

Дальнодіюча пасивація домішкових атомів фосфору Р_б-центрами та виникнення бар'єрів для електронів у поруватому кремнії *n*-типу

Ф.О. Птащенко*

Національний університет «Одеська морська академія», вул. Дідріхсона, 8, 65029 Одеса, Україна

(Одержано 11.08.2018, у відредагованій формі – 22.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

В роботі на основі квантовохімічних розрахунків показано, що пасивація домішкових атомів фосфору в поруватому кремнії *n*-типу (*n*-PS) поверхневими атомами кремнію з обірваними зв'язками (р_б-центрами) може відбуватися на великих відстанях – до 25 Å, тобто через десятки атомних шарів. Негативний заряд р_б-центрів, що виникає при цьому, спричинює виникнення областей зниженого потенціалу і кулонівських бар'єрів для вільних електронів у *n*-PS. Це дозволяє пояснити низьку концентрацію вільних носіїв заряду та низьку провідність *n*-PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою.

Ключові слова: Квантово-хімічні розрахунки, Поруватий кремній, Кулонівська блокада, Р_б-центри.

DOI: 10.21272/jnep.10(5).05017

PACS numbers: 68.43.Bc, 82.65.-r

1. ВСТУП

Найбільш ранні дослідження властивостей електропровідності PS, проведені в 1980-х роках, показали, що його питомий опір на 3-5 порядків вищий, а концентрація вільних носіїв на 1-3 порядки нижча, ніж у вихідній кремнієвій підкладці [1, 2]. У наших попередніх роботах [3, 4] була зроблена спроба пояснити зменшення концентрації вільних дірок у *p*-PS взаємодією р_б-центрів з домішковими атомами бору. Р_б-центри (обірвані зв'язки атомів кремнію на інтерфейсі Si/SiO₂) є основним типом парамагнітних центрів у зразків PS, приготовлених різними методами [5]. У [3, 4] ми показали, що пасивація атомів бору р_б-центрами відбувається на відносно великих відстанях – до 25 Å, тобто через десятки атомних шарів. Це призводить до того, що домішкові атоми В, які знаходяться на відстані до 25 Å від поверхні, знаходяться у пасивованому стані і не генерують вільних дірок. Якщо мінімальні розміри нанокристалітів у PS складають 4-5 нм [6], то переважна більшість домішкових атомів буде пасивованими. У даній роботі буде показано, що подібна пасивація р_б-центрами домішкових атомів фосфору існує у *n*-PS.

Як уже згадувалося вище, провідність PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою спадає сильніше, ніж концентрація вільних носіїв. У оглядовій роботі [7], присвяченій аналізу механізмів провідності PS, надається багато пояснень цьому ефекту, запропонованих різними авторами. Але більшість з них вказує на наявність бар'єрів або пасток різної природи для вільних носіїв. Це підтверджується арреніусівським характером температурної залежності провідності σ , який спостерігався у більшості експериментальних досліджень при $T > 200$ K, [7]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a / k_B T), \quad (1)$$

де енергія активації E_a та множник σ_0 є параметрами матеріалу PS, які використовуються для пояснення механізму перенесення струму, k_B – стала Больцмана. У більшості робіт було встановлено, що

значення E_a складає близько 0,5 eV, але різні автори трактували цю величину різним чином, і на даний час не існує її загальноприйнятого пояснення. Також у деяких роботах [8-10] вказувалося на наявність двох лінійних ділянок залежності $\sigma(T)$ у арреніусівських координатах, тобто двох різних значень E_a у різних температурних діапазонах. Цей факт також не знайшов загальноприйнятого пояснення. Тому іншою задачею нашої роботи була спроба пояснення природи бар'єрів для вільних носіїв у PS та інтерпретація значення $E_a \approx 0.5$ eV.

2. РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Для дослідження пасивації атомів фосфору поверхневими обірваними зв'язками на великих відстанях був побудований великий модельний кластер Si₁₄₀H₁₃₆P, який являв собою фрагмент кремнієвого нанодрота з гідрованою поверхнею діаметром ~ 12 Å та довжиною ~ 29 Å, рис. 1. Р_б-центри були змодельовані поверхневими атомами кремнію, не пасивованими воднем і знаходилися на одній з основ циліндричного нанодрота, рис. 1 с. Домішковий атом Р міг знаходитись всередині кластера на різній відстані d від р_б-центра (7,1, 12,2, 17,6 та 23,1 Å). На рисунку оранжевими пунктирними кружками показані місця знаходження атомів Р для чотирьох розглянутих випадків.

Розрахунки проводилися у програмному середовищі Gaussian 09 [11] методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP. Для атомів фосфору та поверхневих атомів кремнію з обірваними зв'язками (р_б-центрів) був вибраний базис 6-311++g(d,p) з дифузними функціями, врахування яких важливе при моделюванні далекодіючої взаємодії. Для економії машинного часу інші атоми були змодельовані в базисі 6-31g(d, p). Вибраний базисний набір та розрахунковий метод показали добру відтворюваність геометричних параметрів. Наприклад, середнє значення міжатомних відстаней в розрахунковому кластері кремнію склало 0,237 нм і практично збіглося з відомим експериментальним значенням 0,235 нм.

* fed.ptas@gmail.com

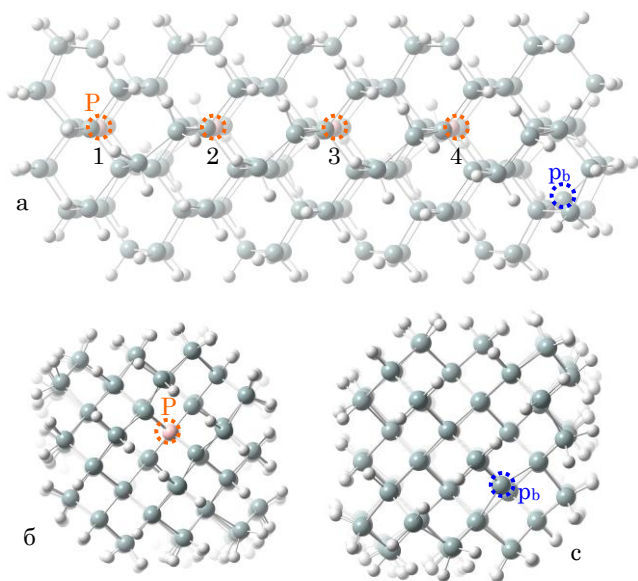


Рис. 1 - Модельний кластер $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{P}$. а – вигляд збоку, б, в – вигляд з торців. Оранжевими кружками показані місця, де розміщувалися домішкові атоми фосфору. Синій кружок з позначкою P_b показує місце знаходження поверхневого обірваного зв'язку (P_b -центра)

Нами також проводилися розрахунки електронної структури модельних нанодротів, розподілу заряду і потенціалу на атомах. Хоча відносно невеликі розміри модельних кластерів (у порівнянні з реальними розмірами нанокристалів у PS) призводили до появи квантових ефектів, нам вдалося обійти ці ускладнення. Спочатку була розрахована енергія найвищого заповненого (донорного) рівня НОМО, $E_{\text{НОМО}}$, атома фосфору в положеннях 1, 2 і 3 (рис. 2) для кластерів без P_b -центрів. Це було зроблено для оцінки зміщення донорних рівнів при пасивації фос-

фору P_b -центрами. Виявилось, що енергії $E_{\text{НОМО}}$ атомів фосфору всередині кластера (у положеннях 2 і 3) практично збігаються і дорівнюють $-3,791$ і $-3,796$ еВ. Знайдена глибина донорного рівня ($-3,79$ еВ) добре узгоджується з положенням дна зони провідності у кристалічному кремнії (близько $-4,05$ еВ) та з урахуванням квантових ефектів у невеликих кластерах (розширення забороненої зони) є дуже доброю оціночною величиною. Для порівняння, у меншому кластері $\text{Si}_{67}\text{H}_{56}\text{P}$ розрахунки давали набагато гіршу оцінку положення донорного рівня, $-3,47$ еВ. Тому саме з величиною $-3,79$ еВ у наступних розрахунках порівнювалися $E_{\text{НОМО}}$ інших досліджуваних об'єктів для оцінки їх донорних властивостей. Рівень НОМО для атома фосфору у положенні 1 (біля краю кластера) виявилася дещо нижчим, $E_{\text{НОМО}}(1) = -3,87$ еВ. Це можна пояснити взаємодією атома P з підвищеною кількістю позитивно заряджених поверхневих атомів кремнію. Але втрата донорних властивостей приповерхневих атомів P була менш значною, ніж втрата акцепторних властивостей відповідних атомів бору, описана у [3, 4].

