

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaAs, СУЛЬФИДИРОВАННОГО В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

© В.Н.Бессолов, Е.В.Коненкова, М.В.Тибедье

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 4 марта 1996 г.)

Методами фотолюминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовались свойства GaAs, пассивированного в растворах сульфида натрия как в воде, так и в различных спиртах. Установлено, что выбор растворителя сильно влияет на химический состав поверхности и на фотолюминесцентные свойства пассивированного GaAs. С уменьшением диэлектрической проницаемости сульфидного раствора возрастает эффективность сульфидной пассивации, что проявляется в возрастании интенсивности краевой фотолюминесценции пассивированного полупроводника. Уменьшение диэлектрической проницаемости сульфидного раствора ведет к более эффективному удалению окислов с поверхности GaAs, а также к более эффективной ассоциации ионов серы с поверхностными атомами полупроводника.

Пассивация поверхности полупроводников A^3B^5 в сульфидсодержащих растворах или газах приводит к заметному снижению плотности поверхностных состояний. Сопутствующее снижение скорости поверхностной рекомбинации позволяет заметно улучшить характеристики и повысить надежность многих полупроводниковых приборов [1-5]. Тем не менее остается нерешенным ряд проблем и, в частности, проблема повышения эффективности и стабильности сульфидной пассивации.

Для улучшения свойств пассивирующего покрытия использовались различные подходы к сульфидной пассивации: пассивация из газовой фазы [6-8], электрохимическая пассивация [9-11], фотохимическая пассивация [12-14] и др. Кроме того, для пассивации использовались различные сульфидсодержащие соединения, такие, как сульфид натрия [1], сульфид аммония [2], хлорид серы [15], тиолы [16,17] и другие сложные органические соединения [18].

В последнее время работы в области сульфидной пассивации нацелены на исследование химических процессов, ведущих к изменению атомной и электронной структуры поверхности полупроводника при сульфидировании. В [19] было показано, что для протекания фотоэлектрохимической реакции, в результате которой формируется покрытие на поверхности полупроводника A^3B^5 , в растворе необходимо наличие

протонов. Поэтому любая жидкость, в продуктах диссоциации которой содержатся протоны, может быть использована в качестве растворителя для приготвления пассивирующего сульфидного раствора. Вода чаще всего используется для приготвления растворов на основе неорганических сульфидов. Другие протонные растворители, в том числе различные спирты, также могут применяться для приготвления пассивирующих растворов. Например, при электрохимической пассивации использовался раствор сульфида натрия в этиленгликоле [11].

Используемый растворитель должен оказывать существенное влияние как на кинетику, так и на путь любой химической реакции с участием ионов [20]. При реакциях на поверхности полупроводника, покрытой многими исходными компонентами, например неомогенным слоем естественного окисла, используемый растворитель может влиять и на конечные продукты реакции. В работе [21] нами было показано, что сульфидная обработка в растворах на основе изопропанола приводит к более эффективной пассивации поверхности GaAs, чем пассивация в водных растворах, и, кроме того, позволяет получать сульфидные покрытия практически не деградирующие под действием мощного лазерного излучения. Более того, сульфидная пассивация InGaAs/AlGaAs лазерных диодов в растворе на основе изопропанола позволила существенно повысить порог их катастрофической оптической деградации [22].

В данной работе методами фотолюминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучались свойства поверхности GaAs, пассивированной в растворах сульфида натрия, приготвленных на основе различных протонных растворителей.

1. Методика эксперимента

Исследуемые структуры представляли собой слои n -GaAs ($n = 4 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$) толщиной $10 \mu\text{m}$, выращенные методом газофазной эпитаксии из металлургических соединений на полуизолирующей подложке GaAs(100). Перед сульфидированием структуры обрабатывались в растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 : 8\text{H}_2\text{O}_2 : 500\text{H}_2\text{O}$.

