NH}_3$  (25% ig) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% ig) +  $\text{H}_2\text{O}$  im Volumenverhältnis 3 : 1 : 15 geätzt. Die Chemikalien hatten MOS-Selectipur-Reinheitsgrad (Merck). Zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff wurde mindestens 25 Minuten mit sorgfältig gereinigtem Stickstoff gespült.

Die Experimente erfolgten unter Ausschluß von Licht. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug bei den potentiodynamischen Messungen, wenn nicht anders angemerkt,  $5\text{ mV s}^{-1}$ . Kapazitätsmessungen erfolgten mit der Impedanzmeßbrücke BM 484 bei einer Frequenz von  $1,6\text{ kHz}$ . Für einige Experimente wurden GaAs-Proben in einem Gemisch aus Ethandiol + Weinsäurelösung (3% ig) im Verhältnis 2 : 1 galvanostatisch bei einer Stromdichte von  $1\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bis zu einer Endspannung von  $5\text{ V}$  (in Zweielektrodenmeßtechnik) unter Belichtung oxidiert. Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentialwerte beziehen sich auf die gesättigte Kalomel-elektrode.

### ERGEBNISSE

Abbildung 1 zeigt den Einfluß der Elektrodenvorbehandlung auf die Strom-Spannungs-Charakteristik einer ruhenden n-GaAs-Elektrode in luftgesättigter  $0,5\text{M-H}_2\text{SO}_4$ . Nach Ätzen der Halbleiterprobe beobachten wir in der Hin- und Rückkurve des Zyklovoltammogramms einen Reduktionspeak mit dem Maximum bei  $-0,48$  bis  $-0,52\text{ V}$ , d.h.  $0,54$  bis  $0,59\text{ V}$  positiver als das durch Kapazitätsmessung bestimmte Flachbandpotential ( $U_{\text{Fb}} = -1,06\text{ V}$ ). Ein spezifischer Anioneneffekt konnte ausgeschlossen werden, da der Reduktionspeak auch in  $0,5\text{M-HCl}$  und  $0,5\text{M-HClO}_4$  auftritt.

In luftgesättigter  $0,1\text{M-KOH}$  ist der Reduktionspeak bei Verwendung des  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  - Ätzsystems weniger ausgeprägt; die resultierende Stufe befindet

sich 0,61 bis 0,66 V positiver als das Flachbandpotential  $U_{Fb} = -1,81$  V. Bemerkenswert sind die wesentlich größeren Stromdichten im Fall des alkalischen Elektrolyten (siehe Abb. 4).

Wir beobachten mit zunehmender Zyklenzahl eine stetige Abnahme des Reduktionspeaks. Nach erneutem Ätzen war der erste Zyklus reproduzierbar. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für zuverlässige Schlußfolgerungen bezüglich der Kinetik des Reduktionsprozesses.

In Abbildung 2 ist ersichtlich, daß sich der Peak bei Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit ( $v$ ) um den Faktor 10 um annähernd  $-60$  mV verschiebt. Zwischen der Peakhöhe und  $\sqrt{v}$  bzw.  $v$  war keine Proportionalität feststellbar. Die Analyse der im Hinsweep geflossenen Ladung ergab nach Korrektur um den Betrag, der in einer von Sauerstoff befreiten Lösung gemessen wurde (die im letzteren Fall fließenden Ströme sind mindestens um das 100fache größer als die mit der Umladung der Raumladungszone verbundenen kapazitiven Ströme):

$$4,3 \cdot 10^{-4} \text{ As cm}^{-2} \quad \text{für } v = 5 \text{ mV s}^{-1}$$

$$2,7 \cdot 10^{-4} \text{ As cm}^{-2} \quad \text{für } v = 50 \text{ mV s}^{-1} .$$

