

Перенос заряда на границе *n*-GaAs(100) с водным раствором соляной кислоты: исследования методом электрохимической импедансной спектроскопии

© М.В. Лебедев[†], Т. Masuda*, К. Uosaki*

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

* Physical Chemistry Laboratory, Division of Chemistry, Graduate School of Science, Hokkaido University,
Sapporo 060-0810, Japan

(Получена 3 октября 2011 г. Принята к печати 10 октября 2011 г.)

Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследуются процессы переноса зарядов на границе *n*-GaAs(100) с водным раствором соляной кислоты. Установлено, что при приложении к полупроводнику анодных потенциалов импедансные спектры содержат две емкостные полупетли, соответствующие емкости области пространственного заряда и емкости поверхностных состояний. При приложении потенциала холостого хода изгиб зон на границе полупроводника с раствором равен 0.7 эВ, а плотность заполненных поверхностных состояний полупроводника в темноте и при освещении комнатным светом равна соответственно 1.6 и $2.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. При приложении к полупроводнику катодного потенциала происходит выделение водорода на границе полупроводник/раствор и в импедансном спектре появляется дополнительная индуктивная петля. Одновременно происходит возрастание плотности интерфейсных состояний как за счет выпрямления зон полупроводника, так и за счет формирования связей As–H. Таким образом, перенос заряда через границу *n*-GaAs(100)/водный раствор HCl всегда происходит с участием поверхностных состояний.

1. Введение

Процессы, протекающие на границе полупроводника с раствором, играют важную роль в современной полупроводниковой технологии. Процессы на границах полупроводник/электролит очень сложные и включают в себя адсорбцию ионов, разрыв химических связей на поверхности полупроводника, а также перенос заряда между полупроводником и раствором.

Арсенид галлия (GaAs) — один из наиболее интенсивно исследуемых полупроводниковых материалов, поскольку на его основе можно изготовить множество различных электронных и оптоэлектронных приборов, таких как высокочастотные транзисторы, светодиоды, лазеры и солнечные элементы. Химические процессы в растворах широко используются как для травления арсенида галлия, так и для пассивации его поверхности. В частности, травление различными растворами соляной кислоты очень часто используется для удаления слоя естественного окисла с различных поверхностей GaAs [1–3].

На границе GaAs/раствор соляной кислоты могут протекать различные фотоэлектрохимические процессы [4]. При приложении анодного потенциала поверхность GaAs термодинамически нестабильна. Разложение поверхности GaAs при приложении анодного потенциала будет сопровождаться инжекцией электронов из раствора в валентную зону полупроводника [5]. Это обстоятельство препятствует использованию GaAs в качестве материала для создания фотоэлектрохимических солнечных элементов [6]. При приложении катодного

потенциала на границе GaAs/раствор будет происходить восстановление протонов (образование H₂) за счет переноса электронов из зоны проводимости полупроводника [5].

С другой стороны, даже приготовленная методом молекулярно-пучковой эпитаксии поверхность GaAs(100) содержит высокую плотность состояний, что приводит к закреплению (пиннингу) поверхностного уровня Ферми вблизи середины запрещенной зоны и как следствие к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации [7]. Эти поверхностные состояния могут принимать участие в переносе зарядов через границу полупроводник/электролит. Таким образом, для управления процессом химического травления полупроводника необходимо знать механизмы всех реакций, протекающих на границе полупроводник/электролит.

Электрохимическая импедансная спектроскопия является эффективным методом исследования механизмов фотоэлектрохимических реакций [5]. В данной работе электрохимическая импедансная спектроскопия используется для изучения химических и электронных процессов, протекающих на границе *n*-GaAs(100) с водным раствором соляной кислоты (HCl).

2. Методика эксперимента

Полупроводниковые электроды для экспериментов изготавливались из пластин монокристаллического *n*-GaAs(100) с уровнем легирования $(3–5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Размер электрода был равен приблизительно $1 \times 1 \text{ см}$. Тильный омический контакт изготавливался путем нанесения капли галлия. Перед началом эксперимента

[†] E-mail: mlebb@triat.ioffe.ru

поверхность электрода очищалась путем погружения в раствор HCl на 1 мин. Раствор электролита приготавливался путем смешивания соляной кислоты HCl (37%) с химически чистой водой (Milli-Q) в соотношении 1 : 9.

Эксперименты выполнялись в специальной спектроскопической трехэлектродной ячейке, конструкция которой описана в [8]. Электродный потенциал задавался по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения Ag/AgCl (в насыщенном растворе NaCl), а в качестве вспомогательного опорного электрода использовалась платиновая проволока. Перед экспериментом проводилась деаэрация электролита посредством продувки аргона через раствор в течение 30 мин. Затем раствор электролита подавался в электрохимическую ячейку. Значения импеданса определялись при помощи анализатора частотных характеристик (NF Electronic Instruments), соединенного с персональным компьютером. Значения электродного потенциала задавались при помощи потенциостата, управляемого персональным компьютером. Значения электрохимического импеданса измерялись в широком частотном диапазоне от 10 кГц до 0.1 Гц. Амплитуда слабого наложенного сигнала составляла 10 мВ. Все измерения проводились при комнатной температуре либо в полной темноте, либо в условиях стандартного комнатного освещения лампами дневного света.