Сульфидирование проводилось при освещении лампой накаливания мощностью 200 W путем погружения структуры в раствор на 1 min . Использовались насыщенные растворы сульфида натрия ($\text{Na}_2\text{S} : 9\text{H}_2\text{O}$) в воде и в различных спиртах (этиленгликоле, этаноле, изопропаноле, бутаноле и третбуаноле). Сульфидная обработка в водных растворах проводилась при двух различных температурах (комнатной и 100°C), а в спиртовых растворах — при комнатной температуре.

Измерялась интенсивность фотолюминесценции в максимуме излучения GaAs при комнатной температуре ($h\nu = 1.412 \text{ eV}$). Фотолюминесценция возбуждалась Хе-лазером ($I = 3.0 \text{ kW/cm}^2$).

Химический состав поверхности GaAs изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Фотоэлектронные спектры снимались на спектрометре Perkin-Elmer PHI 5400 с использованием рентгеновского излучения Mg-K_α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) мощностью 300 W . Рентгеновские спектры получены при двух углах отбора фотоэлектронов: 45° и 5° . Структуры помещались в вакуумную камеру

не позже, чем через 10 min после окончания процесса сульфидирования. Полученные спектры анализировались и раскладывались на составляющие с помощью стандартного программного обеспечения фирмы Perkin-Elmer. Идентификация химических связей, соответствующих различным составляющим спектров, проводилась согласно [23].

2. Экспериментальные результаты

1) Фотолюминесцентные исследования. После сульфидирования как в водных, так и в спиртовых растворах фотолюминесцентные свойства GaAs заметно улучшаются. Интенсивность фотолюминесценции GaAs, сульфидированного в растворе на основе любого спирта, выше, чем у сульфидированного в водном растворе (рис. 1). Наиболее сильное возрастание интенсивности наблюдалось после сульфидирования в растворе на основе *t*-бутанола.

Деградикация свойств сульфидированной поверхности GaAs также зависит от растворителя, на основе которого приготовлен сульфидный раствор (рис. 1). Интенсивность фотолюминесценции GaAs, сульфидированного в водном растворе при любой температуре, под действием лазерного излучения быстро (за 15–20 min) спадает до типичной величины, характерной для нессульфидированного полупроводника. Фотолюминесценция GaAs, сульфидированного в растворах, в которых в качестве растворителя использовались этиленгликоль или этанол, тоже затухает под действием лазерного излучения, но в существенно меньшей степени. Напротив, воздействие лазерного излучения не влияет на фотолюминесцентные свойства GaAs, сульфидированного в растворах на основе изопропанола, бутанола или *t*-бутанола.

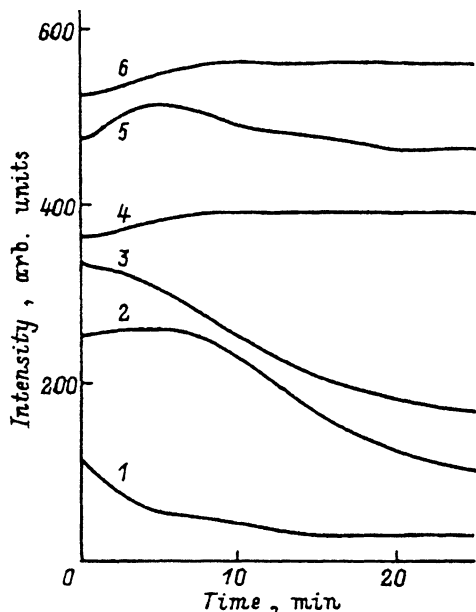


Рис. 1. Интенсивность фотолюминесценции образцов GaAs(100) ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), сульфидированных в различных растворах.

1 — $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{S}$, 2 — $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S}$, 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$, 4 — $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$, 5 — $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$, 6 — $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{Na}_2\text{S}$.