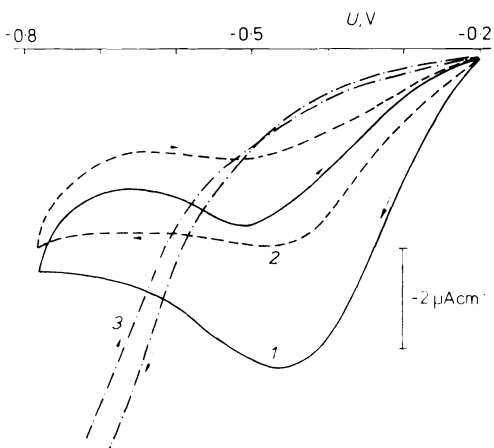


ABB. 1

Einfluß der Elektrodenvorbehandlung auf die Strom-Spannungskurve von n-GaAs/0,5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (luftgesättigt). Erster Zyklus mit kathodischer Potentialänderung beginnend. 1 25 s in NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (3 : 1 : 15) geätzt; 2 30 s in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (6 : 1 : 1) geätzt; 3 ungeätzte Probe

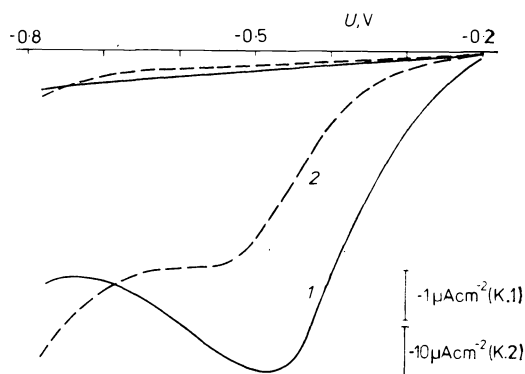


ABB. 2

Abhängigkeit des Reduktionspeaks für n-GaAs/0,5M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (luftgesättigt) von der Potentialvorschubgeschwindigkeit  $v$  (mV · s<sup>-1</sup>): 1 5; 2 50. Zusätzlich sind die entsprechenden potentiodynamischen Kurven nach N<sub>2</sub>-Spülung des Elektrolyten eingezeichnet worden

Dies deutet darauf hin, daß die Diffusion von Lösungsspezies – obgleich nicht geschwindigkeitsbestimmend – im Reduktionsprozeß von Bedeutung ist.

Abbildung 3 zeigt den Einfluß der Stickstoffspülung bzw. Sauerstoffsättigung der sauren Lösung. Der Reduktionspeak wird bei sorgfältiger Stickstoffspülung völlig unterdrückt, während er durch Sauerstoffsättigung auf maximal das 4–5fache des Wertes der luftgesättigten Lösung ansteigt.

Durch  $N_2$ -Spülung gelingt nicht die vollständige Eliminierung der in luftgesättigter alkalischer Lösung beobachteten Stufe (Abb. 4). Durch Sauerstoffsättigung steigt der Strom auf das 3–4fache an. Es liegt daher nahe, daß der beobachtete Peak der Reduktion von gelöstem  $O_2$  zuzuordnen ist.

Tatsächlich konnte Wasserstoffperoxid durch Nachweisreaktionen mit Titanylsulfat<sup>6</sup> als Reduktionsprodukt identifiziert werden. Darüber hinaus konnte auch die für Peroxid charakteristische Luminol-Chemilumineszenz<sup>6</sup> bei der ex-situ-Analyse der Elektrolytlösung nach mehrmaligem Zyklisieren nachgewiesen werden. Die chemische Stabilität des an der n-GaAs-Oberfläche in schwefelsaurer Lösung elektrochemisch gebildeten  $H_2O_2$  ist angesichts der Tatsache, daß  $H_2SO_4 + H_2O_2 + H_2O$  – Mischungen häufig angewandte Ätzsysteme sind<sup>7,8</sup>, überraschend hoch.

In Abbildung 5 ist der Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit ( $f$ ) der Elektrode auf den Reduktionsprozeß in  $0,5M-H_2SO_4$  dargestellt. Überraschenderweise wird mit steigendem  $f$  eine Abnahme des Peaks beobachtet, während andererseits die Wasserstoffentwicklung beschleunigt wird.