3. Результаты

Графики плотности тока, протекающего через границу GaAs/раствор в темноте и при комнатном освещении, в зависимости от поляризации полупроводникового электрода представлены на рис. 1. Видно, что значения

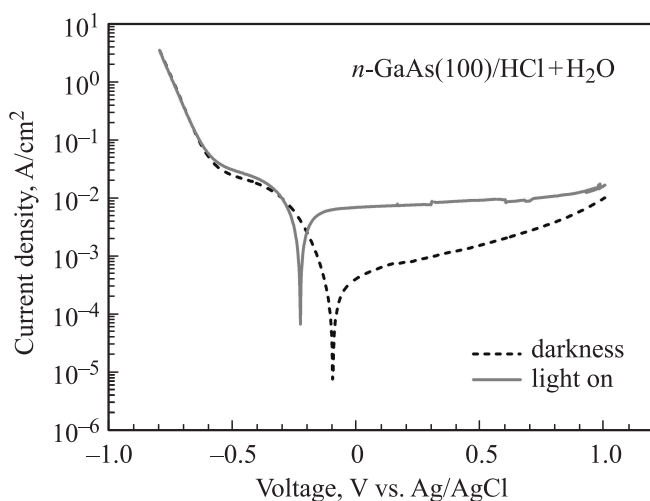


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика контакта n -GaAs(100)/водный раствор HCl, измеренная в темноте и при дневном освещении. По оси ординат указаны абсолютные значения плотности тока в логарифмическом масштабе. При $U > U_{\text{OCP}}$ значения плотности тока положительные, а при $U < U_{\text{OCP}}$ — отрицательные.

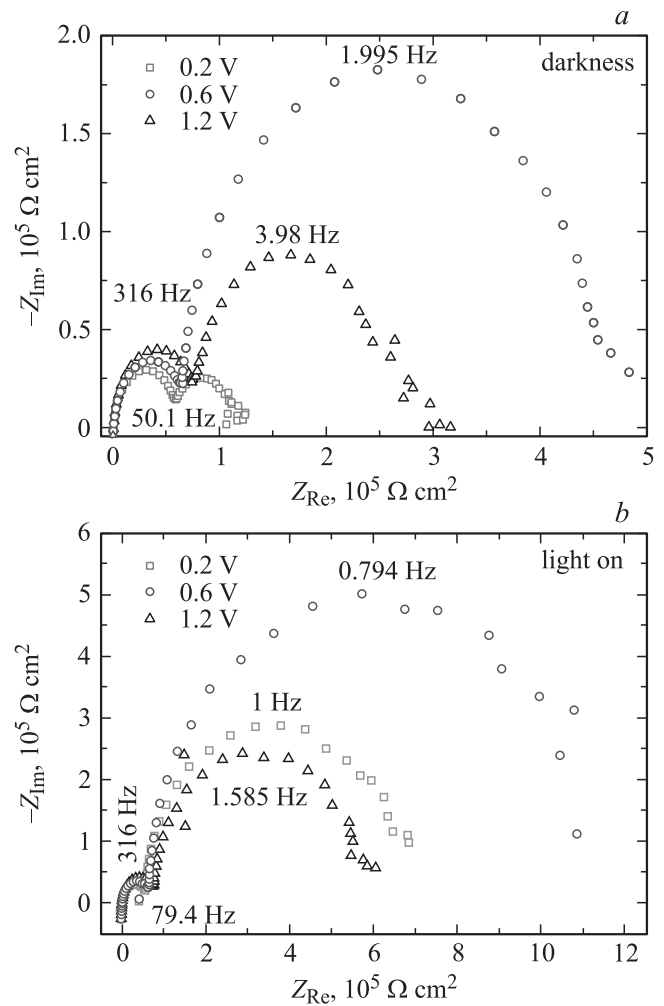


Рис. 2. Импедансные спектры контакта n -GaAs(100)/водный раствор HCl (в виде диаграмм Найквиста), измеренные в темноте (а) и на свету (б) при различных значениях напряжения анодной поляризации. По оси абсцисс указано значение действительной компоненты полного импеданса, а по оси ординат — мнимой компоненты с обратным знаком.