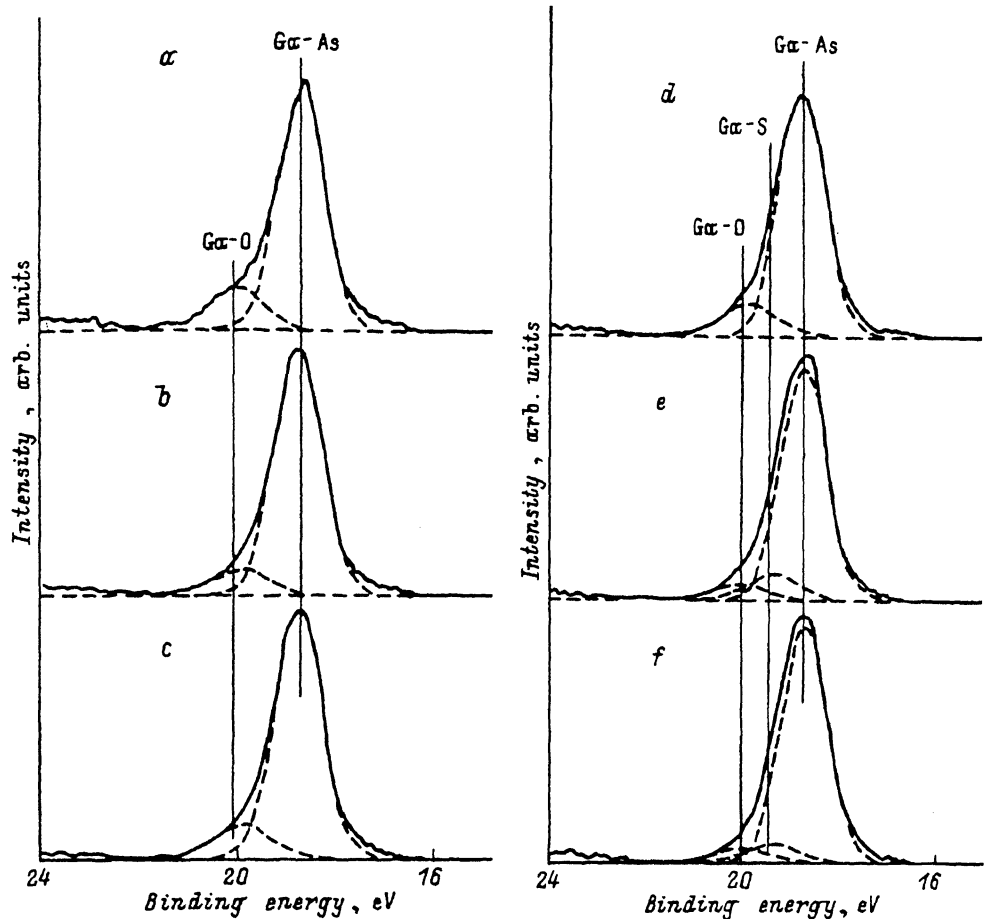


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры $Ga3d$ (угол отбора фотоэлектронов 45°) различных поверхностей $GaAs(100)$, предварительно травленных в $H_2SO_4 : H_2O_2 : H_2O$ (1:8:500) в течение 1 min и промытых в деионизованной воде.

a — несulfидированная поверхность, *b* — sulfидированная в насыщенном водном растворе $Na_2S : 9H_2O$ при комнатной температуре, *c* — sulfидированная в насыщенном водном растворе $Na_2S : 9H_2O$ при $100^\circ C$, *d* — sulfидированная в насыщенном растворе $Na_2S : 9H_2O$ в этиленгликоле при комнатной температуре, *e* — sulfидированная в насыщенном растворе $Na_2S : 9H_2O$ в этаноле при комнатной температуре, *f* — sulfидированная в насыщенном растворе $Na_2S : 9H_2O$ в изопропанолe при комнатной температуре.

2) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Методом РФЭС исследовались структуры, sulfидированные как из водных, так и из спиртовых растворов. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры всех структур (вне зависимости от угла отбора фотоэлектронов) содержат пики Ga , As , C и O ; кроме того, спектры sulfидированных структур содержат пик S , а спектры структур, sulfидированных из спиртовых растворов, еще и пик Na . На рис. 2,3 представлены спектры линий $Ga3d$ и $As3d$, снятые при угле отбора 45° как для несulfидированной структуры $GaAs$, так и для структур $GaAs$, sulfидированных из различных sulfидных растворов.