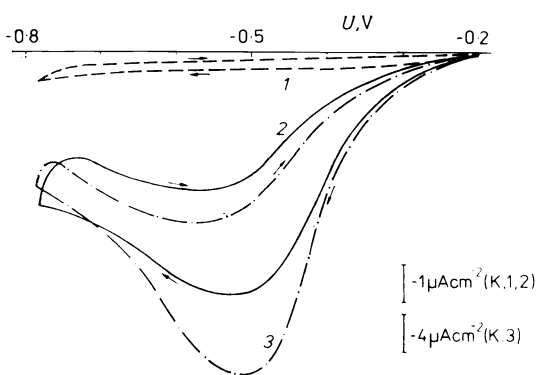


ABB. 3

Einfluß der  $O_2$ -Konzentration im Elektrolyten auf den  $j$ - $U$ -Verlauf von n-GaAs/ $0,5M-H_2SO_4$ . Elektrolyt: 1 25 min mit  $N_2$  gespült; 2 luftgesättigt; 3 mit  $O_2$  gesättigt

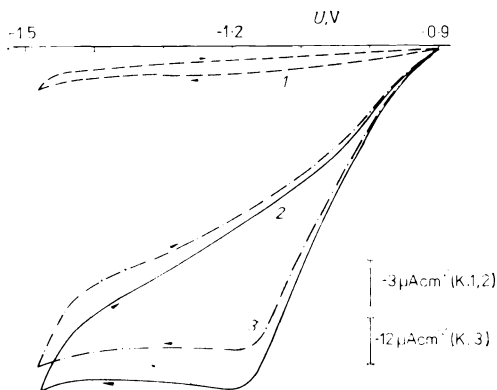


ABB. 4

Einfluß der  $O_2$ -Konzentration im Elektrolyten auf den  $j$ - $U$ -Verlauf von n-GaAs/ $0,1M-KOH$ . Elektrolyt: 1 25 min mit  $N_2$  gespült; 2 luftgesättigt; 3 mit  $O_2$  gesättigt

Bei 0,1M-KOH wurde das an sich zu erwartende elektrochemische Verhalten gefunden; der Strom nimmt mit  $f$  zu ( $j \propto \sqrt{f}$  ließ sich nicht reproduzieren).

Es konnte ferner gezeigt werden, daß der Peak mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen dem Einsetzen der Elektrode in den sauren Elektrolyten und dem Beginn der Potentialänderung abklingt, und zwar in stärkerem Maße bei während der Verzögerungszeit rotierender Elektrode.

Um die Literaturvorstellungen von der Reduktion von Arsenoxidationsprodukten<sup>4,5</sup> zu prüfen, wurde der Einfluß des Zusatzes von aufgelöstem GaAs zu luftgesättigter  $H_2SO_4$  untersucht (Abb. 6). Zwar beobachten wir eine geringe Erhöhung des Reduktionspeaks in der Hinkurve, aber in der zweiten Hälfte des Zyklus nimmt der Strom im Gegensatz zur reinen  $H_2SO_4$  monoton ab. Dies ist auch bei Zusatz von  $As_2O_3$  der Fall<sup>5</sup>. Einige GaAs-Proben wurden nach dem Vermessen in 0,5M- $H_2SO_4$  extern im AGW-Elektrolyten anodisch oxidiert<sup>9</sup>. Nach dem Eintauchen der oxidierten Elektrode in 0,5M- $H_2SO_4$  werden lösliche Oxidationsprodukte in Elektrodennähe gebildet (siehe z.B. Ref.<sup>10</sup>). Dieses erhöhte Angebot führt jedoch nicht zur Erhöhung der Peakstromdichte (Abb. 6).

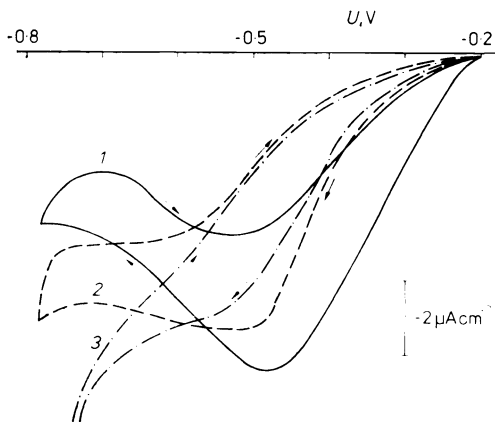


ABB. 5

Abhängigkeit der  $j$ - $U$ -Kurve für n-GaAs/0,5M- $H_2SO_4$  (luftgesättigt) von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode.  $f$  (Hz): 1 0; 2 20; 3 200