потенциала холостого хода U_{OCP} , т.е. потенциала, при котором протекающий через границу ток равен нулю, составляют -0.10 и -0.23 В. При более высоких напряжениях будет происходить анодное разложение n -GaAs, а при более низких напряжениях — выделение водорода. Как и в случае контакта n -GaAs с раствором H_2SO_4 [9], на анодном участке поляризационной характеристики можно выделить три сегмента. В первом сегменте вблизи U_{OCP} плотность тока мала вследствие рекомбинации фотогенерированных дырок (в условиях дневного освещения) и малого перенапряжения. Второй сегмент характеризуется экспоненциальным ростом тока на снятой в темноте характеристике, в то время как на характеристике, снятой на свету, плотность тока не зависит от поляризации. Третий сегмент начинается при анодном напряжении около 1 В (данный сегмент не показан на рис. 1). При этих напряжениях происходит

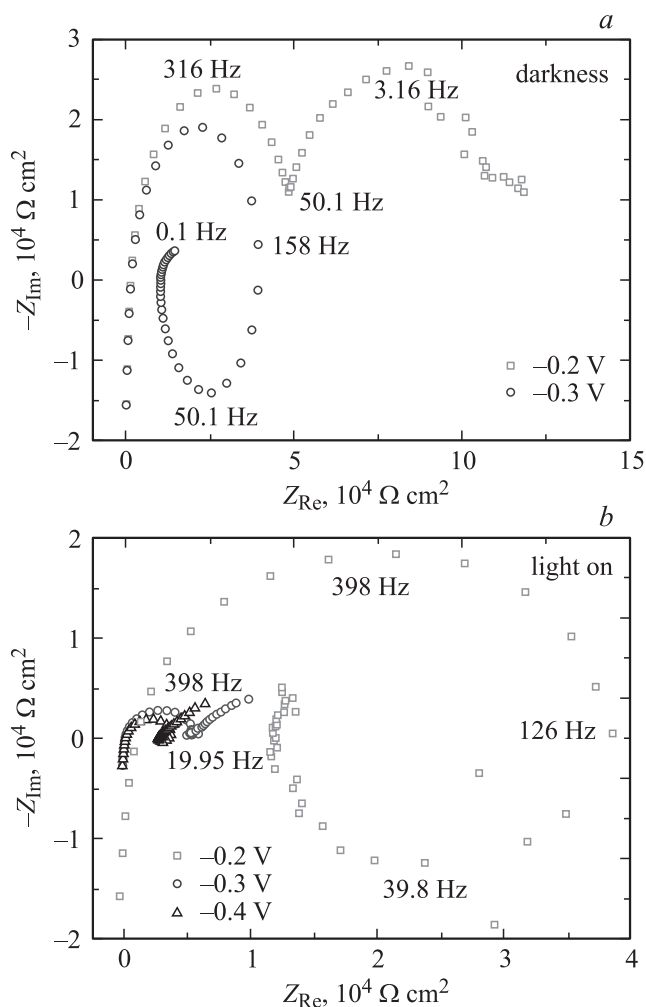


Рис. 3. Импедансные спектры контакта *n*-GaAs(100)/водный раствор HCl (в виде диаграмм Найквиста), измеренные в темноте (*a*) и на свету (*b*) при различных значениях напряжения катодной поляризации вблизи напряжения холостого хода U_{OCP} . По оси абсцисс указано значение действительной компоненты полного импеданса, а по оси ординат — мнимой компоненты с обратным знаком.

разрушение полупроводника из-за туннелирования носителей через область пространственного заряда, или вследствие формирования инверсионного слоя [9].

Катодный участок поляризационной характеристики может быть разделен на два сегмента (рис. 1). От U_{OCP} до приблизительно -0.6 В происходит восстановление кислорода, растворенного в растворе электролита [4]. При больших отрицательных потенциалах ток растет экспоненциально и не зависит от условий освещения. Данный ток главным образом связан с выделением водорода [4,5].

Серии импедансных спектров границы *n*-GaAs(100)/HCl при различных напряжениях анодной поляризации в темноте и при дневном освещении представлены в виде диаграмм Найквиста соответственно на рис. 2, *a* и *b*. Во всем исследованном диапазоне напряжений

анодной поляризации в спектрах наблюдаются две емкостные полупетли. В то же самое время в спектрах отсутствуют индуктивные петли, наблюдавшиеся ранее при анодном разложении *n*-GaAs в водном растворе H_2SO_4 [9], а также при анодном разложении *n*-InP в водном растворе HCl [10].

Импедансные спектры при катодной поляризации полупроводникового электрода имеют более сложный вид. При низких напряжениях катодной поляризации низкочастотная емкостная полупетля преобразуется в индуктивную полупетлю (рис. 3). При измерениях в темноте индуктивная полупетля появляется при напряжении поляризации -0.3 В (рис. 3, *a*), а при измерениях на свету — при -0.2 В (рис. 3, *b*). При больших отрицательных напряжениях поляризации существенно уменьшается высокочастотная емкостная полупетля, а часть второй