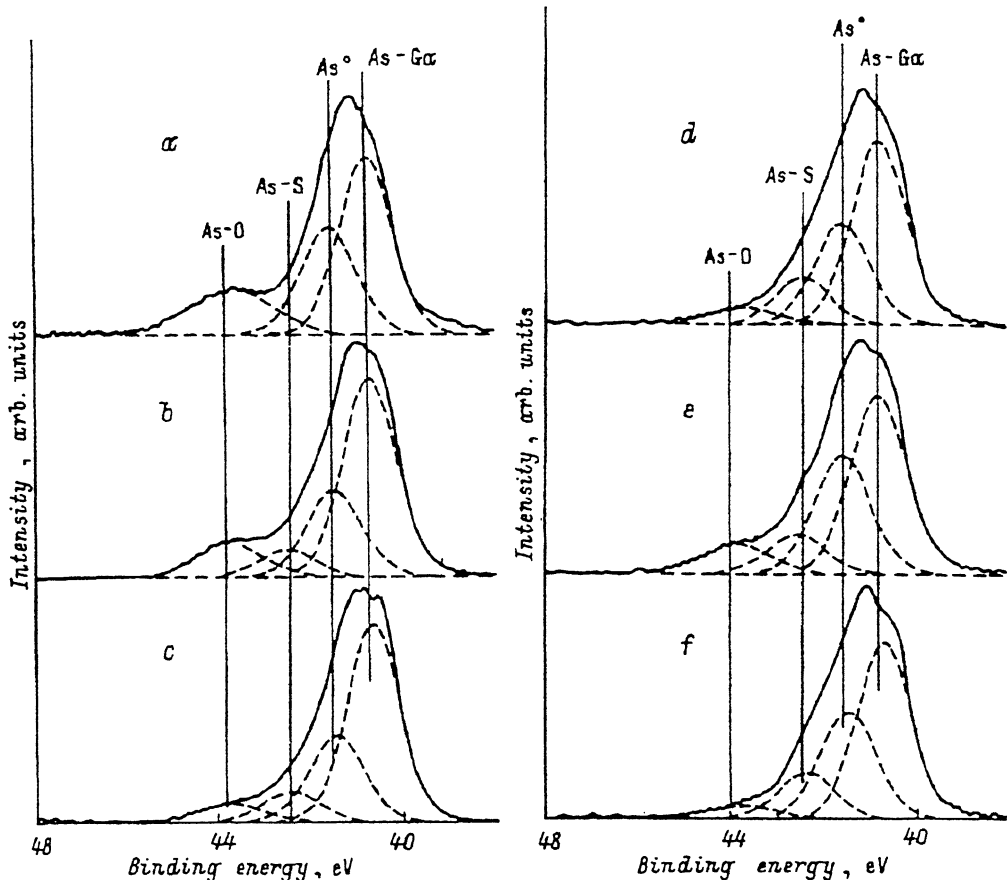


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, для $As3d$.

Разложение пика $Ga3d$ у всех типов структур показало следующее (рис. 2). В спектре несulfидированной структуры помимо составляющей, соответствующей галлию в $GaAs$ (с энергией связи электронов 19.9 eV), содержится составляющая, связанная с окислами Ga (с энергией связи 21.2 eV) (рис. 2,а). В спектрах sulfидированных структур окисная составляющая имеет несколько меньший химический сдвиг (энергия связи 21.0 eV), причем ее интенсивность в спектрах структур, sulfидированных из водного и этиленгликолевого растворов, практически не меняется при sulfидировании (рис. 2,а-д). В спектрах же структур, sulfидированных из этанолового и изопропанолового растворов, интенсивность окисной составляющей резко падает и одновременно появляется еще одна составляющая (с энергией связи ≈ 20.55 eV), что, по-видимому, обусловлено образованием связей галлия с серой (рис. 2,е,ф).