Для встановлення ступеня пасивації P_b -центрами донорних властивостей атомів фосфору, для кожного положення атома P була розрахована $E_{\text{НОМО}}$ і енергія кластера з P_b -центром в синглетному і триплетному станах, E_{SINGL} і E_{TRIPL} . На рис. 2 показано вигляд молекулярних орбіталей НОМО і LUMO (найнижчої незаповненої) кластера з максимальною відстанню $d = 23,1$ Å між P_b -центром та домішковим атомом фосфору в синглетному і триплетному станах. В триплетному стані кластера (з сумарним спіном електронів $s = 1$) неспарені електрони атома P та P_b -центру не змінюють своєї локалізації. Орбіталь НОМО заповнена одним електроном атома P з невеликим негативним зарядом ($Q_P = -0,18 e$), рис. 2 в. Пуста орбіталь LUMO локалізована поблизу P_b -центра

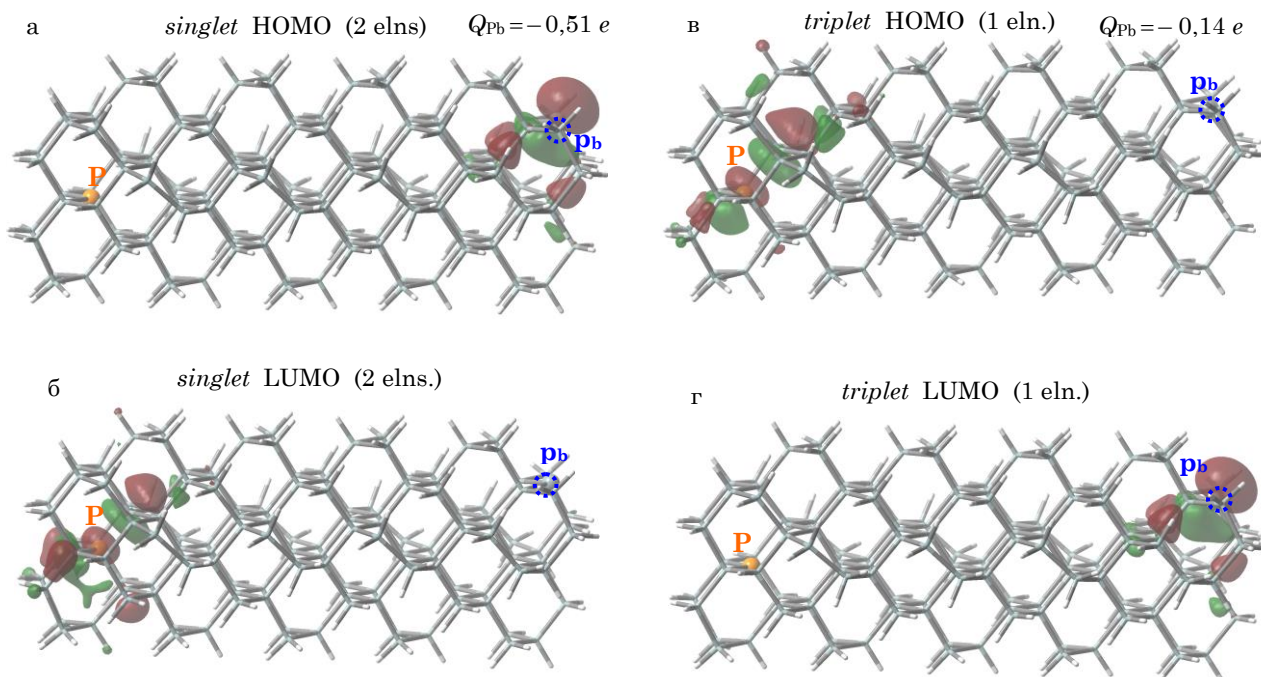


Рис. 2 - Вигляд молекулярних орбіталей НОМО і LUMO кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{P}$ з поверхневим обірваним зв'язком і домішковим атомом фосфору в синглетному і триплетному станах