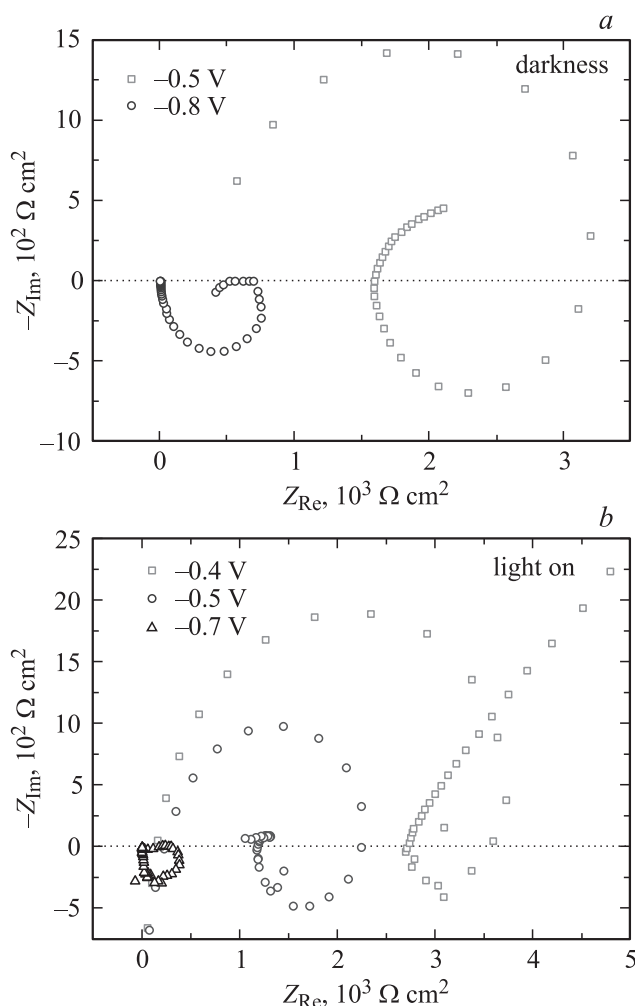


Рис. 4. Импедансные спектры контакта *n*-GaAs(100)/водный раствор HCl (в виде диаграмм Найквиста), измеренные в темноте (*a*) и на свету (*b*) при различных значениях напряжения катодной поляризации в условиях интенсивного выделения водорода. По оси абсцисс указано значение действительной компоненты полного импеданса, а по оси ординат — мнимой компоненты с обратным знаком.

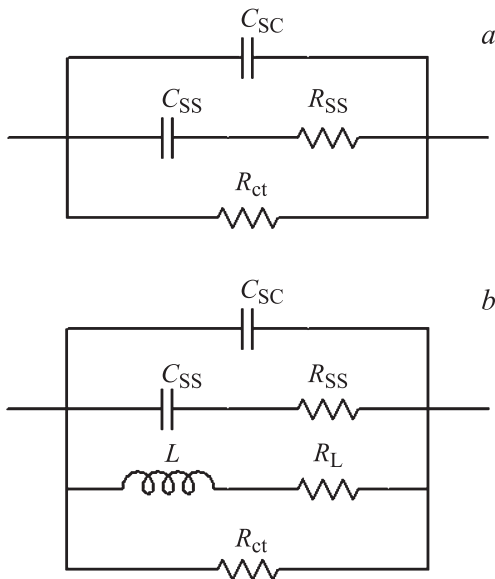


Рис. 5. Эквивалентные схемы, используемые для моделирования импедансных спектров, состоящих из двух емкостных полупетель (а) и емкостной и индуктивной полупетель (b).

емкостной полупетли появляется снова (рис. 3, b). При дальнейшем увеличении отрицательного напряжения поляризации в условиях выделения водорода импедансные спектры снова состоят из емкостной и индуктивной полупетель, а при очень высоком напряжении катодной поляризации в спектре остается только индуктивная петля (рис. 4).

Импедансные спектры, состоящие из двух емкостных полупетель, могут быть смоделированы при помощи эквивалентной схемы, показанной на рис. 5, a. Такая эквивалентная схема часто используется при исследованиях границ *n*-GaAs(100)/электролит [11,12]. Здесь C_{sc} и C_{ss} — емкости области пространственного заряда и поверхностных состояний; R_{ct} — электрохимическое сопротивление переноса заряда, а R_{ss} — сопротивление, обусловленное поверхностными состояниями. Емкость слоя Гельмгольца обычно не учитывается в эквивалентной схеме, поскольку она на 2 порядка превышает емкость области пространственного заряда и не зависит от приложенного потенциала [11].

На рис. 6 приведен пример моделирования импедансного спектра при помощи данной эквивалентной схемы. Значения емкости пространственного заряда C_{sc} , полученные в результате моделирования, представлены на рис. 7 в виде графика Шоттки–Мотта. Линейная экстраполяция этих графиков дает значения потенциалов плоских зон для границы *n*-GaAs(100)/HCl в темноте и на свету, равные соответственно -0.9 и -0.7 В.

Импедансные спектры, содержащие одну емкостную и одну индуктивную полупетлю и представленные на рис. 3, a и b, могут быть смоделированы при помощи эквивалентной схемы, представленной на рис. 5, b. Наилучшее согласие расчетных и экспериментальных спек-

тров получено при использовании значения индуктивности 180 Гн для спектров, измеренных как в темноте, так и на свету. Полученные значения емкости C_{sc} укладываются на соответствующие графики Шоттки–Мотта (рис. 7).