Разложение пиков $As3d$ показало следующее (рис. 3). В спектре несulfидированной структуры наряду с составляющей, связанной с мышьяком в $GaAs$ (с энергией связи электронов 40.8 eV), присутствуют пик, связанный с элементарным мышьяком As^0 (энергия свя-

зи около 41.55 eV), и пик, связанный с окислами мышьяка (энергия связи электронов 43.7 eV) (рис. 3,а). После сульфидирования в спектрах появляется дополнительный пик с энергией связи электронов ≈ 42.5 eV, обусловленный, по-видимому, образованием сульфидов мышьяка (рис. 3,б-ф).

Количество окислов мышьяка уменьшается при сульфидировании (рис. 3) и зависит от используемого растворителя; в сульфидированных структурах оно максимально для водного раствора при комнатной температуре и минимально для изопропанолового раствора (см. таблицу). Интенсивность пика, связанного с сульфидами, тоже зависит от используемого растворителя: она максимальна при сульфидировании в изопропаноловом растворе и минимальна при сульфидировании в водном растворе при комнатной температуре.

Количество элементарного мышьяка на поверхности несколько снижается после сульфидирования в водных растворах. Сульфидирование же в спиртовых растворах не приводит к снижению количества элементарного мышьяка (см. таблицу).

Следует подчеркнуть, что суммарное количество окислов Ga и As уменьшается после сульфидирования в любом растворе, причем наиболее существенно в растворе на основе изопропанола.

Спектры, снятые при углах отбора фотоэлектронов 5° , показали, что элементарный мышьяк и сульфиды сконцентрированы в приповерхностной области полупроводника толщиной ≈ 10 Å (концентрация элементарного мышьяка и серы возрастает в 2 раза по сравнению со спектрами, снятыми при угле отбора 45°).

Оценки, проведенные согласно [2], показали, что степень покрытия поверхности атомами серы зависит от используемого растворителя (см. таблицу).

3. Обсуждение результатов

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эффективность пассивации поверхности GaAs в растворах сульфида натрия существенным образом зависит от используемого растворителя. Действительно, сульфидная пассивация в разных спиртовых растворах приводит к различному возрастанию интенсивности фотолюминесценции, к различной эффективности удаления окислов с поверхности полупроводника и образования на ней сульфидов (см. рис. 2, 3 и таблицу).

Для объяснения этих экспериментальных фактов необходимо рассмотреть роль растворителя при протекании электронных и химических процессов, идущих на границе полупроводник/раствор в ходе сульфидирования. Рассмотрим вначале роль растворителя в процессе изменения спектра поверхностных состояний полупроводника.

Возрастание интенсивности фотолюминесценции GaAs в результате сульфидной пассивации свидетельствует об уменьшении скорости поверхностной рекомбинации, т.е. о снижении активности поверхностных состояний, уровни которых находятся вблизи середины запрещенной зоны. С химической точки зрения эти состояния являются мягкими кислотными центрами Льюиса [16], так как они с легкостью захватывают электроны из зоны проводимости полупроводника. Для того чтобы пассивировать эти поверхностные состояния, необходимо по крайней

Относительные интенсивности различных РФЭС-пиков и степень сульфидного покрытия на поверхности GaAs, сульфидированной в различных растворах

Состав сульфидного раствора	$\frac{S2s}{Ga3d + As3d}$	$\frac{As-O}{Ga3d + As3d}$	$\frac{As-S}{Ga3d + As3d}$	$\frac{As^0}{Ga3d + As3d}$	$\frac{Ga-O}{Ga3d + As3d}$	$\frac{Ga-S}{Ga3d + As3d}$	Степень сульфидного покрытия (в монослоях)
Несульфидированный GaAs	0	0.12	0	0.19	0.07	0	0
Na ₂ S + H ₂ O, 20 °C	0.04	0.07	0.04	0.14	0.05	0	0.4
Na ₂ S + H ₂ O, 100 °C	0.05	0.03	0.05	0.13	0.07	0	0.5
Na ₂ S + C ₂ H ₄ (OH) ₂ , 20 °C	0.07	0.03	0.07	0.16	0.08	0	0.7
Na ₂ S + C ₂ H ₅ OH, 20 °C	0.10	0.05	0.06	0.19	0.02	0.04	1.0
Na ₂ S + C ₃ H ₇ OH, 20 °C	0.12	0.02	0.09	0.19	0.02	0.03	1.2