($Q_{Pb} = -0,14 e$), рис. 2 г. Отже, триплетний стан відповідає непасивованій донорній домішці. В синглетному стані (з нульовим сумарним спіном електронів), Рис. 2 а, відбувається парування електронів. Електронна густина від неспареного електрона атома Р перетягується до p_b -центра. Найвища заповнена орбіталь НОМО несе два електрони і локалізована саме поблизу p_b -центра, який отримує значний негативний заряд $-0,51 e$. Орбіталь LUMO локалізується поблизу атому фосфору, а негативний заряд на Р зменшується до $-0,03 e$. Зазначимо, що, при такій великій відстані d між Р та p_b -центром, зміна локалізації орбіталі НОМО при переході від триплетного до синглетного станів не веде до зміни енергії НОМО: $E_{НОМОsingl} = E_{НОМОtripl} = -3,87 eV$. Незважаючи на це, атом фосфору у синглетному стані кластера є пасивованим, оскільки зайняті орбіталі атома Р мають набагато меншу енергію, ніж $-3,87 eV$. Зайняті енергетичні рівні p_b -центру, що відповідають орбіталі НОМО у синглетному стані, також не можна вважати донорними. Роз'єднання електронної пари на p_b -центрі (перехід одного у зону провідності) є енергетично невигідним. Зазначимо, що навіть на великій відстані (23 Å), енергія кластера у синглетному стані менша за енергію у триплетному на $\sim 0,06 eV$. Отже пасивація фосфору p_b -центрами і втрата донорних властивостей спостерігається на відстанях d до 25 Å.

Розрахунки показали, що для всіх досліджених відстаней d від p_b -центра до домішкового атома фосфору, синглетний стан більш енергетично вигідний, ніж триплетний $E_{SINGL} < E_{TRIPL}$, тобто на цих відстанях атом Р віддає електрон p_b -центру і пасивується. На Рис. 3 показана схема відповідних переходів для кластера $Si_{140}H_{136}P$, у якому відстань між p_b -центром і атомом фосфору $d = 12,2 \text{ \AA}$. Із рисунка видно, що при переході від триплетного до синглетного стану змінюється енергія не тільки орбіталей НОМО, а і щонайменш семи інших орбіталей. Незважаючи на це, для всіх випадків розміщення атому Р, виявилось, що зміна енергії кластера при переході синглет \rightarrow триплет, $\Delta E_{T-S} = E_{TRIPL} - E_{SINGL}$, практично збігається з енергією, на яку при такому переході опускається рівень НОМО, $\Delta E_{НОМО}$, тобто $\Delta E_{T-S} \approx \Delta E_{НОМО}$. Наприклад, для описаного випадку ці енергії складають $\Delta E_{T-S} = 0,44 eV$ і $\Delta E_{НОМО} = 0,41 eV$.

При переході синглет \rightarrow триплет, різниця між енергіями триплетного і синглетного станів зменшується від 0,74 до 0,06 eV при зростанні відстані від $d \approx 7,1$ до 23 Å, рис. 4 а, крива 1. Це означає, що на відстані $\sim 25 \text{ \AA}$ синглетний і триплетний стани реалізуються практично з однаковою імовірністю, тобто ймовірність пасивації атома фосфору дорівнює 50 %. Крива 2 на рис. 4 а показує залежність глибини рівня $E_{НОМО}$ кластера $Si_{140}H_{136}P$ в синглетному стані від d . На близьких відстанях ($d \approx 7,1 \text{ \AA}$) між атомом Р та p_b -центром енергетичний рівень НОМО опускається до величини $-4,55 eV$ (нижче середини забороненої зони), тобто повністю втрачає донорні властивості. При віддаленні атома В від p_b -центру, НОМО піднімається, і на відстані $d \sim 23 \text{ \AA}$ приймає значення $-3,87 eV$, що збігається зі значенням НОМО у триплетному стані. Але, як вже зазначалося, спарені електрони рівня НОМО, локалізовані на p_b -центрі, не можуть породжувати донорні стани.