Значения емкости поверхностных состояний C_{ss} , полученные при моделировании импедансных спектров при различных потенциалах поляризации, представлены на рис. 8. Очевидно, что соответствующие значения C_{ss} , полученные в темноте и на свету, довольно близки. Значения C_{ss} более чем на порядок выше соответствующих значений C_{sc} при любом приложенном напряжении и при любом освещении. Возрастание C_{ss} при катодной поляризации может быть обусловлено сильным током электронов из-за окисления остаточного кислорода и выделения водорода [11]. Следует отметить, что значения C_{ss} для наиболее отрицательных потенциалов (-0.3 В

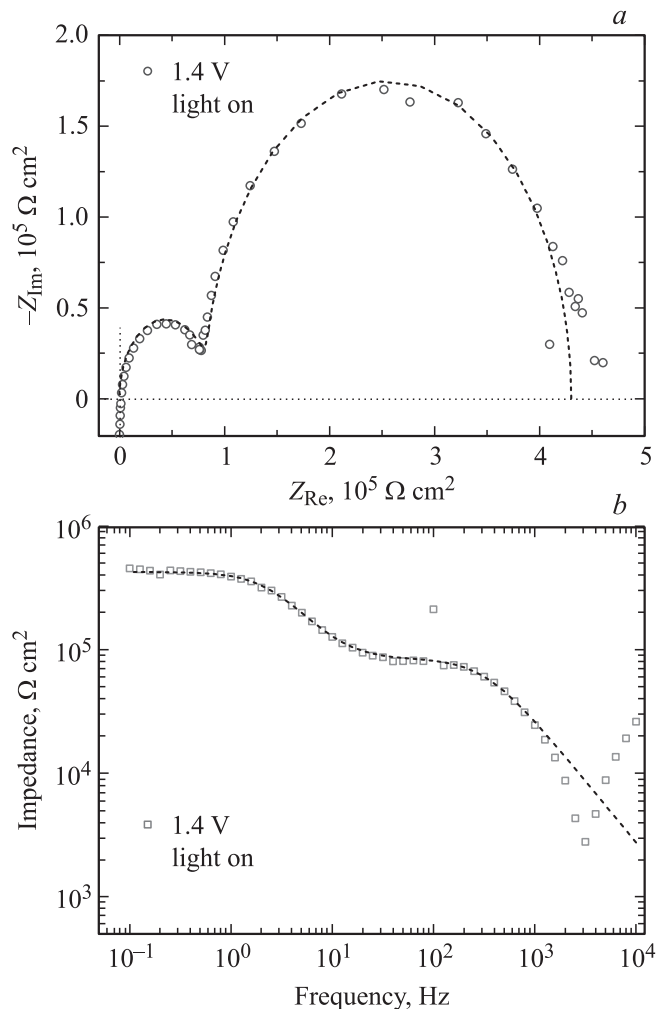


Рис. 6. Пример моделирования импедансного спектра, изображенного в виде диаграммы Найквиста (а) и в виде зависимости полного импеданса от частоты (b) с использованием эквивалентной схемы, показанной на рис. 5, a. Точки — экспериментальные данные; пунктирные кривые — данные моделирования.

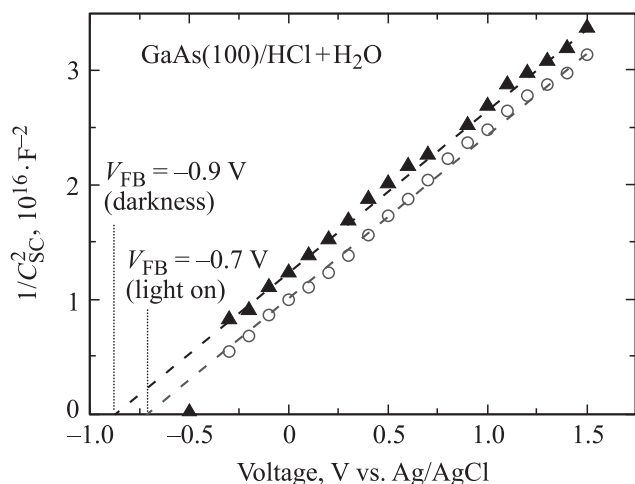


Рис. 7. Графики Шоттки–Мотта для контакта *n*-GaAs(100)/водный раствор HCl в темноте и при дневном освещении, полученные в результате определения значений емкости области пространственного заряда C_{SC} из импедансных спектров.

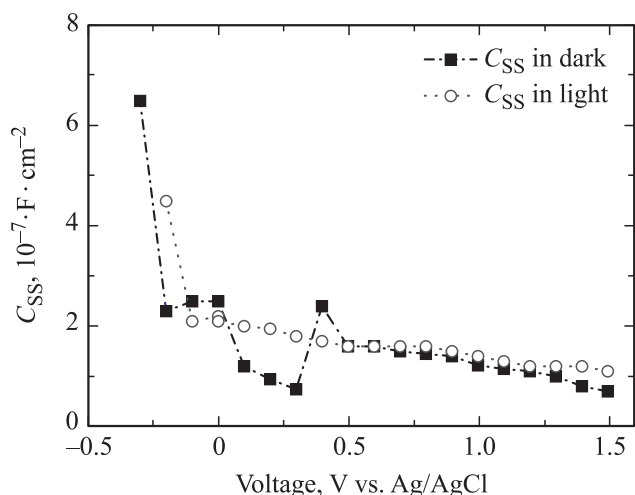


Рис. 8. Емкость поверхностных состояний C_{SS} *n*-GaAs(100) в темноте и на свету при различных напряжениях поляризации полупроводника на границе с водным раствором HCl.