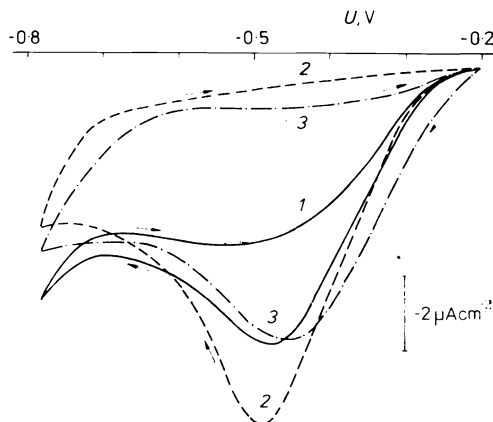


ABB. 6

Einfluß von löslichen Oxidationsprodukten des GaAs auf den  $j$ - $U$ -Verlauf von n-GaAs/0,5M- $H_2SO_4$  (luftgesättigt). 1 Unmodifizierter Elektrolyt; 2 Elektrolyt ist  $5 \cdot 10^{-4}$  molar an  $Ga^{3+}$  und  $AsO_2^-$ ; 3 Die (extern) anodisch oxidierte Halbleiterprobe wurde 30 s vor Zyklusbeginn mit dem unmodifizierten Elektrolyten in Kontakt gebracht

## DISKUSSION

Wir haben gezeigt, daß in unter Ausschluß von Licht aufgenommenen Zyklovoltammogrammen von n-GaAs (100)-Elektroden in luftgesättigten Lösungen annähernd 0,6 V positiver als das Flachbandpotential ein Reduktionspeak auftritt, vorausgesetzt, die Elektrode wurde durch Ätzen aktiviert (Abb. 1, 4).

Dieser Peak wird von uns hauptsächlich der Reduktion von  $O_2$  zugeordnet (Abb. 3, 4), während wir der von Allongue und Cachet<sup>4</sup> und Herrnberger et al.<sup>5</sup> postulierten Reduktion von Oxidationsprodukten untergeordnete Bedeutung beimessen (Abb. 6). Der Ätzprozeß führt offenbar durch den Abbau oxidischer Deckschichten zur Erhöhung der  $O_2$ -Adsorptionsfähigkeit der Elektrode. Während des Reduktionsprozesses geht die Aktivität der Halbleiteroberfläche schrittweise verloren, da die Oberfläche mit Produkten des  $O_2$ -Reduktionsprozesses abgesättigt wird.

Wir haben prinzipiell mit zwei definierten  $O_2$ -Konzentrationen<sup>11</sup> gearbeitet (luftgesättigter Elektrolyt:  $[O_2] = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ,  $O_2$ -gesättigter Elektrolyt:  $[O_2] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) und finden bei Verwendung des sauren Elektrolyten gemäß der Zunahme der  $O_2$ -Konzentration eine entsprechende Erhöhung der Peakstromdichte. Dies ist nicht unmittelbar eine Bestätigung der Gültigkeit des klassischen Ladungstransfermodells der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche<sup>12,13</sup>. Wendet man dieses Modell der fluktuierenden Energieniveaus auf die Reduktion physisorbierten  $O_2$  an, folgt:

$$j \propto [O_2]_{\text{ph}} \cdot n_s, \quad (1)$$

wobei  $[O_2]_{\text{ph}}$  und  $n_s$  die Oberflächenkonzentration von  $O_2$  bzw. die der Leitungsbandelektronen bedeuten<sup>14</sup>. Es besteht jedoch nicht notwendig eine Proportionalität zwischen  $[O_2]_{\text{ph}}$  und  $[O_2]$ <sup>15</sup>.