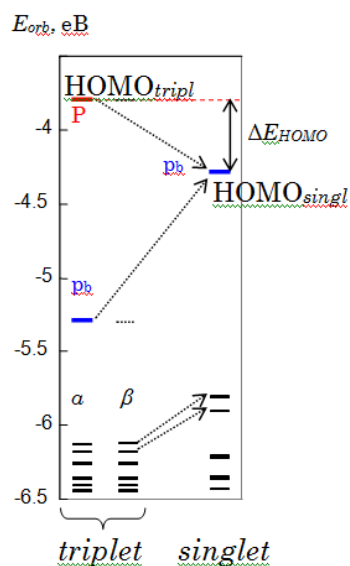


Рис. 3 - Схема зміщення енергетичних рівнів кластера $Si_{140}H_{136}P$ при переході від триплетного до синглетного станів. В лівій частині схеми показані рівні α - і β -електронів

Глибина рівня НОМО у синглетному стані $E_{НОМО}$, зміна енергії при переході від триплетного до синглетного станів ΔE_{T-S} , та повна енергія кластера E , дуже тісно зв'язані. Це ілюструє рис. 4 б, де показані залежності від d зміни енергії ΔE_{T-S} (крива 1), модуля $E_{НОМО}$ (крива 2) і модуля відносного значення енергії кластера $|E|$ (крива 3). Залежність $|E|$ від d свідчить, що повна енергія кластера в синглетному стані також зменшується при зменшенні відстані між атомом фосфору та p_b -центром. Отже, енергетично найвигіднішими є стани, коли домішковий атом Р знаходиться максимально близько до обірваного зв'язку атома кремнію. Видно, що всі три криві на рис. 4 б практично збігаються. Результати, що відображають криві 1-3 на рис. 4, знову свідчать, що на відстанях між p_b -центром і атомом Р, $d < 25 \text{ \AA}$, атом фосфору з високою імовірністю переходить у пасивований стан, і пасивація припиняється на відстанях $d > 25 \text{ \AA}$.

Зазначимо, що пасивація атомів фосфору при взаємодії з віддаленим p_b -центром відбувається не миттєво. Вона виникає через час, необхідний для переміщення (тунелювання) електронної густини від атома Р до p_b -центра. Очевидно, що цей час зростає при збільшенні відстані d . Слід також зазначити, що, на відміну від взаємодії між дифундованим атомом водню і домішковим атомом Р, описаним в [12], взаємодія між пасивованим (іонізованим) атомом фосфору і p_b -центром має більш складний характер, ніж кулонівська. Про це свідчить той факт, що графіки залежностей величин ΔE та $E_{НОМО}$ від $1/d$ не спрямляються. Але такий результат може бути пов'язаним з похибками, які виникають за рахунок недостатньо великих розмірів модельного кластера. Випадки, коли домішкові атоми Р знаходяться поблизу країв кластера (у положеннях 1 і 4 на рис. 1), можуть спотворювати загальну картину зміни енергії недостатньо великих розмірів модельного кластера. Випадки, коли домішкові атоми Р знаходяться