мере ослабить их способность захватывать электроны полупроводника. Этого можно достичь, например, путем ковалентного связывания кислотного центра Льюиса с подходящим основанием. В соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований [24] мягкая кислота может образовать ковалентную связь с мягким основанием. Именно таким мягким основанием является сульфид-ион [16], поэтому он подходит для пассивации поверхностных состояний полупроводников A^3B^5 . При образовании ковалентной связи жесткость совокупной электронной системы сульфид-иона и поверхностного состояния в соответствии с [25] должна повыситься, а следовательно, в результате должен получиться менее активный рекомбинационный центр.

Если формирование ковалентной связи происходит в жидкой полярной среде, то вокруг иона, а также у поверхности полупроводника образуется сольватная оболочка из ориентированных дипольных молекул растворителя. Сольватная оболочка должна оказывать существенное влияние как на свойства электронных облаков сульфид-иона и распределение электронов у поверхности полупроводника, так и на параметры образующихся ковалентных химических связей. Действительно, в работе [26] путем численного моделирования было показано, что жесткость ковалентной химической связи зависит от силы сольватации таким образом, что с увеличением диэлектрической проницаемости среды жесткость ковалентной связи уменьшается. Иными словами, в растворах с меньшей диэлектрической проницаемостью (спиртовых) в результате пассивации образуются более жесткие поверхност-

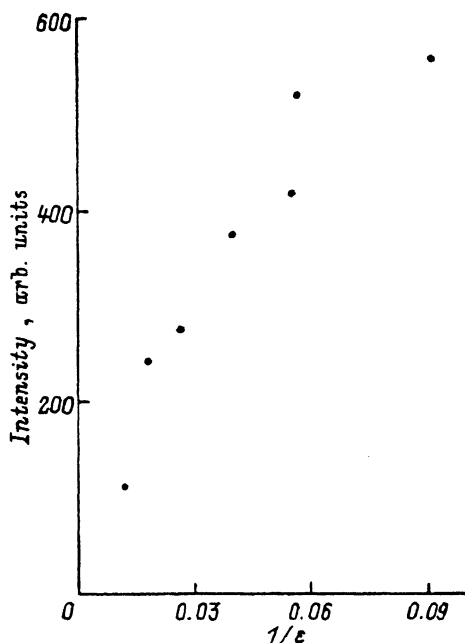


Рис. 4. Интенсивность фотолюминесценции GaAs ($n = 4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$), сульфидированного в различных растворах, в зависимости от диэлектрической проницаемости используемого растворителя.

Интенсивность фотолюминесценции несульфидированного полупроводника принята за единицу.

ные состояния, чем при пассивации в водном растворе, и, следовательно, эффективность безызлучательной поверхностной рекомбинации должна быть при этом наименьшей.

Действительно, с уменьшением диэлектрической проницаемости используемого растворителя интенсивность фотолуминесценции сульфидированного GaAs, которая может служить мерой эффективности сульфидной пассивации, возрастает (рис. 4).

Теперь рассмотрим роль растворителя при протекании химических реакций сульфидирования полупроводника. Фотоэлектрохимическая реакция формирования пассивирующего покрытия на поверхности полупроводника A^3B^5 при сульфидировании из раствора [19] протекает с участием различных ионов (протонов, сульфид-ионов и т.д.). При протекании этой реакции заметную роль должно играть электростатическое взаимодействие ионов-реагентов с поверхностью полупроводника, на которой имеется постоянный дипольный момент, наведенный приповерхностным изгибом зон и адсорбированными атомами. Кроме того, в силу частичной ионности химической связи атомы Ga и As в кристаллической решетке являются ионами, что также будет вносить вклад в электростатическое взаимодействие [27].

Замена водного раствора на спиртовой приводит к сильному уменьшению диэлектрической проницаемости, а следовательно, к увеличению силы электростатического взаимодействия. Это должно привести, с одной стороны, к более эффективной ассоциации сульфид-ионов с поверхностными атомами полупроводника [20], а с другой — к возрастанию скорости переноса заряда от полупроводника в раствор [28].