темноте и -0.2 В при дневном освещении) получены из расчетов, выполненных на основе эквивалентной схемы, показанной на рис. 5, *b*.

При отрицательных потенциалах, больших чем -0.3 В в темноте и -0.2 В при дневном освещении, наблюдается существенное возрастание значений C_{SC} (рис. 3, *b*) и значения C_{SC} перестают укладываться на график Шоттки–Мотта (рис. 7). Это может означать, что параллельно емкости области пространственного заряда C_{SC} подключена дополнительная емкость C_{SS}^* [13]. Значение дополнительной емкости C_{SS}^* можно оценить путем вычитания реального значения емкости C_{SC} , полученного линейной экстраполяцией графика Шоттки–Мотта (рис. 7), из значения C_{SC} , вычисленного при моделировании импедансного спектра. Полученное таким

образом значение C_{SS}^* равно приблизительно 70 нФ/см². Емкость C_{SS}^* может быть интерпретирована как свидетельство наличия дополнительных состояний вблизи дна зоны проводимости [13]. С другой стороны, при таких потенциалах поляризации происходит формирование связей As–H [4]. Поэтому эти дополнительные состояния могут быть обусловлены связями As–H.

Вторая емкостная полупетля, появляющаяся в спектрах, измеренных при высоком отрицательном потенциале поляризации (рис. 3, *b* и 4, *b*), соответствует довольно большой емкости, равной приблизительно 20 мкФ/см². Это значение соответствует емкости слоя Гельмгольца C_H [11,13].

4. Обсуждение результатов

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать некоторые выводы о механизмах фотоэлектрохимических процессов, протекающих на границе *n*-GaAs(100) с водным раствором HCl. Рассмотрим вначале химические процессы, протекающие при приложении к полупроводниковому электроду потенциала холостого хода. Этот случай соответствует химическому травлению GaAs в водном растворе HCl, широко используемому в полупроводниковой технологии.

При приложении U_{OCP} , ток через границу полупроводник/электролит не течет, и полупроводник находится в равновесии с раствором. Фотоэмиссионные исследования с использованием синхронного излучения показали, что после контакта поверхности *n*-GaAs(100) с водным раствором HCl в бескислородной атмосфере все естественные окислы удаляются с поверхности полупроводника и поверхность покрыта тонким слоем элементарного мышьяка [14]. С другой стороны, при приведении в контакт со спиртовым раствором HCl чистой поверхности GaAs(100) без слоя естественного окисла поверхность полупроводника покрывалась хлоридами галлия $GaCl_x$ ($x = 1-3$) и элементарным мышьяком [15]. Эти хлориды галлия растворимы в воде и поэтому не наблюдаются на поверхности GaAs(100) после травления водным раствором соляной кислоты [14]. То есть, в растворе HCl ионы Cl^- взаимодействуют с поверхностными атомами галлия, а протоны — с поверхностными атомами мышьяка [16]. Таким образом, при приложении потенциала холостого хода поверхность GaAs(100) всегда покрыта аморфным слоем элементарного мышьяка, образовавшегося из оксидов мышьяка слоя естественного окисла либо в результате прямого взаимодействия раствора электролита с поверхностью полупроводника.

Как следует из рис. 7, изгиб зон *n*-GaAs(100) на границе с раствором при приложении потенциала холостого хода составляет около $0.6-0.7$ эВ, т.е. поверхностный уровень Ферми закреплен вблизи середины запрещенной зоны полупроводника. Соответственно встроенное электрическое поле в приповерхностной области пространственного заряда будет переносить дырки к границе

полупроводник/электролит, а электронов — в объем полупроводника GaAs. Этот приповерхностный изгиб зон обусловлен наличием поверхностных состояний полупроводника, а на границе с раствором электролита определенный вклад могут вносить также адсорбированные ионы и дипольные молекулы. Емкость поверхностных состояний при приложении к электроду потенциала холостого хода в темноте и на свету равна соответственно 0.25 и 0.45 мкФ/см². Емкость поверхностных состояний можно использовать для оценки плотности заполненных поверхностных состояний N_{SS} по формуле $N_{SS}(\epsilon_F) \approx C_{SS}/e$, где e — заряд электрона [17]. Согласно этой формуле, плотность заполненных поверхностных состояний в темноте и на свету равна соответственно 1.6 и $2.8 \cdot 10^{12}$ см⁻²эВ⁻¹. Эти значения находятся в согласии с данными по плотности заполненных состояний на поверхности GaAs(100) с аналогичным уровнем легирования сразу после химического травления [18]. Плотность всех состояний на поверхности GaAs(100), обработанной кислотным раствором, составляет порядка $\sim 10^{13}$ см⁻²эВ⁻¹ [18,20].