Gemäß der klassischen Elektronentheorie der Katalyse (siehe Ref.<sup>16</sup> und darin zitierte Literatur) nehmen wir an, daß durch die adsorbierten  $O_2$ -Moleküle in der Bandlücke lokalisierte Oberflächenzustände gebildet werden (vgl. für  $Co_3O_4$ -Elektroden Ref.<sup>16</sup> und für n-TiO<sub>2</sub> Ref.<sup>17</sup>). Theoretische Berechnungen von Goddard et al.<sup>18</sup> zur Adsorption von Sauerstoff an der GaAs(110)-Oberfläche unterstützen diese Annahme und deuten darauf hin, daß die Wechselwirkung von Arsen-dangling bonds mit leeren Sauerstofforbitalen dominiert.

Wir postulieren, daß der Ladungstransfer an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche durch die mit leeren Niveaus der oxidierten Spezies (d.h.  $O_2$ ) überlappenden Oberflächenzustände vermittelt wird. Oberflächenzustände werden in der Literatur häufig berücksichtigt, wenn experimentelle Ergebnisse inkonsistent mit dem direkten Elektronentransfer zwischen den Halbleiterbändern und elektronischen Zuständen im Elektrolyten sind (zwecks eines Überblicks über die ältere Literatur vergl. Refn<sup>19,20</sup>).

Vandermolen et al.<sup>21</sup> interpretierten das Phänomen der Stromsättigung mit zunehmender Konzentration der oxidierten Komponente eines Redoxsystems ebenfalls auf der Grundlage eines Zweischrittmehanismus und leiteten eine auf dem Quasistationaritätsprinzip und den Shockley-Read-Beziehungen basierende kinetische Beziehung ab, die jedoch im Rahmen der Interpretation zykovoltammetrischer Experimente nicht anwendbar ist.

Solch ein Mechanismus ist seither auf die verschiedensten Redoxprozesse an einer Reihe von Halbleiterelektroden angewandt worden ( $\text{TiO}_2$ <sup>12,17,21-23</sup>;  $\text{SrTiO}_3$ <sup>21,24</sup>,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>25</sup>,  $\text{WO}_3$ <sup>26</sup>). Interessanterweise sind darunter drei Arbeiten, die der Untersuchung der Reduktion von  $\text{O}_2$  gewidmet sind<sup>12,17,23</sup>.

Leitungsbandelektronen werden von unbesetzten Oberflächenzuständen inelastisch mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  eingefangen und von dort mit einer Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  in (leere) Niveaus der oxidierten Spezies ( $\text{O}_2$ ) übertragen. Bekanntlich gilt:

$$k_1 = \langle v \rangle \sigma, \quad (2)$$

wobei  $\langle v \rangle$  die mittlere thermische Geschwindigkeit für die Boltzmannverteilung der Leitungsbandelektronen und  $\sigma$  der Einfangquerschnitt der Oberflächenzustände ist<sup>27</sup>. Die Konstante  $k_2$  hängt vom Überlappungsgrad der Oberflächenzustände mit den Niveaus der oxidierten Komponente ab.

Wir postulieren einen dritten Prozeß mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_3$ , der mit dem von der Verfügbarkeit unbesetzter Oberflächenzustände abhängigen ersten Schritt konkurriert, und zwar den Transport von zur Elektronendonation in die adsorptionsinduzierten Oberflächenzustände befähigten Elektrolytspezies an die GaAs-Oberfläche. Wir schließen nicht aus, daß diese Konkurrenzreaktion die Elektronenreemission in unbesetzte Oberflächenzustände durch im Verlaufe des Reduktionsprozesses gebildete reduzierte Spezies ist. Dieser dritte Prozeß würde sowohl die ungewöhnliche Abhängigkeit des Reduktionsstromes von der Umdrehungsgeschwindigkeit der Elektrode als auch den experimentellen Befund erklären, daß der Peak zunehmend abgeschwächt wird, je schneller die Elektrode vor dem Zyklusbeginn rotiert.