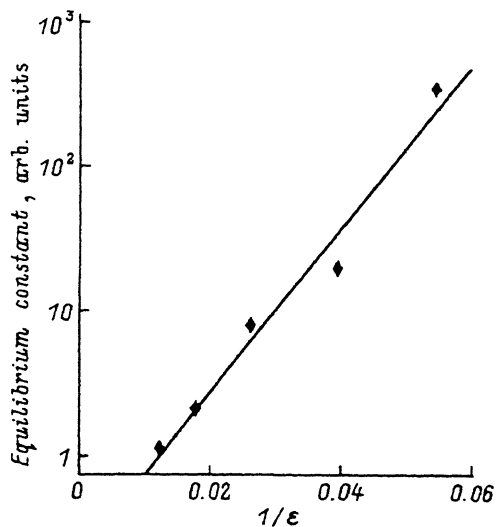


Рис. 5. Зависимость константы равновесия реакции формирования сульфидов на поверхности GaAs, пассивированной в различных растворах, от диэлектрической проницаемости используемого растворителя.

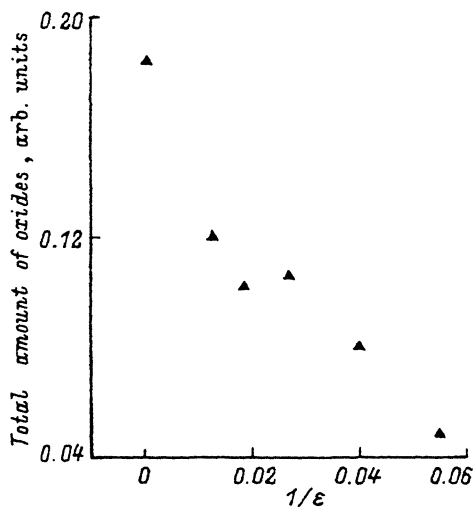


Рис. 6. Зависимость полного количества оксидов, остающихся на поверхности GaAs после сульфидирования в различных растворах, от диэлектрической проницаемости используемого растворителя.

Точка с $1/\epsilon = 0$ соответствует количеству оксидов у нессульфидированного полупроводника.

Значит, уменьшение диэлектрической проницаемости растворителя должно привести к возрастанию константы равновесия фотоэлектрохимической реакции сульфидирования. Отметим, что увеличение температуры водного раствора также ведет к снижению его диэлектрической проницаемости.

На основе данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии можно оценить константу равновесия реакции сульфидирования в растворах. Эту константу можно характеризовать отношением приведенной интенсивности пика $S2s$ (см. таблицу) к концентрации сульфид-ионов в растворе. Видно, что с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя константа равновесия фотоэлектрохимической реакции сульфидирования возрастает экспоненциально (рис. 5).

С другой стороны, снижение диэлектрической проницаемости растворителя ведет к снижению количества окислов на сульфидированной поверхности GaAs (рис. 6). Этот факт свидетельствует в пользу того, что удаление окислов с поверхности полупроводника в сульфидном растворе происходит путем диссоциации, в результате которой в раствор переходят комплексные оксид-ионы, а на поверхности полупроводника остается избыточный заряд, наличие которого усиливает электростатическое взаимодействие сульфид-ионов с поверхностными атомами полупроводника.

Таким образом, уменьшение диэлектрической проницаемости сульфидного раствора посредством смены растворителя приводит к более эффективной пассивации поверхностных состояний, что отражается в возрастании интенсивности фотолюминесценции сульфидированного полупроводника, а также в более эффективном удалении окислов с поверхности полупроводника и образовании на ней большего количества сульфидов.

Итак, свойства GaAs, сульфидированного из растворов сульфида натрия в различных протонных растворителях, исследовались с помощью фотолюминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что уменьшение диэлектрической проницаемости сульфидного раствора за счет применения спиртов в качестве растворителей позволяет достичь большей эффективности сульфидной пассивации. Показано, что с уменьшением диэлектрической проницаемости сульфидного раствора уменьшается количество окислов, остающихся на поверхности полупроводника, возрастает количество образующихся сульфидов, а также существенно возрастает интенсивность краевой фотолюминесценции сульфидированного полупроводника. Формирование ковалентных связей серы с поверхностными атомами полупроводника в растворах с малой диэлектрической проницаемостью приводит к образованию более жестких, т.е. менее эффективных для безызлучательной рекомбинации, поверхностных состояний.

Авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Б.В.Царенкова за полезные обсуждения.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-03-09330) и фондом Volkswagen-Stiftung, Federal Republic of Germany.

- [1] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1, 33 (1987).
- [2] M.S. Carpenter, M.R. Melloch, B.A. Cowans, Z. Dardas, W.N. Delgass. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 7**, 4, 845 (1989).
- [3] S. Shikata, H. Okada, H. Hayashi. *J. Appl. Phys.* **69**, 4, 2717 (1991).
- [4] S. Kamiyama, Y. Mori, Y. Takahashi, K. Ohnaka. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 23, 2595 (1991).
- [5] W.S. Hobson, U. Mohideen, S.J. Pearton, R.E. Slusher, F. Ren. *Electron. Lett.* **29**, 25, 2199 (1993).
- [6] T. Tiedje, K.M. Kolbow, D. Rogers, Z. Fu, W. Eberhardt. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 7**, 4, 837 (1989).
- [7] G.J. Hughes, L. Roberts, M.O. Henry, K. McGuigan, G.M. O'Connor, F.G. Anderson, G.P. Morgan, T. Glynn. *Mater. Sci. Eng.* **B 9**, 37 (1991).
- [8] Y. Fukuda, M. Shimomura, N. Sanada, M. Nagoshi. *J. Appl. Phys.* **76**, 6, 3632 (1994).
- [9] S. Weigu. *Appl. Phys.* **A 52**, 75 (1991).
- [10] X.Y. Hou, W.Z. Cai, Z.Q. He, P.H. Hao, Z.S. Li, X.M. Ding, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 18, 2252 (1992).
- [11] J. Yota, V.A. Burrows. *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11**, 4, 1083 (1993).
- [12] A.S. Weling, K.K. Kamath, P.R. Vaya. *Thin Solid Films* **215**, 179 (1992).
- [13] Y. Tao, A. Yelon, E. Sacher, Z.H. Lu, M.J. Graham. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 21, 2669 (1992).
- [14] J.L. Leclercq, E. Bergignat, G. Hollinger. *Sem. Ssi. & Technol.* **10**, 1, 95 (1995).
- [15] Z.S. Li, W.Z. Cai, R.Z. Su, G.S. Dong, D.M. Huang, X. Ding, X.Y. Hou, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 25, 3425 (1994).
- [16] S.R. Lunt, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 2333 (1991).
- [17] J.F. Dorsten, J.E. Maslar, P.W. Bohn. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 14, 1755 (1995).
- [18] K. Asai, T. Miyashita, K. Ishigure, S. Fukatsu. *Surf. Sci.* **306**, 37 (1994).
- [19] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Е.В. Новиков. *ФТТ* **35**, 3, 653 (1993).
- [20] Е.А. Мелвин-Хьюз. *Равновесие и кинетика реакций в растворах. Химия. М.* (1975). С. 470.
- [21] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев. *Письма в ЖТФ* **21**, 1, 46 (1995).
- [22] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев, Ю.М. Шерняков, Б.В. Царенков. *Письма в ЖТФ* **21**, 14, 53 (1995).
- [23] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Ed. J.Chastain. Perkin-Elmer Corp.* (1992).
- [24] R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [25] R.G. Pearson. *J. Chem. Educ.* **64**, 561 (1987); R.G. Parr, P.K. Chattaraj. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1854 (1991).
- [26] J. Cioslowski, M. Martinov. *J. Chem. Phys.* **103**, 4967 (1995).
- [27] В.Н. Бессолов, А.Ф. Иванков, М.В. Лебедев. *ФТТ* **38**, 2, 563 (1996).
- [28] H. Gerischer. *Surf. Sci.* **18**, 97 (1969).