Таким образом, при контакте GaAs(100) с водным раствором HCl электронная структура поверхности полупроводника существенно не меняется. Это соответствует данным фотоэмиссионной спектроскопии, согласно которым после контакта свободной от окислов поверхности GaAs(100) с раствором HCl изгиб зон полупроводника практически не меняется, несмотря на существенное изменение химического состава поверхности [15].

При анодной поляризации в кислотном растворе GaAs(100) окисляется в соответствии с реакцией $GaAs + 6h^+ \rightarrow Ga^{3+} + As^{3+}$ [21], хотя могут образовываться также и пентавалентные оксиды As^{5+} [22]. Оксиды мышьяка могут растворяться в растворе электролита в виде $HAsO_2$ или $HAsO_4$, а также могут оставаться на поверхности в виде As_2O_3 и As_2O_5 [22]. Несмотря на то, что хлорид-ионы вступают в реакцию с поверхностными атомами галлия, образуя растворимые в водном растворе HCl хлориды галлия, при анодной поляризации могут формироваться и оксиды галлия, как например Ga_2O_3 [22].

При анодной поляризации полупроводника перенос заряда на границе GaAs(100)/водный раствор HCl осуществляется через поверхностные состояния. В этом диапазоне приложенных потенциалов зависимость емкости поверхностных состояний C_{SS} от приложенного напряжения не содержит каких-либо особенностей (рис. 8). С другой стороны, как известно, плотность состояний на поверхности GaAs(100) содержит несколько пиков в запрещенной зоне полупроводника [19,23]. Отсутствие каких-либо пиков на зависимости C_{SS} от приложенного напряжения анодной поляризации можно объяснить, предположив, что эти поверхностные состояния связаны с подвижными промежуточными соединениями на поверхности, образующимися при анодном разложении полупроводника [10,12], а не с самой поверхностью GaAs(100).

При катодной поляризации может происходить выделение водорода при отрицательных потенциалах выше -0.2 В [4]. Формирование молекулы водорода производится с участием двух электронов зоны проводимости в соответствии с реакцией $2H^+ + 2e \rightarrow H_2(g) \uparrow$.

Химические процессы, протекающие на границе GaAs с водным раствором соляной кислоты при катодной поляризации полупроводника, исследованы в меньшей степени. Тем не менее с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с использованием синхронного излучения было показано, что при катодной поляризации полупроводника на границе GaAs/HCl отсутствуют оксиды галлия и мышьяка, а поверхность полупроводника покрыта аморфным слоем элементарного мышьяка, содержащего также гидриды мышьяка [24]. Также было установлено, что молекулярный водород образуется в результате восстановления водорода на поверхностных состояниях As-H [4,25].

Полученные в данной работе импедансные спектры показывают, что при выделении водорода с поверхности полупроводника существенно возрастает плотность вовлеченных в реакцию поверхностных состояний (рис. 8), и оцениваемое значение плотности заполненных поверхностных состояний становится величиной порядка $\sim 10^{13}$ см⁻²эВ⁻¹. Поэтому можно сделать вывод о том, что все имеющиеся на поверхности GaAs(100) состояния принимают участие в реакции образования молекул водорода.

С другой стороны, импедансные спектры, измеренные в условиях выделения водорода, содержат заметную индуктивную компоненту (рис. 3 и 4). Кроме того, в условиях плоских зон при напряжении поляризации -0.7 или -0.8 В импедансные спектры состоят только из одной индуктивной компоненты (рис. 4, а и б). До настоящего времени индуктивные компоненты в импедансных спектрах наблюдались только при анодном растворении полупроводниковых электродов [9,10,26] и связывались с переносом ионов через слой Гельмгольца на границе полупроводник/электролит. Соответственно индуктивные компоненты, наблюдаемые в импедансных спектрах при катодной поляризации полупроводника, могут быть связаны с переносом протонов по направлению к поверхности полупроводника через слой Гельмгольца.

5. Заключение

Процессы переноса зарядов на границе *n*-GaAs(100) с водным раствором HCl исследовались методом электрохимической импедансной спектроскопии. Было показано, что при приложении к полупроводнику потенциала холостого хода или положительного потенциала импедансные спектры содержат две емкостные полуокружности, соответствующие емкостям области пространственного заряда и поверхностных состояний. При приложении потенциала холостого хода изгиб зон полупроводника на

границе с раствором электролита равен примерно 0.7 эВ, а плотность заполненных поверхностных состояний в темноте и при дневном освещении равна соответственно 1.6 и $2.8 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$. При приложении к GaAs катодного потенциала начинается выделение водорода с поверхности полупроводника, а в импедансных спектрах появляется дополнительная индуктивная компонента. При этом плотность заполненных поверхностных состояний существенно возрастает как из-за выпрямления зон полупроводника, так и вследствие появления связей As–H. Таким образом, перенос заряда через границу *n*-GaAs(100)/водный раствор HCl всегда происходит с участием поверхностных состояний.