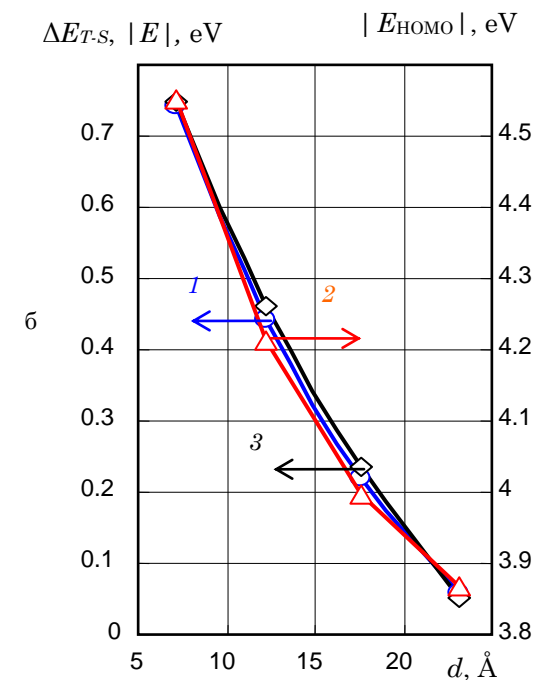
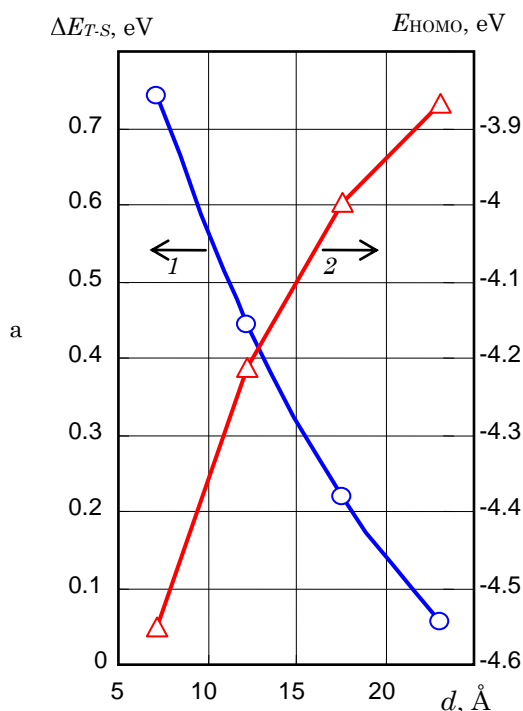


Рис. 4 - а) 1 – залежність різниці енергій між триплетним і синглетним станами, ΔE_{T-S} , кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{P}$ від відстані d між r_b -центром та домішковим атомом фосфору; 2 – залежність глибини рівня $E_{НОМО}$ в синглетному стані від d . б) залежність ΔE_{T-S} , (1), $|E_{НОМО}|$ (2), та модуля відносної енергії кластера, $|E|$ від d (3)

поблизу країв кластера (у положеннях 1 і 4 на рис. 1), можуть спотворювати загальну картину зміни енергії кластера та глибини енергетичних рівнів. Про це свідчить, наприклад, занижене значення рівня НОМО атомів фосфору на краях кластера у порівнянні з атомами Р всередині кластера.

Як уже зазначалося, спадання провідності PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою пов'язано не тільки зі зменшенням концентрації вільних носіїв, але і з наявністю бар'єрів для вільних носіїв заряду. Наприклад, у [13, 14] низьку провідність PS пояснювали виникненням кулонівської блокади (КБ) вільних носіїв. Вважалося, що в тонких місцях нанодотів PS або у з'єднаннях нанокристалітів накопичується заряд, який створює енергетичний бар'єр для руху вільних носіїв, тобто КБ. Зазначимо, що автори [13, 14] не пояснювали мікроскопічний механізм виникнення цього заряду.

Проведені нами квантовохімічні розрахунки показали, що бар'єри для вільних електронів можуть виникати навколо негативно заряджених r_b -центрів, які взаємодіють з домішковими атомами фосфору. Як зазначалося вище, при переході з триплетного до синглетного стану заряд r_b -центра в кластері, зображеному на рис. 2, змінюється від $-0,14e$ до $-0,51e$. При цьому потенціал навколо r_b -центра зменшується. На рис. 5 показано розподіл зміни потенціалу, розрахованого на атомних центрах при переході від синглетного до триплетного стану кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{P}$ з відстанню $\sim 23 \text{Å}$ між атомом Р і r_b -центром. Із рисунка видно, що на самому r_b -центрі потенціал зменшується на 2,19 В, а область зниженого потенціалу дуже велика. Наприклад, на атомах, що знаходяться від r_b -центра ближче, ніж 9Å , потенціал спадає більше, ніж на $0,5 \text{В}$. Але область зниженого потенціалу у нанокристалітах PS реальних розмірів може бути ще більшою. Оскільки на лівій половині кластера виникає область підвищеного потенціалу завдяки позитивно зарядженому атому фосфору, спад потенціалу ліворуч від r_b -центра обмежений. Можна очікувати, що праворуч від r_b -центра, де немає впливу позитивно зарядженого атому Р, область зниженого потенціалу буде поширюватися ще на більшу відстань.