Wilson<sup>28</sup> konnte für den Fall der Reduktion von Oberflächenzuständen, die zuvor durch Löchereinfang infolge Belichtung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche entleert wurden, eine befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller potentiodynamischer  $j$ - $U$ -Kurve erreichen. Wird der Elektronentransfer zwischen Oberflächenzuständen und Redoxspezies vernachlässigt, ergibt sich unter der Annahme, daß die Leitungsbandelektronen an der Oberfläche mit denen im Halbleiterinneren im thermischen Gleichgewicht stehen und daß der Potentialabfall in der Helmholtzschicht trotz der Umladung von Oberflächenzuständen vernachlässigbar ist, folgende Beziehung<sup>28</sup>:

$$U_p - U_{\text{fb}} = kT/q \cdot \ln(-kT/q \cdot N_D \sigma \langle v \rangle / v). \quad (3)$$

Diese Gleichung erlaubt trotz der besagten Näherungen die direkte Deutung des experimentellen Befundes (Abb. 2) über die Abhängigkeit des Peakpotentials ( $U_P$ ) von  $v$ . Anhand von Abbildung 2 wurde nach Gleichung (3) mit  $\langle v \rangle \approx 4 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  (für GaAs mit einer effektiven Elektronenmasse von  $0,063 m_e$  (Ref.<sup>29</sup>) berechnet) und  $N_D = 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ein Einfangquerschnitt von  $1,1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$  ermittelt. Dies ist ein plausibler Wert<sup>27</sup>, da die durch die Adsorption von  $\text{O}_2$  induzierten Oberflächenzustände als neutral angenommen werden können.

Im folgenden wird die Form des Zyklovoltammogramms für den Fall des sauren Elektrolyten diskutiert. Zu Beginn der kathodischen Potentialänderung seien die adsorptionsinduzierten Oberflächenzustände weitgehend unbesetzt. Wenn die Besetzung durch das Fermi-niveau des Halbleiters gegeben ist, was bei Anwesenheit eines Redoxsystems nicht notwendig der Fall ist<sup>22,30</sup>, sollten die Oberflächenzustände nahe der Leitungsbandkante lokalisiert sein. In der Abbildung 7 ist diese Situation in einem Energieniveauschema dargestellt, daß auch gemäß den Vorstellungen von Pettinger et al.<sup>2</sup> und Li et al.<sup>3</sup> einige bei der  $\text{O}_2$ -Reduktion beteiligte Redoxniveaus berücksichtigt.

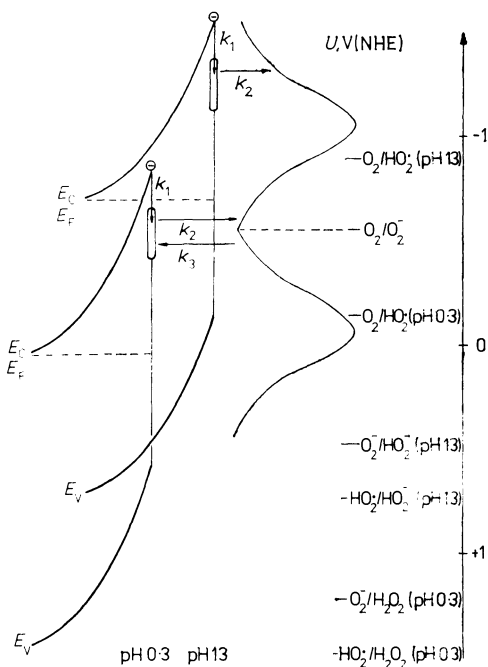


ABB. 7

Energieniveauschema der n-Ga As Elektrolyt-Grenzfläche bei pH 0,3 und pH 13;  $U = -0,2$  bzw.  $-0,9 \text{ V}$  (vs SCE). Redoxpotentiale wurden Ref.<sup>35</sup> entnommen. Die Umordnungsenergie des  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$ -Systems wurde willkürlich  $0,5 \text{ eV}$  gesetzt



Die kathodische Stromdichte ( $j$ ) ist gegeben durch<sup>28</sup>:

$$j = -q \cdot k_1 \cdot N \cdot n_s, \quad (4)$$

wobei  $N$  die Dichte unbesetzter, adsorptionsinduzierter, diskreter Oberflächenzustände und  $q$  die Elementarladung sind.