Работа частично поддержана стипендиальной программой Японского общества продвижения науки (JSPS) и грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-02-12045).

Список литературы

- [1] T. Suzuki, M. Ogawa. Appl. Phys. Lett., **31**, 473 (1977).
- [2] R.P. Vasquez, B.F. Lewis, F.J. Grunthaler. J. Vac. Sci. Technol. B, **1**, 791 (1983).
- [3] O.E. Tereshchenko, S.I. Chikichev, A.S. Terekhov. J. Vac. Sci. Technol. A, **17**, 2655 (1999).
- [4] B.H. Erné, M. Stchakovsky, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. J. Electrochem. Soc., **145**, 447 (1998).
- [5] R. Memming. *Semiconductor Electrochemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [6] T.A. Abshire, J.L. Richmond. J. Phys. Chem. B, **104**, 1602 (2000).
- [7] Y. Ishikawa, T. Fujui, H. Hasegawa. J. Vac. Sci. Technol. B, **15**, 1163 (1997).
- [8] I. Yagi, S. Idojiri, T. Aatani, K. Uosaki. J. Phys. Chem. B, **109**, 5021 (2005).
- [9] Y. Huang, J. Luo, D.G. Ivey. Thin Sol. Films, **496**, 724 (2006).
- [10] Z. Hens, W.P. Gomes. J. Phys. Chem. B, **104**, 7725 (2000).
- [11] G. Horowitz, P. Allongue, H. Cachet. J. Electrochem. Soc., **131**, 2563 (1984).
- [12] V. Lazarescu, M.F. Lazarescu, E. Santos, W. Schmickler. Electrochim. Acta, **49**, 4231 (2004).
- [13] C. Debiemme-Chuovy, H. Cachet. J. Phys. Chem. C, **112**, 18 183 (2008).
- [14] P.T. Chen, Y. Sun, E. Kim, P.C. McIntyre, W. Tsai, M. Garner, P. Pianetta, Y. Nishi, C.O. Chui. J. Appl. Phys., **103**, 034 106 (2008).
- [15] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. J. Phys. Chem. C, **112**, 18 510 (2008).
- [16] M.V. Lebedev, E. Mankel, T. Mayer, W. Jaegermann. Phys. Status Solidi C, **7**, 193 (2010).
- [17] K.W. Frese, S.R. Morrison. J. Electrochem. Soc., **126**, 1235 (1979).
- [18] S.D. Offsey, J.M. Woodall, A.C. Warren, P.D. Kirchner, T.I. Chappell, G.D. Pettit. Appl. Phys. Lett., **48**, 475 (1986).
- [19] J.-F. Fan, Y. Kurata, Y. Nannichi. Jpn. J. Appl. Phys., **28**, L2255 (1989).
- [20] G.S. Chang, W.C. Hwang, Y.C. Wang, Z.P. Yang, J.S. Hwang. J. Appl. Phys., **86**, 1765 (1999).
- [21] X. Li, P.W. Bohn. J. Electrochem. Soc., **147**, 1740 (2000).
- [22] C.M. Finnie, X. Li, P.W. Bohn. J. Appl. Phys., **86**, 4997 (1999).
- [23] D. Liu, T. Zhang, R.A. LaRue, J.S. Harris, T.W. Sigmon. Appl. Phys. Lett., **53**, 1059 (1988).
- [24] T. Mayer, M. Lebedev, R. Hunger, W. Jaegermann. Appl. Surf. Sci., **252**, 31 (2005).
- [25] B.H. Erné, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel. J. Phys. Chem. B, **103**, 2948 (1999).
- [26] B.H. Erné, D. Vanmaekelbergh. J. Electrochem. Soc., **144**, 3385 (1997).

Редактор Л.В. Беляков

Charge transfer at the interface of *n*-GaAs(100) with aqueous HCl solution: Electrochemical impedance spectroscopy study

M.V. Lebedev, T. Masuda*, K. Uosaki*

Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia
* Physical Chemistry Laboratory,
Division of Chemistry, Graduate School of Science,
Hokkaido University,
Sapporo 060-0810, Japan

Abstract Charge transfer processes at the interface of *n*-GaAs(100) with the aqueous HCl solution are studied by electrochemical impedance spectroscopy. It is found that at open circuit potential and at positive potentials applied the impedance spectra contain two capacitive semicircles correspondent with the capacitances of the space charge layer and surface states. Under open circuit potential the band bending of the semiconductor at the interface with the solution is about 0.7 eV and the density of occupied surface states in dark and under daylight conditions is 1.6 and $2.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$, respectively. Once the cathodic potentials are applied to the GaAs, the hydrogen evolution starts at the semiconductor surface and additional inductive loop appears in the impedance spectra. At the same time, the density of occupied surface states increases considerably both due to straightening of semiconductor bands and owing to appearance of the As–H bonds. So, the charge transfer through the *n*-GaAs(100)/aqueous HCl solution interface is always mediated by semiconductor surface states.