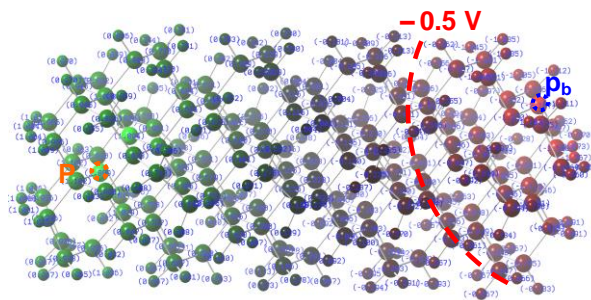


Рис. 5 - Розподіл зміни потенціалу на атомах кластера $\text{Si}_{140}\text{H}_{136}\text{P}$ (з відстанню $\sim 23 \text{Å}$ між атомом Р і r_b -центром) при переході від триплетного до синглетного стану. Пунктирна лінія обмежує область навколо r_b -центра, у якій потенціал знижується більше, ніж на $-0,5 \text{В}$

Незважаючи на обмежені розміри кластера, нам вдалося оцінити спад потенціалу в боки від r_b -центра (в площині, перпендикулярній до лінії, що з'єднує r_b -центр і атом фосфору). Рис. 6 показує зміну потенціалу на атомах Si, які лежать на вказаній площині. У першому наближенні можна вважати, що зміна потенціалу спадає з відстанню по гіперболічному закону (показаному пунктирною кривою).

Аналізуючи рисунок, можна з впевненістю сказати, що область зниженого на 0,5 В потенціалу поширюється в боки від р_b-центру на відстань близько 15 Å.

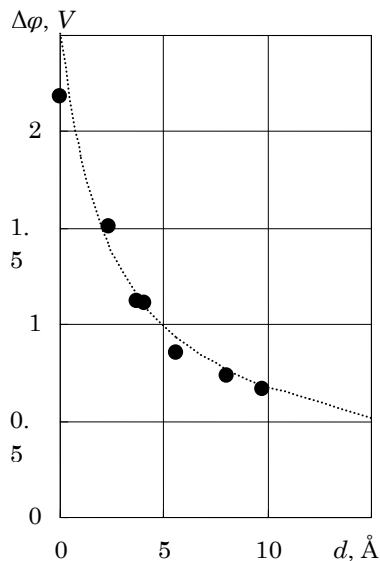


Рис. 6 - Зміна потенціалу на атомах кластера Si₁₄₀H₁₃₆P (з відстанню ~ 23 Å між атомом P і р_b-центром) при переході від синглетного до триплетного стану в залежності від відстані до р_b-центра. Пунктирна крива відображає гіперболічний закон зниження потенціалу з відстанню.

Таким чином, негативно заряджені р_b-центри, які пасивують атоми фосфору і знаходяться поблизу тонких ділянок між нанокристалітами, можуть створювати кулонівські бар'єри для вільних електронів у n-PS. Декілька розміщених поруч заряджених р_b-центрів можуть створювати бар'єри для електронів і у більш товстих ділянках. Висота таких бар'єрів добре корелює з величиною енергії термічної активації провідності $E_a \sim 0,5$ В, що згадується у [7]. Явище дальньої пасивації домішкових атомів р_b-центрами також може пояснити наявність двох різних значень

E_a в різних температурних діапазонах, що спостерігалось у [8-10]. Низькі значення $E_a \sim 0,1$ В (при низьких температурах) відповідають за процес реактивації домішкових атомів і розрядження р_b-центрів у парах Р-р_b, які знаходяться на відстані d близько 20 Å. Такі процеси супроводжуються появою нових перколяційних шляхів у мережі PS, тобто зростанням провідності. Більші значення $E_a \sim 0,5$ В, які спостерігаються при $T > 200$ К, як уже зазначалося, пов'язані з термічним доланням носіями кулонівських бар'єрів у тонких місцях мережі PS.