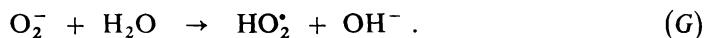
Wenn im Verlauf der kathodischen Potentialänderung durch Einfang von Leitungsbandelektronen die Dichte der unbesetzten Oberflächenzustände sinkt, während die Elektronendichte an der Oberfläche mit abnehmender Bandverbiegung zunimmt, erscheint die Ausprägung eines Reduktionspeaks plausibel. Natürlich darf dann der Prozeß des Elektronentransfers aus besetzten Oberflächenzuständen zur oxidierten Spezies nicht dominant sein.

Durch Stromfluß wird ein Nichtgleichgewichtszustand erzeugt. Aber das Konzept eines horizontalen, bezüglich des Halbleiterinneren fixierten Majoritätsträger-Quasiferminiveaus<sup>31</sup> sollte in erster Näherung gültig sein, so daß nach einer kathodischen Potentialänderung um 600 mV die Oberflächenzustände weitgehend unter das Elektronen-Quasiferminiveau abgesunken sind (Abb. 7). Das bedeutet, die Oberflächenzustände sind nun hauptsächlich besetzt<sup>31</sup>. Nach Umkehr der Potentialänderungsrichtung sinkt zunächst  $n_s$ , und das Elektronen-Ferminiveau wandert an der Oberfläche abwärts. Dabei werden besetzte Oberflächenzustände geleert, und der Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband wird ermöglicht. Sobald das Oberflächenferminiveau genügend abgesunken ist, nimmt der Reduktionsstrom nur noch ab ( $n_s$  und  $N$  nehmen gleichzeitig ab).

Der in der Rückkurve auftretende Reduktionspeak ist im Rahmen der klassischen Vorstellungen über die zyklische Voltammetrie an Metallelektroden unverständlich. Selbst für einen irreversiblen Prozeß ist im Rückswep eine stetige Abnahme des Stromes anzunehmen, da sich die Diffusionsschicht ständig weiter ins Lösungsinere ausdehnt.

Angesichts des unterschiedlichen Verhaltens der n-GaAs-Elektroden in  $H_2SO_4$  und KOH schlußfolgern wir, daß der von Pettinger et al.<sup>2</sup> vorgeschlagene Mechanismus der elektrochemischen  $O_2$ -Reduktion unseren experimentellen Ergebnissen besser entspricht als der von Li et al.<sup>3</sup> postulierte. Das Redoxpotential der Reaktion (D) hat die gleiche pH-Abhängigkeit wie das Flachbandpotential von GaAs, so daß der energetische Abstand zwischen Leitungsbandkante und Redoxniveau  $O_2/HO_2$  unabhängig vom pH ist (Abb. 7). Deshalb sind, falls Reaktion (D) geschwindigkeitsbestimmend ist, keine wesentlichen Unterschiede zwischen der  $O_2$ -Reduktion in  $H_2SO_4$  und KOH zu erwarten. Andererseits ist das Redoxpotential der Reaktion (A) nicht pH-abhängig, weshalb sich die Überlappung zwischen Oberflächenzuständen und leeren  $O_2$ -Niveaus mit zunehmendem pH verstärkt (Abb. 7). Tatsächlich sind die Stromdichten im Fall des alkalischen Elektrolyten bedeutend höher (Abb. 4).

Es sei angemerkt, daß sich das von Li et al.<sup>3</sup> postulierte Radikal  $\text{HO}_2^-$  auch in der chemischen Reaktion (G) aus dem  $\text{O}_2^-$ -Ion bilden kann:



In Abbildung 7 ist ersichtlich, daß im Fall der 0,1M-KOH Elektronendonatoren praktisch keine Rolle spielen, während für 0,5M- $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, daß Elektronen aus besetzten Redoxniveaus in leere Oberflächenzustände übertragen werden ( $k_3$ ). Dies verdeutlicht, warum der ungewöhnliche experimentelle Befund bezüglich der Elektrodenrotation nur im sauren Elektrolyten zu beobachten ist.