3. ВИСНОВКИ

Квантовохімічне моделювання показало, що у PS n-типу домішкові атоми фосфору можуть віддалено пасивуватися р_b-центрами (на відстанях до 25 Å). Це пояснює значне спадання концентрації вільних носіїв у PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою. Пасивація атомів P віддаленими р_b-центрами може виникати не лише у PS, а і у приповерхневій області кристалічного кремнію або кремнієвих p-n-переходів, на глибині до 25 Å від інтерфейсу Si/SiO₂, де локалізовані р_b-центри природно окисленого кремнію. Така пасивація може пояснити наявність приповерхневого збідненого шару та приповерхневий вигин зон у кремнієвих структурах.

В присутності зв'язаної пари Р-р_b-центр навколо останнього виникає область зі зниженим на ~ 0,5 В потенціалом з радіусом > 15 Å. Ця область спричинює виникнення кулонівських бар'єрів для вільних електронів у тонких ділянках нанодотів PS. Це пояснює більш значний спад провідності PS у порівнянні з вихідною кремнієвою підкладкою, ніж спад концентрації вільних носіїв. Оцінена висота кулонівських бар'єрів для електронів 0,5 В добре корелює з величиною енергії термічної активації провідності у PS, отриманою експериментально. Явище дальньої пасивації домішкових атомів р_b-центрами може також пояснити наявність двох значень E_a , що спостерігаються у різних температурних діапазонах.

Long-range Passivation of Phosphorus Impurity Atoms by P_b-centers and the Emergence of Barriers for Electrons in n-type Porous Silicon

F.A. Ptashchenko

State University "Odessa Maritime Academy", 8, Didrikhson Str., 65029 Odessa, Ukraine

DFT calculations showed that the passivation of phosphorus impurity atoms in n-type porous silicon (n-PS) by surface silicon atoms with dangling bonds (p_b-centers) can occur at large distances – up to 25 Å, that is, through dozens of atomic layers. The negative charge of the p_b-centers, arising in this case, causes the appearance of regions of reduced potential and Coulomb barriers for free electrons in n-PS. This allows one to explain the low concentration of free charge carriers and the low conductivity of n-PS as compared to the original silicon substrate.

Keywords: DFT calculations, Porous silicon, P_b-centers, Coulomb blockade.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, *J. Cryst. Growth* **73**, No 3, 622 (1985).
2. L. Boarino, F. Geobaldo, S. Borini, A. M. Rossi, P. Rivolo, M. Rocchia, E. Garrone, G. Amato, *Phys. Rev. B* **64**, No 20, 205308 (2001).
3. F. Ptashchenko, *phys. status solidi (b)* **255**, No 6, 1700654 (2018).
4. F. Ptashchenko. *J. Nano- Electron. Phys.* **10**, No 1, 01022 (2018).
5. *Handbook of Porous Silicon*, (Ed. L. Canham) (Switzerland: Springer: 2018).
6. G. Polisski, D. Kovalev, G. Dollinger, T. Sulima, F. Koch. *Physica B* **273-274**, 951 (1999).
7. *Electrical Transport in Porous Silicon. in: Handbook of Porous Silicon*, (Ed. L. Canham) (Switzerland: Springer International Publishing: 2014).
8. M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch, *Phys. Rev. B* **49**, No 4, 2981 (1994).
9. J. Kocka, J. Oswald, A. Fejfar, R. Sedlacik, V. Zelezny, H. The-Ha, K. Luterowa, I. Pelant, *Thin Solid Films* **276**, No 1-2, 187 (1996).
10. P.A. Forsh, L.A. Osminkina, V.Y. Timoshenko, P.K. Kashkarov, *Semiconductors* **38**, No 5, 603 (2004).
11. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G. E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, 2010.
12. E. Kamiyama, K. Sueoka. *J. Electrochem. Soc.* **159**, No 4, H450 (2012).
13. S. Borini, L. Boarino, G. Amato, *Adv. Mater.* **18**, 2422 (2006).
14. L. Boarino, S. Borini, G. Amato, *J. Electrochem. Soc.* **156**, No 12, K223 (2009).