Die stufenartige potentiodynamische  $j$ - $U$ -Kurve bei pH 13 (Abb. 4) kann eine Folge der Überlagerung der  $\text{O}_2$ -Reduktion durch den Prozeß der elektrochemischen Umwandlung einer Hydroxidschicht in eine Hydridschicht sein. Tatsächlich finden wir bei  $\text{O}_2$ -Abwesenheit im betrachteten Potentialgebiet einen geringen Reduktionsstrom. Ein solcher Prozeß wird häufig an Halbleiterelektroden diskutiert<sup>32-34</sup>.

*Wir danken Frau A. Gille und Herrn A. Synowczyk für die Durchführung einiger Experimente und Herrn Dr. Brudel für anregende Diskussionen.*

#### LITERATUR

1. Etcheberry A., Gautron J., Sculfurt J. L.: J. Electroanal. Chem. 247, 265 (1988).
2. Pettinger B., Schöppel H. R., Gerischer H.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 849 (1976).
3. Li J., Peat R., Peter L. M.: J. Electroanal. Chem. 200, 333 (1986).
4. Allongue P., Cachet H.: Solid State Commun. 55, 49 (1985).
5. Herrnberger H., Sourisseau R., Lorenz W.: J. Electroanal. Chem. 223, 215 (1987).
6. Jander G., Blasius E.: *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. 171, 439. Hirzel, Leipzig 1982.
7. Kohn E.: J. Electrochem. Soc. 127, 505 (1980).
8. MacFadyen D. N.: J. Electrochem. Soc. 130, 1934 (1983).
9. Sukale R., Janietz P., Landsberg R., Kaukel H.: Z. Phys. Chem. 266, 897 (1985).
10. Somogyi M.: Cryst. Res. Technol. 17, 1129 (1982).
11. Kolthoff I. M., Miller C. S.: J. Am. Chem. Soc. 63, 1013 (1941).
12. Tafalla D., Salvador P.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91, 475 (1987).
13. Morrison S. R.: *Electrochemistry at Semiconductors and Oxidized Metal Electrodes*, S. 104. Plenum, New York 1980.
14. Tafalla D., Salvador P.: J. Electroanal. Chem. 237, 225 (1987).
15. Ref.<sup>13</sup>, S. 194.
16. Savy M.: Electrochim. Acta 13, 1359 (1968).
17. Sprünken H.-R., Schumacher R., Schindler R. N.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 1040 (1980).
18. Goddard W. A., Barton J. J., Redondo A., McGill T. C.: J. Vac. Sci. Technol. 15, 1274 (1978).
19. Wilson R. H.: CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 10, 1 (1980).
20. Wilson R. H.: ACS Symp. Ser. 146, 103 (1981).

21. Vandermolen J., Gomes W. P., Cardon F.: *J. Electrochem. Soc.* *127*, 324 (1980).
22. Kobayashi K., Takata M., Okamoto S., Sukigara M.: *J. Electroanal. Chem.* *185*, 47 (1985).
23. Salvador P., Gutiérrez C.: *Chem. Phys. Lett.* *86*, 131 (1982).
24. Salvador P., Gutiérrez C.: *J. Electrochem. Soc.* *131*, 326 (1984).
25. Iwanski P., Curran J. S., Gissler W., Memming R.: *J. Electrochem. Soc.* *128*, 2128 (1981).
26. Desilvestro J., Grätzel M., Pajkossy T.: *J. Electrochem. Soc.* *133*, 331 (1986).
27. Milnes A. G.: *Deep Impurities in Semiconductors*. Wiley, New York 1973.
28. Wilson R. H.: *J. Electrochem. Soc.* *127*, 228 (1980).
29. Blakemore J. S.: *J. Appl. Phys.* *53*, 520 (1982).
30. Gerischer H.: *Surf. Sci.* *18*, 97 (1969).
31. Rhoderick E. H.: *Metal-Semiconductor Contacts*. Clarendon, Oxford 1978.
32. Gerischer H., Mattes I.: *Z. Phys. Chem. NF* *49*, 112 (1966).
33. Madou M. J., Cardon F., Gomes W. P.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* *82*, 819 (1978).
34. Schröder K., Memming R.: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* *89*, 385 (1985).
35. Sukhotina A. M.: *Spravochnik po elektrokhemii*, S. 139. Khimiya, Leningrad 1981.